

Фазовые переходы в эпитаксиальных слоях карбида кремния, выращенных на кремниевой подложке методом согласованного замещения атомов

© Н.Т. Баграев^{1,2}, С.А. Кукушкин¹, А.В. Осипов¹, В.Л. Уголков³

¹ Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт химии силикатов Российской академии наук,
19034 Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Исследованы температурные зависимости продольного сопротивления и теплоемкости эпитаксиальных пленок карбида кремния, выращенных на подложках монокристаллического кремния методом согласованного замещения атомов. Обнаружены особенности в поведении этих зависимостей при значениях температур, равных: 56, 76, 122 и 130°С. Наблюдаемые особенности поведения теплоемкости и продольного сопротивления, с учетом обнаруженного ранее в этих образцах и при этих температурах возникновения гигантского значения диамагнетизма, интерпретированы как электронные фазовые переходы в ансамблях носителей заряда в когерентное (возможно, сверхпроводящее, если учитывать диамагнетизм) состояние.

Ключевые слова: карбид кремния на кремнии, метод замещения атомов, углеродно-вакансионные структуры, терагерцовое излучение, наноструктура, квантовый эффект Фарадея, сверхпроводимость, эффект Мейснера–Оксенфельда, эффект Джозефсона, теплоемкость.

DOI: 10.21883/FTP.2022.07.52766.24

1. Введение

В цикле работ [1,2] был развит метод согласованного замещения атомов, на основе которого была разработана технология [1,2] получения низкоразмерных слоев монокристаллического карбида кремния (SiC) на кремниевой монокристаллической подложке (Si). В процессе превращения Si в SiC, при росте SiC данным методом, происходит согласованное замещение части атомов матрицы кремния на атомы углерода с образованием эпитаксиальной пленки карбида кремния, что существенно отличает его от классического метода роста пленок [1,2]. Основным отличительным свойством пленок SiC, синтезированных данным методом, является образование в нем избыточной концентрации кремниевых вакансий, в то время как в SiC, выращиваемом по стандартным методикам, присутствуют в основном вакансии углерода. Взаимодействие углеродных атомов и кремниевых вакансий приводит к образованию в слоях SiC, выращенных методом согласованного замещения атомов, упорядоченных ансамблей углеродно-вакансионных структур. Присутствие углеродно-вакансионных структур в SiC приводит к образованию в нем целого ряда новых уникальных свойств [3,4]. Методами квантовой химии и экспериментально показано, что при температурах синтеза $\sim 1350^\circ\text{C}$ в SiC на Si образуются так называемые C_{4v} -центры. При росте карбида кремния данным методом на границе раздела SiC/Si появляется

интерфейсный слой толщиной порядка нескольких нанометров с нестандартными оптическими и электрофизическими свойствами. Это вызвано тем, что на завершающей стадии превращения кремния в карбид кремния происходит процесс усадки исходной решетки материала Si с параметром 0.543 нм, которая „схлопывается“ в кубическую решетку SiC с параметром 0.435 нм; процесс этот происходит в плоскости подложки [1–4]. При этом отделившийся от кремниевой матрицы карбид кремния подвергает ее аномально сильному сжатию, величина которого превышает 100 ГПа. При таких высоких значениях давления получение SiC со столь хорошей структурой было бы невозможно без совпадения каждой пятой кристаллической ячейки карбида кремния с каждой четвертой ячейкой кремния с высокой точностью. Усадка материала приводит к согласованному расположению каждой пятой химической связи SiC с каждой четвертой связью Si. Остальные связи либо рвутся, что приводит к возникновению вакансий и пор, либо подвергаются сжатию, что приводит к изменению структуры поверхностных зон прилегающего к Si карбида кремния и его превращению в „полуметалл“. Впервые это явление было недавно обнаружено методом спектральной эллипсометрии в диапазоне энергий фотонов 0.5–9.3 эВ [3].

Эта граница проявляет и ряд необычных магнитных свойств. Например, в работе [5] была продемонстрирована возможность создания полевых транзисторных структур на слоях SiC/Si. Были обнаружены макроскопические

квантовые явления при исследовании краевых каналов созданных структур при высоких температурах вплоть до комнатной [5]. На основе макроскопических квантовых свойств краевых каналов полученных структур были реализованы излучатели и приемники терагерцового (ТГц) частотного диапазона электромагнитного спектра с амплитудной и частотной модуляцией во всем спектре излучения [6,7]. Были продемонстрированы возможности управления спектральной зависимостью излучения с помощью внешних характеристик исследуемых образцов (величина тока исток-сток, напряжение на горизонтальных затворах в рамках холловской геометрии транзисторной структуры), а также — идентифицирован механизм терагерцового излучения, который основан на квантовом эффекте Фарадея [5–7]. Подобный подход открывает широкие возможности создания связанных систем излучателей и приемников ТГц-ТГц частотного диапазона для целей радиофоники и нанозлектроники, в частности, для возможной реализации операций квантовых вычислений в условиях контролируемого транспорта носителей в краевых каналах полученных структур при высоких температурах.

Эти результаты свидетельствуют о том, что возникновение макроскопических квантовых свойств краевых каналов в структурах SiC/Si связано с фазовыми переходами, которые индуцированы захватом одиночных квантов магнитного потока. Так, квантование магнитного момента проявилось в возникновении осцилляций магнитной восприимчивости. Периоды этих осцилляций существенно зависели от величины приложенного внешнего магнитного поля, при приложении которого возникали эффекты Ааронова–Бома (АБ) и де Гааза-ван Альфена (дГВА). Было обнаружено [5–7], что период осцилляций определяется размерами кластеров микродефектов, формирующихся в процессе получения структур, а также возможностями захвата одиночных квантов магнитного потока на их краевые каналы [5–7]. Образование гистерезиса статической магнитной восприимчивости при комнатной температуре в слабых магнитных полях в структурах SiC/Si, сформированных на подложках Si(110) и Si(111), может быть следствием эффекта Мейснера–Оксенфельда. Причиной, ведущей к возникновению данного эффекта, является подавление электрон-электронного взаимодействия электрическими полями, возникающими от дипольных центров с отрицательной корреляционной энергией, ограничивающих краевые каналы в структурах SiC/Si.

Следует отметить, что на важную роль эффекта Мейснера–Оксенфельда в формировании полевой зависимости статической магнитной восприимчивости указывает и ее гигантское значение в слабых магнитных полях порядка $(1/4\pi)$, приводящее к гигантскому значению диамагнетизма. Данные по исследованию магнитной восприимчивости позволили предположить, что краевые каналы в SiC/Si состоят из пиксел шириной ~ 2 нм и длиной от 2.1 до 2.5 мкм. Отметим, что пикселем мы называем макродефект, ограниченный центрами с отрицательной корреляционной энергией. Пиксель содержит

пару носителей заряда. Краевые каналы ограничены кластерами кремниевых вакансий и атомами углерода, которые представляют собой центры с отрицательной корреляционной энергией [5–7]. Таким образом, каналы ограничены эффективными дипольными центрами, наличие которых подавляет электрон-электронное взаимодействие, препятствующее спариванию носителей внутри пикселей. Причем из значения периода осцилляций восприимчивости можно определить величину длины когерентности, которая зависит от числа пиксел, участвующих в транспорте носителей. Эта длина достигает несколько десятков микрон, и, по нашему мнению, именно она и определяет значение частоты терагерцового излучения [5].

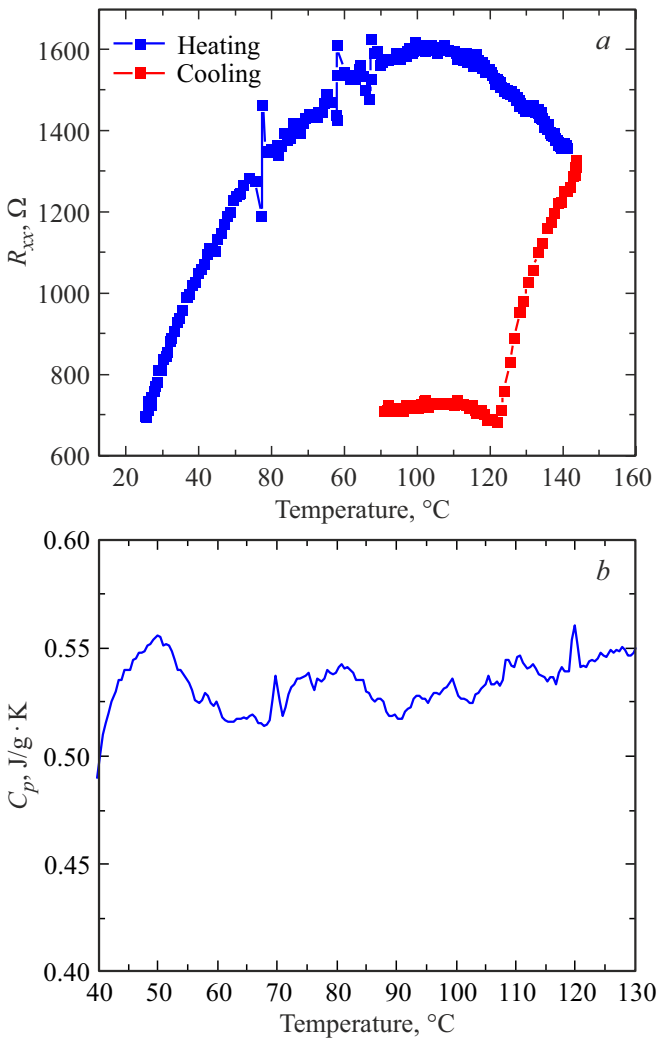
Исследования полевых зависимостей магнитной восприимчивости при различных температурах показали, что длина когерентности изменяется дискретно. Это означает, что в структуре SiC/Si сформировано несколько типов макродефектов (пикселей), ограниченных различным числом центров с отрицательной корреляционной энергией. Пиксели могут образовывать цепочки, состоящие из нескольких пиксел. Связь между пикселями зависит от температуры. Если температура выше некоторой критической температуры, то происходит разрушение когерентности в цепочке, состоящей из пикселей, содержащих пары носителей заряда.

В связи с этим целью настоящей работы заключается в экспериментальном обосновании высказанного выше предположения о возможной причине образования различных длин когерентности в краевых каналах структур SiC/Si.

2. Эксперимент

В настоящей работе использовался образец, ранее исследованный в экспериментах по изучению полевых зависимостей магнитной восприимчивости при различных температурах в работе [5]. Образец был изготовлен на основе структуры SiC/Si, выращенной методом замещения атомов на подложке Si ориентации (110). Затем на его поверхности была получена транзисторная структура в рамках холловской планарной технологии. Подробности изготовления этой структуры приведены в [5].

Исследовались температурные зависимости продольного сопротивления и теплоемкости. Эти результаты представлены на рисунке. Отметим, что измерения теплоемкости C_p проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Калориметрические исследования выполнялись на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC-404 немецкой фирмы NETZSCH с платиновым держателем образцов „DSC“ высокого разрешения, позволяющим превращать 98% теплового сигнала в электрический. В этом держателе использовались термодпары типа „S“ или „Pt–Pt + 10%Rh“, способные работать при температурах в интервале от 20 до 1500°C. Измерения



Температурные зависимости продольного сопротивления R_{xx} и теплоемкости C_p , полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), эпитаксиальных структур SiC/Si, выращенных методом согласованного замещения атомов. *a* — зависимость продольного сопротивления; *b* — теплоемкость C_p , полученная при нагревании в интервале от 30 до 200°C со скоростью 6°C в минуту на воздухе, образца SiC/Si после вычитания из нее теплоемкости C_p исходного кремния, измеренной при тех же условиях.

проводились при нагревании со скоростью 6°C в минуту. Из этих данных следует, что температурные зависимости теплоемкости характеризуются синхронно возникающими особенностями при значениях температуры 56, 76, 122 и 130°C (которые фиксировались при уменьшении температуры от высоких значений к низким). Отметим, что аналогичное поведение наблюдалось и в температурных зависимостях статической магнитной восприимчивости. На графиках зависимостей продольного сопротивления и теплоемкости C_p хорошо видны резкие пики. Прежде всего это резко выделяющийся пик в области 56°C. Далее идет система пиков вплоть до 130°C. В этой области выделяются пики в районе 76–130°C и пик в районе 122°C. Особенности выше

Значения критических температур T_c , при которых наблюдаются скачки теплоемкости и продольного сопротивления и соответствующие им величины энергетических щелей (2Δ), частот ν (ТГц), длин волн терагерцового излучения (λ) и размеров микродефектов (a)

T_c , °C	2Δ , мэВ	λ , мкм	ν , ТГц	a , мкм
130	122	10	30	2.3
122	119	10.8	28	2.4
76	105	11.1	26	2.5
56	99	11.6	23.8	3.3

130°C (рисунок *b*) мы не рассматриваем, поскольку, как известно, в этой области могут наблюдаться различные переходы, связанные исключительно с кремнием, не относящиеся к данной проблеме. Наблюдаемые особенности скачков теплоемкости и продольного сопротивления можно интерпретировать как следствие фазовых переходов носителей заряда в когерентное (сверхпроводящее, если учитывать диамагнетизм) состояние. Следует также учесть, что значение критической температуры взаимосвязано с величиной энергетической щели (в рамках теории Бардина–Купера–Шриффера (БКШ)), соответственно частотой (длиной волны) терагерцового излучения, если длину пикселя представить как характеристику джозефсоновского перехода, и размерами микродефекта, состоящего из центров с отрицательной корреляционной энергией. Эти данные приведены в таблице, в которой T_c — критические значения температур, при которых возникают особенности в поведении продольного сопротивления и теплоемкости, длин излучаемых волн в λ в мкм, частот ν (ТГц) в терагерцах (10^{12} Гц), a — размеры дефектов в мкм, $2\Delta = 3.5k_B T_c$ — ширина энергетической щели в рамках теории БКШ.

3. Результаты и обсуждение

В результате исследований установлено, что температурные зависимости продольного сопротивления и теплоемкости при постоянном давлении эпитаксиальных структур SiC/Si, выращенных методом согласованного замещения атомов, имеют особенности поведения при определенных значениях температур, значительно превышающих комнатную. Поскольку в этих особых точках наблюдается возникновение гигантского значения диамагнетизма, обнаруженное ранее [5], то эти особенности были интерпретированы как возникновение когерентного (возможно, и сверхпроводящего) состояния в данной системе. Данный эффект может реализоваться, поскольку в процессе химического превращения Si в SiC межфазная граница SiC–Si подвергается аномально сильному, кратковременному сжатию, величина которого превышает 100 ГПа.

4. Заключение

Анализ опубликованных в последние время данных [8–10] показывает, что получение рекордно высоких значений критических температур перехода в сверхпроводящее состояние связано с использованием высоких давлений сжатия образцов. Эти давления имеют порядок 100–270 ГПа при сжатии образцов. Так, в работе [8] было обнаружено, что в соединениях гидрида лантана и иттрия при температурах 245–260 К и давлениях ~ 1 млн атмосфер $\text{LaH}_{10\pm x}$ становится сверхпроводником при охлаждении до 250 К под давлением 188 ГПа. В соединениях YN_6 сверхпроводящий переход наблюдался при температуре 227 К и давлении 237 ГПа. В работах [8,9] было обнаружено, что при сжатии соединения LaH_{10} до 170 ГПа критическая температура перехода равна $T_c = -13^\circ\text{C}$. В 2020 году в журнале Nature [10] был опубликован новый рекорд для гидрида серы с добавками углерода. При давлении 267 ГПа критическую температуру перехода этого соединения удалось поднять до 15°C .

В связи с этим еще раз отметим, что пленки SiC, выращенные методом согласованного замещения атомов, по самой природе своего образования [1,2] являются веществами, в которых могут наблюдаться фазовые переходы носителей заряда в когерентное состояние. При стандартных методах роста пленок SiC на Si, при которых слой SiC растет за счет поступления вещества на поверхность Si, сжатия слоя SiC не происходит. Совсем наоборот, он подвергается растягивающим со стороны кремния деформациям. При синтезе SiC на Si методом замещения атомов, в противоположность классическому росту SiC, происходит усадка слоя SiC, при которой кратковременно и возникают огромные давления сжатия на межфазной границе SiC–Si. Отметим, что метод синтеза SiC, основанный на замещении атомов и предложенный в [1], открывает новые возможности для создания высоких (низких) давлений в материалах при помощи „химических“ превращений в процессе замещения части их атомов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ (грант № 20-12-00193).

Благодарности

Синтез слоя SiC на Si проводился с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D: Appl. Phys., **47** (31), 313001 (2014).
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>
- [2] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov. Phys. Sol. St., **56** (8), 1507 (2014).
<https://doi.org/10.1134/S1063783414080137>
- [3] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Materials, **14**, 78 (2021).
<https://doi.org/10.3390/MA14010078>
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Materials, **14**, 5579 (2021).
<https://doi.org/10.3390/ma14195579>
- [5] 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).
<https://doi.org/10.1134/S106378262102007X>
- [6] Н.Т. Баграев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, В.С. Хромов. ФТП, **55** (11), 1027 (2021).
<https://doi.org/10.21883/FTP.2021.11.51556.9709>
- [7] Н.Т. Баграев, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, В.С. Хромов. ФТП, **55** (12), 1195 (2021).
<https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51705.9620>
- [8] M. Somayazulu, M. Ahart, A.K. Mishra, Z.M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V.V. Struzhkin, R.J. Hemley. Phys. Rev. Lett., **122** (2), 027001 (2019).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.027001>
- [9] D.K. Thapa, S. Islam, S.K. Saha, P.S. Mahapatra, B. Bhattacharyya, T. Sai, R. Mahadevu, S. Patil, A. Ghosh, A. Pandey. arXiv:1807.08572 [cond-mat.supr-con].
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1807.08572>
- [10] E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debesai, H. Vindana, K. Vencatasamy, K.V. Lawler, A. Salamat, R.P. Dias. Nature, **586**, 373 (2020).
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2801-z>

Редактор Г.А. Оганесян

Phase transitions in silicon carbide epitaxial layers grown on a silicon substrate by the method of coordinated substitution of atoms

N.T. Bagraev^{1,2}, S.A. Kukushkin¹, A.V. Osipov¹, V.L. Ugolkov³

¹ Institute of Problems of Mechanical Engineering, 199178 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

³ Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, 199034 St. Petersburg, Russia

Abstract Temperature dependences of the longitudinal resistance and heat capacity of silicon carbide epitaxial films grown on monocrystalline silicon substrates by the method of coordinated substitution of atoms are investigated. Peculiarities in the behavior of these dependences have been found at temperatures equal to 56, 76, 122 and 130°C . The observed peculiarities of the behavior of heat capacity and longitudinal resistance, considering appearance of a giant value of diamagnetism previously discovered in the samples at these temperatures, are interpreted as phase transitions of charge carriers into a coherent (superconducting, if we consider diamagnetism) state.