

УДК 544.1,544.4

## ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОСЛОЯ 2D SiC НА ПОДЛОЖКАХ Mg(0001) И MgO(111)

© 2013 г. А. А. Кузубов<sup>\*,\*\*,\*</sup>, Н. С. Елисеева<sup>\*</sup>, П. О. Краснов<sup>\*\*,\*</sup>, Ф. Н. Томилин<sup>\*,\*\*</sup>,  
А. С. Федоров<sup>\*\*</sup>, А. В. Толстая<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск

<sup>\*\*</sup>Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

<sup>\*\*\*</sup>Сибирский государственный технологический университет, Красноярск

E-mail: alex\_xx@rambler.ru, nataxa1.09@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2012 г.

Исследованы геометрические особенности монослоя 2D SiC на пластинках Mg(0001) и MgO(111), рассматриваемых в качестве потенциальных материалов для выращивания двумерного карбида кремния. Определены наиболее выгодные положения атомов 2D SiC на подложках. Показано, что величина выхода атома углерода из плоскости монослоя карбида кремния незначительна в системе 2D SiC/Mg(0001) в отличие от 2D SiC/MgO(111) и составляет 0.08 Å. Следовательно, существует возможность использования магния в качестве подложки для выращивания двумерного карбида кремния. Использовать MgO(111) нецелесообразно из-за сильного искажения поверхности 2D SiC.

*Ключевые слова:* монослой карбид кремния, метод функционала плотности.

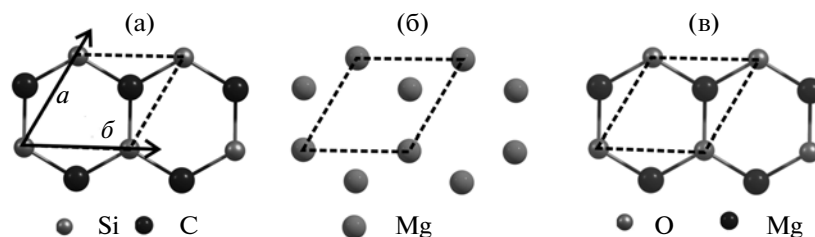
DOI: 10.7868/S0044453713080189

Карбид кремния известен в двух модификациях:  $\alpha$ -модификация, имеющая слоистую структуру с гексагональной кристаллической решеткой и образующая большое число политипов, и  $\beta$ -модификация, имеющая гранецентрированную кубическую решетку [1, 2]. Данный материал может быть синтезирован также в виде тонких пленок [1, 3]. Подобно углероду карбид кремния с гексагональной кристаллической решеткой способен существовать в виде отдельных плоскостей, образуя так называемый двумерный карбид кремния (2D SiC) [4, 5]. SiC широко применяется в нанoeлектронике в виду своих уникальных свойств. Преимущество двумерного карбида кремния по сравнению с другими политипами заключается в том, что он является прямозонным проводником. Следовательно, представляет собой перспективный материал оптоэлектроники и может составить конкуренцию таким полупроводникам, как GaAs и GaN.

2D SiC предсказан при теоретическом изучении SiC-однослойных нанотрубок, получающихся путем сворачивания монослоя [6–8], и на данный момент не синтезирован. Тем не менее, в теоретической работе [9] представлен расчет фоновых частот, свидетельствующий о стабильности SiC-монослоя. Следовательно, можно говорить о потенциальной возможности экспериментального получения двумерного карбида кремния.

Наиболее привлекательным методом его получения является эпитаксия, которая особенно легко осуществляется, если различие между постоянными решетками подложки и синтезируемого материала не превышает 10%. Иначе в выращиваемом материале образуется большое количество дефектов, кроме того, в случае карбида кремния, это может привести к росту пленки другого политипа. Поскольку постоянные решетки металлической пластины Mg (0001) относительно 2D SiC отличаются менее чем на 0.03% (рис. 1), можно предположить, что данный материал может быть потенциально использован в качестве подложек для выращивания монослоя двумерного карбида кремния с наименьшим количеством дефектов.

Однако использование магния в качестве подложки для роста монослоя 2D-SiC связано с рядом трудностей. В настоящее время наиболее распространенным методом получения тонких пленок карбида кремния других политипов является метод CVD из газовых смесей силана и углеводородов, а также из различных кремнийорганических соединений, например, метилтрихлорсилана, гексаметилдицилазана в потоке водорода или аргона [10]. Недостатками метода являются использование токсичных летучих кремнийорганических соединений и высокие температуры, которые сопоставимы с температурой плавления магния. Рост производства приборов на основе карбида кремния стимулирует поиск более эко-



**Рис. 1.** Элементарные ячейки 2D-SiC, Mg, MgO(111); нижние индексы  $t$  и  $e$  соответствуют теоретическим и экспериментальным значениям [22, 23];  $a_t = b_t = 3.0472$  (а),  $3.1286$  (б),  $2.9267$  Å (в);  $a_e = b_e = 3.2093$  (б),  $2.9819$  Å (в).

номичных и экологически чистых технологий формирования слоев SiC. Одним из таких методов может стать получение пленок путем лазерного распыления.

С помощью метода вакуумной лазерной абляции получают тонкие пленки карбида кремния других гексагональных политипов, при этом температура подложки составляет  $250\text{--}500^\circ\text{C}$  [11]. Температура плавления магния равняется  $650^\circ\text{C}$ , что позволяет говорить о возможности его использования в качестве подложки для получения гексагонального монослоя карбида кремния.

Также следует учитывать возможность образования в процессе роста монослоя таких соединений, как силициды и карбиды магния. Однако карбиды магния  $\text{MgC}_2$  и  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  нельзя получить взаимодействием углерода и металла, так как при температурах выше  $500^\circ\text{C}$  ( $\text{MgC}_2$ ) и  $700^\circ\text{C}$  ( $\text{Mg}_2\text{C}_3$ ) происходит их разложение [12]. Пленки силицида магния с эпитаксиально ориентированными зернами и небольшим рельефом ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) получают методом твердофазной эпитаксии ( $T = 550^\circ\text{C}$ ) из смеси магний-кремний на затравочных островках силицида магния [13, 14]. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии [15] при  $200^\circ\text{C}$  на подложке кремния сформированы толстые поликристаллические пленки  $\text{Mg}_2\text{Si}$  стехиометрического состава с шириной запрещенной зоны  $0.76$  эВ. Повысить температуру подложки при росте данных пленок невозможно из-за уменьшения до нуля коэффициента аккомодации магния к кремнию.

Следовательно, можно предположить, что рост 2D-SiC на подложке магния не будет осложняться образованием силицидов и карбидов магния, если подобрать определенные температурные условия роста. При этом температура подложки в методе вакуумной лазерной абляции для выращивания карбида кремния составляет  $250\text{--}500^\circ\text{C}$  [11] и удовлетворяет температурным условиям, при которых образование силицидов и карбидов магния маловероятно.

Основная идея работы заключалась в теоретическом исследовании системы 2D-SiC на пластинке Mg(0001), являющейся потенциальными материалом для подложки при выращивании моно-

слоя. Для сравнения была рассмотрена система 2D-SiC/MgO(111), так как оксид магния уже используют в качестве подложки для выращивания других политипов карбида кремния гексагональной модификации.

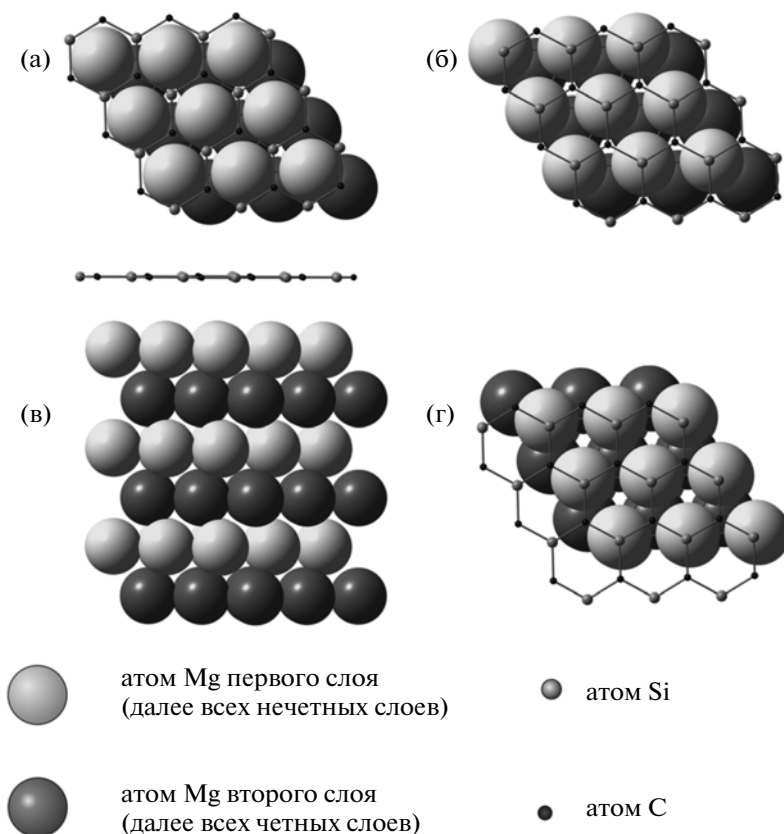
## МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Моделирование исследуемых объектов проводилось с использованием квантово-химического пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [16–18] в рамках формализма функционала плотности (DFT) [19, 20], основанного на приближении локальной плотности (LDA). В расчетах применялись базис плоских волн и ультрамягкие псевдопотенциалы Вандербиля [21].

Энергия обрезания плоских волн в расчетах равна  $287$  эВ. При моделировании всех исследуемых структур проводилась оптимизация геометрии с максимальным значением сил  $0.01$  эВ/Å.

На начальном этапе работы смоделировали элементарные гексагональные ячейки 2D-SiC, магния (рис. 1). При моделировании пластинок MgO(111) вначале рассчитали кубическую элементарную ячейку. В данных расчетах обратное пространство в первой зоне Брлюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста–Пака [24], количество  $k$ -точек вдоль каждого из направлений составляло  $12 \times 12 \times 12$ .

Далее проводилась оптимизация геометрии пластинок. Пластинка Mg получена путем трансляции объемной элементарной ячейки вдоль направления (0001) периодического кристалла, а MgO – (111). При этом вдоль нормали к поверхности задавался вакуумный промежуток. Его величина составляла  $15$  Å и подбиралась исходя из предположения, что на таком расстоянии соседние поверхности не будут взаимодействовать друг с другом. Число слоев в пластинке Mg(0001) равнялось  $8$  (толщина пластинки  $17.7120$  Å), в MgO(111)  $10$  (толщина пластинки  $10.47281$  Å). При выборе данного значения руководствовались тем, что свойства пластинки будут слабо меняться при добавлении в систему очередного слоя.



**Рис. 2.** Различные конфигурации монослоя SiC на металлической подложке Mg(0001), Аа – Si-fcc, C-hcp; б – Si-top, в – вид с боку Si-fcc, C-hcp; D-fcc; г – Si-top.

При сравнении теоретических ( $\rho_{\text{Mg}} = 1.86 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{MgO}} = 3.73 \text{ г/см}^3$ ) и экспериментальных ( $\rho_{\text{Mg}} = 1.74 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{MgO}} = 3.58 \text{ г/см}^3$ ) значений плотно-

стей Mg и MgO ошибка составляет 7 и 4% соответственно. Кроме того, производили расчет и сравнение поверхностной энергии с экспериментальными данными. Рассчитанное значение для пластинки Mg(0001) составляет  $0.037 \text{ эВ/Å}$ , экспериментальное –  $0.047 \text{ эВ/Å}$  [25]. Обратное пространство в первой зоне Брлюлюэна при расчете пластинок автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста–Пака, количество  $k$ -точек вдоль каждого из направлений составляло  $12 \times 12 \times 1$ .

**Таблица 1.** Структурные параметры системы 2D-SiC/Mg(0001) и величина энергии связи в зависимости от расположения монослоя SiC на подложке

Конфигурация	$R_{\text{Mg}(0001)}$ , Å	$R_{\text{Si-C}}$ , Å	$l_c$ , Å	$-E$ , эВ
C-top, Si-hcp	2.3106	1.8082	0.0810	0.4749
Si-top, C-hcp	3.3541	1.8066	0.0290	0.0399
C-fcc, Si-hcp	2.4060	1.8079	0.0770	0.1528
Si-fcc, C-hcp	2.4490	1.8081	0.0820	0.1185
C-top, Si-fcc	2.3189	1.8080	0.0800	0.4606
Si-top, C-fcc	2.3189	1.8081	0.0810	0.4749
Монослой SiC	–	1.7593	0.004	–

Обозначения:  $R_{\text{Mg}(0001)}$  – расстояние от поверхности Mg(0001) до ближайшего атома в монослое, Å,  $R_{\text{Si-C}}$  – расстояние Si–C,  $l_c$  – выход из плоскости атома углерода.

Для определения наиболее выгодного расположения 2D-SiC на металлических пластинках магния и оксида магния рассмотрены структуры с различными конфигурациями монослоя карбида кремния (рис. 2, табл. 1 и 2). В случае с MgO рассматривались две поверхности: кислородная и магниевая. Исходя из полученных значений полных энергий систем, была рассчитана энергия связи поверхности подложки и монослоя SiC по формуле:

$$E = E_{\text{total}} - E_{\text{plate}} - E_{\text{SiC}}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{total}}$  – полная энергия системы,  $E_{\text{plate}}$  – энергия подложки (металлической пластинки Mg(0001) или Zr(0001), либо MgO(111)),  $E_{\text{SiC}}$  – энергия 2D-SiC. Результаты расчетов представлены в табл. 1, 2.

**Таблица 2.** Структурные параметры системы 2D-SiC/MgO(111) и величина энергии связи в зависимости от расположения монослоя SiC (магниева/кислородная поверхности) на подложке

Конфигурация	$R_{\text{Mg}(0001)}$ , Å	$R_{\text{Si-C}}$ , Å	$l_{\text{Si}}$ , Å	$-E$ , эВ
C-top, Si-hcp	2.2831/1.5810	1.6897/1.7589	0.0390/0.6870	1.2819/5.8292
Si-top, C-hcp	1.4130/1.6900	1.8426/1.7568	1.0170/0.4870	2.6796/11.8932
C-fcc, Si-hcp	2.2960/1.6280	1.6897/1.7558	0.0260/0.1600	1.2819/5.8234
Si-fcc, C-hcp	2.4160/1.6870	1.7376/1.7545	0.3020/0.4740	1.5549/11.9835
C-top, Si-fcc	2.3000/1.8717	1.6912/1.7380	0.0140/0.4130	0.3840/4.2384
Si-top, C-fcc	2.7169/1.9060	1.6964/1.7371	0.1550/0.3700	0.5176/3.9428

Обозначения:  $R_{\text{Mg}(0001)}$  – расстояние от поверхности MgO(111) до ближайшего атома в монослое, Å,  $R_{\text{Si-C}}$  – расстояние Si-C,  $l_{\text{Si}}$  – выход из плоскости атома кремния.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1, 2 видно, что для системы с Mg(0001) наиболее выгодны конфигурации (C-top, Si-hcp), (Si-top, C-fcc) и (C-top, Si-fcc). При этом разница по энергии между наиболее и менее выгодными конфигурациями монослоя на подложке магния составляет  $>0.3$  эВ, что соответствует температуре  $\sim 3000$  К. Таким образом, менее выгодные конфигурации не должны образовываться при синтезе монослоя на подложке магния методом вакуумной лазерной абляции при характерной температуре синтеза 250–500°C.

Геометрия системы 2D-SiC/Mg(0001) существенно не отличается от геометрии отдельных компонент (монослой, пластинка). Вследствие этого разница энергий колебаний системы и ее составляющих будет незначительна в предлагаемом интервале температур. Поскольку данная величина определяет температурный вклад в энергию связи, можно сделать вывод, что для наиболее выгодных состояний температурные вклады должны быть относительно малы в сравнении с электронными вкладами в энергию связи.

Стоит отметить, что величина выхода атома углерода из плоскости монослоя карбида кремния незначительна в системе 2D-SiC/Mg(0001) (0.08 Å). Следовательно, в качестве материала подложки для выращивания монослоя карбида кремния можно рекомендовать использование магния, поскольку образуется монослой, имеющий плоское строение, т.е. именно 2D-SiC.

Согласно данным табл. 2 использование оксида магния в качестве материала подложки для выращивания 2D-SiC нецелесообразно. Так как наблюдается сильное взаимодействие монослоя с поверхностью (особенно с кислородной), что приводит к его значительному искажению и получению иного гексагонального поли типа.

Таким образом, согласно результатам проведенной работы в системе 2D-SiC/Mg(0001) наиболее выгодны конфигурации (C-top, Si-hcp) и (Si-top, C-fcc). Величина выхода атома углерода из плоскости монослоя карбида кремния незначительна в системе 2D-SiC/Mg(0001). Образование силицидов и карбидов магния маловероятно, что позволяет говорить о возможности выращивания 2D-SiC на подложке магния.

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), а также компьютерному центру СФУ, а также НИВЦ МГУ Лаборатории параллельных информационных технологий (система СКИФ МГУ “Чебышев”) за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арустов В.Ю.* // Успехи физических наук. 2001. № 5. С. 801.
2. *Park C.H., Byoung-Ho Cheong, Keun-Ho Lee et al.* // Phys. Rev. 1994. V. B49. P. 4485.
3. *Ivashchenko V.I., Rusakova G.V., Shevchenko V.I. et al.* // Applied Surface Science. 2001. V. 184. P. 214.
4. *Baumeier B., Krüger P., Pollmann J.* // Phys. Rev. 2007. V. B76. P. 085407.
5. *Şahin H., Cahangirov S., Topsakal M. et al.* // Ibid. 2009. V. B80. P. 155453.
6. *Mavrandonakis A., Froudakis G.E., Schnell M. et al.* // Nano Lett. 2003. V. 3. P. 1481.
7. *Menon M., Richter E., Mavrandonakis A. et al.* // Phys. Rev. 2004. V. B69. P. 115322.
8. *Zhao M.W., Xia Y.Y., Li F. et al.* // Ibid. 2005. V. B71. P. 085312.
9. *Bekaroglu E., Topsakal M., Cahangirov S. et al.* // Ibid. 2010. V. B81. P. 075433.

10. Зеленин А.А., Корогодский М.Л., Лебедев А.А. // ФТП. 2001. № 10. С. 1169.
11. Гусев А.С., Рындя С.М., Каргин Н.И. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 5. С. 18.
12. Pigon K. // Helv. Chim. Acta. 1961. V. 44. P. 30.
13. Galkin N.G., Vavanova S.V., Maslov A.M. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 8230.
14. Ваванова С.В., Галкин Н.Г., Галкин К.Н. и др. // Вестн. ДВО РАН. 2005. № 6. С. 85.
15. Mahan J.E., Vantomme A., Lagouche G. et al. // Phys. Rev. 1996. V. B54. P. 16965.
16. Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 14251.
17. Kresse G., Hafner J. // Ibid. B. 1996. V. 54. P. 11169.
18. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
19. Kohn W., Sham L.J. // Ibid. 1965. V. 140. P. 1133.
20. Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 7892.
21. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Ibid. B. 1976. V. 13. P. 5188.
22. Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y. // Proceedings of the Japan Academy. 1979. V. 55. P.43.
23. Jette E.R., Foote F. // J. Chemical Physics. 1935. V. 3. P. 605.
24. Sung H., Erkens G., Funken J. // Surf. Coat. Technol. 1992. V. 54–55. P. 541.
25. Gotsis H.J., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A. // Phys. Rev. 2002. V. B65. P. 134101.