

Структурные и оптические свойства двумерных слоев Si и Ge, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках CaF₂/Si(111)

© В.А. Зиновьев¹, А.С. Дерябин¹, А.В. Кацюба¹, В.А. Володин^{1,2}, А.Ф. Зиновьева^{1,2}, С.Г. Черкова¹, Ж.В. Смагина¹, А.В. Двуреченский^{1,2}, А.Ю. Крупин³, О.М. Бородавченко⁴, В.Д. Живулько⁴, А.В. Мудрый⁴

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

⁴ ГО „НПЦ НАН Беларуси по материаловедению“, 220072 Минск, Республика Беларусь

E-mail: zinoviev@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 25 марта 2022 г.

Принята к публикации 25 марта 2022 г.

Развиты подходы к получению эпитаксиальных структур, содержащих двумерные слои Si и Ge, встроенные в диэлектрическую матрицу CaF₂. Исследования методом комбинационного рассеяния света продемонстрировали наличие узких пиков рассеяния на колебаниях Si–Si- и Ge–Ge-связей в плоскости роста структур. В спектрах фотolumинесценции созданных структур обнаружены полосы излучения, которые могут быть связаны с излучательной рекомбинацией носителей заряда в двумерных слоях Si и Ge, встроенных в CaF₂.

Ключевые слова: фторид кальция, кремний, германий, молекулярно-лучевая эпитаксия, электронное облучение, атомная структура, фотolumинесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2022.08.53139.25

1. Введение

В настоящее время во всем мире наблюдается повышенный интерес к графеноподобным материалам на основе кремния и германия [1–4]. Ожидается, что эти материалы будут иметь электронную структуру с прямой запрещенной зоной, что должно приводить к эффективной фотolumинесценции [3,4]. Можно выделить две основные группы методов получения двумерных материалов на основе германия и кремния. К первой группе можно отнести химические способы воздействия на различные слоистые материалы, кристаллическая решетка которых включает в себя графеноподобные монослои Si (силицен) или Ge (германен), с целью выделения этих двумерных слоев [4,5]. Ко второй группе можно отнести эпитаксиальные методы, основанные на осаждении монослойных или субмонослойных покрытий Si и Ge на специальные подложки, способствующие формированию графеноподобной поверхностной структуры [6–8]. Обычно для синтеза силицена и германена используют инертную атомарно-чистую поверхность подложек благородных металлов [6,7] или пиролитического графита [8]. Указанные подложки являются сильно проводящими, что затрудняет использование получаемых двумерных материалов в качестве активных областей электронных приборов [9]. С практической точки зрения актуально создание двумерных слоев кремния и

германия на непроводящих кристаллических подложках. Настоящая работа направлена на разработку физических подходов к формированию двумерных слоев Si и Ge на поверхности диэлектрической подложки CaF₂/Si(111), а также на исследование их структурных и люминесцентных свойств.

2. Методика эксперимента

Синтез структур выполнялся методом молекулярно-лучевой эпитаксии. На первом этапе проводился эпитаксиальный рост пленки CaF₂ толщиной 40 нм на подложке Si(111), легированной бором (КДБ-10). На втором этапе на поверхность пленки CaF₂ осаждались ультратонкие слои Si или Ge с эффективной толщиной около 1 атомного бислоя. Синтез структур с одним бислоем Si проводился для двух температур подложки: 300 и 550°C, тогда как структуры с одним бислоем Ge формировались при температуре 550°C. На третьем этапе созданные структуры закрывались защитным слоем CaF₂ толщиной 5 нм при тех же температурах, что и температуры, при которых осаждались слои Si или Ge. Исследования морфологии поверхности выращенных структур осуществлялись методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для контроля изменения состояния поверхности в процессе роста использовалась

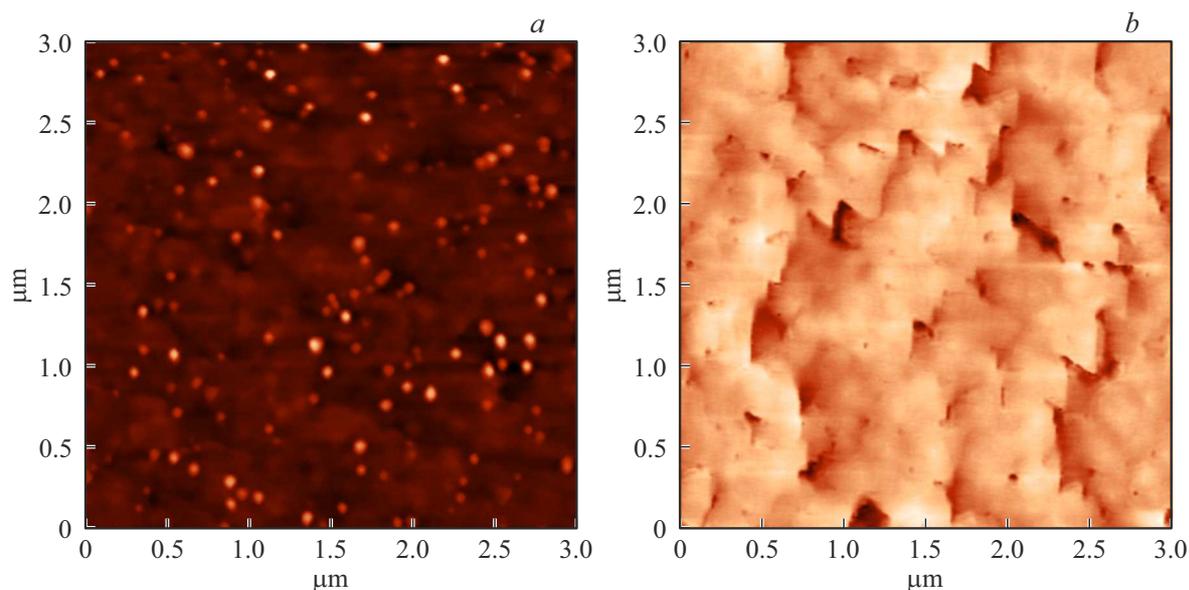


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности структур, полученных осаждением одного бислоя Si на поверхность пленки CaF₂/Si(111) толщиной 40 нм при двух температурах подложки: 300 (a) и 550°C (b).

техника дифракции быстрых электронов (ДБЭ) на отражение, которая позволяла осуществлять контролируемое воздействие электронным лучом дифрактометра на выделенные участки поверхности формируемой структуры. Воздействие электронным пучком осуществлялось в кристаллографическом направлении [110] с ускоряющим напряжением 20 кВ и плотностью тока 50 мкА/см². Угол падения электронного пучка по отношению к поверхности не превышал 2°. Скорости осаждения CaF₂, Si и Ge составляли 0,3, 0,1 и 0,05 Å/с соответственно. Элементный состав и люминесцентные свойства созданных структур исследовались методами комбинационного рассеяния света (КРС), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и фотолюминесценции (ФЛ). Измерения ФЛ проводились при комнатной температуре (300 К) и гелиевых температурах (~ 5 К). Фотовозбуждение носителей заряда осуществлялось лазером с длиной волны излучения 405 нм. Использовался фокусированный и нефокусированный пучок лазера. Размер фокусированного пучка составлял ~ 0,1 мм², а нефокусированного — 1 мм².

3. Результаты и обсуждение

Исследования морфологии поверхности выращенных структур, полученных осаждением одного бислоя Si на поверхность пленки CaF₂/Si(111), вне области воздействия электронным пучком дифрактометра, показали, что для структуры, выращенной при температуре 300°C, на поверхности присутствуют компактные возвышения (рис. 1, a), которые, по-видимому, можно связать с образованием трехмерных островков кремния. Согласно данным АСМ, высота этих островков находится

в диапазоне от 4 до 10 нм, размер основания от 50 до 100 нм. Тогда как поверхность структуры, которая выращена при более высокой температуре (550°C), характеризуется наличием достаточно широких и плоских террас без каких-либо признаков собирания Si в трехмерные островки (рис. 1, b). Шероховатость поверхности в последнем случае не превышает 0,5 нм. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что температура 550°C является более предпочтительной для формирования сплошных и однородных по толщине слоев Si на поверхности пленки CaF₂, чем температура 300°C.

На рис. 2 показаны спектры КРС созданных структур, измеренные вне области воздействия электронным пучком. Для структуры с одним бислоем Si, сформированной при температуре 550°C, наблюдается хорошо выраженный узкий пик при 418 см⁻¹ (рис. 2, кривая 1). Данный пик обусловлен рассеиванием света на колебаниях Si–Si-связей в плоскости двумерного слоя Si, интеркалированного кальцием [12]. Тогда как для структуры, выращенной при температуре 300°C, этот пик не обнаружен (рис. 2, кривая 2). В спектрах КРС указанных структур присутствует пик при 445 см⁻¹. Данный пик, скорее всего, связан с гетерограницей CaF₂/Si(111). Это подтверждается тем, что для тестовой структуры, выращенной в тех же условиях, но без бислоя Si, данный пик сохраняется, в то время как, пик при 418 см⁻¹ отсутствует (рис. 2, кривая 4). Следует отметить, что на всех спектрах КРС, анализируемых выше структур, присутствует пик при 300 см⁻¹, который связан с подложкой Si(111) (рис. 2, кривая 5). Данный сигнал соответствует двухфононному рассеянию света на колебаниях Si–Si-связей в объемном кристаллическом кремнии [10].

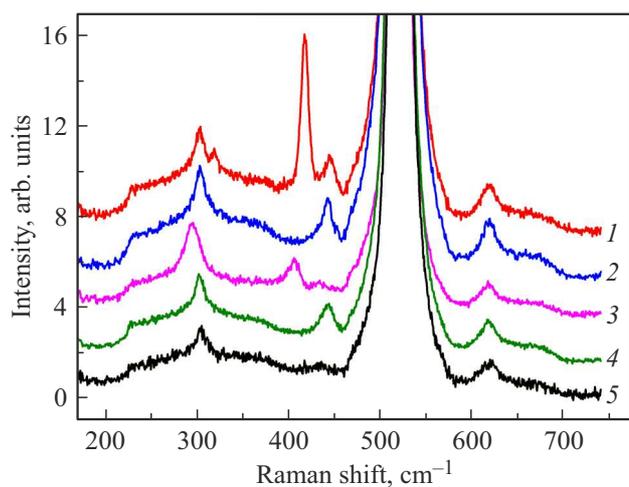


Рис. 2. Спектры КРС эпитаксиальных структур, полученных осаждением одного бислоя Si при двух температурах: 550 и 300°C (кривые 1,2) или одного бислоя Ge (кривая 3) при температуре 550°C на поверхность пленки CaF₂/Si(111). Для сравнения приведены спектры КРС тестовой структуры, представляющей собой пленку CaF₂ толщиной 40 нм, выращенную при температуре 550°C (кривая 4), и исходной подложки Si(111) (кривая 5). Спектр 3 измерен для участка поверхности структуры, сформированной в условиях электронного облучения. Спектры 1 и 2 получены от участков поверхности структуры, сформированной без электронного облучения. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

В области воздействия электронным пучком, падающим под малым углом к поверхности растущей структуры, формируется светлая область с характерным металлическим блеском, имеющая форму сильно вытянутого эллипса вдоль направления падения электронного пучка. Характерная ширина области составляет ~ 2 мм, а длина может достигать нескольких сантиметров (см., например, фотографию „следа“ от воздействия пучка электронов дифрактометра на поверхности растущей пленки CaF₂, представленную в работе [11]). В спектрах КРС от участков поверхности структуры, которые подвергались электронному воздействию, наблюдаются три пика при 416, 388 и 346 см⁻¹, характерных для кристаллических слоев CaSi₂ [11]. Как было показано в работах [11,13], формирование CaSi₂ происходит за счет стимулированного электронным облучением разложения CaF₂ на Ca и F. Фтор десорбируется с поверхности, а оставшийся кальций вступает в химическую реакцию с кремнием, который при достаточно высоких температурах (> 350°C) поступает на поверхность за счет термически активируемой диффузии из подложки Si(111) и (или) прямого осаждения кремния из молекулярного пучка.

Исследование люминесцентных свойств созданных структур вне области воздействия ДБЭ показало наличие полосы излучения с максимумом при 680 нм (~ 1.85 эВ) [13], что может быть связано с излуча-

тельной рекомбинацией носителей заряда в двумерном слое Si, встроенном в диэлектрическую матрицу CaF₂. В тестовой структуре, выращенной в тех же условиях, но без бислоя Si, данная полоса ФЛ не наблюдалась.

Для структуры, полученной при осаждении одного бислоя Ge на поверхность пленки CaF₂ в условиях облучения электронным пучком, спектры КРС демонстрируют сильную зависимость от места на поверхности внутри области облучения. Это обусловлено неоднородным распределением интенсивности в сечении электронного пучка. Согласно данным АСМ, в центральной части области воздействия электронным пучком, там где интенсивность облучения электронами наибольшая, формируется развитый поверхностный рельеф с огранкой, характерной для эпитаксиальных слоев CaSi₂, выращенных на подложках Si(111) [5,13], тогда как на периферии (вблизи краев этой области), где интенсивность облучения меньше, поверхность имеет менее развитый рельеф. Исследования методами СЭМ и EDX показали, что на таких участках формируются двумерные островки Ge (рис. 3, *a* и *b*). Согласно полученным данным, средний латеральный размер островков составляет ~ 300 нм,

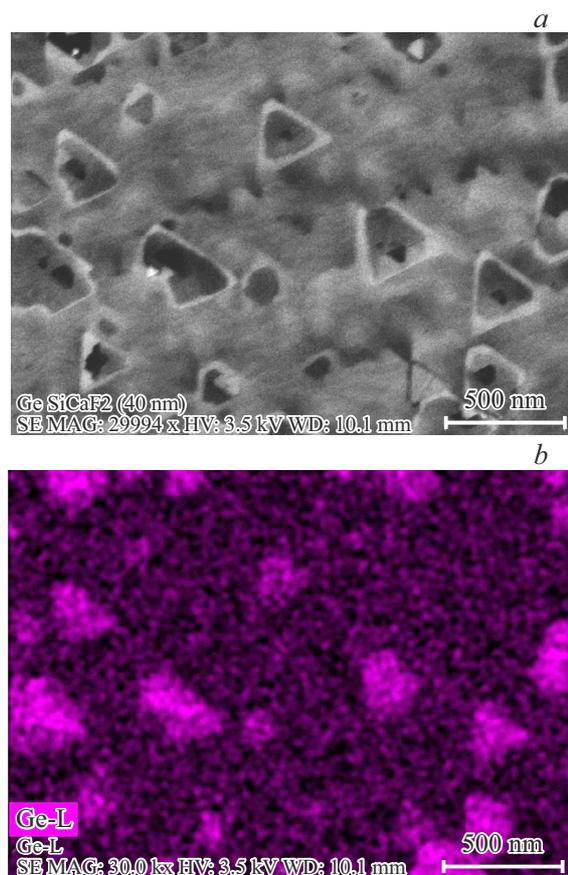


Рис. 3. *a* — СЭМ-изображение поверхности структуры, полученной осаждением одного бислоя Ge на поверхность пленки CaF₂/Si(111) толщиной ~ 40 нм вблизи периферии области облучения электронным пучком; *b* — карта распределения Ge вдоль поверхности структуры.

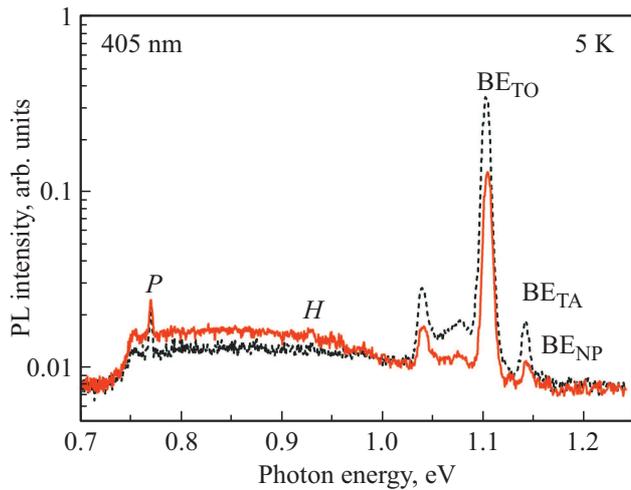


Рис. 4. Спектр ФЛ для структуры $\text{CaF}_2/\text{Ge}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, полученной осаждением одного бислоя Ge на поверхность пленки CaF_2 толщиной 40 нм в условиях электронного облучения (сплошная линия) и без него (пунктирная линия). Температура измерений составляла ~ 5 К. Фотовозбуждение осуществлялось лазером с длиной волны излучения 405 нм сфокусированным до ~ 0.1 мм лазерным пучком. Полоса BE_{NP} обусловлена бесфононной излучательной рекомбинацией экситонов, связанных на атомах бора в кремнии; полосы BE_{TA} и BE_{TO} — рекомбинацией связанных экситонов с участием поперечных акустических и поперечных оптических фононов в кристаллической решетке Si-подложки [16]. Полосы H и P относятся к термическим дефектам структуры в кремнии, которые включают в свой состав атомы остаточных технологических примесей — кислород и углерод [17,18].

что позволяет рассматривать образование этих островков как начальную стадию формирования двумерного слоя Ge. Спектры КРС, полученные на участках поверхности с менее интенсивным электронным воздействием, демонстрируют наличие двух пиков при 295 и 407 см^{-1} (рис. 1, кривая 2). Спектральное положение первого пика близко к пику рассеяния на колебаниях Ge–Ge-связей в монокристаллическом Ge (301.5 см^{-1}) [14]. Второй пик соответствует рассеянию на колебаниях Ge–Si-связей в гетероструктурах Ge/Si [14]. Пик при 295 см^{-1} мы связываем с напряженными двумерными островками Ge, которые формируются на поверхности CaF_2 при воздействии электронным пучком. Спектры КРС, полученные на участках поверхности с более интенсивным электронным воздействием, демонстрируют наличие трех пиков 408 , 383 , 341 см^{-1} , которые можно также связать с формированием силицида кальция [12,13]. Небольшое смещение положения пиков по сравнению со структурой с одним бислоем кремния может быть обусловлено присутствием атомов Ge в составе пленки силицида.

Следует отметить, что для структуры, полученной при осаждении одного бислоя Ge, для участков поверхности вне области облучения в спектрах КРС полностью отсутствуют пики, связанные с колебаниями

Ge–Ge и Ge–Si. Это можно объяснить тем, что в отсутствие электронного облучения практически весь осаждаемый Ge десорбируется с поверхности структуры при используемой нами температуре синтеза 550°C . Из полученных результатов следует, что облучение электронным пучком приводит к увеличению энергии связи Ge с поверхностью CaF_2 и способствует росту двумерных островков Ge. Возрастание энергии связи Ge с поверхностью CaF_2 при воздействии электронным пучком согласуется с данными работы [15].

Были проведены исследования люминесцентных свойств созданных структур с двумерными островками Ge, встроенными в CaF_2 . На рис. 4 приведены спектры ФЛ, измеренные вне области облучения электронным пучком (рис. 4, пунктирная линия) и внутри этой области (рис. 4, сплошная линия) при температуре ~ 5 К и фотовозбуждении лазером с длиной волны излучения 405 нм с фокусированным до $\sim 0.1 \text{ мм}^2$ лазерным пучком. Из сравнения спектров ФЛ видно, что электронное облучение приводит к возрастанию интенсивности сигналов ФЛ на ~ 20 – 25% в спектральной области 0.75 – 0.95 эВ. Тогда как при фотовозбуждении нефокусированным лазерным пучком $\sim 1 \text{ мм}^2$ эффекта возрастания интенсивности ФЛ не наблюдается и спектры ФЛ, снятые внутри и вне области облучения, оказываются идентичны.

4. Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности разработанных подходов к созданию двумерных структур на основе Ge и Si, встроенных в CaF_2 . Для структур на основе кремния были найдены условия формирования двумерных слоев Si, что подтверждается данными КРС, которые демонстрируют узкий пик, связанный с колебаниями Si–Si-связей в плоскости роста двумерного слоя. В отличие от структур на основе кремния, для формирования двумерных структур на основе германия необходимо электронное воздействие. Для таких структур спектры КРС, снятые в областях воздействия электронным пучком, демонстрируют наличие двух пиков, связанных с колебаниями Ge–Ge- и Ge–Si-связей. Тогда как в отсутствие электронного воздействия эти пики не наблюдаются. Исследования методами СЭМ и EDX показали формирование двумерных островков Ge в условиях электронного облучения, что можно рассматривать как начальную стадию формирования двумерного слоя Ge.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-52-00016) и БРФФИ (грант № Ф20Р-082). Исследования элементного состава поверхности формируемых структур с двумерными германиевыми островками выполнялись методом EDX в рамках государственного задания ИФП СО РАН (№ FWGW-2022-0011).

Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования приборами и оборудованием „Высокие технологии и аналитика наносистем“ НГУ и Центру коллективного пользования „Наноструктуры“ ИП СО РАН за предоставление измерительного оборудования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Galbiati, N. Motta, M. De Crescenzi, L. Camilli. *Appl. Phys. Rev.*, **6**, 041310 (2019).
- [2] M. Houssa, E. Scalise, K. Sankaran, G. Pourtois, V.V. Afanas'ev, A. Stesmans. *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 223107 (2011).
- [3] L.C. Lew Yan Voon, E. Sandberg, R.S. Aga, A.A. Farajian. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 163114 (2010).
- [4] G. Vogg, A.J.-P. Meyer, C. Miesner, M.S. Brandt, M. Stutzmann. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3956 (2001).
- [5] G. Vogg, M.S. Brandt, M. Stutzmann, M. Albrecht. *J. Cryst. Growth*, **203**, 570 (1999).
- [6] B. Lalm, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, B. Aufray. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 223109 (2010).
- [7] M E Davila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, G. Le Lay. *New J. Phys.*, **16**, 095002 (2014).
- [8] P. Castrucci, F. Fabbri, T. Delise, M. Scarselli, M. Salvato, S. Pascale, R. Francini, I. Berbezier, C. Lechner, F. Jardali, H. Vach, M. De Crescenzi. *Nano Research*, **11**, 5879 (2018).
- [9] L. Tao, E. Cinquanta, D. Chiappe, C. Grazianetti, M. Fanciulli, M. Dubey, A. Molle, D. Akinwande. *Nature Nanotech.*, **10**, 227 (2015).
- [10] А. С. Качко, В. Н. Ваховский, В. А. Володин. *Вестн. НГУ, Сер. Физика*, **5**, 48 (2010).
- [11] A.V. Kacyuba, A.V. Dvurechenskii, G.N. Kamaev, V.A. Volodin, A.Y. Krupin. *Mater. Lett.*, **268**, 127554 (2020).
- [12] S.M. Castillo, Z. Tang, A.P. Litvinchuk, A.M. Guloy. *Inorg. Chem.*, **55**, 10203 (2016).
- [13] В.А. Зиновьев, А.В. Кацуба, В.А. Володин, А.Ф. Зиновьева, С.Г. Черкова, Ж.В. Смагина, А.В. Двуреченский, А.Ю. Крупин, О.М. Бородавченко, В.Д. Живулько, А.В. Мудрый. *ФТП*, **55**, 808 (2021).
- [14] В.А. Володин, М.Д. Ефремов, А.С. Дерябин, Л.В. Соколов. *ФТП*, **40**, 1349 (2006).
- [15] S. Kanemaru, H. Ishiwara, S. Furukawa. *J. Appl. Phys.*, **63**, 1060 (1988).
- [16] P.J. Dean, J.R. Haynes, W.F. Flood. *Phys. Rev.*, **61**, 711 (1967).
- [17] N.S. Minaev, A.V. Mudryi. *Phys. Status Solidi A*, **68**, 561 (1981).
- [18] S. Pizzini, M. Guzzi, E. Grilli, G. Borionetti. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, 10131 (2000).

Редактор А.Н. Смирнов

Structural and optical properties of two-dimensional Si and Ge layers formed by molecular beam epitaxy on CaF₂/Si(111) substrates

V.A. Zinovyev¹, A.S. Deryabin¹, A.V. Kacyuba¹, V.A. Volodin^{1,2}, A.F. Zinovieva^{1,2}, S.G. Cherkova¹, Zh.V. Smagina¹, A.V. Dvurechenskii^{1,2}, A.Yu. Krupin³, O.M. Borodavchenko⁴, V.D. Zhivulko⁴, A.V. Mudryi⁴

¹ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

³ Novosibirsk State Technical University, 630073 Novosibirsk, Russia

⁴ Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

Abstract Approaches to the formation of epitaxial structures containing two-dimensional Si and Ge layers embedded in a CaF₂ dielectric matrix have been developed. Raman study demonstrates the presence of narrow peaks related to Si–Si and Ge–Ge bond vibrations in the growth plane of structure. In the photoluminescence spectra of the created structures, emission bands, which can be associated with the radiative recombination of charge carriers in two-dimensional Si and Ge layers embedded in CaF₂ have been found.