

СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОНОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК Ca_2Si И CaSi_2 НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

Кропачев О.В.¹, Чернев И.М.¹, Галкин К.Н.¹, Алексеев А. Ю.²

*Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН¹
г. Владивосток, Российская Федерация*

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники²
г. Минск, Республика Беларусь*

Галкин Н.Г.¹ – док. физ.-мат. наук, профессор

Миғас Д.Б.² – док. физ.-мат. наук, доцент

Аннотация. В работе исследован рост, структура и оптические свойства эпитаксиальных пленок Ca_2Si и CaSi_2 на кремниевых подложках с ориентациями Si(111), Si(100) и Si(110). Проведено сравнение экспериментальных и теоретических данных оптической спектроскопии и получено соответствие в области межзонных переходов, а также - в области фононов.

Ключевые слова. Полусилицид и дисилицид кальция, пленки, кремний, затравочный слой, молекулярно-лучевая эпитаксия, реактивная эпитаксия, структура, первопринципные расчеты, оптические функции, сравнение эксперимента и теории.

В системе кальций – кремний формируется не менее шести силицидов [1], которые обладают, как металлическими и полуметаллическими [2], так и полупроводниковыми свойствами [3]. Поскольку силициды кальция сформированы из экологически чистых и широко распространенных в земной коре элементов, они представляют заметный интерес для кремниевой электроники и оптоэлектроники. Наиболее известный и получаемый в виде пленок полупроводниковый полусилицид кальция (Ca_2Si) в основном исследован на кремнии с ориентацией (111) [4], а исследования его структуры и оптических свойств на других поверхностях еще не проводились. Дисилицид кальция (CaSi_2) является полуметаллом с не полностью определенными свойствами в виде эпитаксиальных пленок [5].

Данная работа посвящена апробации двух методов роста Ca_2Si и CaSi_2 на кремнии с ориентациями (111), (100) и (110) методами молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) с использованием затравочного (жертвенного слоя) Mg_2Si и методом реактивной эпитаксии (РЭ). Для выращенных пленок исследованы структура и оптические свойства, а также проведено их сравнение с данными первопринципных расчетов оптических функций из электронной структуры, как Ca_2Si , так и CaSi_2 .

Рост пленок моносилицида кальция (CaSi) проводился в сверхвысоковакуумных (СВВ) камерах установок OMICRON Compact и VARIAN с базовым вакуумом $1 \cdot 10^{-10}$ Торр, оснащенных анализатором ДМЭ и ЭОС/ХПЭЭ, блоком молекулярно-лучевых источников кремния (Si) и кальция (Ca) для проведения осаждения Ca, Mg и Si на кремниевые подложки. Рост пленок Ca_2Si всех подложек осуществлялся при соосаждении Si и Ca при температуре 250 °С на предварительно сформированный затравочный слой Mg_2Si , который преобразовывался в Ca_2Si при осаждении атомов Ca на подложку при 250 °С. В СВВ-камере VARIAN рост пленок CaSi_2 на всех типах подложек проводили методом РЭ при $T=475-650$ °С и осаждении Ca на Si(111)7x7 с различными скоростями (0.5 - 8.5 нм/мин). Скорости осаждения (Ca, Mg и Si) калибровались по кварцевому датчику толщины. Всего было выращено 14 образцов, но анализ оптических свойств проводился только для однофазных образцов или образцов с преобладающей одной фазой силицида: Ca_2Si или CaSi_2 .

Спектры отражения (R-спектры) и спектры пропускания (Т-спектры) выращенных образцов регистрировали в течение одного дня после выгрузки при комнатной температуре в диапазоне энергий фотонов 0,05-6,20 эВ на спектрофотометре Hitachi U-3010 и Фурье-спектрометре Bruker Vertex 80v. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны возбуждающего излучения 488 нм регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре LabRam HR 800 после хранения образца не более 2 суток. Расчеты электронной зонной структуры и оптических функций также были выполнены с помощью метода FLAPW в его скалярно-релятивистской версии с использованием пакета WIEN2k [6].

После выгрузки образцов из ростовых камер были проведена регистрация спектров пропускания и отражения в диапазоне энергий фотонов от 0.05 эВ до 6.5 эВ. Основными особенностями для выбранных образцов с пленками Ca_2Si явилась прозрачность в диапазоне энергий фотонов 0.05 – 1.2 эВ (рисунок 1а), а для всех образцов с пленками CaSi_2 наблюдалась частичная прозрачность в диапазоне энергий фотонов 0.4 – 1.1 эВ и плазменный минимум в отражении (рисунок 1б), что ранее наблюдалось для пленок CaSi_2 [5] на подложке $\text{Si}(111)$ с полуметаллическими свойствами. Сравнение с данными теоретических спектров отражения для трех

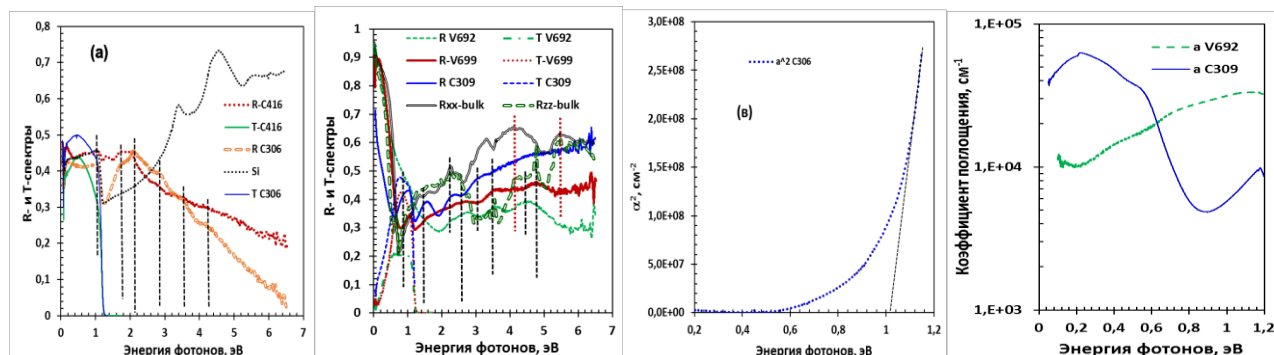


Рисунок 1 – (а) Спектры отражения (R) и пропускания (T) пленок Ca_2Si в образцах А, В и С; (б) спектры отражения (R) и пропускания (T) пленок CaSi_2 в образцах D, E и F и результаты расчета спектров отражения монокристалла CaSi_2 для различных плоскостей: xx и zz; (в) спектры квадрата коэффициента поглощения для пленок Ca_2Si в образцах А и В и монокристалла Ca_2Si для различных плоскостей: xx, yy, zz; (г) спектры коэффициента поглощения для пленок CaSi_2 в образцах D и E и для монокристалла CaSi_2 (плоскости: xx, yy, zz) плоскостей монокристаллов Ca_2Si (рисунок 1а) и CaSi_2 (рисунок 1б) показывает хорошее совпадение по пикам в Ca_2Si и CaSi_2 , что соответствует основным межзонным переходам в монокристаллах. Также следует отметить близкие положения плазменного минимума по данным эксперимента и расчетов в CaSi_2 (рисунок 1 б), который связан с вкладом двух типов носителей, согласно данным расчетов, проведенных в этой работе и работе [5]. Расчеты из R- и T- спектров коэффициентов поглощения (α) для выращенных пленок показали для Ca_2Si существование прямого межзонного перехода 1.05 эВ (рисунок 1 в), а для CaSi - существенные значения ($3 \times 10^4 - 2 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$) в области менее 1.2 эВ (рисунок 1г), что можно связать с вкладом дефектов в пленках CaSi . Это подтверждается сравнением с данными первопринципных расчетов для монокристаллов Ca_2Si (рисунок 1 в) и CaSi (рисунок 1г), для которых значения α при 0.5 - 1.2 эВ несколько меньше.

Спектры поглощения в дальней ИК области для пленок Ca_2Si (рисунок 1б) близки к теоретическим значениям положения фононов [7]. Интенсивность пиков фононов максимальна для пленки на $\text{Si}(111)$, что соответствует ее лучшему кристаллическому качеству по сравнению с подложками $\text{Si}(100)$ и $\text{Si}(110)$. Кристаллическое качество пленок Ca_2Si также подтверждается данными КРС спектров (рисунок 2б) и совпадает с данными расчетов [7]. Пики в спектрах КРС для однофазных пленок CaSi_2 (рисунок 2в) зарегистрированы впервые (201,3; 330,0; 381,9; 412,2 и 439,5 см^{-1}), а их величина и полуширина соответствуют высокому кристаллическому качеству пленок CaSi_2 .

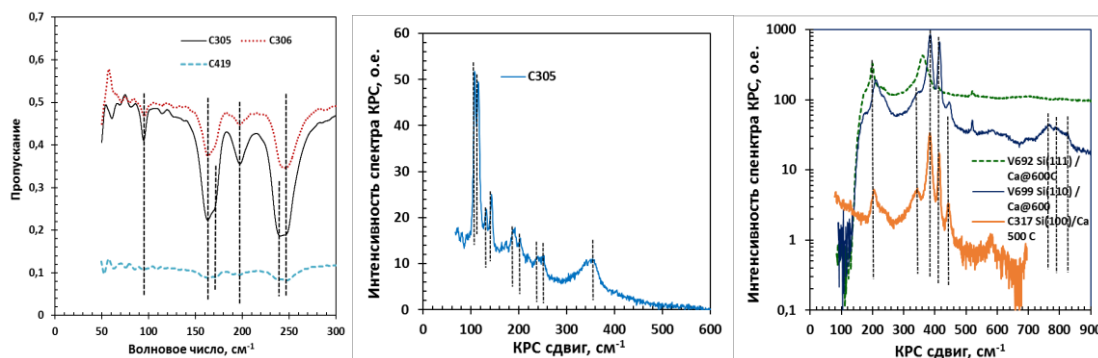


Рисунок 2 – (а) Колебательные спектры в диапазоне частот 0 – 300 см^{-1} для пленок Ca_2Si в образцах А, Б и В; спектры комбинационного рассеяния света - для пленок Ca_2Si в образцах А и В (б) и пленок CaSi_2 в образцах D и E (в).

Эти исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ-БРФФИ № 20-52-00001_Бел_а.

Список использованных источников:

1. The phase diagram of the Ca-Si system / P. Manfrinetti [et al.] // *Intermetallics*, 2000. – V. 8. – P. 223-228.

57-я Научная Конференция Аспирантов, Магистрантов и Студентов БГУИР, 2021 г.

2. Chemical bond and electronic states in calcium silicides: Theory and comparison with synchrotron-radiation photoemission / O. Bisi [et al.] // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 40. – P. 10194-1202.

3. Calculated quasiparticle and optical properties of orthorhombic and cubic Ca₂Si / S. Lebegue [et al.] // Phys. Rev. B, – 2005. - V. 72. – P. 085103(1-9).

4. Ca₂Si(100) epitaxial films on the Si(111) substrate: template growth, structural and optical properties / N.G. Galkin [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing, - 2020, - V. 113, - P. 105036(1-12).

5. Conducting CaSi₂ transparent in infra-red / N.G. Galkin [et al.] // J. Alloys and Compounds, - 2019. – V. 770. – P. 710-720.

6. P. Blaha, [et al.], WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Tech. Universität Wien, Vienna, 2001).

7. Investigation of structural, elastic, and lattice-dynamical properties of Ca₂Si, Ca₂Ge, and Ca₂Sn based on first-principles density functional theory / J.-I Tani, H. Kido // Comput. Mat. Sci., - 2015, - V. 97, - P. 36-41.