03,05,07

Магнитная восприимчивость гибридных структур SiC/Si, синтезированных методом самосогласованного замещения атомов

© С.А. Кукушкин [1], Н.И. Руль [1,2,3], Е.В. Убыйвовк [1,4], А.В. Осипов [1], В.В. Романов [2], Н.Т. Баграев [1,3]

[1] Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия
[3] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[4] Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступила в Редакцию 24 марта 2025 г.
В окончательной редакции 25 апреля 2025 г.
Принята к публикации 25 апреля 2025 г.

Проведены измерения статической магнитной восприимчивости гибридных структур SiC/Si, выращенных методом согласованного замещения атомов (метод MCSA) при различных временах синтеза. Измерения статической восприимчивости образцов проводились методом Фарадея на установке Faraday Balance, созданной на базе спектрометра MGD 312 FG. Результаты измерений показали, что все структуры SiC/Si, вне зависимости от времени их синтеза, являются диамагнетиками ($\chi < 0$), а абсолютное значение их магнитной восприимчивости, измеренной при комнатной температуре, более чем на три порядка превышает абсолютные значения магнитной восприимчивости как кремния, так и карбида кремния. В результате проведения структурных исследований как слоя SiC, так и межфазной границы раздела SiC/Si, методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения обнаружено, что основной вклад в диамагнетизм гибридной структуры вносит переходный слой на границе раздела SiC/Si. Обнаружено, что этот слой состоит из двойниковых упорядоченных слоев, расположенных параллельно границе интерфейса в плоскости (111) с периодом равным 0.252 nm с тройной периодичностью, т. е. с интервалом 0.756 nm. Квантово-механические расчеты показали, что эти двойниковые упорядоченные слои содержат упорядоченные ансамбли кремниевых вакансий, расположенные вдоль направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.

Ключевые слова: магнитная восприимчивость, диамагнетизм, карбид кремния на кремнии, кремниевые вакансии, терагерцовое излучение, наноструктуры.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60543.55-25

1. Введение

Настоящее исследование является продолжением работ [1–3]. В этих работах были изучены процессы эволюции кристаллической структуры и свойства поверхности монокристаллического Si при его химическом превращении в эпитаксиальный слой SiC. Химическое превращение Si в SiC осуществлялось методом согласованного замещения атомов (метод MCSA), разработанным в цикле работ, основные положения которых обобщены в ряде обзоров [4,5]. В основе метода MCSA лежит реакция взаимодействия газообразного монооксида углерода (CO) с поверхностью монокристаллического кремния при определенной температуре, давлении и скорости потока CO. В результате этой реакции один из атомов кремния удаляется, улетучиваясь с молекулой SiO, а другой, находящейся в кристаллической решетке Si, соединяется с углеродом CO. При этом в кремниевой ячейке образуется вакансия. Отличительной особенностью данной реакции, позволяющей выращивать высокосовершенные слои карбида кремния на поверхности кремния, является то, что она протекает в три стадии, разделенные во времени, в отличие от реакций, используемых в классических методах выращивания SiC на Si [6–8].

Подробное описание изменений, происходящих в процессе формирования структуры SiC/Si и, связанных с ними существенными изменениями ряда физических свойств гибридных гетероструктур SiC/Si, можно найти в работах [1–3]. Кратко они состоят в следующем:

– на подложках Si *p*- и *n*-типов проводимости процессы формирования SiC протекают сходным образом; имеются лишь небольшие различия в кинетике химического превращения Si в SiC;

– в пленках SiC, выращенных как на подложках Si(111) *p*-типа проводимости, так и на подложках Si(111) *n*-типа проводимости, в процессе синтеза формируются только сжимающие упругие деформации; однако пленки, синтезированные на подложках Si(111) *p*-типа проводи-

мости, упруго более сжаты по сравнению с пленками, синтезированными на подложках Si(111) *n*-типа проводимости;

– упругие деформации в пленке SiC существенно зависят от времени синтеза SiC, имея максимальное значение в начале синтеза (1 min синтеза) и полностью релаксируя к 40-й минуте синтеза;

– существенные изменения претерпевают оптические свойства пленок, в частности, происходят существенные изменения в спектрах фотолюминесценции и в эллипсометрических спектрах.

Существенные изменения в микроструктуре образцов SiC/Si были также подтверждены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

В работе [9] было обнаружено, что гибридные структуры SiC/Si(111), выращенных методом согласованного замещения атомов, диамагнитны. Причем структуры SiC/Si, обладают существенно большими абсолютными значениями магнитной восприимчивости $\chi(T, H)$, как по сравнению с магнитными восприимчивостями кремния $\chi(T, H) = -0.228 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ при 300 K [10], так и карбида кремния $\chi(T, H) = -0.265 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ при 300 K [10]. Более того, в работе [9] был обнаружен гистерезис магнитной восприимчивости в образцах SiC/Si в слабых магнитных полях при комнатной температуре, что не наблюдается ни в кремнии, ни в карбиде кремния.

В связи с этим, целью настоящей работы было измерение статической магнитной восприимчивости структур SiC/Si и исследование ее в зависимости от времени синтеза гибридных структур SiC/Si. В настоящей работе, кроме данных, полученных нами ранее при помощи растровой микроскопии [3] наряду с измерениями магнитной восприимчивости структуры SiC/Si, был проведен анализ как самих пленок SiC, так и межфазных границ их раздела методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВР ПЭМ).

2. Материалы и методы

Измерения магнитной восприимчивости производились на тех же образцах гибридных структур SiC/Si, чья эволюция структуры была исследована и описана в работе [3]. Изучавшиеся в работе [3] пленки SiC, были выращены на поверхности граней (111) пластин Si *p*- и *n*-типа проводимости при следующих временах: 1; 3; 5; и 40 min. Подробно метод синтеза таких структур изложен в [3]. Здесь, лишь кратко опишем основные этапы синтеза SiC/Si. Перед ростом SiC поверхность пластин Si была очищена от возможных загрязнений органическими примесями, посторонними микрочастицами, ионами металлов и анионами. С поверхности пластин Si был удален слой оксида кремния, а затем поверхность была пассивирована водородом, так как это требуется для получения высокосовершенного слоя SiC на Si в соответствии с методикой [11]. Рост SiC осуществлялся при температуре 1270 °C в атмосфере смеси газов CO и SiH_4 с мощностью потоков $Q_{CO} = 12\,\mathrm{ml/min}$ и $Q_{SiH_4} = 3\,\mathrm{ml/min}$. Суммарное давление газовой смеси CO и SiH_4 в процессе роста составляло $P_{CO+SiH_4} = 360\,\mathrm{Pa}$. Процесс синтеза на каждом из временных интервалов (1, 3, 5, 40 min) осуществлялся одновременно на подложках и *p*-типа, и *n*-типа проводимости, т. е. подложки находились в реакторе в одинаковых ростовых условиях.

Измерения статической магнитной восприимчивости образцов проводились методом Фарадея. Этот метод, используемый для исследования магнитных свойств слабомагнитных материалов, основан на использовании специальных весов с электромагнитной компенсацией. Данный метод основан на измерении силы взаимодействия образца массой m с неоднородным внешним магнитным полем. Связь между значением удельной статической магнитной восприимчивости $\chi(T, H)$ и измеряемой силой $F(T, H)$, действующей на образец, помещенный в градиент магнитного поля, определяется выражением

$$\chi(T, H) = F(T, H)/(mH\,dH/dz).$$

Градиент внешнего магнитного поля dH/dz создается специальной формой полюсных наконечников магнита. Форма полюсных полюсных наконечников обеспечивает постоянство значения произведения $H\,dH/dz$ во всем объеме, занимаемом образцом. Для проведения измерений исследуемые образцы помещались в кварцевую чашечку, соединенную с весами кварцевым подвесом. Сила $F(T, H)$, действующая на образец, находилась как разность силы взаимодействия магнитного поля с образцом, помещенным в чашечку, и силы, действующей на пустую чашечку при тех же условиях эксперимента.

Калибровка экспериментальной установки проводилась с помощью эталонного образца, магнитно-чистого фосфида индия с магнитной восприимчивостью, равной $\chi(T, H) = -0.313 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$.

Измерения выполнялись на установке Faraday Balance, созданной на базе спектрометра MGD 312 FG, FG, при комнатной температуре в интервале магнитных полей 1.5–4 kOe. Развертка внешнего магнитного поля в эксперименте производилась с шагами 5, 10 и 200 Oe. Исследования микроструктуры слоев SiC/Si проводились при помощи электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения (ВР ПЭМ).

3. Экспериментальные результаты

Для удобства представления результатов, обозначим образцы SiC/Si следующим образом. Химическими символами обозначим — химическую структуру образца, цифрами — время синтеза в минутах, а латинскими буквами *p* и *n* соответственно тип проводимости кремниевой подложки. Например, номер SiC/Si-1*p* означает, что слой SiC был выращен на Si *p*-типа проводимости и его синтез продолжался 1 min.

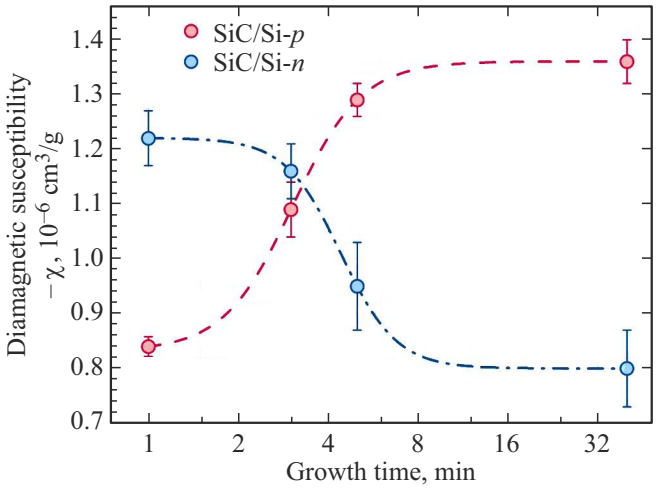

Рис. 1. Зависимости магнитной восприимчивости образцов SiC/Si, выращенных на Si(111), от времени их синтеза; на вертикальной оси отложены значения магнитной восприимчивости, взятые с обратным знаком; на горизонтальной оси — значения времен синтеза; точками на рисунке указаны времена синтеза образцов.

На рис. 1 приведены результаты измерений магнитной восприимчивости структур SiC/Si, синтезированных в течение: 1, 3, 5 и 40 min.

Из рис. 1 следует, что поведение магнитной восприимчивости образцов SiC, выращенных на Si *p*- и *n*-типа проводимости, существенно отличаются друг от друга, а полученные зависимости обладают весьма любопытной особенностью. Во-первых, магнитная восприимчивость всех, без исключения, образцов SiC/Si отрицательна, т. е. все образцы SiC/Si диамагнитны. Во-вторых, функциональные зависимости удельной магнитной восприимчивости образцов SiC, выращенных на Si *p*- и *n*-типа проводимости являются практически зеркальным отражением друг друга. Максимальным, абсолютной величине, значением магнитной восприимчивости обладает образец SiC/Si, синтезированный на подложке Si *p*-типа проводимости в течение 40 min. Магнитная восприимчивость аналогичного образца, но синтезированного на подложке Si *n*-типа проводимости вдвое меньше. При малых временах синтеза образцов SiC, выращенных на Si *p*- и *n*-типа проводимости, наблюдается инверсия полученных зависимостей. Абсолютное значения восприимчивости образца SiC, выращенного на Si *n*-типа проводимости за 1 min, больше образца SiC, синтезированного на Si *p*-типа проводимости за то же время. Образцы SiC, полученные на подложках Si *p*- и *n*-типа проводимости в течение 3 min синтеза, имеют близкие значения магнитной восприимчивости. С увеличением времени синтеза магнитная восприимчивость образца SiC, выращенного на подложке Si *p*-типа, плавно увеличивает свой диамагнетизм, стремясь к насыщению. Диамагнетизм образца SiC, выращенного на подложке Si *n*-типа, напротив, уменьшается и насыщается после сорока минут синтеза. Как уже отмечалось, диамагнетизм изучаемых образцов характеризуется значительно большими величинами магнитной восприимчивости, чем кремний и карбид кремния.

По порядку величины магнитные восприимчивости гибридных структур SiC/Si сравнимы с магнитной восприимчивостью поликристаллического графита, магнитная восприимчивость которого $\chi(T, H) = 3.0 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ при 289 K [10,12]. Следует отметить, что мы характеризовали диамагнетизм слоя SiC усредненным по его массе значением магнитной восприимчивости. Однако, если основной диамагнитный вклад вносит только определенным образом сформированная малая часть слоя, то ее магнетизм будет описывать существенно большая величина магнитной восприимчивости.

4. Обсуждение и анализ результатов

Полученные экспериментальные данные весьма интересны с двух точек зрения. Во-первых, возникает следующий закономерный вопрос. В чем причина столь сильного диамагнитного отклика структур на внешнее магнитное поле. Во-вторых, удивление вызывает нетривиальная зависимость магнитной восприимчивости от времени роста гибридных структур SiC/Si.

Анализ процессов временной эволюции, проведенный в работе [3] показал, что процесс превращения Si в SiC на подложках *p*-типа Si и подложках *n*-типа Si, хотя и протекает сходным образом, различия в кинетике их образования и роста, все же прослеживаются. Так рентгенодифракционные исследования [2] показали, что в пленках SiC, выращенных на подложках Si *n*-типа проводимости упругие деформации отсутствуют на всех этапах синтеза. В противоположность этому, пленки SiC, синтезированные на подложках Si *p*-типа проводимости в течение 1 min упруго сжаты. С увеличением времени синтеза упругие напряжения полностью релаксируют и в структурах SiC, выращенных на подложках Si *p*-типа проводимости. При этом плотность пор (по данным растровой микроскопии [3]), в подложке Si *p*-типа, при синтезе SiC в течение 40 min превышает плотность пор в подложке *n*-типа. Однако все основные свойства пленок SiC/Si, а именно оптические (измеренные по спектрам эллипсометрии, рамановской спектроскопии и фотолюминесценции), свойства поверхности, т. е. реконструкция, толщины слоев, плотность пор в структурах SiC/Si, в целом изменяются симбатно друг с другом.

Следует отметить, что если бы пленки SiC выращивались на Si стандартным методом, например при помощи CVD метода [6–8], то в процесс роста происходило бы увеличение толщины пленок, а сами свойства пленок остаются неизменными. В случае роста SiC на Si методом MCSA все происходит иначе. Сплошной слой SiC образуется при росте этим методом менее чем за минуту. Дальнейший синтез слоев, приводит лишь изменению состава и структуры границы раздела

фаз SiC/Si и структуры диффузионной зоны в подложке кремния. Именно структура границы SiC/Si, по нашему мнению, определяет необычное поведение зависимостей удельной магнитной восприимчивости, приведенное на рис. 1. В работах [13,14] было обнаружено, что на границе раздела 3*C*-SiC(111)/Si(111) образуется тонкий промежуточный слой с диэлектрической проницаемостью, соответствующей полуметаллу. Там же [13,14] было высказано предположение, что на границе раздела SiC/Si образуются так называемые частичные дислокации, приводящие к образованию дефектов упаковки с прослойками плотноупакованных гексагональных фаз (4*H*-SiC и 6*H*-SiC), находящиеся в основной фазе кубического карбида кремния [3].

Данные по измерению магнитной восприимчивости и результаты, полученные в [9] привели нас к пониманию необходимости провести более тщательный анализ границы раздела SiC/Si при помощи электронной просвечивающей микроскопии высокого разрешения (ВР ПЭМ). Для исследований структур методом ПЭМ, использованы те же самые образцы SiC/Si с номерами SiC/Si-T*p* и SiC/Si-T*n*, в которых буква T обозначает время синтеза образцов. В настоящей работе, для экономии места, мы приведем ВР ПЭМ изображения структуры слоев и снимки электронной дифракции границы раздела гибридных структур SiC/Si, выращенных при временах, при которых наблюдаются наиболее существенные изменения магнитной восприимчивости, т. е. при 1, 3, и 40 min. Из этих образцов, поперек оси роста в направлении $\langle 1\bar{1}1 \rangle$, были подготовлены тонкие слои для дальнейшего исследования методами ПЭМ.

На рис. 2–4 приведены ВР ПЭМ изображения структуры слоев и снимки электронной дифракции границы раздела гибридных структур SiC/Si, выращенных на подложках *n*- и *p*-типа проводимости при временах 1, 3, и 40 min.

Белая штриховая линия на рис. 2, *a* — линия, показывающая границу разграничения Si и двойникового переходного слоя SiC; оранжевыми стрелками отмечены дефекты упаковки, идущие параллельно границе SiC/Si; белыми стрелками отмечены дефекты упаковки, лежащие под углом 54.75° к границе SiC/Si. На рис. 2, *b* рефлексы двойникования от „тройной периодичности“ отмечены синими стрелками; ось двойникования обозначена синей линией; красные пунктирные линии проведены вдоль рефлексов основной матрицы SiC; синими пунктирными линиями отмечен двойник; зеленые стрелки выделяют рефлексы Si и SiC соответственно. Светлые полоски слабой интенсивности соединяющие основные рефлексы в двух направлениях это тяжи, вызванные дефектами упаковки; оранжевыми стрелками отмечены тяжи, лежащие параллельно границе SiC/Si (соответствуют оранжевым стрелкам на рис. 2, *a*); белыми стрелками отмечены тяжи, лежащие под углом 54.75° (соответствуют белым стрелкам на рис. 2, *a*). На рис. 2, *c* белая область выделяет дефекты упаковки „тройной периодичности“, находящиеся в слое SiC и, идущие под углом 54.75° к границе SiC/Si; синяя область выделяет дефекты упаковки „тройной периодичности“, находящиеся в слое SiC и, расположенные параллельно границе SiC/Si; зеленая область выделяет картину Муара, образовавшуюся от наложения двух разориентированных кристаллических решеток Si; зеленые стрелки на рис. 2, *d* указывают на дополнительные рефлексы, образующиеся вокруг основных рефлексов Si, от наложения двух решеток Si; белыми и синими стрелками отмечены слабоинтенсивные рефлексы от образующиеся в результате двойникования основной матрицы соответственно.

Рис. 3, *d* электронной дифракции получен с помощью „селективной апертуры“ от области, выделенной синим кругом на ПЭМ снимке рис. 3, *c*; белой двойной стрелкой указаны тяжи вдоль рефлексов SiC, расположенные только в одном направлении, которые соответствуют дефектам упаковки находящимся под углом 54.75°.

На приведенных на рис. 2–4 ВР ПЭМ изображениях торцевых сколов границы раздела SiC/Si образца SiC/Si-1*n* хорошо видны дефекты упаковки в области межфазной границы. Электронная дифракция свидетельствует о наличии кубической фазы 3*C*-SiC в слое карбида, помимо основных рефлексов наблюдается менее интенсивные рефлексы от двойников фазы 3*C*-SiC, а также наблюдается система тяжей в двух направлениях (светлые полоски слабой интенсивности соединяющие основные рефлексы), соответствующих дефектам упаковки. В слое SiC ближе к границе подложки наблюдается тройная периодичность в виде полос, идущих параллельно границе интерфейса. На снимке электронной дифракции кроме основных рефлексов SiC видны рефлексы двойников от „тройной периодичности“ (отмечены синим стрелками, ось двойникования синяя линия) красным пунктиром проведены вдоль рефлексов основной матрицы SiC, двойник — синий пунктир. Кроме рефлексов от двойников в SiC, наблюдаются тяжи (светлые полоски слабой интенсивности соединяющие основные рефлексы) в двух направлениях, такие тяжи вызваны дефектам упаковки идущие параллельно границе SiC/Si). Они обозначены оранжевыми стрелками. Тяжи, расположенные под углом 54.75° — обозначены белыми стрелками.

Приведенная на этих рисунках картина структуры интерфейса похожа на картину, структуры слоев 3*C*-SiC, приведенную в работе [15]. В этой работе методом ВР ПЭМ были исследованы эпитаксиальных пленки кубического 3*C*-SiC, который был выращен методом молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) на поверхности гексагонального монокристалла 6*H*-SiC. Авторы работы [15] обнаружили, что вдоль областей политипа 3*C*-SiC, обладающего кристаллической структурой наблюдаются области, демонстрирующие тройную периодичность с интервалом 0.756 nm. Это расстояние составляет половину постоянной „c“ решетки 6*H*-структуры. Проведя анализ картин микродифракции, авторы работы [15] пришли к выводу, что эти области, есть ни что иное, как области перекрытия двойников политипа

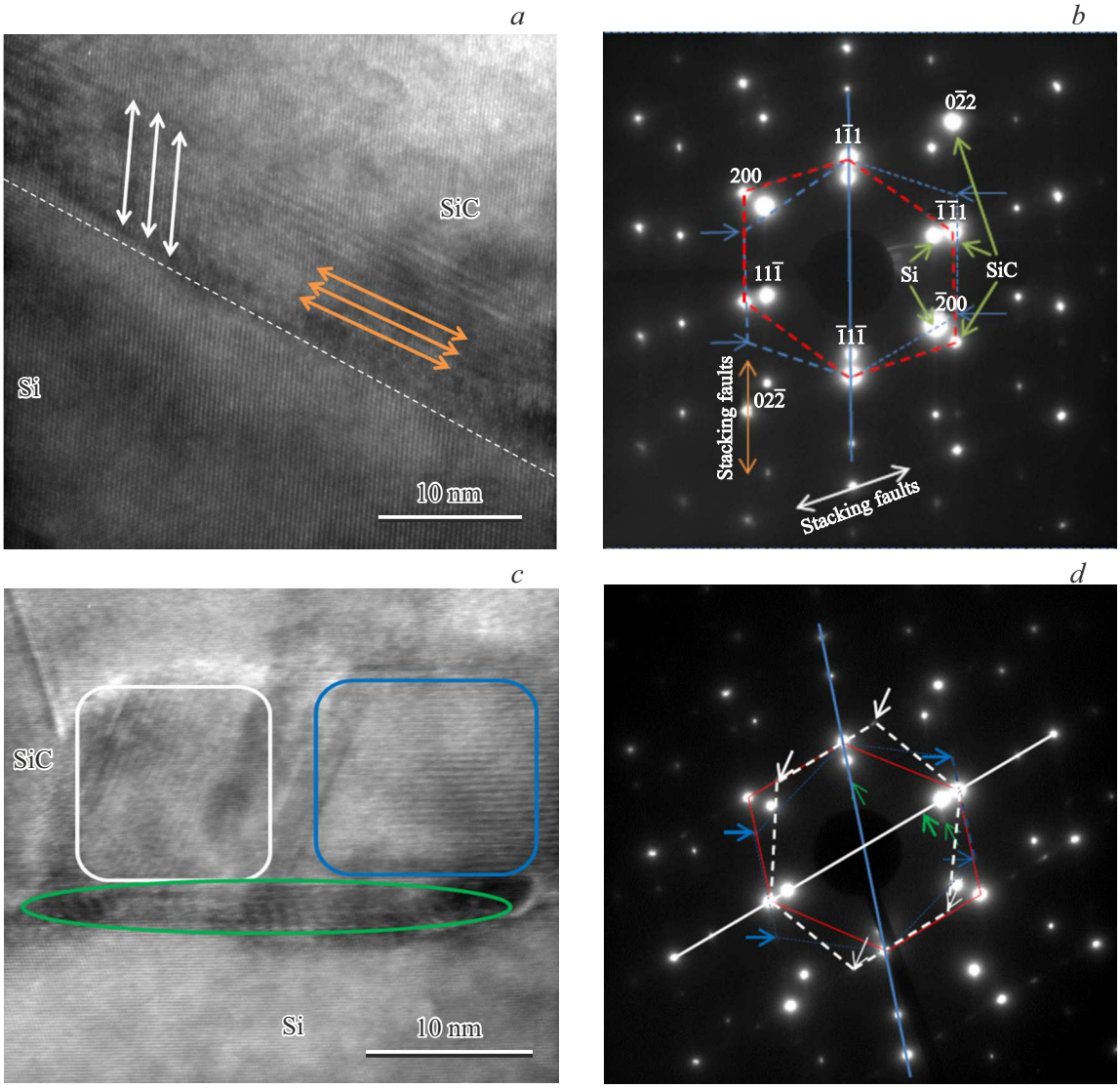

Рис. 2. ВР ПЭМ изображения торцевого среза и картины электронной дифракции межфазной границы раздела образцов SiC/Si-1n и SiC/Si-1p; (a) — образец SiC/Si-1n, (b) — картина электронной микродифракции, с участка границы раздела данной подложки; (c) — образец SiC/Si-1p, (d) — картина электронной микродифракции, с участка границы раздела данной подложки.

3C-SiC. В результате этого перекрытия образуются слои с периодом равным 0.252 nm, причем через каждые три слоя происходит повторение данной структуры. Расстояние между повторениями слоев равно 0.756 nm. Как следует из картины микрофотографии, приведенной на рис. 2, b и в нашем случае в зоне интерфейса образуется подобная структура. Изображение микродифракции, приведенное на рис. 2, b и, снятое с этого участка, также свидетельствует об этом и, поэтому может быть описано при помощи модели перекрывающихся двойников 3C-SiC фазы с тройной периодичностью [15]. В нашем случае, участки с тройной периодичностью расположены вдоль границы раздела 3C-SiC/Si, в то время как в случае роста 3C-SiC на 6H-SiC методом MBE [15] эти участки расположены внутри слоя 3C-SiC и ограничены с боков дефектами другого типа. В случае роста SiC на Si методом согласованного замещения атомов, кроме структуры двойников с тройной периодичностью, образующейся на границе интерфейса внутри интерфейсного слоя, образуется еще одна структура. Эта структура, как хорошо видно на рис. 2, a, расположена под углом 54.75°. Такая картина Муара, свидетельствует о том, что в слое SiC присутствуют дефекты упаковки, расположенные в двух направлениях $\langle 100 \rangle$. Внутри интерфейсного слоя (рис. 2, a) можно видеть образование этих дефектов. Они только начали формироваться и, как будет видно в дальнейшем, при больших временах эти дефекты будут прорастать в слой SiC.

Обратимся теперь к рис. 2, c и рис. 2, d. На этих рисунках приведено ПЭМ изображение границы раздела SiC/Si и соответствующий снимок электронной микродифракции от этой границы образца SiC/Si-1p.

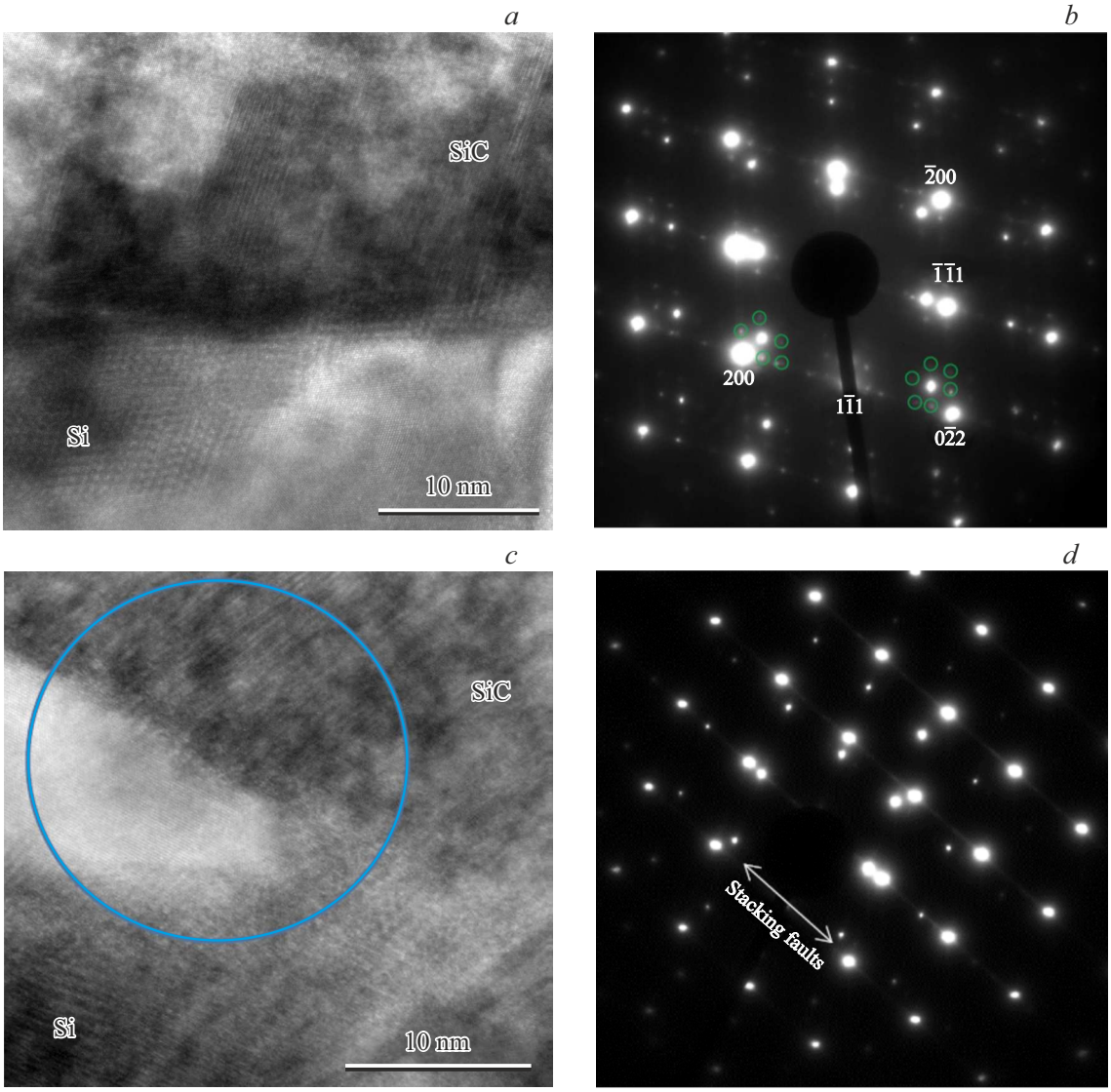

Рис. 3. ВР ПЭМ изображения торцевого среза и картины электронной дифракции межфазной границы радела образцов SiC/Si-3*n* и SiC/Si-3*p*; (*a*) — образец SiC/Si-3*n*, (*b*) — картина электронной микродифракции, с участка границы раздела данной подложки; (*c*) — образец SiC/Si-3*p*, (*d*) — картина электронной микродифракции, с участка границы раздела данной подложки; зеленые кружки на рис. 3, *b* отделяют основные рефлексы Si, от более ярких рефлексов „двойной дифракции".

Из рис. 2 следует, что структура межфазной границы раздела SiC/Si образца SiC/Si-1*p* кардинальным образом отличается от структуры границы раздела SiC/Si, образца SiC/Si-1*n* (рис. 2, *a*). В образце SiC/Si-1*p* в зоне межфазной области отсутствует Муар. Однако при этом двойники стали появляться в самом слое 3*C*-SiC вдали от границы раздела SiC/Si. В слое 3*C*-SiC присутствуют как двойники, расположенные параллельно границе, раздела вдоль, так и двойники, расположенные под углом 54.75° в направлениях ⟨100⟩. В отличие от двойников в образце SiC/Si-1*n* двойники в образце SiC/Si-1*p* плохо сформированы и образуются только в небольшой области слоя SiC.

На снимке, ближе к интерфейсу, в кремнии наблюдаются как упругие механические сжимающие напряжения (темные пятна), так и картины Муара, образовавшиеся из-за наложения двух разориентированных кристаллических решеток Si (на рисунке выделены зеленой областью). На картине дифракции (рис. 2, *d*) наблюдается так называемая „двойная дифракция", в результате образования которой вокруг основных рефлексов Si появляются дополнительные рефлексы (на рис. 2, *d* эта дифракция обозначена зелеными стрелками). В слое SiC наблюдается „тройная периодичность" в двух направлениях: параллельно поверхности (синяя область) и под углом 54.75° (белая область). На картине дифракции (рис. 2, *d*) это области со слабоинтенсивными рефлексами, они свидетельствует о двойниковании основной матрицы. На рис. 2, *d* они обозначены белыми и синими стрелками соответственно.

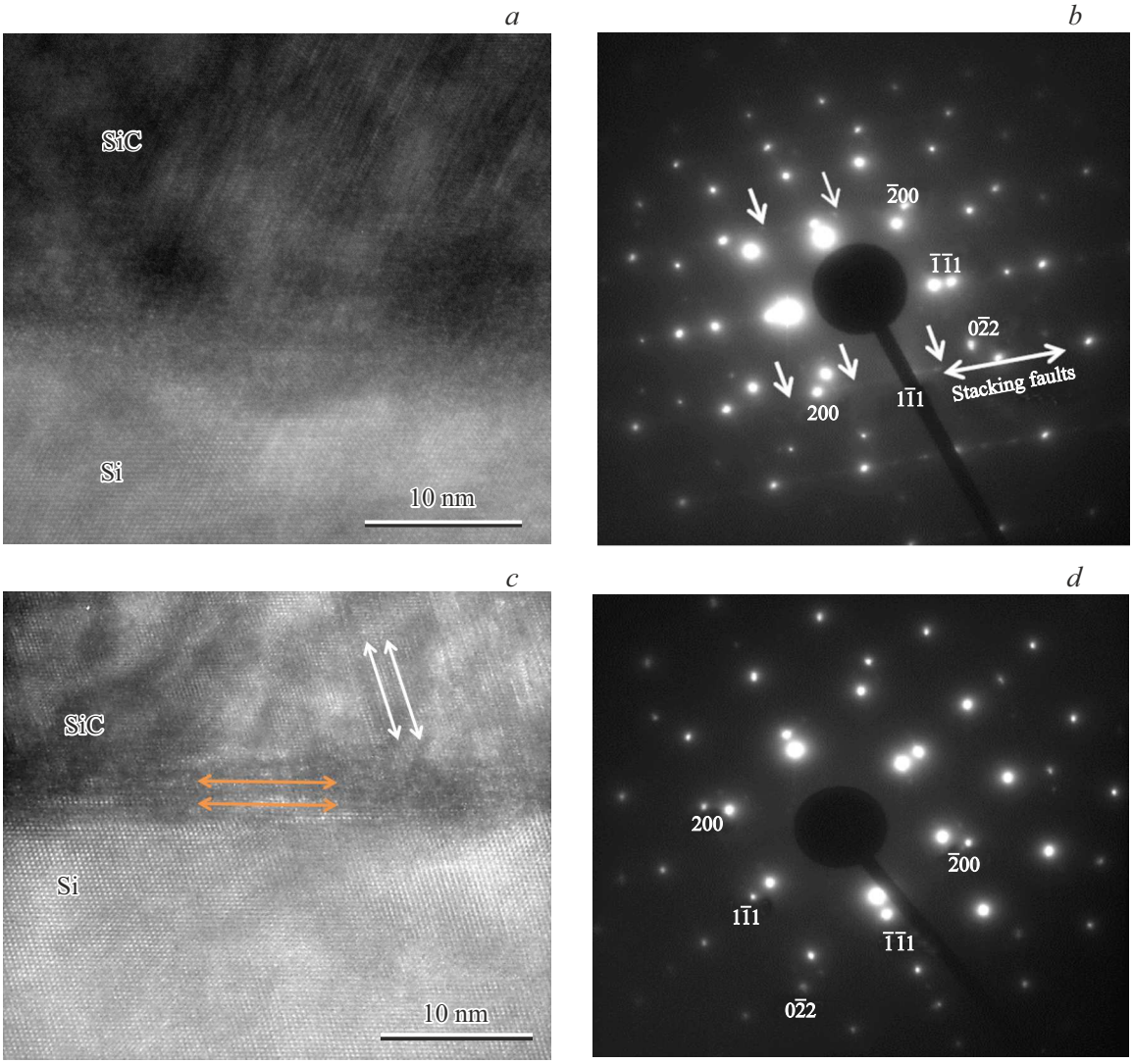

Рис. 4. ВР ПЭМ изображения торцевого среза и картины электронной дифракции межфазной границы радела образцов SiC/Si-40n и SiC/Si-40p; (a) — образец SiC/Si-40n, (b) — картина электронной микродифракции, с участка границы раздела данной подложки; (c) — образец SiC/Si-40p, (d) — картина электронной микродифракции, с участка границы раздела данной подложки; белые стрелки (рис. 4, (b)) указывают на присутствие, дефектов упаковки, лежащие под углом 54.75° к интерфейсу. Оранжевыми стрелками отмечены дефекты упаковки, идущие параллельно границе SiC/Si; белыми стрелками отмечены дефекты упаковки, лежащие под углом 54.75° к границе SiC/Si.

При дальнейшем увеличении времени синтеза структура границы раздела SiC/Si претерпевает значительные изменения (рис. 3). На границе раздела образца SiC/Si-3n фазы с тройной периодичностью в направлении $\langle 1\bar{1}0\rangle$ практически не наблюдаются (рис. 3, a). В то же время появились двойники в направлении $\langle 100\rangle$, как в слое SiC, так и в подложке Si. В образце SiC/Si-3p, наоборот, в межфазной зоне можно видеть начало образования двойниковой структуры вдоль направления $\langle 1\bar{1}0\rangle$. Причем образование этих структур происходит уже и в самой кремниевой подложке, вдали от межфазной границы. Особенно интенсивно образуются двойники в слое SiC образца SiC/Si-3n вдоль направления $\langle 100\rangle$. В самом кремнии происходят существенные изменения его кристаллической решетки, о чем свидетельствует картина Муара, которая уходит глубже в слой Si, соответственно на картине дифракции (рис. 3, b) наблюдаются яркие рефлексы от „двойной дифракции“, расположенные вокруг основных рефлексов Si (на рис. 3, b они обозначены зелеными кружками). Вокруг основных рефлексов SiC также наблюдается рефлексы от „двойной дифракции“, но они менее интенсивные. Эти рефлексы образуются от слоя с Муаром. Возможная причина образования этого Муара—наложение на слой SiC слоя Si другой ориентации. В слое SiC также наблюдается „тройная периодичность“, однако она расположена под углом 54.75°, а параллельно границе раздела SiC/Si „тройная периодичность“ почти отсутствует.

В образце SiC/Si-3p наблюдается еще более сложная картина Муара, где перекрываются несколько направлений Si. Такое нарушение кристаллической структуры подложки уходит глубже в слой Si и начинает появляется в районе пор и доходит до интерфейса Si/SiC. Снимок электронной дифракции был получен с помощью „селективной апертуры“ (область выделения продемонстрирована синим кружком на ПЭМ снимке, таким образом мы избавились от лишних рефлексов „двойной дифракции“). На дифракции мы видим тяжи вдоль рефлексов SiC. Они расположены только в одном направлении и, соответствуют дефектам упаковки, направленным под углом 54.75° к интерфейсу. На тяжах наблюдаются рефлексы от двойникования соответствующего „тройной периодичности“ в этом же направлении.

К 40 min синтеза (рис. 4) происходит инверсия структуры межфазной границы раздела SiC/Si. В образце SiC/Si-40n (рис. 4, a) фазы с тройной периодичностью отсутствуют, но при этом четко видны двойники, расположенные под углом 54.75° в направлениях $\langle 100 \rangle$. На снимке электронной дифракции кроме основных рефлексов SiC видны рефлексы двойниковая от „тройной периодичности“ (белые стрелки на рис. 4, b), а также тяжи, которые соответствуют дефектам упаковки, все направленные под углом 54.75° к интерфейсу.

У образца SiC/Si-40p (рис. 4, c) структура принципиально иная. Она практические полностью повторяет структуру образца SiC, выращенного на подложке Si n-типа в течение 1 min синтеза. В этом образце, как и в образце, чье изображение приведено на рис. 2, a прослеживается образование двойниковых слоев с периодом равным 0.252 nm, причем через каждые три слоя происходит повторение данной структуры (оранжевыми стрелками отмечены данные дефекты). Расстояние между повторениями слоев равно 0.756 nm. На рисунке видны и дефекты упаковки, направленные под углом 54.75° к интерфейсу (они помечены белыми строками), однако, дифракционные рефлексы от них еле заметны.

5. Обсуждение результатов

Выше мы отмечали, что исследования структуры, проведенные в [3], не смогли дать однозначного ответа о физических причинах, приводящих к столь различным зависимостям магнитной восприимчивости от времени синтеза образцов SiC/Si на подложках Si n- и p-типа проводимости. Только, исследуя эволюцию микроструктуры этих образцов методом ВР ПЭМ, нам удалось обнаружить принципиальные различия в структуре межфазной границы раздела в образцах SiC/Si, выращенных на подложках Si n-типа и p-типа проводимости при различных временах синтеза. Анализ ПЭМ снимков однозначно показал, что на границе раздела SiC-Si в образцах, которые обладают максимальным, по абсолютной величине, значением магнитной восприимчивости формируются двойниковые области карбида кремния

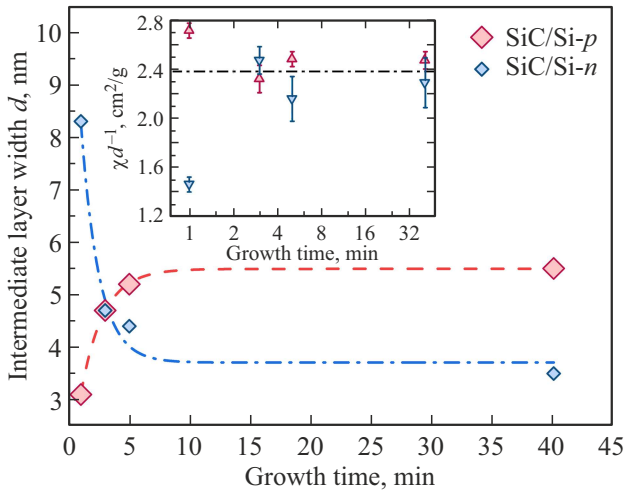

Рис. 5. Зависимости толщин (числа) двойниковых слоев, построенных по данным ПЭМ, приведенным на рис. 2–4.

политипа 3C-SiC с периодом равным 0.252 nm с тройной периодичностью с интервалом 0.756 nm, т. е. через каждые три слоя происходит их повторение. Причем эти области, наблюдаются вдоль плоскости (111), практически вдоль всей длины образца, их число порядка десяти. В результате толщина всего переходного слоя, содержащая двойниковые области карбида кремния, может достигать значений порядка 10–11 nm. У образцов, которые обладают меньшим, по абсолютной величине, значением магнитной восприимчивости, подобная структура либо отсутствует, либо толщина этого слоя значительно меньше, порядка 1–3 nm. Подчеркнем еще раз, что толщина определяется числом двойниковых слоев карбида кремния. Кроме того, в этих образцах также образуются двойники с толщиной порядка 1–10 nm, но лежат они не вдоль направления $\langle 111 \rangle$, а вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Эти данные полностью коррелируют с данными по измерению магнитной восприимчивости (рис. 1). По нашему мнению, это свидетельствует, во-первых, о том, что образцы SiC/Si обладают значительно большими диамагнитными свойствами, чем кремний и карбид кремния по отдельности, а во-вторых, о том, что диамагнетизм SiC/Si определяется в основном строением и толщиной переходного слоя SiC-Si. На рис. 5 приведены зависимости значений толщин, определяемых толщиной двойниковых слоев, переходного слоя образцов SiC/Si от времени синтеза, построенных по данным, полученным при помощи ВР ПЭМ, чьи снимки приведены на рис. 2–4. Из графиков, приведенных на рис. 5 видно, что зависимости толщин переходных слоев ведут себя схожим образом с зависимостями магнитных восприимчивостей, приведенными на рис. 1. Эти результаты, по нашему мнению, однозначно доказывают то, что именно обсуждаемые физические свойства переходного слоя между 3C-SiC и Si ответственны за обнаруженную аномалию магнитных свойств гибридных структур.

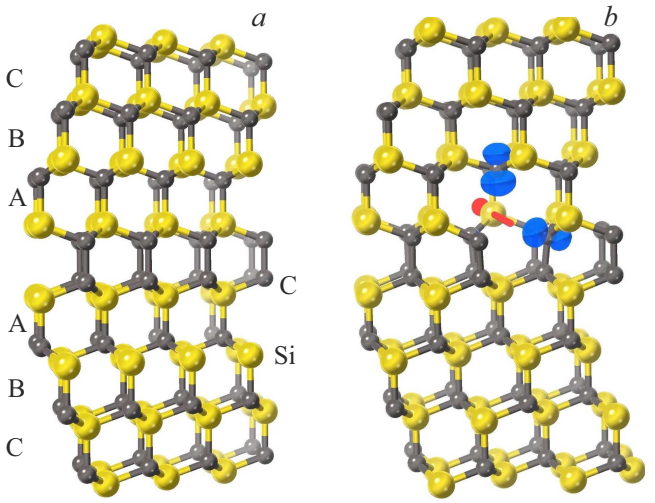

Рис. 6. (a) Изображение границы двойникования в 3C-SiC с C–C связями. Положения плотноупакованных слоев в 3C-SiC обозначены буквами A, B, C; (b) Граница двойникования в 3C-SiC с кремниевой вакансионной нитью в направлении $\langle 1\bar{1}0\rangle$, помеченной стрелкой красного цвета. Синим цветом помечены области магнитного момента 0.04 электрона на Å^3, т. е. разность плотности электронов со спином вверх и спином вниз.

На рис. 6, a приведено изображение структуры двойниковых межфазных слоев SiC (т. е. границы между 3C-SiC (111) и 3C-SiC $(11\bar{1})$), в которой атомы углерода находятся друг напротив друга, что приводит к образованию C–C связей длиной 1.6 Å. Это структура рассчитана методом функционала плотности в пакете Medea-Vasp с использованием псевдопотенциалов и плоских волн с энергией обрезания 400 eV. Выполненные расчеты показывают, что эта граница двойникования притягивает к себе кремниевые вакансии, находящиеся как со стороны кремния, так и со стороны карбида кремния, тем самым понижая общую энергию системы примерно на 3.5 eV на одну вакансию. Также как и в объеме, кремниевые вакансии притягиваются друг к другу в направлении $\langle 1\bar{1}0\rangle$, образуя вакансионные нити в этом направлении [16]. На рис. 6, b приведено изображение двойниковой структуры с вакансионной нитью в направлении $\langle 1\bar{1}0\rangle$ (т е. в этом направлении атомы кремния отсутствуют через один [16]). Расчеты методом функционала плотности показывают, что в исходном состоянии, также как и в объеме SiC магнитный момент отсутствует. Однако, такое состояние является метастабильным. Расчеты показали, что электрону атома углерода, находящегося выше вакансионной нити выгодно туннелировать на другой атом углерода правее вакансии (рис. 6, b) на расстояние 3.4 Å. Эта вероятность составляет примерно 40%. При этом спин электрона обязательно меняет свое направление на противоположное. В результате система приобретает магнитный момент 0.8 магнетона Бора и высвобождается энергия примерно 0.01 eV, что соответствует частоте излучения 2.4 THz. Область с магнитным моментом более 0.04 электрона на Å^3 представлена на рис. 6, b синим цветом.

При определении магнитной восприимчивости, измеренные значения восприимчивости, рассчитывались на единицу веса образцов. Результаты анализа микроструктуры, полученные при помощи BP ПЭМ, показали, что из всей массы образца, основной вклад в магнитную восприимчивость вносит только переходный слой. Этот факт однозначно указывает на то, что необходимо, на основании данных, полученных методом BP ПЭМ, пересчитать величину магнитной восприимчивости гибридной структуры, приведенную на рис. 1, применительно только к переходному слою.

Из ПЭМ данных, с достаточной степенью точности, можно определить толщины слоев SiC и значения толщин кремниевой положки, находящейся под слоем SiC. Сравнивая эти толщины, с толщинами слоев SiC, полученных методом эллипсометрии, приведенными в работе [3] (как указывалось выше данные, по магнитной восприимчивости, представленные на рис. 1, получены с тех же самых образцов [3]) можно показать, что они практически совпадают, что, впрочем, и следовало ожидать. Во введении мы привели значения магнитной восприимчивости кремния $\chi(T,H) = -0.228 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ и магнитной восприимчивости карбида кремния $\chi(T,H) = -0.265 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ при 300 K. Таким образом, значения магнитной восприимчивости карбида кремния и кремния одного порядка. Поскольку толщина подложки кремния, равная 400 μm в более чем 80–100 раз больше толщин слоев SiC, лежащих в области 40–65 nm (см. рис. 7 в работе [3]), то с большой степенью точности, можно утверждать, что магнитная восприимчивость подложки Si со слоем SiC, без переходного слоя, имеет среднее значение, совпадающее с магнитной восприимчивостью кремния, т. е. оно имеет величину порядка $\chi(T,H) \cong -0.23 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$. Из данных рис. 1 следует, что измеренные нами значения магнитной восприимчивости образцов SiC/Si лежат в области значений от

$$\chi(T,H) \sim -(0.8 \div 1.4) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}.$$

Если вычесть из значений магнитных восприимчивостей, приведенных на рис. 1, величину $\chi(T,H) \sim -0.2 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$, и учесть, что плотность Si равна 2.3 g/cm^3, а плотность 3C-SiC соответственно равна 3.2 g/cm^3 [17], то мы получим, что магнитные восприимчивости переходных слоев в расчете на всю массу образцов SiC/Si, т. е. на массу и кремния, и карбида кремния лежат в области значений

$$\chi(T,H) \sim -(0.6 \div 1.2) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}.$$

Толщина переходного слоя изменяется в пределах от 10 nm для слоев SiC, выращенных на подложке Si n-типа в течение 1 min и слоев SiC, выращенных на подложке Si p-типа в течение 40 min до толщины

порядка, и менее 1 nm для слоев SiC, выращенных на подложке Si *p*-типа в течение 1 min и подложке Si *n*-типа в течение 40 min. Поскольку переходные слои представляют собой двойники SiC, то плотность переходного слоя можно положить равной плотности SiC. Отсюда следует, что приблизительно в пересчете на массу слоя толщиной в один нанометр его магнитная восприимчивость имеет порядок величины $\chi(T,H) \sim -5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$ или, учитывая плотность SiC, в безразмерном виде $\chi(T,H) \sim -2 \cdot 10^{-3}$. Это значение магнитной восприимчивости, взятое по модулю, значительно превышает абсолютные значения магнитной восприимчивости большинства углеродных структур [12]. Более точного значения этой величины пока не представляется возможным, поскольку нужны более точные данные о размерах переходных областей SiC-Si. Однако найденное нами значение магнитной восприимчивости существенно отличается, как от значений магнитной восприимчивости кремния и карбида кремния, так и от значений магнитной восприимчивости различных углеродных структур. Это говорит о том, что переходное состояние на границе раздела SiC/Si представляет собой новую, ранее неизвестную наноструктуру, сформировавшуюся на основе Si в процессе синтеза SiC методом согласованного замещения атомов [4,5].

По нашему мнению, обнаруженное нами ранее [18,19] явление генерации собственного терагерцового излучения (THz) в частотном диапазоне 0.12 THz и 3.4 THz из наноструктур SiC/Si, обусловлено, именно, формированием особого рода двойниковых слоев с периодом равным 0.252 nm и с тройной периодичностью с интервалом 0.756 nm (рис. 2–4) и с ансамблем кремниевых вакансий, расположенных в области двойниковой границы (рис. 6, *b*).

Отметим, что обнаруженный эффект образования особой структуры межфазной границы раздела фаз в процессе химического синтеза SiC, очевидно, присущ широкому классу твердофазных химических превращений. Так, работе [20], в процессе синтеза ультратонких пленок селенита палладия ($PdSe_2$) было обнаружено образование переходных фаз типа $PdSe_{2-x}$, состав, структура и электрические свойства которых являлись функцией времени синтеза $PdSe_2$.

6. Выводы

В результате проведенного в настоящей работе исследования получены зависимости магнитной восприимчивости от времени синтеза SiC из Si с использованием метода согласованного замещения атомов было обнаружено следующее.

– Магнитная восприимчивость всех, без исключения образцов SiC/Si диамагнитна, т. е. все гибридные структуры SiC/Si являются диамагнетиками.

– Абсолютное значение магнитной восприимчивости при комнатной температуре, аномально, более чем на три порядка превышает значения магнитной восприимчивости таких диамагнетиков как кремний и карбида кремния.

– Абсолютное значение магнитной восприимчивости при комнатной температуре на порядок превышает ту же характеристику высокоориентированного пиролитического графита (HOPG).

– В результате проведения микроскопических исследований методом ВР ПЭМ границы раздела SiC/Si образцов, магнитная восприимчивость которых была измерена методом Фарадея, удалось доказать, что основной вклад в диамагнетизм гибридной структуры вносит переходный SiC-Si. Этот слой состоит из двойниковых, упорядоченных слоев расположенных параллельно границе интерфейса в плоскости (111) с периодом равным 0.252 nm с тройной периодичностью с интервалом 0.756 nm, т. е. через каждые три слоя происходит их повторение.

– Магнитная восприимчивость каждого двойникового слоя имеет значение приблизительно равное $\chi(T,H) \sim -5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$.

– Число двойниковых слоев меняется в зависимости от времени роста слоя SiC на Si(111). Причем для слоев SiC, выращенных на подложках Si *n*- и *p*-типов проводимости это число меняется антисимметрично. В начале процесса роста (синтез в течение 1-ой мин.) SiC на Si *n*-типа проводимости, число двойниковых слоев больше, чем на Si *p*-типа проводимости, тогда как при завершении 40-ка минутного синтеза плотность этих слоев значительно выше на подложке Si *p*-типа проводимости, чем на подложке Si *n*-типа проводимости.

– Квантово-механические расчеты показали, что область межфазной границы со структурой двойниковых слоев является аттрактором для кремниевых вакансии.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансировании пилотного проекта НИОКР РНФ № 23-91-01001.

Благодарности

Рост структур SiC на Si проводился с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург), измерения магнитной восприимчивости проводились на кафедре физики СПбПУ Петра Великого, а ПЭМ исследования проводились на оборудовании МРЦ „Нанотехнологии“ СПбГУ.

Авторы искренне признательны М.Г. Воробьеву и А.С. Гращенко за помощь при синтезе слоев SiC на Si.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Е.В. Осипова, В.М. Стожаров. ФТТ **64**, *3* (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.03.52093.2322. [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, E.V. Osipova, V.M. Stozharov. PSS **64**, *3*, 327 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.03.53187.232)].

[2] Ю.А. Еремеев, М.Г. Воробьев, А.С. Гращенко, А.В. Семенча, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. ФТТ **65**, *1*, 71 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53925.480. [I.A. Eremeev, M.G. Vorobev, A.S. Grashchenko, A.V. Semencha, A.V. Osipov, S.A. Kukushkin. PSS **65**, *1*, 68 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.01.54976.480)].

[3] С.А. Кукушкин, М.Г. Воробьев, А.В. Осипов, А.С. Гращенко, Е.В. Убыйвовк. ФТТ **66**, *7*, 1133 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58385.120. [S.A. Kukushkin1, M.G. Vorobev, A.V. Osipov, A.S. Grashchenko, E.V. Ubyivovk. PSS **66**, *7*, 1094 (2023). DOI: 10.61011/PSS.2024.07.58982.120)].

[4] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Журнал общей химии **92**, *4*, 547 (2022). DOI: 10.31857/S0044460X22040023. [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Russian Journal of Gen. Chem. **92**, *4*, 547 (2022). DOI: 10.1134/S1070363222040028)].

[5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Конденсированные среды и межфазные границы **24**, *4*, 407 (2022). DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/10549. [Condensed Matter and Interphases. **24**, *4*, 407 (2022). DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/10549].

[6] A. Severino, C. Locke, R. Anzalone, M. Camarda, N. Piluso, A. La Magna, S. Saddow, G. Abbondanza, G. D'Arrigo, F. La Via. ECS Trans **35**, *6*, 99 (2011). DOI: 10.1149/1.3570851.

[7] G. Ferro. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **40**, *1*, 56 (2015). DOI: 10.1080/10408436.2014.940440.

[8] S. Nishino, J.A. Powell, H.A. Will. Appl. Phys. Lett. **42**, *5*, 460 (1983). DOI: 10.1063/1.93970.

[9] 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**, *2*, 37 (2021). DOI: 10.1134/S106378262102007X].

[10] И.К. Кикоин. Таблицы физических величин: Справочник. Издательство: Атомиздат. (1976), 1008 с.

[11] И.П. Калинкин, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТП **52**, *6*, 656 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.06.45932.875. [I.P. Kalinkin, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Semiconductors **52**, 802 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618060118].

[12] Т. Л. Макарова. ФТП 38, 6, 641 (2004).

[13] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Materials **14**, *1*, 78 (2021). https://doi.org/10.3390/ma14010078

[14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Письма в ЖТФ **46**, *22*, 3 (2020). https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.22.50298.18439.

[15] U. Kaiser, A. Chuvilin, P.D. Brown, W. Richter. Microsc. Microanal. **5**, 420 (1999). DOI: 10.1017/S1431927699990487.

[16] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Письма в ЖТФ **50**, *21*, 19 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.21.58953.20027.

[17] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, V.N. Bessolov, B.K. Medvedev, V.K. Nevolin, K.A. Tcarik. Rev.Adv. Mater. Sci. **17**, *1/2*, 1 (2008). https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_11708/kukushkin.pdf

[18] Н.Т. Баграев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, В.С. Хромов. ФТП **55**, *11*, 1027 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.11.51556.9709.

[19] Н.Т. Баграев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, В.С. Хромов. ФТП **55**, *12*, 1195 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.12.51705.9620.

[20] R. Zhang, Q. Zhang, X. Jia, S. Wen, H. Wu, Y. Gong, Y. In, C. Lan, C. Li. Nanotechnology **34**, *34*, 345704 (2023). DOI: 10.1088/1361-6528/acd855

Редактор Ю.Э. Китаев