

## Формирование упорядоченных кремниевых структур на поверхности графита

© А.А. Ревегук, А.Е. Петухов, А.А. Вишнякова, А.В. Королева, Д.А. Пудиков, Е.В. Жижин

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: anastacia.aizenstein@gmail.com

Поступила в Редакцию 2 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 2 апреля 2019 г.

Принята к публикации 2 апреля 2019 г.

Исследовалась возможность формирования упорядоченных кремниевых структур, в том числе силицена, на поверхности графитовых подложек. Также изучалось влияние различных условий осаждения атомов кремния на конечную структуру. Информация о морфологии поверхности была получена техникой атомно-силовой микроскопии, а электронная структура измерялась методом Оже-электронной спектроскопии.

**Ключевые слова:** силицен, графит, ОЭС, АСМ.

DOI: 10.21883/FTT.2019.08.47984.443

### 1. Введение

В связи с непрекращающейся тенденцией к уменьшению размеров и повышению энергоэффективности электрических компонентов, с появлением и развитием нанoeлектроники, кремниевые структуры продолжают вызывать интерес научного сообщества во всем мире. При этом в последнее десятилетие, в связи с открытием графена, также большую заинтересованность вызывают двумерные наноструктуры из-за их особых электрических свойств, позволяющих их широкое использование в нанoeлектронике. В частности, наиважнейшим таким свойством являются особенности электронных состояний на уровне Ферми в области точки  $K$  зоны Бриллюэна: в ее окрестности дисперсионная зависимость  $\pi$ -состояния графена имеет линейный характер (конус Дирака) [1–4]. Однако, на данный момент использование графена в нанoeлектронике затруднено в связи как с отсутствием достаточно эффективных и экономически выгодных способов синтеза [5–6], так и вследствие различных факторов, связанных с влиянием подложек и дефектов на электронные свойства графена.

Одним из альтернативных направлений исследований в настоящее время является подбор другого, аналогичного графену по электронной структуре, двумерного материала. Доказано, что особые электронные свойства, характерные для графена, могут распространяться также и на другие аналогичные двумерные структуры, например, состоящие из атомов кремния — силицен [7,8]. Учитывая, что на данный момент кремний активно используется в индустрии микroeлектроники, производство кремниевых структур выглядит наиболее рентабельным и простым в реализации.

На сегодняшний момент проведен ряд исследований кремниевых структур, близких к двумерным. После публикации работ, посвященных эпитаксиальному росту

кремния на различных подложках [9–12], исследователями был проведен ряд экспериментов по синтезу силицена на серебряных подложках, была показана его кристаллическая и электронная структура на серебре и золоте [13,14], была изучена стабильность структуры [15]. В 2016 г. была опубликована статья, описывающая процесс синтеза силицена на подложке высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) [16].

Простота и низкая стоимость синтеза силицена на HOPG, описанная в статье [16], является исключительно значимым фактором для дальнейшего использования силицена в нанoeлектрической промышленности, поэтому изучение возможностей, достигаемых с помощью вариации условий синтеза силицена на графитовых подложках, является на данный момент актуальной задачей. Таким образом, целью данной работы было исследование формирования кремниевых структур на графитовых подложках (монокристаллический графит и HOPG) при различных условиях синтеза.

### 2. Экспериментальные детали

Исследования проводились на модуле зондовой микроскопии научно-исследовательской платформы Нанолаб ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Научного парка и на сканирующем зондовом микроскопе Solver Pro-M лаборатории физической электроники кафедры Электроники твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета. Электронная структура измерялась методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Информация о кристаллической структуре была получена с помощью дифракции медленных электронов (ДМЭ). Измерения проводились при комнатной температуре. Базовое давление в вакуумной камере во время эксперимента не превышало  $2 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Для получения информации о морфологии поверхности была использована техника атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. После синтеза каждого образца и проведения соответствующих ОЭС-измерений, образцы извлекались из вакуумной камеры и помещались в модуль сканирующего зондового микроскопа Solver PRO-M для проведения АСМ-измерений. Для записи изображений использовались кремниевые кантилеверы NSG 10. Обработка экспериментальных данных проводилась в программе Image Analysis. Численный анализ АСМ-изображений, включая оценку доли площади поверхности, занимаемой кремнием, производился с помощью опорной кривой Аббота–Файрстоуна [17]. Размер погрешностей (учитывающий разрешение АСМ-изображения и среднее квадратичное отклонение) для ширины линий составлял не более 25%, для всех остальных величин — не более 15%.

В качестве подложек использовались высокоориентированный пиролитический графит (НОРГ) и монокристалл графита. Подложки были закреплены на держателе из нержавеющей стали, верхние слои подложек были сколоты с помощью медного скотча. Непосредственно перед синтезом проводилась процедура дегазации в сверхвысоком вакууме при 500°C (нагрев производился до давления в вакуумной камере лучше чем  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar). Чистота поверхности контролировалась с помощью ОЭС и ДМЭ (рис. 1). На чистую поверхность подложки производилось напыление кремния.

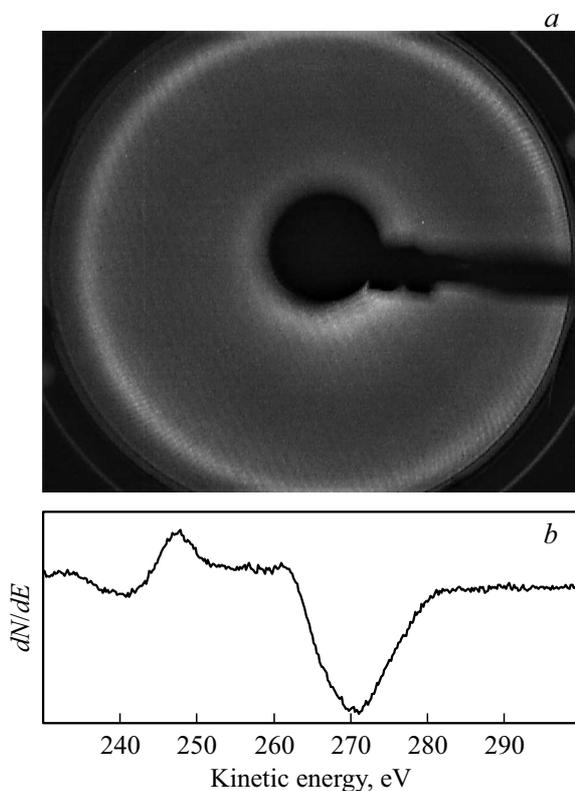


Рис. 1. *a* — изображение ДМЭ НОРГ, *b* — Оже-электронный спектр НОРГ.

Таблица 1. Условия синтеза образцов

№ образца	Подложка	Скорость напыления, Å/min	Толщина слоя, ML	Температура подложки, °C
1	НОРГ	$0.155 \pm 0.005$	0.75	20 (комнатная)
2	Графит	$0.155 \pm 0.005$	0.75	20 (комнатная)
3	НОРГ	$0.24 \pm 0.01$	1.5	20 (комнатная)
4	НОРГ	$0.24 \pm 0.01$	1.5	210

Источник кремния представлял собой тонкую пластину Si, закрепленную на танталовых держателях, подключенных к электрическому вводу. Напыление было реализовано путем пропускания тока через пластину. Скорость напыления оценивалась по кварцевым микровесам и составляла от 0.155 до 0.24 Å/min для разных образцов.

Были подготовлены 4 образца (см табл. 1).

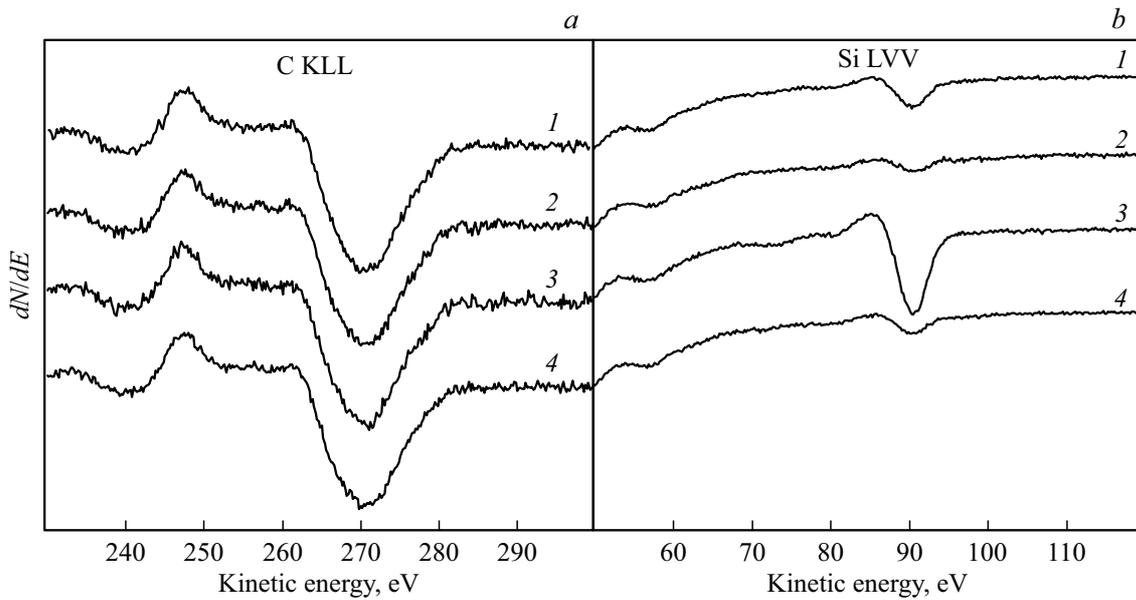
### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Оже-спектроскопия

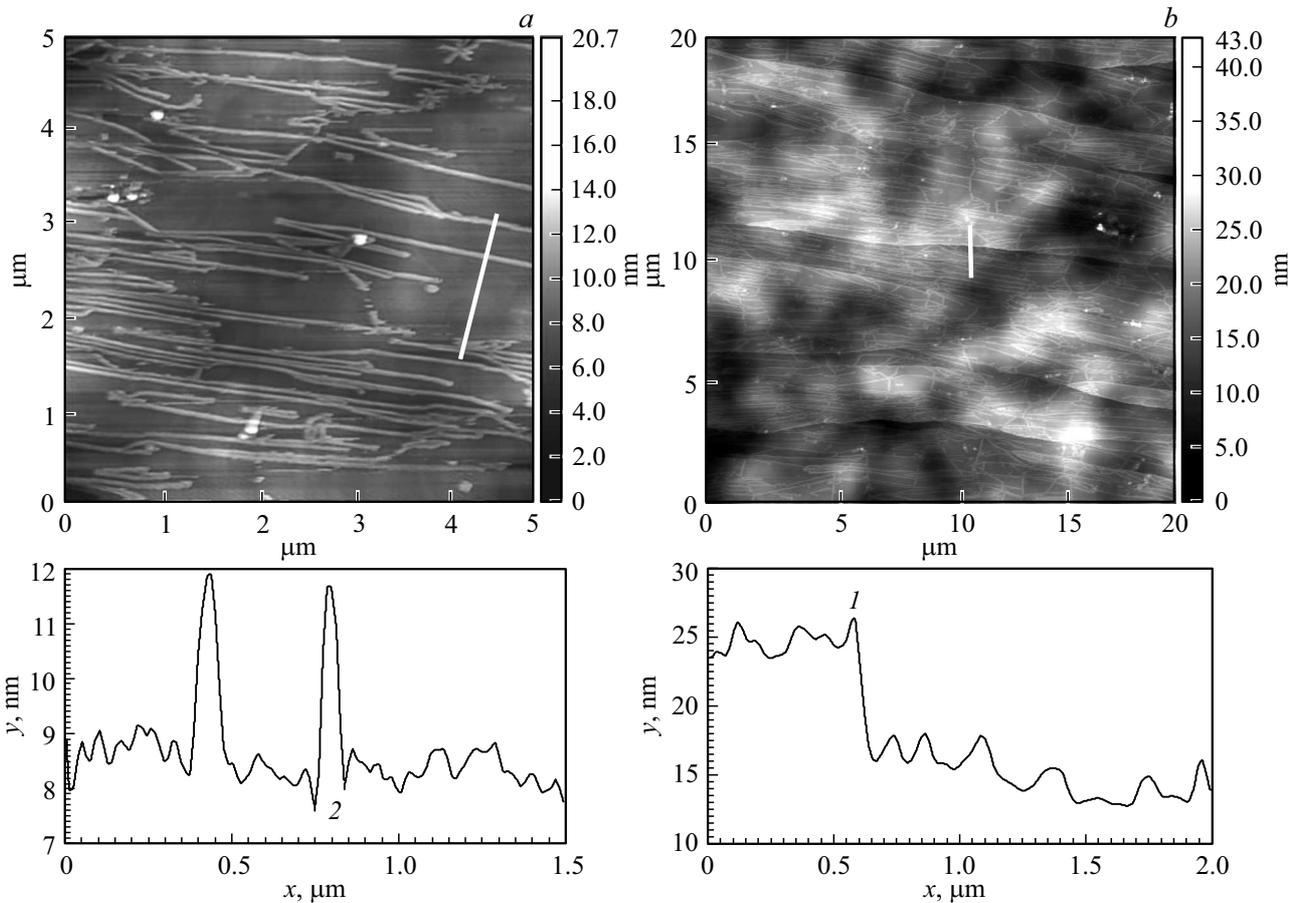
Оже-электронные спектры Si LVV и C KLL для всех образцов представлены на рис. 2. Характерными особенностями спектров, представленных на рисунке, являются Оже-пики C KLL (270 eV) и Si LVV (90.5 eV).

Значение кинетической энергии для характерной особенности и форма Оже-спектров (рис. 2, *a, b*) соответствует эталонным спектрам для кремния и графита [18], что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между адсорбированными атомами кремния и нижележащей графитовой подложкой, а также посторонних примесей, в частности, кислорода. После каждого напыления атомов кремния на подложки регистрировался контрольный Оже-электронный спектр в диапазоне энергий линии O KLL, который подтверждал полное отсутствие примеси.

Рассмотрим более детально изменение интенсивности Оже-спектров для разных образцов. На рис. 2, *b* приведены спектры после напыления 0.75 ML (спектр 1) и 1.5 ML (спектр 3) атомов кремния на подложку НОРГ при комнатной температуре. Увеличение количества напыляемого кремния приводит к пропорциональному изменению интенсивности Оже-спектров Si LVV. При этом интенсивность соответствующих Оже-спектров C KLL и положение по кинетической энергии характерной особенности остается неизменным (рис. 2, *a*, спектр 1, 3). На рис. 2, *b* (спектр 4) приведен Оже-спектр после напыления 1.5 ML атомов кремния на подложку НОРГ



**Рис. 2.** *a* — Оже-электронные спектры C KLL для образцов с 1 по 4, *b* — Оже-электронные спектры Si LVV для образцов с 1 по 4.



**Рис. 3.** *a* — АСМ-изображение образца № 1,  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , ниже — сечение АСМ-изображения; *b* — АСМ-изображение образца № 1,  $20 \times 20 \mu\text{m}$ , ниже — сечение АСМ-изображения. Цифры 1 и 2 указывают на кремниевые структуры на границе террас НОРГ и на гладкой поверхности соответственно. Белой линией указаны направления сечения.

при температуре подложки 210°C. Интенсивность Оже-спектра Si (LVV) значительно меньше, чем при комнатной температуре (рис. 2, *b*, спектр 3) и химический сдвиг не формируется. Этот факт свидетельствует о том, что при напылении на нагретую подложку часть атомов кремния десорбируется с поверхности или растворяется в объеме подложки на глубине, превышающей длину свободного пробега Оже-электронов (5–10 ML) [19].

Синтез на подложке монокристаллического графита (образец 2) приводит к уменьшению интенсивности спектра Si LVV по сравнению с подложкой НОРГ (образец 1) при тех же параметрах (рис. 2, *b*, спектры 1 и 2). Различие в интенсивности Оже-пиков связано с наличием значительной фрагментированности поверхности подложки монокристаллического графита (рис. 4).

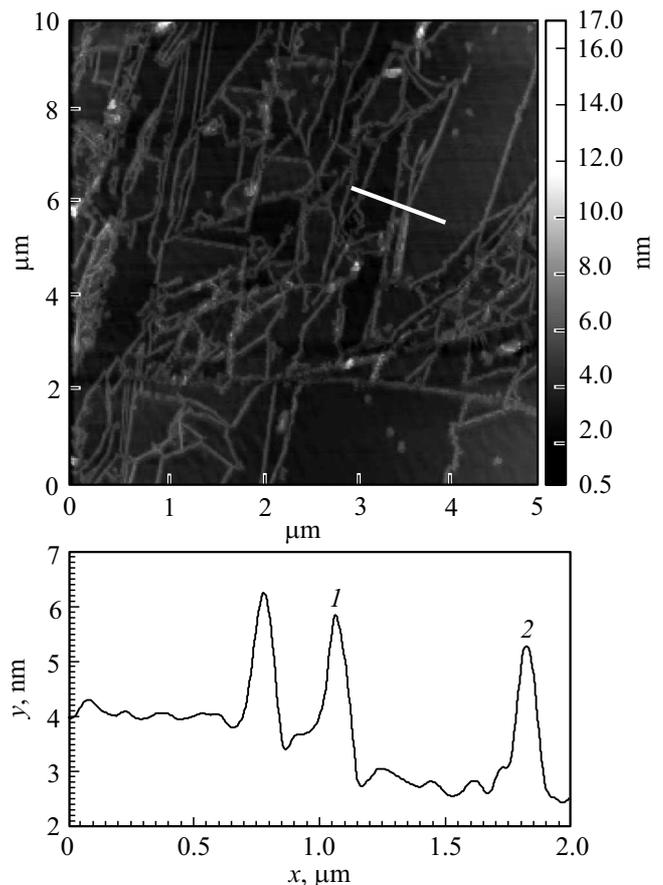
### 3.2. Атомно-силовая микроскопия

На АСМ-изображениях всех образцов кремниевая структура на поверхности представляет собой множественные линии высотой от 8 до 11 ML, монослойных структур не наблюдается (табл. 2). Согласно работе [15], силицен является относительно нестабильной кристаллической структурой, поскольку кремний на поверхности имеет тенденцию коалесцировать в более стабильную структуру с  $sp^3$ -гибридизированными орбиталями атомов кремния.

На рис. 3 изображен рельеф поверхности образца № 1. Линии кремния на поверхности НОРГ ориентированы преимущественно в одну сторону (скорее всего, это направление связано со структурой подложки — на рис. 3, *b* видно, что направление линий кремния перпендикулярно направлению скола подложки, то есть параллельно преимущественному направлению границ террас). На рис. 3 изображены характерные примеры сечений поверхности образца. Цифрой 1 обозначено сечение кремниевой линии, локализованной на физической особенности поверхности (краю террасы). Цифрой 2 указана линия, расположенная на гладкой части НОРГ, на поверхности одной террасы. Наличие линий как на краю террасы, так и на ее поверхности говорит о том, что, хоть особенности рассматриваемой кремниевой

**Таблица 2.** Параметры кремниевых структур, полученные из данных АСМ

№ образца	Средняя высота, ML	Средняя высота, nm	Средняя ширина, nm	Площадь покрытия, %
1	8.4	2.1	60	15
2	8.8	2.2	90	22
3	11.2	2.8	80	33
4	11.6	2.9	50	20



**Рис. 4.** *a* — АСМ-изображение образца № 2,  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , ниже — сечение АСМ-изображения. Цифры 1 и 2 указывают на кремниевые структуры на границе террас монокристалла и на гладкой поверхности соответственно. Белой линией указано направление сечения.

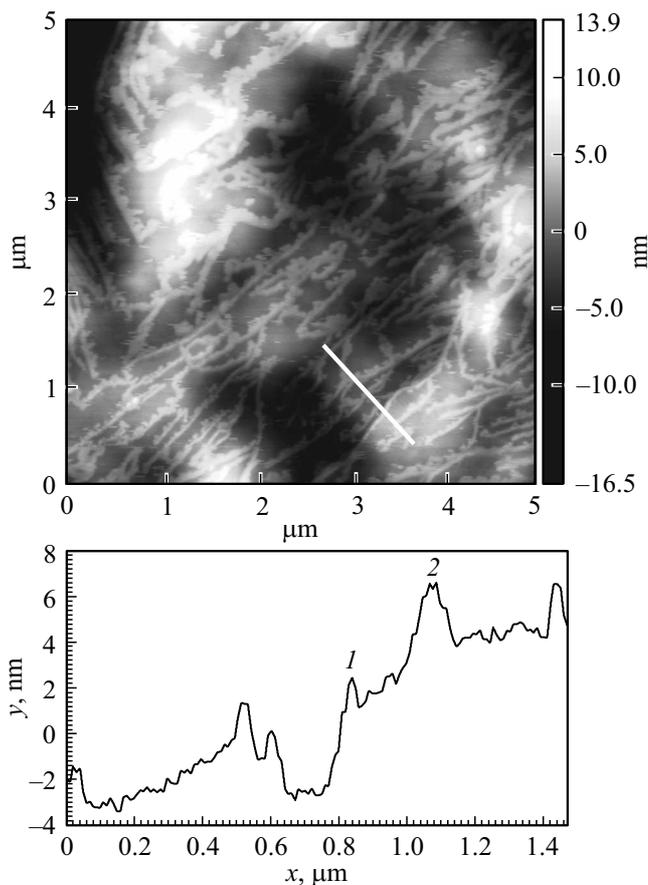
структуры и ориентированы по границе между террасами, эти границы не являются ключевым элементом, формирующим данную структуру. Вероятно, расположение линий связано с направлением скола подложки.

На рис. 4 изображена поверхность образца № 2. В отличие от рис. 3, здесь линии кремния размещены менее упорядоченно, так как поверхность значительно фрагментирована (что согласуется с Оже-спектрами на рис. 2, *b*), а ширина линий больше в 1.5 раза (см. табл. 2). Количество (площадь покрытия) напыленного кремния также больше в 1.5 раза (по сравнению с образцом № 1), то есть, количество линий на единицу площади у двух образцов приблизительно одинаково. Кроме того, на изображении образца № 2 также наблюдаются как линии на границе террас, так и линии на гладкой поверхности (рис. 4, 1 и 2 соответственно).

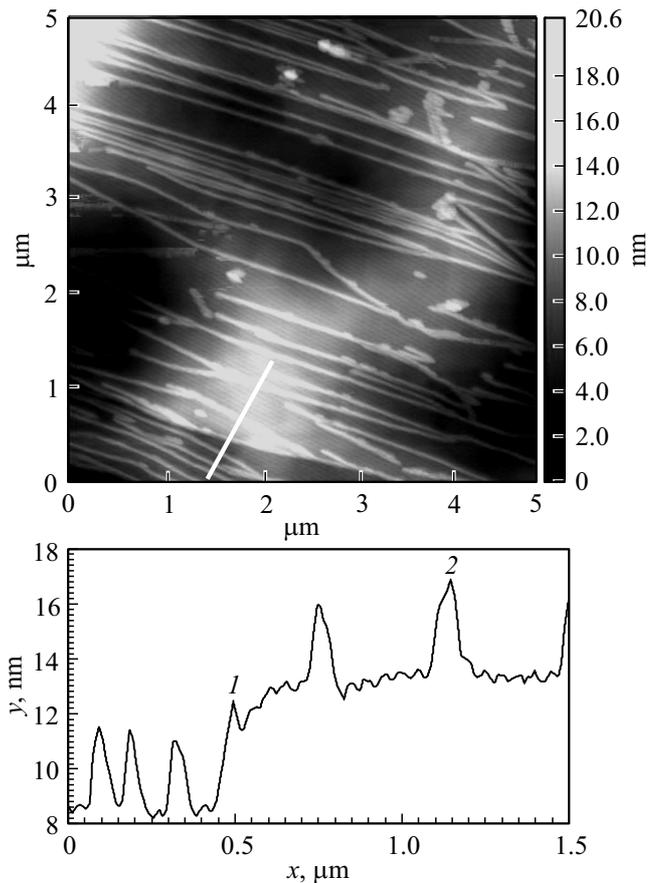
На рис. 5 изображена поверхность образца № 3. Сравнивая его с образцом № 1, можно заключить, что площадь занимаемой кремниевыми линиями поверхности увеличилась приблизительно в 2 раза (см. табл. 2), в то время как ширина каждой отдельной линии уве-

личилась в среднем лишь на треть. Это означает, что увеличение количества напыленного кремния приводит не только к увеличению их ширины, но и к появлению новых линий. При этом форма линий (см. рис.5) также изменяется: у них появляются боковые направления роста дендритообразной формы. Кроме того, помимо увеличения средней толщины линий, приблизительно в 1.33 раза увеличивается и их высота.

АСМ-изображение образца № 4 представлено на рис. 6. По сравнению с образцом № 3, площадь занимаемой поверхности ниже, а высота линии незначительно выше (в пределах погрешности), что соответствует уменьшению количества кремния на поверхности при той же толщине напыляемого слоя. Эти данные полностью согласуются с данными ОЭС (рис. 2, *b*, спектры 3 и 4). По всей видимости, при повышении температуры подложки возрастает подвижность атомов кремния на поверхности НОРГ, и процесс коалесценции кремния в вышеописанные линейные структуры происходит более активно. Исчезают дендриты, наблюдаемые на рис. 5, и линии становятся более узкими, однако количество линий на единицу площади (отношение ширины линии



**Рис. 5.** *a* — АСМ-изображение образца № 3,  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , ниже — сечение АСМ-изображения. Цифры 1 и 2 указывают на кремниевые структуры на границе террас НОРГ и на гладкой поверхности соответственно. Белой линией указано направление сечения.



**Рис. 6.** *a* — АСМ-изображение образца № 4,  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ; ниже — сечение АСМ-изображения. Цифры 1 и 2 указывают на кремниевые структуры на границе террас НОРГ и на гладкой поверхности соответственно. Белой линией указано направление сечения.

к занимаемой площади) остается таким же, как и для образца без прогрева. Также на этом изображении, как и в случае образца № 1, линии кремния преимущественно имеют одно направление, перпендикулярное направлению скола подложки.

#### 4. Заключение

В настоящей работе исследовалась возможность формирования упорядоченных кремниевых структур на поверхности графитовых подложек за счет вариации таких параметров синтеза, как температура подложки, толщина напыляемого материала и кристаллическая однородность подложки. В работе показано, что формирование монослойного силицена на подложке НОРГ или монокристаллическом графите не представляется достижимым в связи с коалесценцией атомов кремния в линейные структуры с  $sp^3$ -гибридизованными состояниями, причем этот процесс упорядочен и зависит от структуры подложки. При этом все факторы, связанные с химическим взаимодействием кремния с углеродом

или кислородом, исключены ОЭС-измерениями, а изменение ключевых параметров синтеза не приводит к уменьшению толщины напыляемых структур и соответствующему пропорциональному увеличению занимаемой ими площади.

### Финансирование работы

Исследования проводились на оборудовании ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Научного парка и лаборатории Физической электроники кафедры Электроники твердого тела СПбГУ.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [2] M. Batzill. *Surf. Sci. Rep.* **67**, 3–4, 83 (2012).
- [3] O.V. Yazyev. *Rep. Prog. Phys.* **73**, 056501 (2010).
- [4] E.V. Zhizhin, A. Varykhalov, A.G. Rybkin, A.A. Rybkina, D.A. Pudikov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, I.I. Klimovskikh, G.G. Vladimirov, O. Rader, A.M. Shikin. *Carbon* **93**, 984 (2015).
- [5] E.V. Zhizhin, D.A. Pudikov, A.G. Rybkin, A.E. Petukhov, Y.M. Zhukov, A.M. Shikin. *Mater. Des.* **104**, 284 (2016).
- [6] E.B. Жижин, Д.А. Пудиков, А.Г. Рыбкин, П.Г. Ульянов, А.М. Шикин. *ФТТ* **57**, 9, 1839 (2015).
- [7] H. Oughaddou, H. Enriquez, M.R. Tchalala, H. Yildirim, A.J. Mayne, A. Bendounan, G. Dujardin, M.A. Ali, A. Kara. *Prog. Surf. Sci.* **90**, 46 (2015).
- [8] A. Kara, H. Enriquez, A.P. Seitsonend, L.C. Lew Yan Voone, S. Vizzini, B. Aufray, H. Oughaddou. *Surf. Sci. Rep.* **67**, 1 (2012).
- [9] A. Florence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012).
- [10] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Leandri, B. Ealet, G.L. Lay. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183102 (2016).
- [11] L. Meng, Y. Wang, L. Zhang, S. Du, R. Wu, L. Li, Y. Zhang, G. Li, H. Zhou, W.A. Hofer, H. Gao. *Nano Lett.* **13**, 2, 685 (2013).
- [12] M. Švec, P. Hapala, M. Ondráček, P. Merino, M. Blanco-Rey, P. Mutombo, M. Vondráček, Y. Polyak, V. Cháb, J.A. Martín Gago, P. Jelínek. *Phys. Rev. B* **89**, 201412(R) (2014).
- [13] P.M. Sheverdyaeva, S.K. Mahatha, P. Moras, L. Petaccia, G. Fratesi, G. Onida, C. Carbone. *ACS Nano* **11**, 1, 975 (2017).
- [14] Д.А. Пудиков, Е.В. Жижин, А.А. Вишнякова, О.Ю. Вилков, П.Г. Владимиров. *ФТТ* **59**, 12, 2447 (2017).
- [15] A. Acun, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet, R. van Gastel. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 263119 (2013).
- [16] M.D. Crescenzi, I. Berbezier, M. Scarselli, P. Castrucci, M. Abbarchi, A. Ronda, F. Jardali, J. Park, H. Vach. *ACS Nano* **10**, 12, 11163 (2016).
- [17] R. Leach. *Characterisation of Areal Surface Texture*. Springer, Berlin, Heidelberg (2013). С. 15–43.
- [18] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber. *Physical Electronics Division*. Perkin-Elmer Corporation (1976). 143 с.
- [19] A. Zangwill. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge (1988). С. 21.

*Редактор К.В. Емцев*