08

Природа стабильных и метастабильных состояний электронной структуры вакансионных нитей на поверхности карбида кремния

© С.А. Кукушкин, А.В. Осипов

Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: andrey.v.osipov@gmail.com

Поступило в Редакцию 20 октября 2025 г.
В окончательной редакции 14 ноября 2025 г.
Принято к публикации 15 ноября 2025 г.

Методом функционала плотности исследована система, содержащая кремниевые вакансии на поверхности карбида кремния 3*C*-SiC. Показано, что исходное состояние системы с нулевым магнитным моментом является метастабильным. Атом Si на вакансионной нити является сильным центром притяжения электронов, несмотря на их кулоновское отталкивание. Поэтому электрону с ослабленного атома углерода в связи C−C выгодно туннелировать на атом кремния в связи Si−C и тем самым уменьшить ее длину с 1.96 до 1.92 Å. Релаксация упругой энергии связи Si−C обеспечивает уменьшение общей энергии на 0.29 eV. Электрон при туннелировании меняет свой спин на противоположный, удваивая общий магнитный момент. Тем самым в системе реализуется отрицательная корреляционная энергия электронов Хаббарда (negative-U). При наличии внешнего магнитного поля электроны могут туннелировать по любому замкнутому контуру из вакансионных нитей, обеспечивая диамагнетизм данного материала.

Ключевые слова: карбид кремния, кремниевые вакансии, отрицательная корреляционная энергия, магнитный момент, negative-U, диамагнетизм.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.05.62337.20538

Карбид кремния (SiC) является одним из самых перспективных широкозонных полупроводников благодаря своим уникальным физическим, механическим и электрическим свойствам [1,2]. Поскольку и кремний, и углерод являются элементами IV группы, SiC обладает некоторыми особенностями, которых нет у кристаллов A^2B^6 и A^3B^5. В частности, кремниевые вакансии V_{Si} в SiC обладают магнитным моментом, что уже отличает этот полупроводник от других [1]. Кроме того, поверхность SiC также сильно отличается по своим свойствам как от поверхностей кристаллов A^2B^6 и A^3B^5, так и от поверхностей кристаллов Si и C. Например, поверхности кремния Si(111) и алмаза C(111) с реконструкцией (1×1) проявляют антиферромагнитные свойства [3], а поверхности 3*C*-SiC(111) и 3*C*-SiC($11\bar{1}$) с реконструкцией (1×1) проявляют, наоборот, ферромагнитные свойства. Предположительно именно кремниевые вакансии в SiC ответственны за аномальную магнитную восприимчивость, диамагнитные свойства и терагерцевое излучение SiC, содержащего V_{Si} [4–6], поскольку идеальный SiC без V_{Si} этими свойствами не обладает.

Создать V_{Si} в SiC очень сложно, поскольку энергия образования незаряженных V_{Si} примерно 8 eV [7], тогда как энергия образования углеродных вакансий V_C примерно в 2 раза меньше. При попытке создать вакансии в SiC термическим путем будут образовываться лишь V_C. Поэтому V_{Si} в SiC получают облучением высокоэнергетическими частицами: как электронами [8], так и нейтронами или протонами [9]. При этом образуется много нежелательных дефектов, а концентрация V_{Si} все равно очень мала [8]. В работе [10] был разработан принципиально новый метод получения SiC, в котором SiC кубического политипа образуется за счет химической реакции кристалла Si с газом монооксида углерода (CO). При синтезе 3*C*-SiC этим методом кремниевые вакансии являются одним из промежуточных продуктов реакции, без образования которых невозможен рост пленки SiC. В дальнейшем в работах [11,12] метод [10] был существенно развит с целью получения еще большей концентрации кремниевых вакансий и увеличения толщины слоя 3*C*-SiC. Энергия образования кремниевых вакансий в кристалле Si примерно равна 3.3 eV [13], поэтому нагревание кристалла Si в вакууме до температуры порядка 1300 °C в течение нескольких минут приводит к образованию большого количества вакансий вблизи поверхности. Если в этот момент превратить тонкий слой кремния на его поверхности в 3*C*-SiC за счет химической реакции с газом CO

$$2\mathrm{Si}(crystal) + \mathrm{CO}(gas) = 3C\text{-}\mathrm{SiC}(crystal) + \mathrm{SiO}(gas)\uparrow, \quad (1)$$

то некоторая часть вакансий в кремнии превратится в V_{Si} в 3*C*-SiC [11,12]. По завершении реакции Si с CO некоторая часть образовавшихся ранее вакансий „замуровывается“ в слое SiC, но бóльшая часть вакансий сливается в поры в кремнии под пленкой SiC. Поскольку диффузия газов CO в зону реакции и SiO из зоны реакции идет в основном по вакансиям, коэффициенты диффузии возрастают примерно на два порядка. Это в свою очередь приводит к увеличению конечной толщины слоя SiC примерно на порядок по сравнению со случаем использования метода [11]. Однако независимо

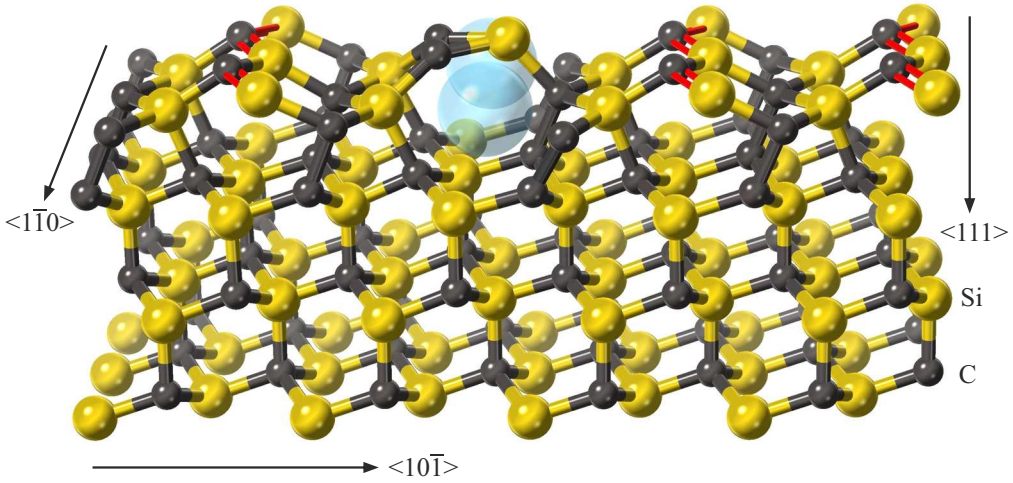


Рис. 1. Метастабильное состояние вакансионной нити в направлении $\langle 1\bar{1}0\rangle$ на поверхности 3*C*-SiC($11\bar{1}$) с реконструкцией (2×1). Пустые места, образовавшиеся из-за кремниевой вакансии V_{Si}, отмечены полупрозрачными сферами. Связи Si–C в цепочках Пандея выделены красным цветом, магнитный момент отсутствует. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

от того, были ли образцы SiC получены методом [10], или же они были синтезированы методом [11,12], все они содержат определенную концентрацию кремниевых вакансий V_{Si}, что приводит к возникновению в них ряда необычных явлений, а именно аномальной магнитной восприимчивости, диамагнитных свойств, проявлению квантовых эффектов Ааронова–Бома и де Гааза–ван Альфена при комнатной температуре. Кроме того, они излучают электромагнитные волны в терагерцевом диапазоне [4–6]. Цель настоящей работы — методом функционала плотности [14] установить возможные причины возникновения этих свойств в 3*C*-SiC, содержащем V_{Si}.

Прежде всего отметим, что кремниевые вакансии V_{Si} в 3*C*-SiC взаимодействуют между собой сильно анизотропным образом. Методом функционала плотности (DFT) [14] можно показать, что они отталкиваются друг от друга по всем направлениям, кроме $\langle 1\bar{1}0\rangle$ [15]. В направлении $\langle 1\bar{1}0\rangle$ V_{Si} притягиваются друг к другу, даже если они заряжены одинаково [15]. Причина этого сильного притяжения заключается в образовании новых углеродных связей C–C, сильно снижающих упругую энергию кристалла. Существуют три эквивалентных направления $\langle 1\bar{1}0\rangle$ в 3*C*-SiC, именно вдоль них и расположены атомы Si. Между собой эти направления образуют угол 60°. В результате этого притяжения V_{Si} выстраиваются в нити по направлениям $\langle 1\bar{1}0\rangle$ с чередованием атома Si и V_{Si}, а именно $\ldots$–Si–V_{Si}–Si–V_{Si}–Si–$\ldots$. Более того, методом функционала плотности можно показать, что V_{Si} очень сильно притягиваются к поверхности кристалла 3*C*-SiC. Для расчетов в настоящей работе используется плосковолновой код Medea-VASP с псевдопотенциалами, основанными на методе проекторных дополненных волн (PAW) [14]. Для описания поверхности использовалась суперъячейка размером $21.4 \times 6.16 \times 21.1$ Å, содержащая атомный остов SiC (slab) с тремя слоями атомов (64 атома C и 64 атома Si) и вакуумный промежуток над ним толщиной 12 Å. По всем трем направлениям суперъячейки использовались периодические граничные условия. Вакуумный промежуток необходим для того, чтобы изолировать поверхность от искусственного взаимодействия с остовом через периодические граничные условия по оси z [14]. Удаление одного из двух атомов Si по оси y (т.е. каждого второго атома) равносильно образованию вакансионной нити по оси y, которая соответствует направлению $\langle 1\bar{1}0\rangle$ кристалла 3*C*-SiC. Таким образом, расстояние между вакансионными нитями по направлениям x и z примерно равно 22 Å, что является хорошей моделью для невзаимодействующих нитей. Минимизация энергии данной системы дает возможность изучить свойства вакансионной нити на поверхности 3*C*-SiC. Для вычисления энергии системы использовался функционал PBE в спин-поляризованном приближении [14]. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась генерируемая по схеме Монхорста–Пака [14] сетка k-точек, расстояние между которыми было менее $0.2\,\text{Å}^{-1}$, что обеспечивало высокую точность расчетов магнитных свойств системы. В настоящей работе V_{Si} считаются незаряженными, что соответствует высокоомному (нелегированному) Si, из которого выращивался 3*C*-SiC.

На рис. 1 изображена исследуемая система с вакансионной нитью на поверхности 3*C*-SiC, которая получается минимизацией общей энергии. В настоящей работе для определенности исследуется только C-поверхность 3*C*-SiC, т.е. 3*C*-SiC($11\bar{1}$). Результаты для кремниевой поверхности очень похожи. При минимизации энергии поверхность приобретает реконструкцию (2×1), что соответствует минимуму энергии для очень многих кристаллов с алмазоподобной структурой [16]. С помощью данного подхода можно исследовать энергию V_{Si}

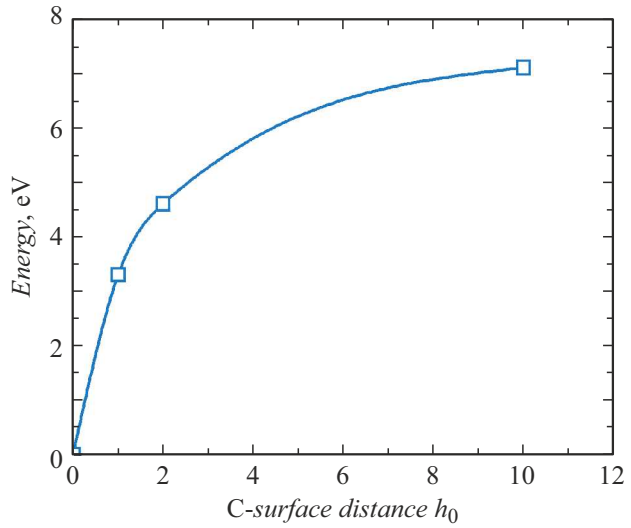


Рис. 2. Зависимость энергии системы с одной вакансией V_{Si} (вакансионной нитью в направлении $\langle 1\bar{1}0\rangle$, рис. 1) от расстояния от V_{Si} до поверхности $3C$-SiC$(11\bar{1})$, $h_0 = 2.52$ Å — размер примитивной ячейки SiC. За начало отчета выбрана система с V_{Si} на поверхности $3C$-SiC$(11\bar{1})$, соответствующая рис. 1.

в зависимости от расстояния до C-поверхности SiC, но при этом необходимо использовать более крупные суперъячейки. На рис. 2 изображена зависимость энергии системы с одной вакансией V_{Si} (вакансионной нитью в направлении $\langle 1\bar{1}0\rangle$) от расстояния между вакансией и C-поверхностью $3C$-SiC. На этом рисунке точки, соответствующие расстояниям 0, h_0, $2h_0$ (где $h_0 = 2.52$ Å — высота слоя SiC), были рассчитаны непосредственно с использованием суперъячеек, а точка $10h_0$ оценивалась из аналогичной модели, но с бесконечным удалением V_{Si} от поверхности. Видно, что вакансионные нити очень сильно притягиваются к поверхности кристалла, поэтому можно надеяться, что многие вакансии при температуре роста SiC порядка 1200 °C соберутся в нити на поверхности $3C$-SiC. Подчеркнем, что исходное состояние вакансионной нити на поверхности $3C$-SiC не имеет магнитного момента, так как между атомами Si и C с оборванными связями на поверхности (2×1) образуются дополнительные π-связи. Эти π-связи формируют зигзагообразные линии, называемые цепочками Пандея [17], которые уничтожают саму возможность образования магнитного момента. На рис. 1 связи в этих цепочках показаны красным цветом.

Расчеты, проведенные в настоящей работе методом DFT, показывают, что данное состояние электронной подсистемы без магнитного момента является метастабильным. Растянутая связь Si–C, находящаяся непосредственно в вакансионной нити, может стать короче, если на ней локализуется дополнительный электрон. Это приводит к частичной релаксации упругой энергии связи Si–C. Данная выгода в энергии может быть больше, чем кулоновская энергия отталкивания электронов. Расчеты показывают, что именно это происходит в SiC, содержащем вакансионные нити из незаряженных V_{Si}. Помимо решения с магнитным моментом $\mu = 0$ есть еще решение с магнитным моментом $\mu = 2\mu_B$, где μ_B — магнетон Бора, причем энергия этого решения на $\Delta E = 0.29$ eV меньше энергии метастабильного решения. Находится это решение путем выбора подходящего начального приближения волновой функции электронов.

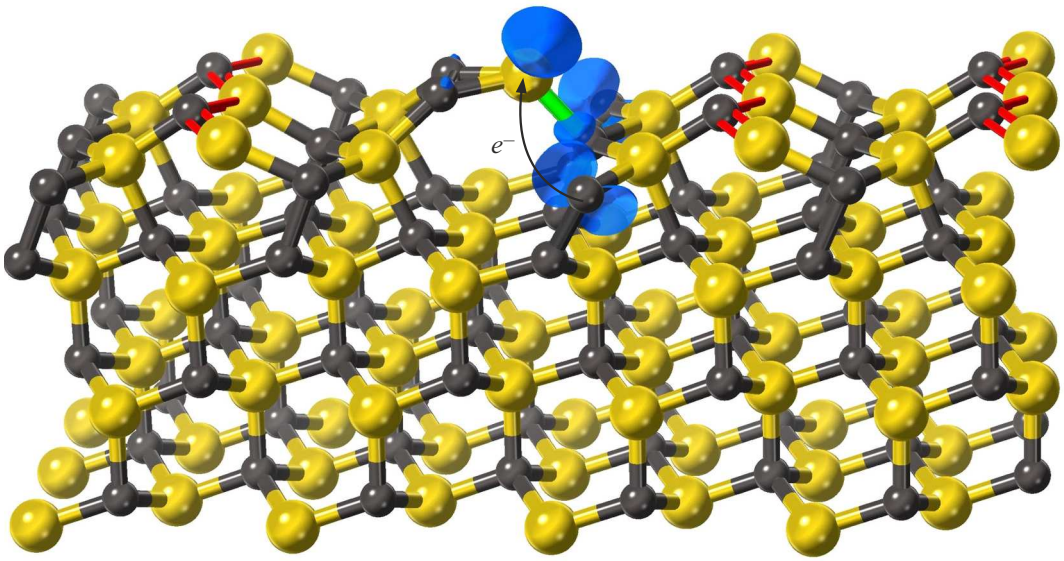


Рис. 3. Область локализации магнитного момента в вакансионной нити в стабильном состоянии с $\mu = 2\mu_B$. Синим цветом обозначены границы областей с плотностью магнитного момента $0.15\,e/\text{Å}^3$. Стрелкой показано направление туннелирования электрона $Si^0 + C^0 \rightarrow Si^- + C^+$ на расстояние 3.75 Å с одновременным изменением спина на противоположный. Релаксировавшая при этом связь Si–C выделена зеленым цветом, а связи Si–C в цепочках Пандея выделены красным цветом. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

Расчеты функции локализации электрона (ELF) [18] в данной системе показывают, что электрон туннелировал с атома C, участвующего в образовании связи C–C, на атом Si в вакансионной нити (рис. 3):

$$Si^0 + C^0 \rightarrow Si^- + C^+ + \Delta E. \qquad (2)$$

В исходном метастабильном состоянии без магнитного момента длина этой связи была равна $l_{Si-C,0} = 1.96$ Å, а в конечном стабильном состоянии с $\mu = 2\mu_B$ она уже равна $l_{Si-C,1} = 1.92$ Å (для сравнения длина связи Si–C в ненапряженном SiC равна $l_{Si-C} = 1.89$ Å). Длины остальных связей меняются гораздо слабее, так что основное изменение упругой энергии связано именно с этой связью Si–C. Важно подчеркнуть, что при туннелировании электрона с C на Si он изменяет свой спин на противоположный, что удваивает значение магнитного момента. Расстояние, на которое туннелирует электрон, равно 3.75 Å, что примерно в 2–3 раза меньше его характерной длины волны де Бройля. Плотность магнитного момента в стабильном состоянии приведена на рис. 3, связь Si–C с укоротившейся длиной выделена зеленым цветом. Области магнитного момента полностью соответствуют p-электрону как у атома Si, так и у атома C, что однозначно свидетельствует о том, что туннелирует именно p-электрон, участвовавший в гибридизации.

Временной интервал туннелирования можно оценить по формуле

$$\Delta t \sim \frac{\hbar}{\Delta E} \sim \frac{6.6 \cdot 10^{-16}\,\text{eV} \cdot \text{s}}{0.29\,\text{eV}} \sim 2.3 \cdot 10^{-15}\,\text{s}. \qquad (3)$$

Это примерно на два порядка меньше, чем время упругого колебания связи Si–C, поэтому можно полагать, что обмен энергией между электроном и связью Si–C происходит бездиссипативно. Следует отметить, что возможность бездиссипативного обмена энергией между электроном и упругими связями в кристалле обсуждалась Баграевым еще в работе [19].

Три идентичных направления $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ образуют на поверхности $SiC(11\bar{1})$ сетку из прямых линий, пересекающихся под углом 60°, поэтому V_{Si} могут образовывать на поверхности замкнутые контуры, такие как треугольники, шестиугольники, четырехугольники, трапеции и т. д. На рис. 4 показан простейший случай с тремя V_{Si}, соответствующий равностороннему треугольнику со стороной 6.16 Å. Расчеты показывают, что именно этот случай соответствует минимуму энергии для трех вакансий. В туннелировании электронов сложным образом задействованы один атом Si и семь атомов C, магнитный момент примерно равен $3.9\,\mu_B$, общая выгода в энергии составляет 0.81 eV. При наличии внешнего магнитного поля электроны могут начать туннелировать по этим восьми атомам (по треугольнику), компенсируя внешнее магнитное поле. В заключение оценим магнитную восприимчивость χ данного материала. Если предположить, что при

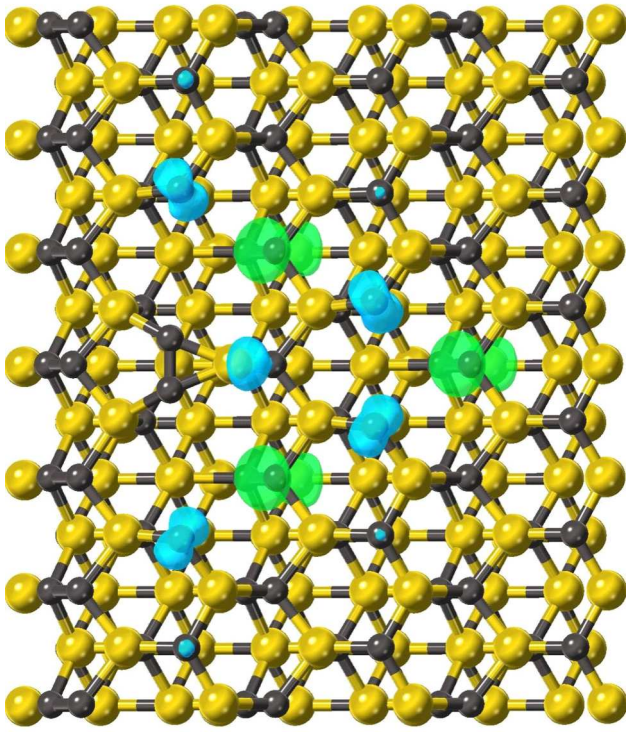


Рис. 4. Замкнутый контур на поверхности SiC в виде равностороннего треугольника со стороной 6.16 Å, в вершинах которого находятся кремниевые вакансии. В стабильном состоянии общий магнитный момент равен $3.9\,\mu_B$ (спин вверх). Голубым цветом обозначены границы областей со спином вверх и плотностью магнитного момента $0.2\,e/\text{Å}^3$, зеленым — границы областей со спином вниз и плотностью магнитного момента $0.1\,e/\text{Å}^3$. Один атом Si и семь атомов C, p-электроны которых обладают магнитным моментом, участвуют в туннелировании электрона (или электронов) по треугольнику из V_{Si}. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

наличии внешнего магнитного поля электроны будут бездиссипативно туннелировать по замкнутому контуру на поверхности, то у данного слоя толщиной 0.25 nm и плотностью $3.2\,\text{g/cm}^3$ магнитная восприимчивость будет соответствовать идеальному диамагнетику, т. е. $-1/(4\pi)$. Соответственно, пленка SiC толщиной 25 nm, поверхность которой содержит 10 % областей с замкнутыми контурами из вакансий, будет иметь восприимчивость $\chi \sim -10^{-3}(3.2 \cdot 4\pi)^{-1}\,\text{cm}^3/\text{g} \approx -2.5 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}^3/\text{g}$, что очень близко к экспериментальным данным [5] при пересчете на толщину пленки 25 nm, т. е. диамагнетизм SiC с вакансионными нитями на поверхности примерно в 100 раз выше диамагнетизма чистого SiC ($-2.7 \cdot 10^{-7}\,\text{cm}^3/\text{g}$).

Таким образом, расчетами методом функционала плотности показано, что в SiC, содержащем кремниевые вакансии, возможно туннелирование электрона с атома C в связи C–C на атом Si, участвующий в образовании растянутой связи Si–C в вакансионной нити на поверхности SiC. Уменьшение упругой энергии связи Si–C обеспечивает электрон-электронное притя-

жение, несмотря на кулоновское отталкивание (этот эффект иногда называют притяжением Хаббарда или отрицательной корреляционной энергий Хаббарда — negative-U) [20]. Предположительно именно этот эффект подавления отталкивания электронов через упругую энергию связей Si−C ответствен за наблюдаемые при комнатной температуре квантовые эффекты Аароновa–Бома и де Гааза–ван Альфена в SiC, содержащем V_{Si}.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ в ИПМаш РАН (номер учредителя FFNF-2021-0001, регистрационный номер темы 121112500383-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Zhou, J. Tan, H.B. Hu, S. Hua, C. Jiang, B. Liang, T. Bao, X. Nie, S. Xiao, D. Lu, J. Wang, Q. Song, Appl. Phys. Rev., **12**, 031301 (2025). DOI: 10.1063/5.0262377

[2] E. Papanasam, B. Prashanth Kumar, B. Chanthini, E. Manikandan, L. Agarwal, Silicon, **14**, 12887 (2022). DOI: 10.1007/s12633-022-01998-9

[3] G. Allan, M. Lannoo, Phys. Rev. B, **29**, 1474 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevB.26.5279

[4] 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), 137 (2021). DOI: 10.1134/S106378262102007X].

[5] С.А. Кукушкин, Н.И. Руль, Е.В. Убыйвовк, А.В. Осипов, В.В. Романов, Н.Т. Баграев, ФТТ, **67** (4), 624 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60543.55-25 [S.A. Kukushkin, N.I. Rul', E.V. Ubyivovk, A.V. Osipov, V.V. Romanov, N.T. Bagraev, Phys. Solid State, **67** (4), 603 (2025). DOI: 10.61011/PSS.2025.04.61262.55-25].

[6] Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин, ФТТ, **67** (8), 1432 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61313.196-25 [N.T. Bagraev, L.E. Klyachkin, A.M. Malyarenko, A.V. Osipov, S.A. Kukushkin, Phys. Solid State, **67** (8), 1376 (2025).].

[7] F. Bruneval, G. Roma, Phys. Rev. B, **83**, 144116 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.144116

[8] N. Iwamoto, B.G. Svensson, Semicond. Semimet., **91**, 369 (2015). DOI: 10.1016/bs.semsem. 2015.02.001

[9] T. Ohshima, T. Satoh, H. Kraus, G.V. Astakhov, V. Dyakonov, P.G. Baranov, J. Phys. D, **51**, 333002 (2018). DOI: 10.1088/1361-6463/aad0ec

[10] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, Appl. Phys., **113**, 49091 (2013). DOI: 10.1063/1.4773343

[11] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, Materials, **15**, 4653 (2022). DOI: 10.3390/ma15134653

[12] 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

[13] M.J. Puska, S. Poykko, M. Pesola, R.M. Nieminen, Phys. Rev. B, **58**, 1318 (1998). DOI: 10.1103/PhysRevB.58.1318

[14] J.G. Lee, *Computational materials science* (CRS Press, Boca Raton, 2017).

[15] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Письма в ЖТФ, **50** (21), 19 (2024). DOI: 10.61011/PJTF.2024.21.58953.20027 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, Tech. Phys. Lett., **50** (11), 16 (2024). DOI: 10.61011/TPL.2024.11.59658.20027].

[16] Q. Zhu, L. Li, A.R. Oganov, P.B. Allen, Phys. Rev. B, **87**, 195317 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.195317

[17] K.C. Pandey, Phys. Rev. Lett., **47**, 1913 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevLett.47.1913

[18] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, J. Phys. Chem., **92**, 5397 (1990). DOI: 10.1063/1.458517

[19] Н.Т. Баграев, А.И. Гусаров, В.А. Машков, ЖЭТФ, **95** (4), 1412 (1989). [N.T. Bagraev, A.I. Gusarov, V.A. Mashkov, Sov. Phys. JETP, **68** (4), 816 (1989). DOI: 10.1134/1.2292376].

[20] J. Coutinho, A. Peaker, V. Markevich, J. Phys.: Condens. Matter, **32**, 323001(2020). DOI: 10.1088/1361-648X/ab8091