

Рост силицена методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, модифицированных электронным облучением¹⁾

А. Ф. Зиновьева^{+,2)}, В. А. Зиновьев⁺, А. В. Кацюба⁺, В. А. Володин^{+,*}, В. И. Муратов^{*},
А. В. Двуреченский^{+,*}

⁺Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

^{*}Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 6 марта 2024 г.

После переработки 30 марта 2024 г.

Принята к публикации 1 апреля 2024 г.

Впервые экспериментально продемонстрирована возможность получения силицена на модифицированных электронным облучением подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. Показано, что формирующиеся под электронным пучком участки планарной поверхности CaSi_2 с гексагональной упаковкой могут быть использованы как естественная основа для последующего роста силицена. На таких поверхностях проведено осаждение кремния и методами атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света получено подтверждение формирования островков силицена.

DOI: 10.31857/S123456782409009X, EDN: DHFOUQ

В настоящее время двумерные графеноподобные кристаллы на основе элементов IV группы рассматриваются в качестве одних из самых перспективных материалов для создания приборов будущего поколения. Такие материалы, как силицен, германен, привлекают внимание исследователей с точки зрения уникальных свойств, обусловленных их схожестью с графеном, а прямая совместимость с существующей кремниевой технологией делает развитие методов получения этих материалов очень актуальным. В отличие от графена прямой метод отслаивания не годится для получения силицена и германена, поэтому на данный момент метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) рассматривается как основной метод создания этих материалов [1]. Существует уже довольно много экспериментальных работ по росту двумерных слоев элементов IV группы, основные положительные результаты, получены на металлических подложках [2–5]. Силицен был выращен на подложке $\text{Ag}(111)$, а германен на подложках $\text{Au}(111)$ и $\text{Pt}(111)$ [6]. Однако с точки зрения практического использования в электронике более удобным является рост на подложках из непроводящих материалов. Существуют теоретические предпосылки, что силицен будет хорошо совместим с подложкой CaF_2

[7]. В пользу этого говорят также эксперименты по формированию на подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ пленок дисилицида кальция CaSi_2 [8–10], а последний является по сути материалом, состоящим из слоев силицена, интеркалированных кальцием. Есть работы, где с помощью специальной химической обработки CaSi_2 получают свободностоящий силицен. В работе [11] были получены многослойные структуры оксида силицена и мультисилицена при удалении атомов Ca из кристаллов CaSi_2 в концентрированной соляной кислоте. Для получения отдельных слоев силицена и оксида силицена полученные вещества были обработаны ультразвуком с последующим центрифугированием. Также, в этой работе были измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для свободностоящего силицена разной степени окисленности. Было получено, что для неокисленного силицена основной пик КРС находится при $\sim 495 \text{ см}^{-1}$ [11]. В работе [12] путем обработки кристаллов CaSi_2 в ионной жидкости на основе BF_4 были получены слои бисилицена, встроенного между слоями CaF_2 . Эти результаты показывают, что материалы CaF_2 и CaSi_2 могут быть использованы, как основа для получения силицена. Недавно нами были опубликованы результаты по росту методом МЛЭ протяженных двумерных островков кремния на подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ [13]. Была продемонстрирована возможность создания участков двумерных слоев Si

¹⁾См. дополнительный материал к статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

²⁾e-mail: aigul@isp.nsc.ru

на CaF_2 . Показано, что рост кремниевых слоев происходит от ступеней, где есть возможность образования связей кремния с кальцием. Данные КРС демонстрируют пик при 418 см^{-1} и соответствуют колебаниям в двумерной плоскости атомов кремния, интеркалированных кальцием, свидетельствуя скорее о начальном росте слоев CaSi_2 , чем о формировании свободностоящего силицена. Для роста силицена необходимо, чтобы поверхность подложки имела гексагональную решетку. Такую решетку получают, например, осаждая на $\text{Si}(111)$ монослой серебра [14]. Поверхность подложки модифицируется, переходя в $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ - \text{Ag}$, что обеспечивает при осаждении кремния рост силицена. В данной работе для роста силицена предложено использовать модифицированные электронным облучением подложки $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ с гексагональной упаковкой поверхности. На таких подложках проведено осаждение кремния и методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и КРС получено подтверждение формирования островков силицена.

Разработанный метод непосредственно связан с получением пленок CaSi_2 с использованием электронного облучения в процессе роста слоев CaF_2 на подложках $\text{Si}(111)$ с помощью МЛЭ [8, 9]. Метод основан на явлении радиолиза, электронно-стимулированном распаде CaF_2 на Ca и F [15] в поверхностных слоях пленки. Фтор десорбируется с поверхности, а оставшиеся атомы кальция химически связываются с атомами кремния, поступающими из подложки Si при достаточно высоких температурах ($> 300^\circ\text{C}$) под действием электронного облучения [10]. Силицид кальция, сформированный под электронным пучком при осаждении CaF_2 , представляет собой неоднородный трехмерный материал в виде треугольной сети вытянутых кристаллитов, выступающих из поверхности пленки CaF_2 на десятки нанометров [9], что, естественно, не подходит для осуществления роста силицена. Согласно литературным данным [16–18] одной из причин формирования непланарной пленки CaSi_2 является недостаток атомов кремния. При достаточном количестве кремния рост пленки идет через образование двумерных островков CaSi_2 , лежащих в плоскости роста $\text{Si}(111)$. Для улучшения планарности пленки мы применили два подхода: осаждение дополнительного Si в процессе роста CaF_2 при одновременном облучении электронами и постростовое электронное облучение [13, 19]. Последнее так же должно привести к росту более однородной и планарной пленки, поскольку решает проблемы с остаточными включениями CaF_2 , разлагая их на Ca и F и давая возможность разрас-

таться уже сформировавшимся двумерным островкам CaSi_2 .

Эксперименты проводились на установке молекулярно-лучевой эпитаксии Катунь-100, оснащенной эффузионным источником CaF_2 с графитовым тиглем в условиях сверхвысокого вакуума. Пленки выращивались на подложках $\text{Si}(111)$. Было выращено два образца: тестовый образец для контроля состояния поверхности перед осаждением кремния и второй образец, на котором были реализованы все этапы роста, отработанные на тестовом образце, и дополнительно осажден кремний. Перед ростом для всех образцов была проведена стандартная процедура двойной очистки поверхности [20]. В качестве источника электронов использовалась электронная пушка, входящая в состав блока дифракции быстрых электронов (ДБЭ), используемого для контроля состояния поверхности при молекулярно-лучевой эпитаксии. Облучение электронным пучком проводилось при ускоряющем напряжении 20 кэВ и плотности тока 50 А/см^2 . Угол падения пучка составлял 4° . Тот же электронный пучок использовался для модификации свойств растущей пленки. Эпитаксиальная пленка CaF_2 выращивалась при скорости осаждения 0.3 Å/с . Как показали наши предыдущие исследования, под пучком на поверхности растущей пленки при осаждении CaF_2 формируется полоса с характерным металлическим блеском (шириной 1–2 мм), которая представляет собой различные полиморфы CaSi_2 в зависимости от условий осаждения CaF_2 [8–10]. В данной работе для получения планарной пленки CaSi_2 , на начальной стадии роста был применен метод твердофазной эпитаксии с последующим отжигом. При температуре 200°C был осажден слой CaF_2 толщиной 2 нм, после чего проводился отжиг при температуре 600°C до появления на картине ДБЭ кристаллических рефлексов. Это позволило сформировать под электронным пучком тонкий слой, обогащенный кальцием. Такая поверхность является более подходящей для формирования двумерных структур на основе кремния, поскольку обладает большей поверхностной энергией по сравнению с CaF_2 [21] и частично решает проблему неудачного соотношения поверхностных энергий кремния и CaF_2 [22]. Как показали наши эксперименты [16], при осаждении кремния на эту поверхность под электронным пучком идет формирование двумерных островков CaSi_2 , лежащих в плоскости (111).

На следующем этапе было проведено последовательное осаждение 8-ми парных слоев CaF_2 и Si тол-

щиной 2 и 0.6 нм (2 бислоя), соответственно. Каждый раз после осаждения кремния рост приостанавливался на 2 мин, что обеспечивало дополнительное облучение поверхности электронами в области под электронным пучком. После осаждения последнего слоя кремния время облучения было увеличено до 15 мин. При этом электронный пучок не сдвигался, то есть в течение всего роста облучался один и тот же участок поверхности. Это было сделано в соответствии с нашими предыдущими результатами, показавшими, что постростовое электронное облучение в течение ~ 15 минут приводит к увеличению числа и размеров двумерных островков CaSi_2 [19]. Все ростовые процедуры (кроме начальной) и облучение проводились при температуре 550°C . Такая температура роста была выбрана, основываясь на результатах работы [23], где был найден диапазон температур, оптимальных для получения планарной поверхности пленок $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, имеющих толщину порядка 10 нм.

После 15-минутного облучения тестовый образец был выгружен из вакуумной камеры, и проведены АСМ и КРС исследования области, модифицированной электронным пучком. АСМ исследование подтвердило формирование двумерных шестиугольных островков на поверхности, что согласуется с результатами, полученными ранее [19]. Таким образом, тестовый образец, по сути, можно рассматривать как template для выращивания силицена. Исследование методом КРС тестового образца продемонстрировало стандартный набор трех пиков КРС, соответствующий CaSi_2 (3R полиморф [8]).

После тестового эксперимента был выращен образец, на котором были реализованы все процедуры для создания template-поверхности. На последнем шаге, после 15-минутного облучения, электронный пучок был выключен, и на поверхность было осаждено 10 монослоев кремния. Сразу же после роста были проведены исследования методами КРС и АСМ области, предварительно модифицированной электронным пучком. Описание экспериментальных методик дано в дополнительных материалах к статье.

Результаты АСМ измерений образца после осаждения кремния (рис. 1) показали, что поверхность в целом сохраняет гексагональную структуру. На поверхности уже сформированных на предыдущем этапе двумерных островков CaSi_2 появляются новые островки меньшего размера (см. схему на рис. 2). Профиль АСМ типичного шестиугольного островка (рис. 3) показывает наличие ступеней высотой, кратной ≈ 0.3 нм. Согласно работе [24], высота ступени между слоями в мультисилиcene должна составлять

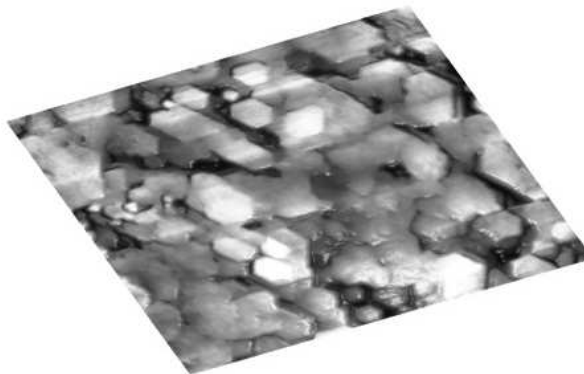


Рис. 1. (Цветной онлайн) Рельеф поверхности образца с кремнием, осажденным после электронного облучения, полученный методом атомно-силовой микроскопии. Размер области 1.5×1.5 мкм

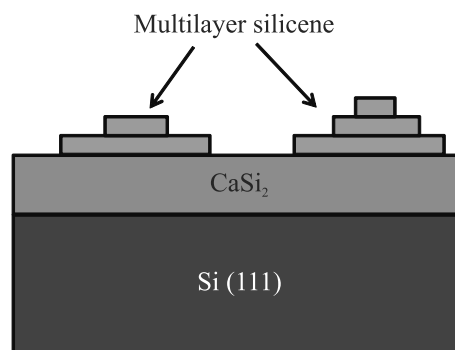


Рис. 2. (Цветной онлайн) Схематическое изображение образца с кремнием, осажденным после электронного облучения

≈ 0.3 нм, и полученное значение является весомым аргументом в пользу вывода о формировании островков мультисилицена. На рисунке 4 на поверхности отдельного шестиугольного островка видны новые образовавшиеся островки с типичным латеральным размером ≈ 25 нм и высотой ≈ 0.3 нм. В допол-

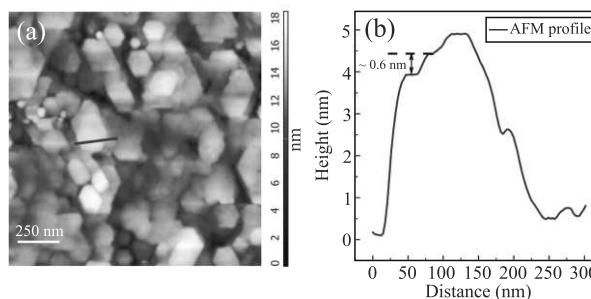


Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – АСМ-изображение и (b) – АСМ-профиль поверхности образца с кремнием, осажденным после электронного облучения

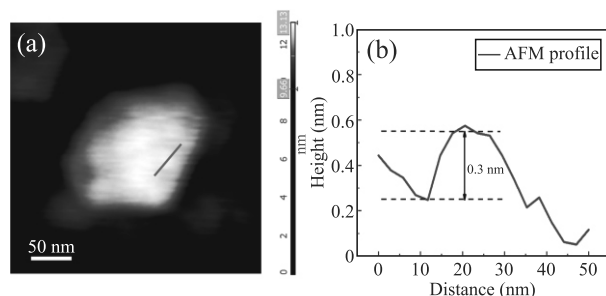


Рис. 4. (Цветной онлайн) (a) – АСМ-изображение участка поверхности с двумерным шестиугольным островком после осаждения 10 МС кремния. Выбранный диапазон высот рельефа указан на шкале справа от изображения. Диапазон высот был выбран так, чтобы островки силицена на поверхности были различимы. (b) – АСМ-профиль образовавшегося островка силицена

нительных материалах дано 3D изображение данной области (рис. S1). В целом, полученный рельеф поверхности похож на наблюдаемый в работе [25], где островки мультисилицена были получены на методе МЛЭ на подложке Ag(111). Сравнение с результатами работ [24, 25] позволяет предположить, что рост мультисилицена на начальном этапе (~ 1 МС осажденного кремния) идет через формирование протяженных террас, на поверхности которых при дальнейшем осаждении кремния формируются террасы меньшего размера, и так далее. На рисунке 4 мы видим, скорее всего, островки последнего верхнего слоя мультисилицена.

Результаты КРС (рис. 5) показали, что в спектрах образцов с осажденным Si слоем присутствует плечо в окрестности $\approx 495 \text{ см}^{-1}$, которого нет в спектрах тестовых образцов (см. рис. S2 в дополнительных материалах). При вычитании спектра подложки, в данной области проявляется пик КРС, соответствующий свободностоящему силицену. Остальные пики, в частности тройка пиков при 341 см^{-1} , 386 см^{-1} , 413 см^{-1} , характерных для CaSi_2 [8] (polymorph 3R) наблюдаются и для тестовых образцов, а пик при 443 см^{-1} соответствует гетерогранице $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ [13]. Следует отметить, что для силицена, выращенного на модифицированных серебром подложках $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ - \text{Ag}$, сигнал КРС наблюдается при $\approx 524 \text{ см}^{-1}$, что обусловлено влиянием подложки [14]. В нашем случае влиянием подложки на верхние слои силицена можно пренебречь, ведь силицен растет на силицене, поскольку CaSi_2 – это материал, составленный из слоев силицена, интеркалированных кальцием [26]. Возможно, для первого слоя силицена влиянием атомов кальция пренебречь нельзя,

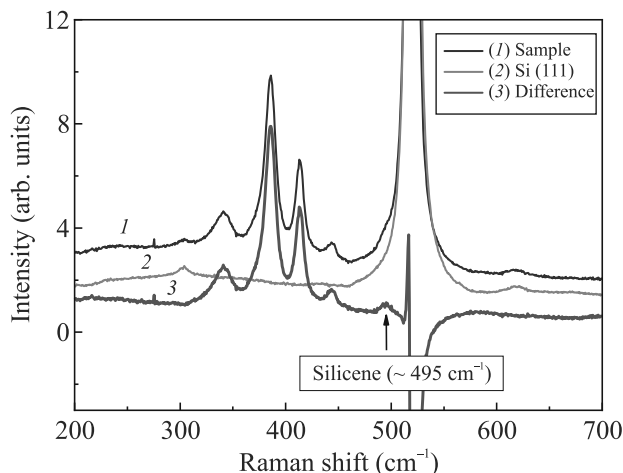


Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектры КРС от образца с кремнием, осажденным после электронного облучения и от подложки Si(111). Для выделения пика КРС, связанного с силиценом, произведено вычитание этих спектров

зя, и атомы этого слоя дают вклад в пик КРС при 413 см^{-1} , соответствующий двумерным колебаниям атомов кремния, интеркалированных кальцием [27], тогда как более высоколежащие слои силицена дают вклад в сигнал при 495 см^{-1} .

Таким образом, в данной работе продемонстрировано, что сформированная под электронным пучком поверхность CaSi_2 с гексагональной упаковкой может быть использована как естественный template для последующего роста силицена. Созданные структуры с островками силицена, выращенными на подложках $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, модифицированных электронным облучением, являются первым шагом в направлении создания двумерных графеноподобных структур с использованием подложек такого типа. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для разработки методов получения не только силицена, но и других трансграфенов на основе элементов IV группы.

Авторы выражают благодарность ЦКП “ВТАН” НГУ и ЦКП “Наноструктуры” ИФП СО РАН за предоставление измерительного оборудования.

Финансирование работы. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема #FWGW-2022-0011 Физические явления в квантовых структурах для компонент наноэлектроники, нанопотоники и спинтроники).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

1. К. А. Лозовой, В. В. Дирко, В. П. Винарский, А. П. Коханенко, А. В. Войцеховский, Н. Ю. Акименко, *Изв. вузов. Физика* **63**, 104 (2021).
2. P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 155501 (2012).
3. B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, and K. Wu, *Nano Lett.* **12**, 3507 (2012).
4. D. Chiappe, C. Grazianetti, G. Tallarida, M. Fanciulli, and A. Molle, *Adv. Mater.* **24**, 5088 (2012).
5. H. Enriquez, S. Vizzini, A. Kara, B. Lalmi, and H. Oughaddou, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 314211 (2012).
6. M. E. Davila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, and G. Le Lay, *New J. Phys.* **16**, 095002 (2014).
7. S. Kokott, P. Pflugradt, L. Matthes, and F. Bechstedt, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 185002 (2014).
8. A. Kacyuba, A. Dvurechenskii, G. Kamaev, V. Volodin, and A. Krupin, *Mater. Lett.* **268**, 127554 (2020).
9. A. V. Dvurechenskii, A. V. Kacyuba, G. N. Kamaev, V. A. Volodin, and Z. V. Smagina, *Nanomaterials* **12**, 1407 (2022).
10. A. Kacyuba, A. Dvurechenskii, G. Kamaev, V. Volodin, and A. Krupin, *J. Cryst. Growth* **562**, 126080 (2021).
11. R. Gonzalez-Rodriguez, R. M. del Castillo, E. Hathaway, Y. Lin, J. L. Coffey, and J. Cui, *ACS Appl. Nano Mater.* **5**, 4325 (2022).
12. R. Yaokawa, T. Ohsuna, T. Morishita, Y. Hayasaka, M. J. S. Spencer, and H. Nakano, *Nat. Commun.* **7**, 10657 (2016).
13. В. А. Зиновьев, А. Ф. Зиновьева, В. А. Володин, А. К. Гутаковский, А. С. Дерябин, А. Ю. Крупин, Л. В. Кулик, В. Д. Живулько, А. В. Мудрый, А. В. Двуреченский, *Письма в ЖЭТФ* **116**, 608 (2022).
14. P. De Padova, H. Feng, J. Zhuang, Z. Li, A. Generosi, B. Paci, C. Ottaviani, C. Quaresima, B. Olivieri, M. Krawiec, and Y. Du, *Phys. Chem. C* **121**, 27182 (2017).
15. L. S. Charles, W. E. Moddeman, and J. T. Grant, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 6921 (1981).
16. A. V. Dvurechenskii, A. V. Kacyuba, G. N. Kamaev, V. A. Volodin, N. P. Stepina, A. F. Zinovieva, and V. A. Zinovyev, *Mater. Proc.* **14**, 68 (2023).
17. G. Vogg, Martin S. Brandt, M. Stutzmann, and M. Albrecht, *J. Cryst. Growth* **203**, 570 (1999).
18. X. Meng, A. Ueki, H. Tatsuoka, and H. Itahara, *Chem. Eur. J.* **23**, 3098 (2017).
19. A. F. Zinovieva, V. A. Zinovyev, N. P. Stepina, V. A. Volodin, A. Y. Krupin, A. V. Kacyuba, and A. V. Dvurechenskii, *Nanomaterials* **12**, 3623 (2022).
20. V. A. Zinovyev, A. V. Kacyuba, V. A. Volodin, A. F. Zinovieva, S. G. Cherkova, Z. V. Smagina, A. V. Dvurechenskii, A. Y. Krupin, O. M. Borodavchenko, and V. D. Zhivulko, *Semiconductors* **55**, 808 (2021).
21. A. Klust, M. Grimsehl, and J. Wollschläger, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4483 (2003).
22. C. R. Wang, B. H. Muller, E. Bugiel, and K. R. Hofmann, *Appl. Surf. Si.* **211**, 203 (2003).
23. J. Suela, E. Abramof, P. H. O. Rappl, F. E. Freitas, H. Closs, and C. Boschetti, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 185405 (2011).
24. P. Vogt, P. Capiod, M. Berthe, A. Resta, P. De Padova, T. Bruhn, G. Le Lay, and B. Grandidier, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 021602 (2014).
25. C. Grazianetti, E. Cinquanta, L. Tao, P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, D. Akinwande, and A. Molle, *ACS Nano* **11**, 3376 (2017).
26. E. Noguchi, K. Sugawara, R. Yaokawa, T. Hitosugi, H. Nakano, and T. Takahashi, *Adv. Mater.* **27**, 856 (2015).
27. S. M. Castillo, Z. Tang, A. P. Litvinchuk, and A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **55**, 10203 (2016).