

# Атомная структура и оптические свойства слоев $\text{CaSi}_2$ , выращенных на $\text{CaF}_2/\text{Si}$ -подложках

© В.А. Зиновьев<sup>1</sup>, А.В. Кацюба<sup>1</sup>, В.А. Володин<sup>1,2</sup>, А.Ф. Зиновьева<sup>1,2</sup>, С.Г. Черкова<sup>1</sup>, Ж.В. Смагина<sup>1</sup>, А.В. Двуреченский<sup>1,2</sup>, А.Ю. Крупин<sup>3</sup>, О.М. Бородавченко<sup>4</sup>, В.Д. Живулько<sup>4</sup>, А.В. Мудрый<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Государственное научно-производственное объединение „Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению“, 220072 Минск, Республика Беларусь

E-mail: zinoviev@isp.nsc.ru

Поступила в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Проведено исследование особенностей роста, а также структурных и оптических свойств слоев  $\text{CaSi}_2$ , сформированных в процессе последовательного осаждения Si и  $\text{CaF}_2$  на подложку Si(111) при одновременном облучении пучком быстрых электронов. Спектры комбинационного рассеяния света, снятые в областях воздействия электронным пучком, продемонстрировали пики, характерные для кристаллических слоев  $\text{CaSi}_2$ . Исследование морфологии поверхности сформированных структур показало, что в выбранных условиях синтез слоев  $\text{CaSi}_2$  при электронном облучении происходит по двумерно-слоевому механизму. Спектры фотолюминесценции, измеренные в областях, модифицированных электронным пучком, имеют существенные отличия от спектров, снятых вне области электронного облучения.

**Ключевые слова:** силициды кальция, фторид кальция, молекулярно-лучевая эпитаксия, электронное облучение, атомная структура, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2021.09.51284.11

## 1. Введение

В последнее время растет интерес к созданию слоев силицидов металлов на кремниевых подложках. Это интерес связан с потенциальной возможностью получения графеноподобных кремниевых структур. Ожидается, что эти материалы будут иметь электронную структуру с прямой запрещенной зоной. Это должно приводить к эффективной фотолюминесценции в видимом диапазоне. Недавно было обнаружено, что слои кремния, интеркалированные в  $\text{CaSi}_2$ , проявляют электронные свойства, характерные для графеноподобных материалов [1]. Обычно тонкие пленки силицидов формируют на кремниевых подложках с помощью таких методов, как твердофазная эпитаксия [2], реактивная эпитаксия [3] или молекулярно-лучевая эпитаксия [4]. В последнем из перечисленных методов формирование силицидов кальция происходит в процессе совместного осаждения Ca и Si на кремниевую подложку, нагретую до температуры 500°C. Недавно был предложен метод создания  $\text{CaSi}_2$  в процессе осаждения  $\text{CaF}_2$  на подложку Si(111) с одновременным облучением пучком быстрых электронов [5]. Метод основан на использовании явления радиолиза, разложения фторида кальция на фтор и кальций, происходящего в процессе эпитаксиального роста при облу-

чении электронами. Фтор может легко десорбироваться с поверхности растущей пленки, а оставшийся кальций вступает в химическую связь с кремнием, который при достаточно высоких температурах роста ( $> 350^\circ\text{C}$ ) поступает на поверхность растущего слоя за счет термически активируемой диффузии из нижележащих слоев кремния. В результате происходит формирование силицидов кальция. В настоящий момент существует ряд проблем, связанных с формированием пленок силицидов кальция данным методом, в частности, непланарность получаемой пленки и неоднородность ее по составу (присутствие различных фаз силицида). В данной работе выдвинута идея, что дополнительное осаждение промежуточных слоев кремния приведет к росту более планарных и более однородных по составу пленок. Было проведено исследование, как дополнительные слои кремния, встроенные в растущую пленку, влияют на рост и формирование силицидов кремния, а также на их структурные и оптические свойства.

## 2. Методика эксперимента

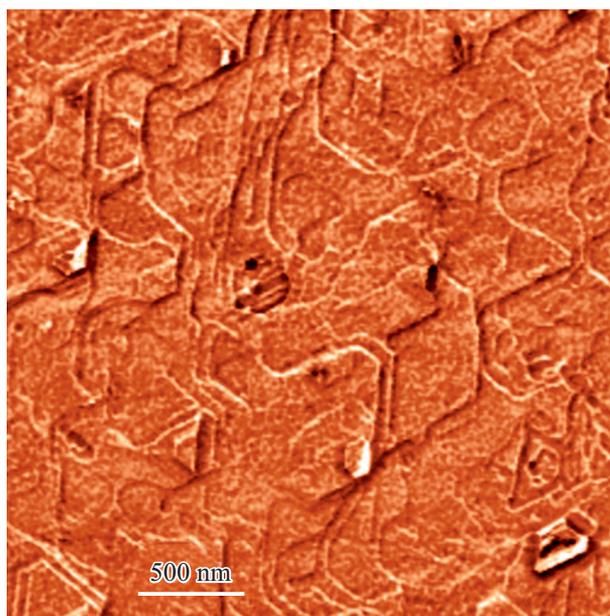
Методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках Si(111) при температуре 550°C были сформированы два типа структур. Первая структура пред-

ставляла собой слой  $\text{CaF}_2$  толщиной 10 нм, поверх которого осаждалось около 1 бислоя Si ( $\sim 0.3$  нм), который затем закрывался слоем  $\text{CaF}_2$  толщиной 3 нм (структура I). Вторая структура была аналогична первой, но содержала 10 бислоев Si, разделенных прослойками  $\text{CaF}_2$ , имеющими толщину 3 нм (структура II). В течение всего времени осаждения проводилось облучение электронным пучком в кристаллографическом направлении  $[110]$  с ускоряющим напряжением 20 кэВ и плотностью тока  $50 \text{ мкА/см}^2$ . Угол падения электронного пучка по отношению к поверхности не превышал  $2^\circ$ . Скорости осаждения  $\text{CaF}_2$  и Si составляли  $0.3$  и  $0.1 \text{ \AA/с}$  соответственно. Морфология, атомная структура, элементный состав и люминесцентные свойства созданных эпитаксиальных структур исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ). Измерения ФЛ проводились при комнатной температуре и температуре жидкого азота ( $78 \text{ К}$ ). Фотовозбуждение носителей заряда осуществлялось лазерами с длиной волны излучения  $473$  и  $532 \text{ нм}$ .

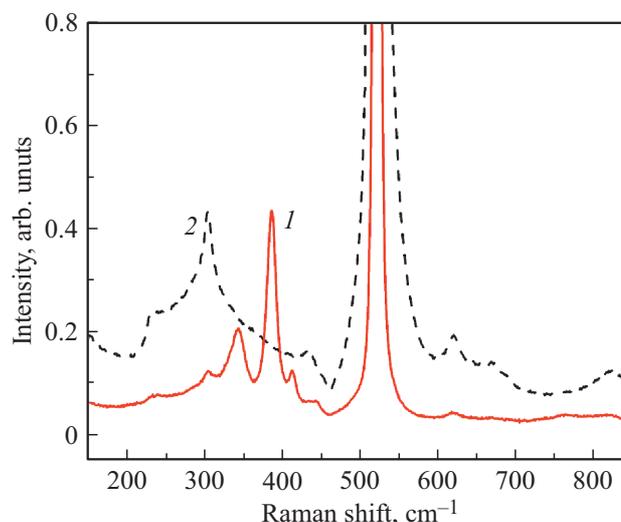
### 3. Результаты и обсуждение

При создании многослойных структур предполагалось, что осаждение тонких слоев Si поверх  $\text{CaF}_2$  должно облегчить процесс формирования двумерных слоев силицида кремния в условиях облучения электронным пучком, что и подтвердилось в эксперименте. В областях воздействия электронным пучком на поверхности формировались светлые полосы с характерным металлическим блеском. На рис. 1 представлено изображение поверхности многослойной структуры, содержащей 10 бислоев Si (структура II) в местах воздействия электронным пучком, полученное методом АСМ в режиме фазового контраста. Из представленного изображения следует, что рост пленки в условиях облучения пучком ускоренных электронов происходит послойно без образования трехмерных островков, т.е. по двумерно-слоевому механизму. Согласно данным, полученным методом АСМ, минимальная высота ступеньки между двумя последовательно растущими слоями составляет  $\sim 1.6 \text{ нм}$ , что близко к постоянной кристаллической решетки полиморфной фазы  $\text{CaSi}_2$  с 3-слойным трансляционным периодом (3R-модификация) [6].

Спектры КРС от созданных структур, снятые в областях воздействия электронным пучком (рис. 2, сплошная линия 1), продемонстрировали особенности, характерные для кристаллических слоев  $\text{CaSi}_2$  в 3R-модификации [6]. Для обоих типов структур, независимо от толщины структуры, наблюдаются три пика при  $418$ ,  $388$  и  $346 \text{ см}^{-1}$ , что является принципиальным отличием от работы [7], где для толстых пленок (толщиной  $> 20 \text{ нм}$ ), выращенных без прослоек кремния, наблюдались дополнительные пики, характерные для другой полиморфной фазы  $\text{CaSi}_2$  с 6-слойным трансляционным



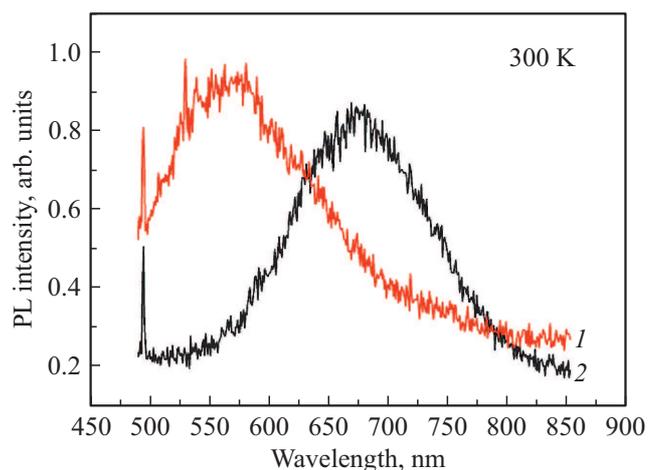
**Рис. 1.** АСМ-снимок поверхности многослойной структуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , содержащей 10 бислоев Si в местах воздействия электронным пучком, полученный методом АСМ в режиме фазового контраста.



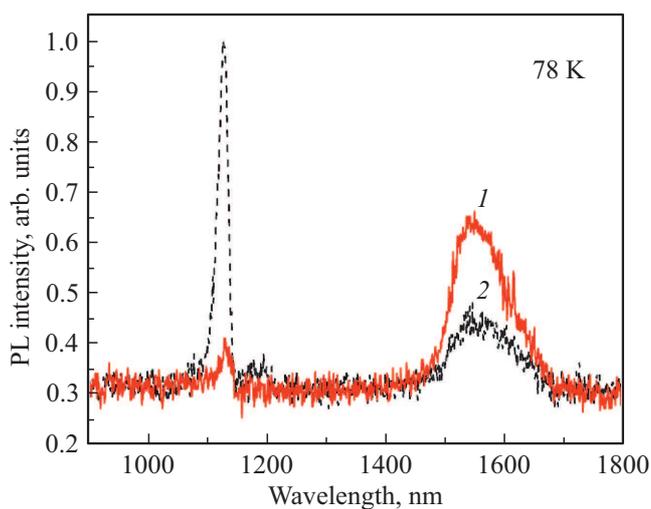
**Рис. 2.** Спектры КРС от многослойной структуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , содержащей 10 бислоев Si, снятые в области воздействия электронным пучком (сплошная линия 1) и вне этой области (пунктирная линия 2).

периодом (6R-модификация). Вне области воздействия электронным пучком, спектры КРС (рис. 2, пунктирная линия 2), оказались аналогичны спектру КРС от исходной подложки Si(111).

Спектры ФЛ, измеренные в областях, модифицированных электронным пучком, и вне их, также имеют существенные отличия. Так, для структуры, содержащей 1 бислой Si (структура I), в спектрах ФЛ, снятых



**Рис. 3.** Спектры ФЛ для структуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , содержащей 1 бислоем Si, снятые на облученной области (кривая 1) и вне нее (кривая 2). Температура измерений составляла 300 К. Фотовозбуждение осуществлялось лазером с длиной волны излучения 473 нм.



**Рис. 4.** Спектры ФЛ для структуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , содержащей 10 бислоев Si, снятые на облученной области (кривая 1) и вне нее (кривая 2). Температура измерений составляла 78 К. Фотовозбуждение осуществлялось лазером с длиной волны излучения 532 нм (цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

на облученных областях, наблюдается широкая полоса излучения с максимумом при 570 нм (рис. 3, кривая 1). Данная полоса может быть связана с излучательной рекомбинацией фотовозбужденных носителей, которые локализируются на ловушках на границе раздела фаз  $\text{CaSi}_2$  и  $\text{CaF}_2$ . Вне области облучения электронным пучком наблюдается широкая полоса с максимумом при 675 нм (рис. 3, кривая 2), которая может быть обусловлена излучательной рекомбинацией носителей заряда, локализованных в тонких слоях Si, встроенных в диэлектрическую матрицу  $\text{CaF}_2$ . В спектрах ФЛ от

многослойной структуры, содержащей 10 бислоев Si (структура II), также наблюдаются эти две широкие полосы, только интенсивность их значительно меньше, что, по-видимому, связано с накоплением количества центров безызлучательной рекомбинации в многослойной структуре.

На рис. 4 представлены спектры ФЛ от многослойной структуры, содержащей 10 бислоев Si (структура II), измеренные в ближнем инфракрасном диапазоне. Спектры снимались как в области, модифицированной электронным пучком (рис. 4, кривая 1), так и вне нее (рис. 4, кривая 2). В обоих случаях наблюдается полоса излучения при 1545 нм ( $\approx 0.8$  эВ). Причем интенсивность обнаруженного пика примерно в 2 раза выше в области электронного воздействия, чем вне нее. Природа этой полосы пока не вполне понятна и может быть связана с тем, что помимо металлической фазы  $\text{CaSi}_2$  происходит формирование включений из полупроводниковых соединений кремния и кальция с шириной запрещенной зоны, близкой к 0.8 эВ [9]. Возможно также, что наблюдаемая полоса имеет дефектную природу, поскольку ФЛ кремния в этом диапазоне длин волн обычно связывают с дислокационной люминесценцией (см., например, [9]). Поскольку данная полоса наблюдается как на модифицированных, так и на немодифицированных электронным облучением участках поверхности, можно сделать вывод, что данная полупроводниковая фаза может формироваться в процессе обычного эпитаксиального роста  $\text{CaF}_2$  на Si(111) при температурах  $\sim 550^\circ\text{C}$ . Усиление интенсивности данной полосы может быть связано с проявлением плазмонных эффектов за счет присутствия металлических включений  $\text{CaSi}_2$ .

Другой интересной особенностью спектров ФЛ является то, что интенсивность полосы, связанной с излучательной рекомбинацией в подложке кремния, при 1127 нм ( $\approx 1.1$  эВ) оказалась почти на порядок меньше в области структуры, созданной с применением электронного облучения, чем без него. Последнее может быть связано с возрастанием поглощения излучения возбуждающего лазера в слоях структуры, содержащих металлическую фазу  $\text{CaSi}_2$ .

#### 4. Заключение

В ходе работы продемонстрировано, что встраивание слоев кремния при эпитаксии фторида кальция с одновременным облучением пучком быстрых электронов приводит к повышению степени планарности растущих пленок. Спектры КРС показывают, что пленки в областях, модифицированных электронным облучением, имеют однородный фазовый состав пленок  $\text{CaSi}_2$  независимо от их толщины. Спектры ФЛ демонстрируют полосы, как в видимом диапазоне (при  $\sim 570$  и  $\sim 675$  нм), так и в ближнем инфракрасном диапазоне излучения (при  $\sim 1545$  нм). Для последней полосы наблюдается усиление интенсивности излучения в областях, модифи-

цированных электронным облучением. Эффект усиления может быть связан с проявлением плазмонных эффектов за счет присутствия металлических включений  $\text{CaSi}_2$ .

### Благодарности

Авторы благодарят ЦКП „Наноструктуры“ (ИФП СО РАН) и ЦКП „ВТАН“ (НГУ) за предоставление измерительного оборудования.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-52-00016) и БРФФИ (грант № Ф20Р-092).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] E. Noguchi, K. Sugawara, R. Yaokawa, T. Hitosugi, H. Nakano, T. Takahashi. *Adv. Mater.*, **27**, 856 (2015).
- [2] J.F. Morar, M. Wittmer. *Phys. Rev. B*, **37**, 2618 (1988).
- [3] G. Vogg, M.S. Brandt, M. Stutzmann, M. Albrecht. *J. Cryst. Growth*, **203**, 570 (1999).
- [4] N.G. Galkin, S.A. Dotsenko, K.N. Galkin, A.M. Maslov, D.B. Migas, V.O. Bogorodz, A.B. Filonov, V.E. Borisenko, I. Cora, B. Pecz, D.L. Goroshko, A.V. Tupkalo, E.A. Chusovitin, E.Y. Subbotin. *J. Alloys Compd.*, **770**, 710 (2019).
- [5] A.V. Kacyuba, A.V. Dvurechenskii, G.N. Kamaev, V.A. Volodin, A.Y. Krupin. *Mater. Lett.*, **268**, 127554 (2020).
- [6] S.M. Castillo, Z. Tang, A.P. Litvinchuk, A.M. Guloy. *Inorg. Chem.*, **55**, 10203 (2016).
- [7] A.V. Kacyuba, A.V. Dvurechenskii, G.N. Kamaev, V.A. Volodin, A.Y. Krupin. *J. Cryst. Growth*, **562**, 126080 (2021).
- [8] N.G. Galkin, D.A. Bezbabnyi, K.N. Galkin, S.A. Dotsenko, E. Zielony, R. Kudrawiec, J. Misiewicz. *Phys. Status Solidi C*, **10**, 1819 (2013).
- [9] B. Pavlyk, M. Kushlyk, D. Slobodzyan. *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, 358 (2017).

Редактор Г.А. Оганесян

## Atomic structure and optical properties of $\text{CaSi}_2$ layers grown on $\text{CaF}_2/\text{Si}$ substrates

V.A. Zinovyev<sup>1</sup>, A.V. Kacyuba<sup>1</sup>, V.A. Volodin<sup>1,2</sup>, A.F. Zinovieva<sup>1,2</sup>, S.G. Cherkova<sup>1</sup>, Zh.V. Smagina<sup>1</sup>, A.V. Dvurechenskii<sup>1,2</sup>, A.Y. Krupin<sup>3</sup>, O.M. Borodavchenko<sup>4</sup>, V.D. Zhivulko<sup>4</sup>, A.V. Mudryi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup> Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup> Novosibirsk State Technical University, 630073 Novosibirsk, Russia

<sup>4</sup> Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

**Abstract** In this work, we study the growth features, as well as the structural and optical properties of  $\text{CaSi}_2$  layers formed in the process of successive deposition of Si and  $\text{CaF}_2$  on a Si(111) substrate with simultaneous irradiation with high energy electron beam. The Raman spectra recorded in the regions of the electron beam action showed peaks characteristic of crystalline  $\text{CaSi}_2$  layers. The study of the surface morphology of the grown structures demonstrated that, under the chosen synthesis conditions, the formation of  $\text{CaSi}_2$  layers during electron irradiation occurs according to a two-dimensional layer mechanism. The photoluminescence spectra measured in the region modified by the electron beam have significant differences from the spectra measured outside this region.