

Радиационно-стимулированный рост эпитаксиальных пленок CaSi_2

А. В. Кацюба¹, Г.Н. Камаев^{1,2}, В.А. Володин^{1,2}, А.В. Двуреченский^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

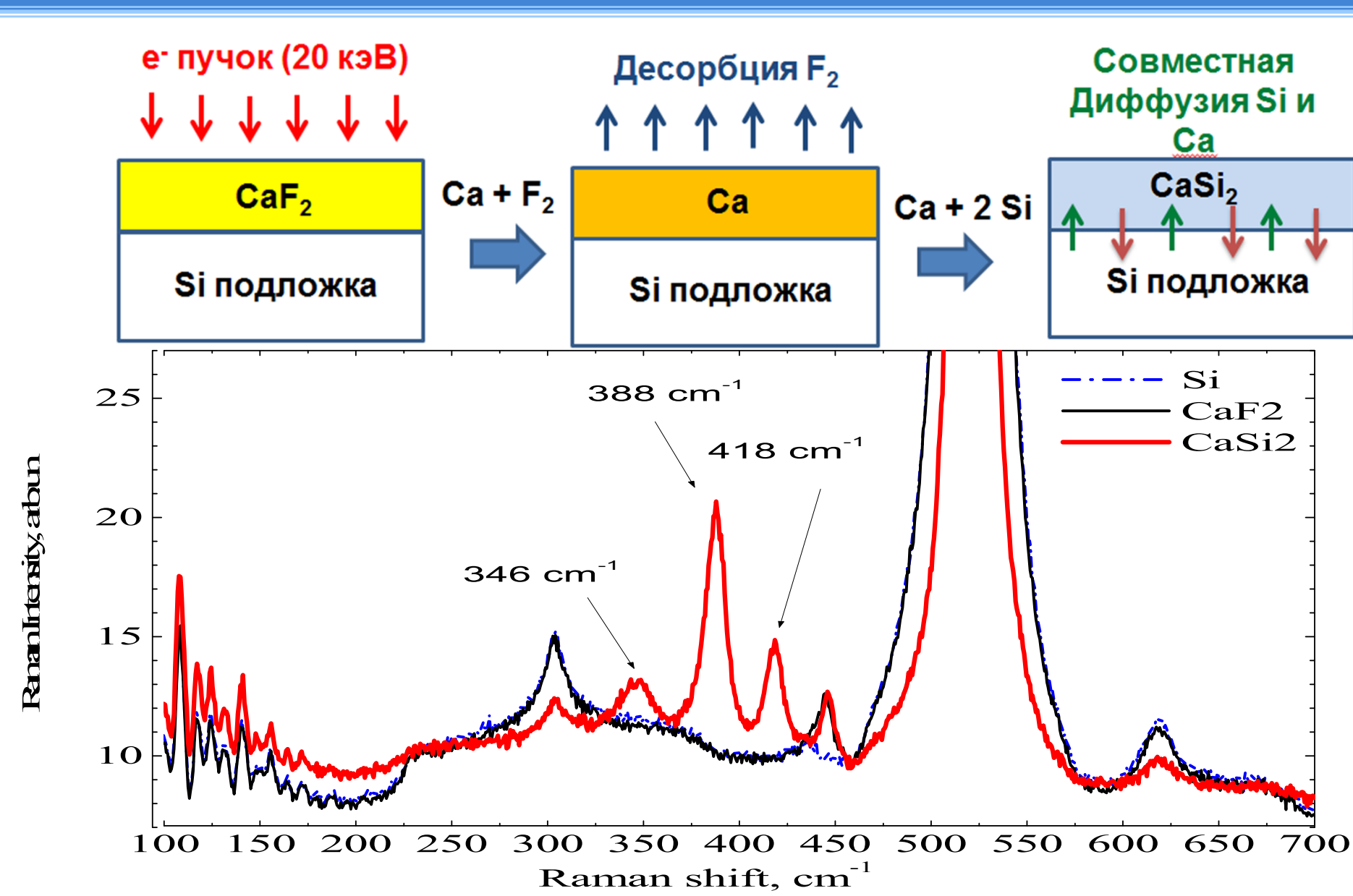
² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

Введение

Несмотря на то, что CaSi_2 известен уже более 150 лет, интерес к этому материалу в последнее время увеличивается. Это связано с возможностью получать высококачественные эпитаксиальные пленки CaSi_2 на кремниевых подложках. Кроме того, среди силицидов, которые можно выращивать эпитаксиально на кремнии, CaSi_2 имеет уникальную слоистую кристаллическую структуру, состоящую из слоев изогнутого Si, разделенных монослоями Ca. Эта структурная особенность CaSi_2 позволяет с помощью химических реакций с кислотами, получать новые слоистые материалы такие как силосены $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ и полисиланы $(\text{SiH})_n$, они в свою очередь являются прототипами для двумерно связанных структур кремния. Недавно было обнаружено, что слои кремния в CaSi_2 проявляют электронные свойства, аналогичные свойствам графена.

Стандартно эпитаксиальные пленки CaSi_2 на Si формируются путем осаждения атомарного Ca. Мы предлагаем метод локального формирования эпитаксиальных пленок CaSi_2 путем воздействия электронов на эпитаксиальные структуры CaF_2/Si

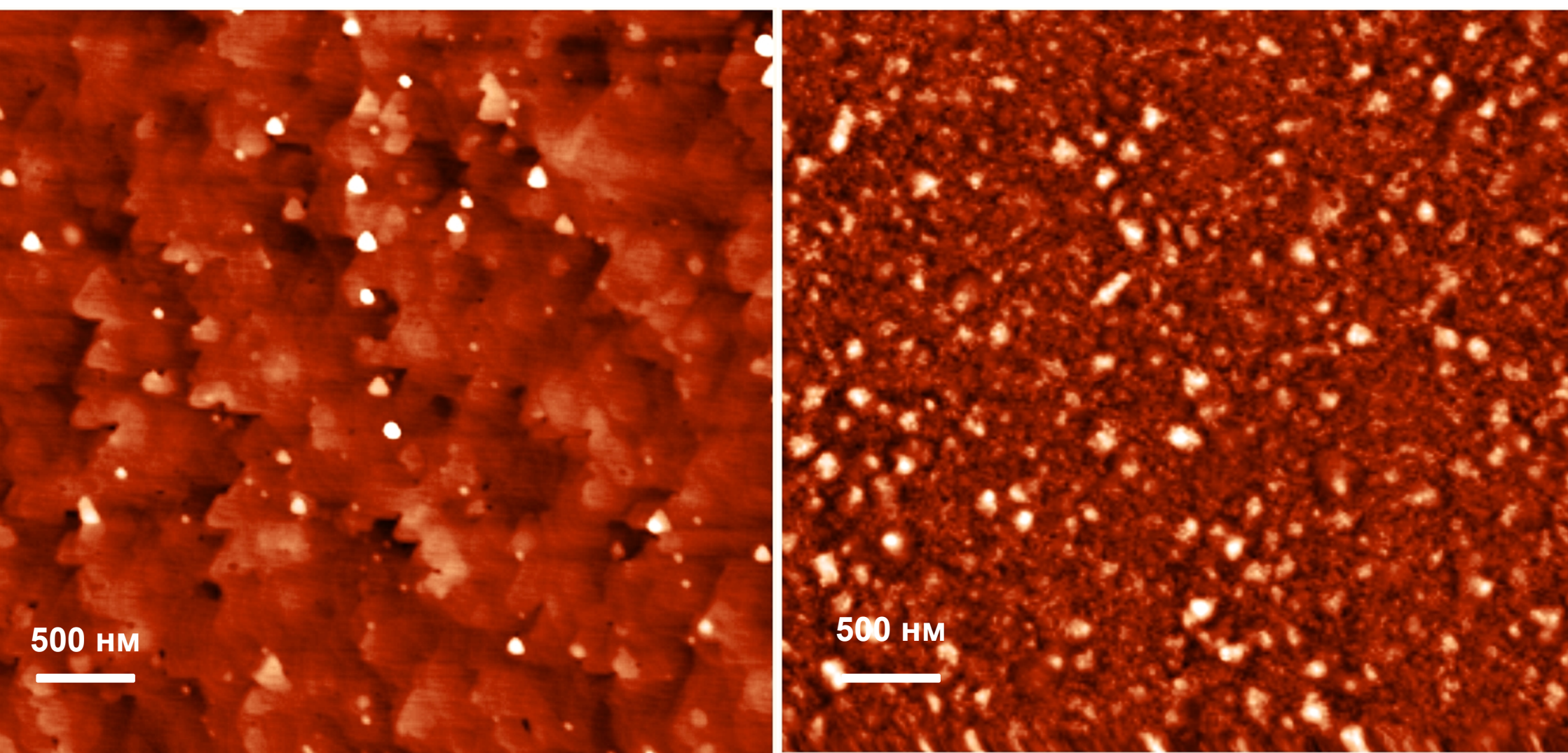
Механизм формирования CaSi_2



Морфологические изменения структур CaF_2/Si в облучённой области

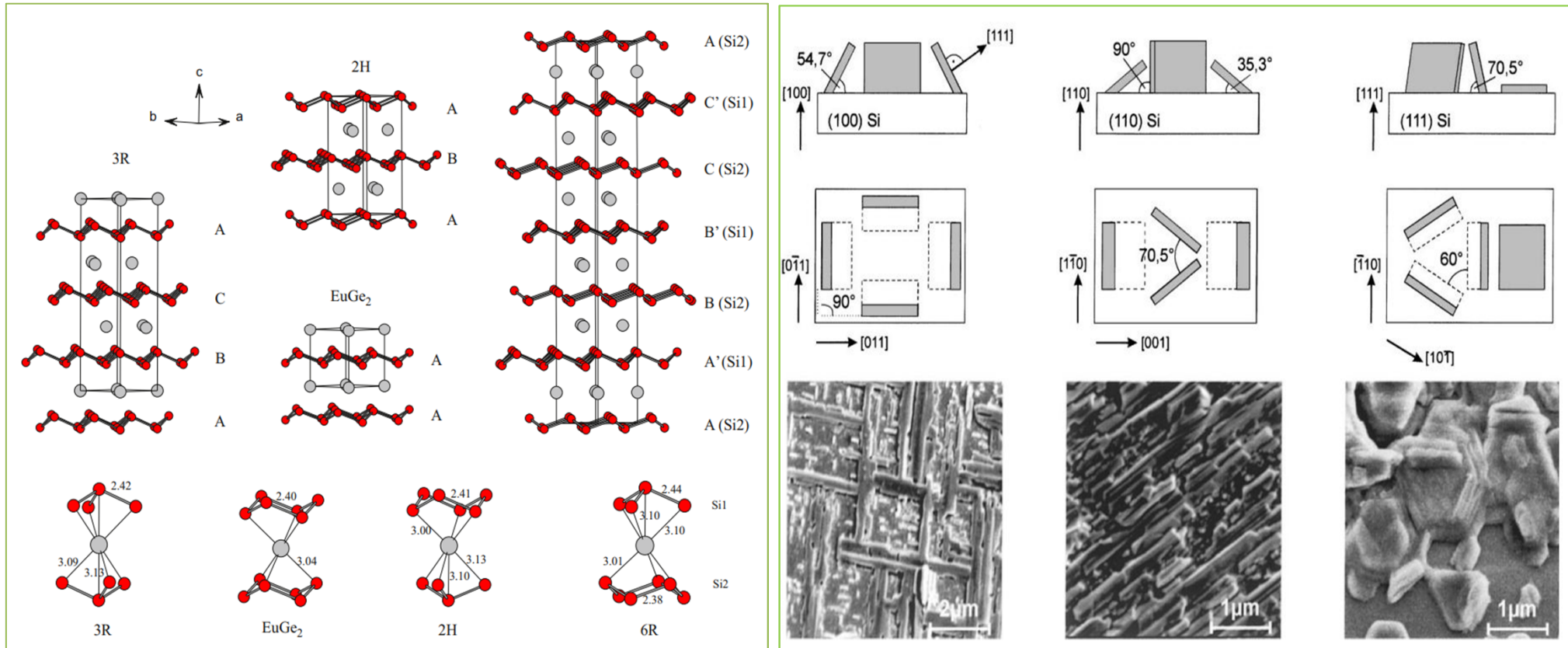
Поверхность CaF_2 и облученная область без образования CaSi_2

Проводилось исследование морфологии поверхности структур CaF_2/Si и поверхности в облучённой области. На рисунке показаны АСМ сканы поверхности структуры CaF_2/Si (111) с толщиной пленки CaF_2 10 нм и облученная область при температуре 150 °C (без образования CaSi_2)



Полиморфы CaSi_2

Известно несколько родственных полиморфов CaSi_2 . Однослойные (пространственная группа $R\bar{3}m1$), двухслойные (пространственная группа $R\bar{6}3mc$), которая существует только под давлением и обладает сверхпроводимостью ниже 14 K), и структуры с 3-х слойным трансляционным периодом и 6-ти слойным (3R и 6R соответственно; пространственная группа $R\bar{3}m$ для обоих соединений) кремниевых подструктур в элементарной ячейке. В работе [Material Letters 268 (2020) 127554] нами было показано, что облучение электронами высокой энергии эпитаксиальной пленки CaF_2 приводит к формированию пленки CaSi_2 пространственная группа $R\bar{3}m$

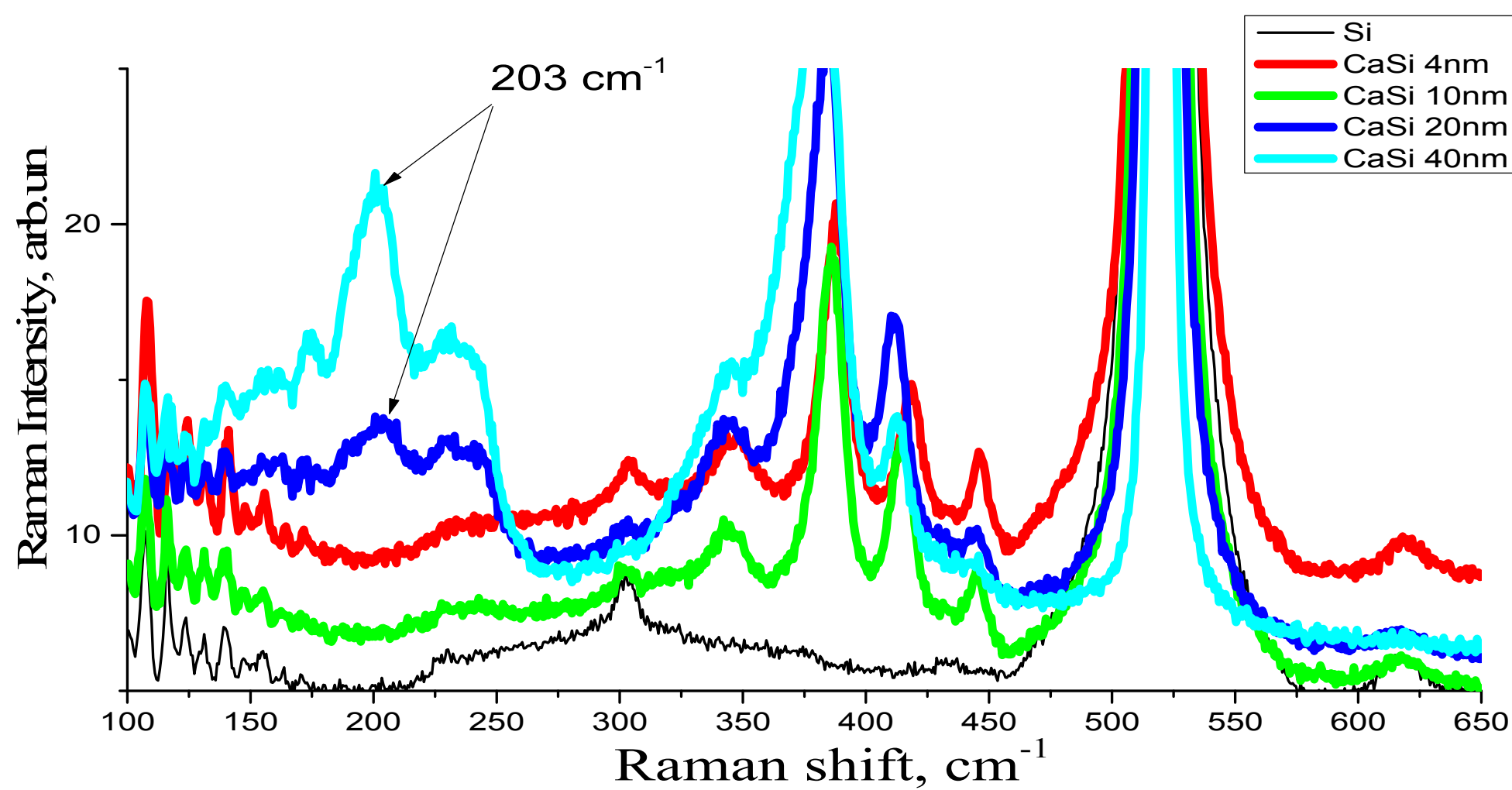
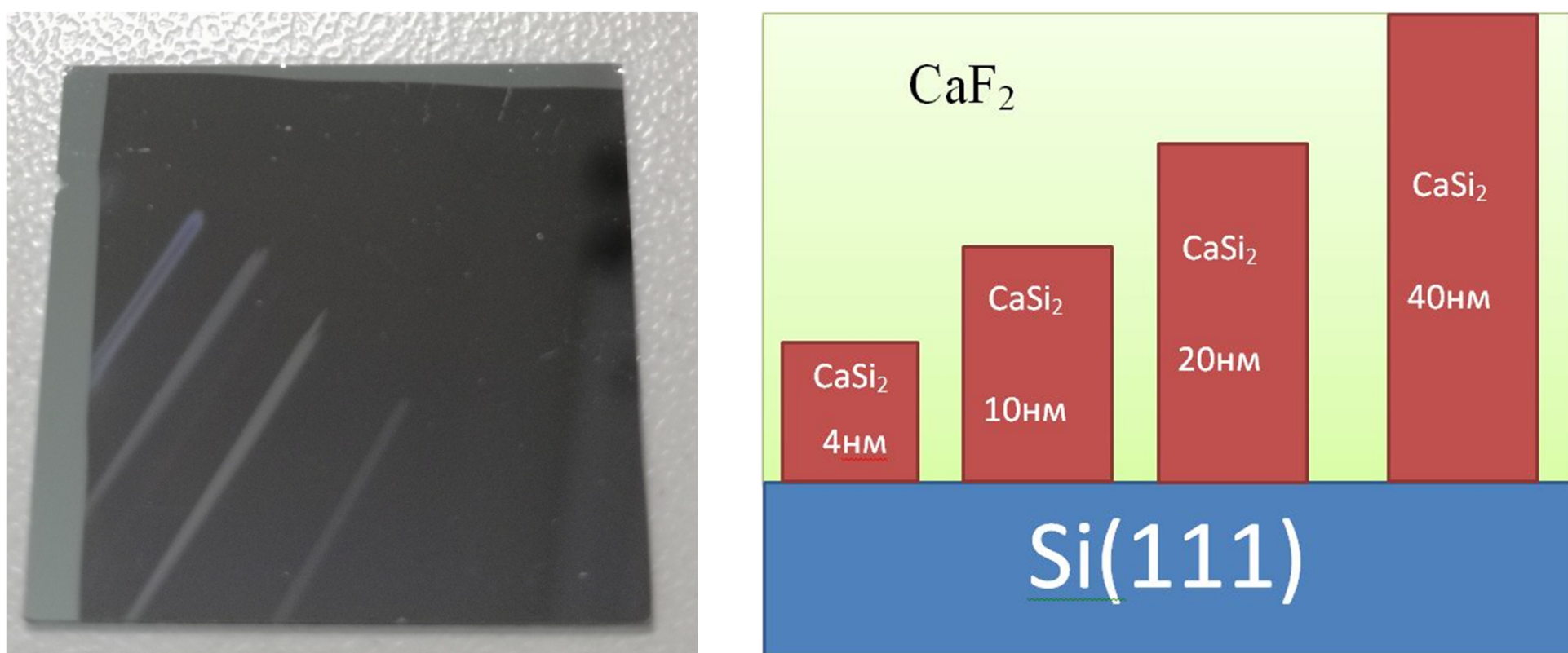


На рисунке 1 показаны различные структуры элементарных ячеек полиморфов CaSi_2 .

На рисунке 2 показана морфология поверхности CaSi_2 на различно ориентированных подложках Si. Journal of Crystal Growth 203 (1999) 570-581.

Переход CaSi_2 полиморфа 3R к 6R пространственной группы $R\bar{3}m$

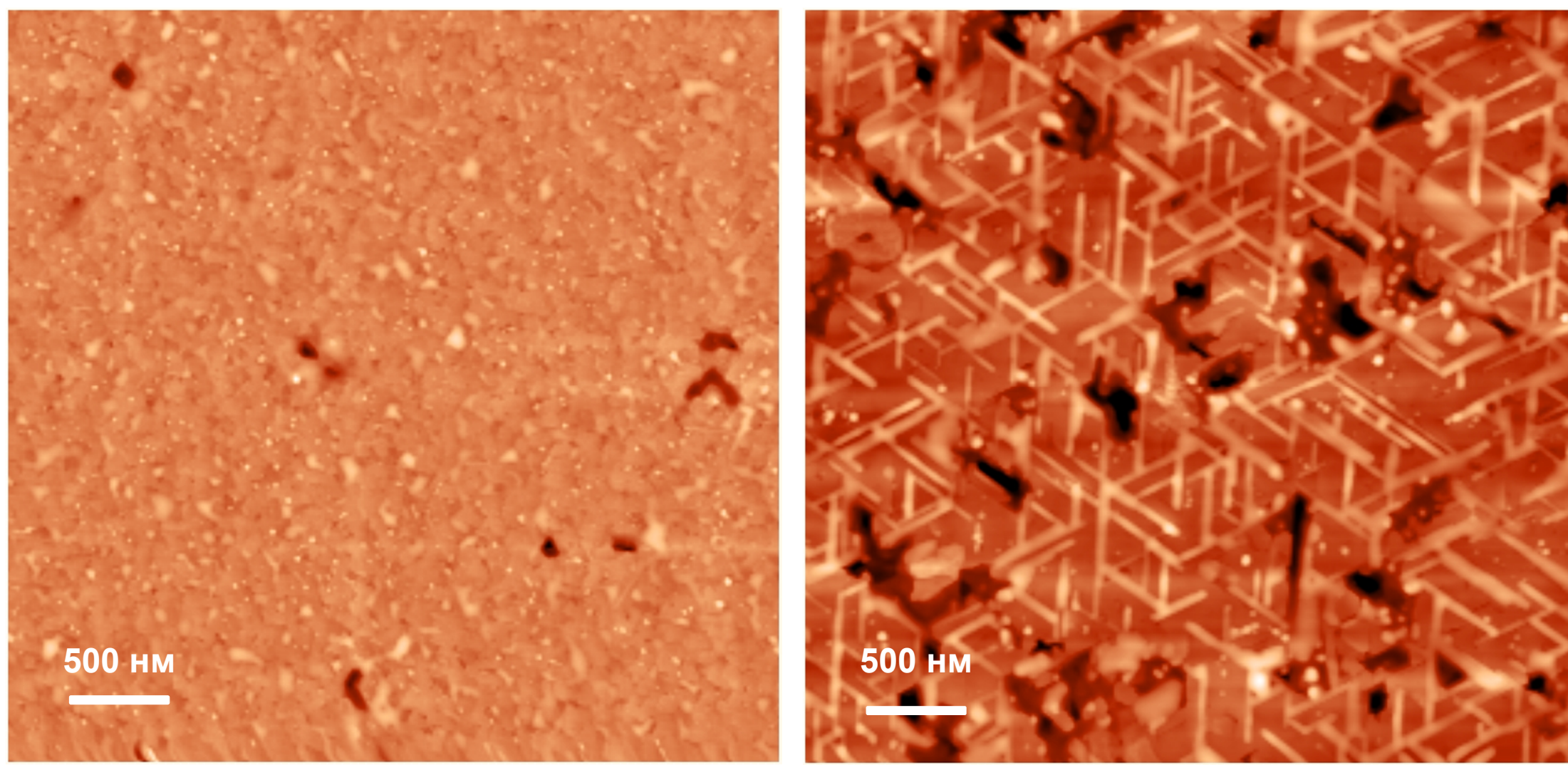
Методом КРС проводилось исследования зависимости толщины выращенной пленки CaF_2 при формировании пленки CaSi_2 под воздействием электронного пучка.



В месте облучения на спектрах КРС для пленок всех толщин появляются дополнительные пики в области 414 cm^{-1} , 385 cm^{-1} и 345 cm^{-1} , что свидетельствует об образовании CaSi_2 . Как видно на спектрах основным отличием для толщин 20 и 40 нм от 4 и 10 нм является появление дополнительных пиков в области (150-250 cm^{-1}). Для толщины 40 нм видно, что имеется явно выраженный дополнительный пик в области 203 cm^{-1} , что соответствует модовой симметрии A_{1g} атомов Ca. Также для 40 нм наблюдается смещение влево пика соответствующего модовой симметрии A_{1g} для атомов Si (область более низких частот) относительно спектров для 4 нм и 10 нм. Это указывает на формирование полиморфа CaSi_2 6R. Для спектра 20 нм так же имеется область (150-250 cm^{-1}) с дополнительными пиками, но пик в области 203 cm^{-1} имеет гораздо меньшую интенсивность, также отсутствует смещение пика соответствующего модовой симметрии A_{1g} для атомов Si что свидетельствует о наличии одновременно двух полиморфов. Т.е. с увеличением толщины обрабатываемой электронным пучком пленки CaF_2 наблюдается переход от одного полиморфа к другому.

Облученная область с образованием CaSi_2 толщиной 10 нм и 40 нм

На рисунке представлены АСМ сканы поверхности облученной области при температуре образца 550 °C в которых произошло формирование CaSi_2 . Толщина исходной пленки CaF_2 составляла 10 нм и 40 нм



Как видно из рисунка толщина образца существенно влияет на морфологию при облучении поверхности CaF_2 электронным пучком. На образце толщиной 40 нм образовались нанопроволоки, лежащие в плоскости роста и ориентированные в направлениях типа [110]. Так же мы наблюдаем кратеры со средней глубиной 15-20 нм. Мы предполагаем, что образование кратеров связано с накоплением фтора в виде пузырьков и дальнейшем его выходом с образованием ямок в форме кратеров.

Заключение

- Исследования методом КРС подтвердили формирование кристаллических слоев CaSi_2 в областях воздействия электронным пучком для структур выращенных на подложках Si.
- Обнаружен, переход CaSi_2 пространственной группы $R\bar{3}m$ с 3-х слойным трансляционным периодом кремниевых подструктур в элементарной ячейке к 6-ти слойному, при увеличении толщины пленки CaF_2 более 20 нм
- Установлено, что обнаруженный эффект радиационного превращения проявляется в условиях нагрева подложки до температур выше 300 °C.

Модовая симметрия и участвующие атомы	Частоты фононных мод для CaSi_2 , cm^{-1} (теория)
$E_g(\text{Si})$	168
$A_{2g}(\text{Si}_2)$	258
$A_{2g}(\text{Si})$	371
$E_g(\text{Si})$	429

Различия частот фононных мод для 6R и 3R обусловлены следующим образом. Элементарная ячейка 3R CaSi_2 пространственной группы $R\bar{3}m$ содержит три атома Ca и шесть атомов Si. Из-за симметрии, атомы Ca не вносят четно-активных рамановских мод, поскольку они занимают центросимметричные позиции в решетке. Напротив, атомы Si создают одну полностью симметричную моду A_{1g} и одну вырожденную моду E_g (таблица 1). При переходе от полиморфной модификации 3R к 6R Ca вносит в спектры КРС дополнительные активные моды благодаря понижению кристаллографической симметрии Ca. Таким образом, для шестислойного соединения ожидается значительное увеличение числа фононных мод по сравнению с его трехслойным аналогом. Следует отметить, что расстояния связей Si-Si и Ca-Ca очень схожи в обоих полиморфных формах. Следовательно, ключевым отличием структурной модификации 6R от 3R является наличием пиков на КРС спектрах связанных фононными модами таких как $E_u(\text{Ca})$ 113 cm^{-1} , $A_{2u}(\text{Ca})$ 150 cm^{-1} и $A_{1g}(\text{Ca})$ 205 cm^{-1} . Наличие или отсутствие этих пиков на КРС спектрах свидетельствует о той или иной модификации CaSi_2 пространственной группой $R\bar{3}m$.

Модовая симметрия и участвующие атомы	Частоты фононных мод для CaSi_2 , cm^{-1} (теория)
$E_u(\text{Si}+\text{Si}_2)$	102
$E_u(\text{Ca})$	113
$E_g(\text{Ca}-\text{Si}_1-\text{Si}_2)$	150
$A_{2u}(\text{Si}_1-\text{Si}_2)$	151
$A_{2u}(\text{Ca})$	152
$A_{1g}(\text{Ca})$	205
$A_{1g}(\text{Si}_2)$	343
$A_{1g}(\text{Si}_1)$	368
$E_g(\text{Si}_2)$	413
$E_g(\text{Si}_1)$	425