

## ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ И ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111)

А.В. Мудрый<sup>1)</sup>, В.Д. Живулько<sup>1)</sup>, О.М. Бородавченко<sup>1)</sup>, В.А. Зиновьев<sup>2)</sup>, А.В. Кацюба<sup>2)</sup>,  
А.Ф. Зиновьева<sup>2)</sup>, Ж.В. Смагина<sup>2)</sup>, А.В. Двуреченский<sup>2)</sup>, А.Ю. Крупин<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,  
220072 Минск, Беларусь, mudryi@physics.by

<sup>2)</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

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

Исследованы оптические характеристики структур с чередующимися нанослоями CaF<sub>2</sub> и Si, созданными методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si(111). Обнаружено, что воздействие электронного пучка с энергией ~ 20 кэВ и плотностью тока 50 мкА/см<sup>2</sup> на формирующиеся нанослои CaF<sub>2</sub> и Si в процессе эпитаксии приводит к модификации наноструктуры CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) с образованием соединения CaSi<sub>2</sub>. В спектрах комбинационного рассеяния света обнаружены узкие линии на частотах ~ 342, 385 и 413 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебательным модам для одной из полиморфных фаз CaSi<sub>2</sub>. Установлено, что гидрогенизация приводит к образованию дефектов структуры, обуславливающих увеличение интенсивности полосы в спектральной области ~ 0.8 эВ в низкотемпературных (~ 78 К) спектрах фотолюминесценции наноструктур CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111).

**Ключевые слова:** наноструктура; молекулярно-лучевая эпитаксия; облучение; гидрогенизация, фотолюминесценция.

## INFLUENCE OF EXPOSURE TO ELECTRON BEAMS AND HYDROGENATION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF MULTILAYER CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) NANOSTRUCTURES

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

<sup>1)</sup>Scientific-Practical Material Research Centre of the National Academy of Science of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus, mudryi@physics.by

<sup>2)</sup>Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

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

The optical characteristics of structures with alternating CaF<sub>2</sub> and Si nanolayers produced by molecular beam epitaxy on Si(111) substrates are studied. It was found that the action of electron beam an energy of ~ 20 keV and a current density of 50 μA/cm<sup>2</sup> on the forming of CaF<sub>2</sub> and Si nanolayers during epitaxy leads to the modification of CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) nanostructures with the formation of CaSi<sub>2</sub> compounds. In the Raman spectra narrow lines were found at frequencies of ~ 342, 385, and 413 cm<sup>-1</sup>, corresponding to vibrational modes for one of the polymorphic phases CaSi<sub>2</sub>. It was found that hydrogenation leads to the formation of structural defects, causing an increase on intensity of the band in the spectral region of ~ 0.8 eV in low temperature spectra (~ 78 K) photoluminescence of CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) nanostructures.

**Keywords:** nanostructure; molecular beam epitaxy; irradiation; hydrogenation; photoluminescence.

### Введение

Создание гетероструктур с наноразмерными слоями Si, встроенными между диэлектрических слоев CaF<sub>2</sub>, на монокри-

сталлических подложках Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии явилось важной основой для выяснения возможности использования таких материалов в

кремниевой оптоэлектронике [1]. Было установлено, что наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  обладают фото- и электролюминесценцией в видимой области спектра в широком диапазоне температур [2, 3]. В последние годы интерес к исследованию этих наноструктур вырос в связи с совершенствованием технологии молекулярно-лучевой эпитаксии и возможностью их модификации в процессе осаждения с применением электронных пучков [4, 5]. В частности, была продемонстрирована возможность получения соединения силицида кальция  $\text{CaSi}_2$  методом молекулярно-лучевой эпитаксии после обработки поверхности электронным пучком [4]. В настоящей работе приведены новые данные о фазовом составе и оптических характеристиках многослойных наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , созданных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

#### Материалы и методы

На монокристаллических подложках  $\text{Si}(111)$  толщиной  $\sim 300$  мкм типа КДБ-10 методом молекулярно-лучевой эпитаксии при температуре  $\sim 700$  °С осаждался буферный слой  $\text{Si}$  с толщиной  $\sim 50$  нм. В дальнейшем при температуре  $\sim 550$  °С осаждался слой  $\text{CaF}_2$  с толщиной  $\sim 10$  нм. Затем при  $\sim 550$  °С на нем осаждался слой  $\text{Si}$  с толщиной  $\sim 0.3$  нм (1 бислои) и слой  $\text{CaF}_2$  с толщиной  $\sim 3$  нм. В наноструктуре  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  было создано 9 пар чередующихся слоев  $\text{Si}$  и  $\text{CaF}_2$ . В процессе молекулярно-лучевой эпитаксии слоев  $\text{Si}$  и  $\text{CaF}_2$  проводилось их облучение электронным пучком с ускоряющим напряжением  $\sim 20$  кэВ и плотностью тока  $50$  мкА/см<sup>2</sup> вдоль кристаллографического направления [110] подложки кремния. В результате воздействия электронного пучка при эпитаксии на поверхности образовывалась полоска с шириной  $\sim 2$  мм, имеющая светлый оттенок вдоль сканируемой области наноструктуры.

Спектры фотолуминесценции (ФЛ) регистрировались при температуре  $\sim 78$  К

при непосредственном погружении наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  в жидкий азот. Спектры ФЛ регистрировались со спектральным разрешением  $\sim 3$ -5 нм с использованием монохроматора МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива  $f \sim 60$  см. Возбуждение неравновесных носителей заряда в наноструктурах осуществлялось с использованием лазера, генерирующего излучение на длине волны 532 нм с мощностью до 120 мВт. В качестве детекторов оптических сигналов использовался  $\text{InGaAs}$  p-i-n фотодиод с областью спектральной чувствительности 0.5-1.7 мкм и фотоэлектронный умножитель типа R9011 для видимой области спектра 0.2-0.85 мкм. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались с использованием Рамановского микроскопа-спектрометра Confotec MR350.

#### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены спектры комбинационного рассеяния света наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , снятые при комнатной температуре со спектральным разрешением  $4$  см<sup>-1</sup> с двух областей, необлученной – спектр 1 и облученной (полоска) – спектр 2. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались с использованием лазерного излучения на длине волны 532 нм при падении луча перпендикулярно  $\text{Si}$ -подложке с ориентацией (111). На рисунке 1 видно, что, спектры комбинационного рассеяния света с необлученной области наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  содержат интенсивные линии, соответствующие колебательным модам от подложки кремния:  $302$  см<sup>-1</sup> – два поперечных акустических фонона (ТА);  $520.5$  см<sup>-1</sup> – поперечный оптический фонон (ТО);  $619$  см<sup>-1</sup> – поперечный оптический и акустический фононы (ТО+ТА). Наиболее интенсивной является линия в области частот  $\sim 520.5$  см<sup>-1</sup>, соответствующая колебательной моде ТО с энергией  $\sim 64.5$  мэВ. Необходимо отметить, что из-за общей малой толщины слоев  $\text{CaF}_2 \sim 37$

нм, разделенных бислоями Si ~ 0.3 нм, в девятислойной наноструктуре CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) нам не удалось зарегистрировать колебательных мод от соединения CaF<sub>2</sub>.

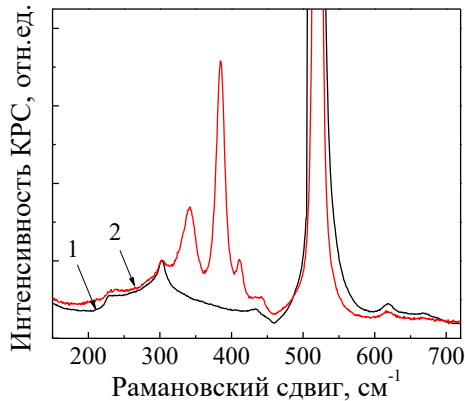


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света наноструктуры CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111), снятые с необлученной (1) и облученной (2) электронным пучком области

Fig. 1. Raman spectra of a CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) nanostructure from the unirradiated area (1) and the area irradiated with an electron beam (2)

Как показали исследования, воздействие электронного пучка на наноструктуру CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) приводит к ее модификации, образованию соединения CaSi<sub>2</sub> и появлению в спектрах комбинационного рассеяния узких линий на частотах ~ 342, 385 и 413 см<sup>-1</sup> от колебательных мод, характерных для одной из полиморфных фаз CaSi<sub>2</sub>, рисунок 1 (спектр 2). Отнесение этих линий к колебательным модам CaSi<sub>2</sub> основано на сравнительном анализе с теоретическими расчетами и экспериментальными данными [4, 6].

Предполагается, что при воздействии электронного пучка на наноструктуру CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) происходит диссоциация осаждаемых слоев соединения CaF<sub>2</sub> на фтор и кальций. Атомы фтора десорбируются с поверхности в процессе роста пленок, в то время как кальций начинает взаимодействовать с кремнием с образованием CaSi<sub>2</sub>. Формирование соединения CaSi<sub>2</sub> в структуре CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) с использованием воздействия электронных пучков является важным шагом в расши-

рении возможностей молекулярно-лучевой эпитаксии.

На рисунке 2 приведены спектры ФЛ структуры CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111), снятые при T ~ 78 К и возбуждении лазером на длине волны 532 нм с размером светового пятна на образце ~ 2 мм<sup>2</sup>, что сопоставимо с размером ширины облученной полоски. Плотность мощности лазерного излучения составляла ~ 5 Вт/см<sup>2</sup>. Как видно на рисунке 2, спектр ФЛ, обозначенный цифрой 1, содержит относительно интенсивную полосу Si<sub>то</sub> с максимумом в области энергий 1.1 эВ, которая обусловлена излучательной рекомбинацией свободных экситонов с участием поперечных оптических фононов с энергией TO ~ 58 мэВ в подложке и буферном слое Si, созданном методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

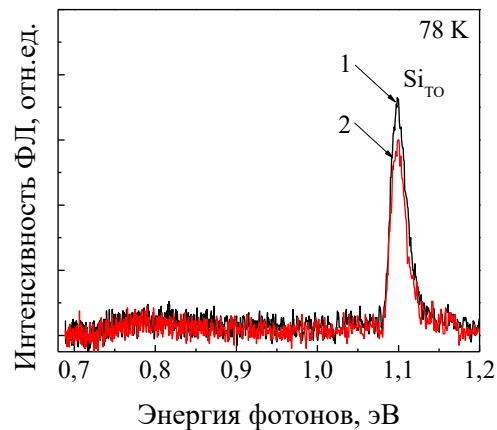


Рис. 2. Спектры ФЛ наноструктуры CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) без гидрогенизации, снятые с необлученной (1) и облученной (2) электронным пучком области

Fig. 2. PL spectra of a CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) nanostructure without hydrogenation, recorded from the unirradiated area (1) and the area irradiated with an electron beam (2)

Важно отметить, что спектр 1 зарегистрирован с области наноструктуры CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) не подверженной облучению электронным пучком. Спектр 2 зарегистрирован с области наноструктуры CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111), облученной электронным пучком. Как видно на рисунке 2, интенсивность полосы экситонной ФЛ незначительно меньше по сравнению с ее интенсивностью в необлученной области.

Можно предположить, что при размере возбуждающего лазерного пятна  $\sim 2 \text{ мкм}^2$  на поверхности полоски, созданной электронным пучком при эпитаксии и содержащей соединение  $\text{CaSi}_2$ , интенсивность полосы  $\text{Si}_{\text{TO}}$ , в основном, определяется излучательной рекомбинацией свободных экситонов на ее границе с необлученной областью структуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ . При фокусировке лазерного луча до  $\sim 100 \text{ мкм}^2$  и его сканировании по модифицированной электронным пучком области было установлено, что интенсивность полосы  $\text{Si}_{\text{TO}}$  сильно уменьшается при смещении от этой границы из-за образования соединения  $\text{CaSi}_2$ . Это обусловлено высоким коэффициентом поглощения возбуждающего излучения на длине волны 532 нм в соединении  $\text{CaSi}_2$ , сформировавшимся в области воздействия электронного пучка и имеющем нулевую ширину запрещенной зоны в соответствии с данными работы [7]. В спектрах ФЛ необлученной и облученной областей наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  наблюдается слабо интенсивная широкая полоса с максимумом  $\sim 0.8 \text{ эВ}$ , которая может быть отнесена к излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда на дефектах структуры, образуемых в Si на границе раздела со слоем  $\text{CaF}_2$  при высокотемпературной эпитаксии наноразмерных слоев  $\text{CaF}_2$  и Si [8].

В дополнение к этому исследовано влияние гидрогенизации (введение атомов водорода) на оптические характеристики наноструктур  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  и соединения  $\text{CaSi}_2$ , создаваемого при облучении электронным пучком. Гидрогенизация наноструктур осуществлялась с использованием высокочастотной (40,7 МГц, 70 Вт) плазмы водорода при температурах выше комнатной по технологии, описанной в работе [9].

На рисунке 3 представлены спектры ФЛ наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , снятые с двух областей, необлученной (спектры 1) и облученной электронами в процессе осаждения чередующихся слоев

$\text{CaF}_2$  и Si (спектр 2), содержащие две полосы в области энергий  $\sim 0.8 \text{ эВ}$  и  $\sim 1.1 \text{ эВ}$ . При этом из сравнительного анализа спектров ФЛ видно, что гидрогенизация наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  по-разному влияет на необлученную и облученную электронами области при одинаковой плотности мощности возбуждения  $P \sim 5.0 \text{ Вт/см}^2$ . В частности, интенсивность полосы собственной экситонной люминесценции  $\text{Si}_{\text{TO}} \sim 1.1 \text{ эВ}$  от подложки кремния незначительно выше (в 1.2 раза), а интенсивность полосы в области энергий  $\sim 0.8 \text{ эВ}$  меньше (в 1.6 раза) в необлученной области по сравнению с облученной (полоской). Это указывает на более эффективную гидрогенизацию в облученной области, приводящую к увеличению интенсивности полосы  $\sim 0.8 \text{ эВ}$ . Значительное увеличение интенсивности полосы  $\sim 0.8 \text{ эВ}$  указывает на образование дефектов структуры при воздействии водородной плазмы в обеих областях наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  – необлученной и облученной.

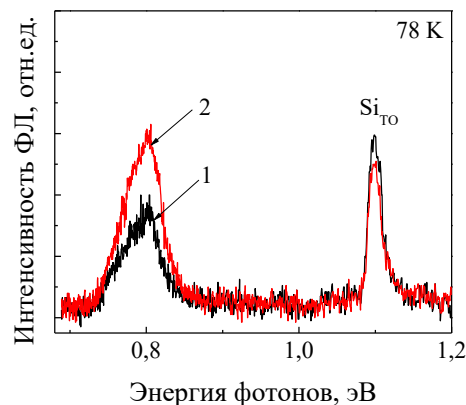


Рис. 3. Спектры ФЛ наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  с гидрогенизацией, снятые с необлученной (1) и облученной (2) электронным пучком области

Fig. 3. PL spectra of a  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  nanostructure with hydrogenation, recorded from the unirradiated region (1) and the region irradiated with an electron beam (2)

На рисунке 4 приведены спектры ФЛ наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$ , снятые в видимой области спектра. Как видно на рисунке 4, в спектрах ФЛ наноструктуры  $\text{CaF}_2/\text{Si}/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$  наблюдается ши-

рокая полоса с максимумом в области энергий  $\sim 1.82$  эВ, которая может быть отнесена к излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда в бислоях Si, созданных на высокотемпературных стадиях  $\sim 550$  °С при формировании чередующихся нанослоев CaF<sub>2</sub> и Si, а полоса  $\sim 2.09$  эВ – к рекомбинации на дефектах, локализованных на границе раздела фаз CaSi<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub> [10].

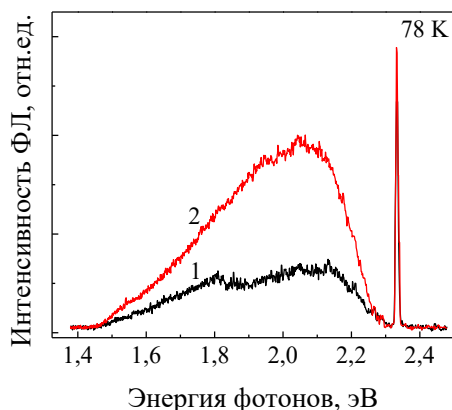


Рис. 4. Спектры ФЛ наноструктуры CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) с гидрогенизацией, снятые с необлученной (1) и облученной (2) электронным пучком области

Fig. 4. PL spectra of a CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) nanostructure with hydrogenation, recorded from the unirradiated region (1) and the region irradiated with an electron beam (2)

Эксперименты и в этом случае показали, что гидрогенизация приводит к усилению интегральной интенсивности фотолюминесценции в 2-3 раза в видимой области спектра, что важно для создания светоизлучающих гетероструктур на основе наноразмерных слоев Si, встроенных в диэлектрические матрицы CaF<sub>2</sub>.

### Заключение

Воздействие электронного пучка с ускоряющим напряжением  $\sim 20$  кэВ и плотностью тока  $\sim 50$  мкА/см<sup>2</sup> на нанослои CaF<sub>2</sub> и Si, формирующиеся на Si при молекулярно-лучевой эпитаксии приводит к их модификации и образованию нанослоев CaSi<sub>2</sub>. По данным комбинационного рассеяния света определены частоты колебательных мод для нанослоев CaSi<sub>2</sub>, совпадающие с частотами мод для объем-

ного кристалла CaSi<sub>2</sub> с пространственной группой R3m [6]. Установлено, что наноструктуры CaF<sub>2</sub>/Si/CaF<sub>2</sub>/Si(111) обладают люминесценцией в инфракрасной и видимой области спектра, что важно для создания светодиодов на их основе и развития кремниевой оптоэлектроники.

Работа выполнена по проекту БРФФИ Ф20Р-082 и РФФИ (грант № 20-52-00016).

### Библиографические ссылки/ References

1. Watanabe M., Matsunuma T., Maruyama T., Maeda Y. Electroluminescence of nanocrystal Si embedded in single-crystal CaF<sub>2</sub>/Si(111). *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998; 37(5B, Part 2): L591-L593.
2. Bassani F., Menard S., Arnaud d'Avitaya F. MBE growth of Si/CaF<sub>2</sub> nanostructures: photoluminescence and absorption properties. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1998; 165(1): 49-53.
3. Bassani F., Menard S., Berbezier I., Arnaud d'Avitaya F., Mihalcescu I. Improvement in luminescence properties of Si/CaF<sub>2</sub> nanostructures. *Mater. Science and Engineering (B)* 2000; B60-70: 340-344.
4. Kacyuba A.V., Dvurechenskii A.V., Kamaev G.N., Volodin V.A., Krupin A.Y. Radiation-induced epitaxial CaF<sub>2</sub> film growth at the molecular-beam epitaxy of CaF<sub>2</sub> on Si. *Mater. Lett.* 2020; 268: 127554.
5. Kacyuba A.V., Dvurechenskii A.V., Kamaev G.N., Volodin V.A., Krupin A.Y. Crystal structure of thin CaSi<sub>2</sub> films grown by radiation-induced epitaxy. *J. Cryst. Growth* 2020; 268: 127554.
6. Castillo S.M., Tang Z., Litvinchuk A.P., Guloy A.M. Lattice dynamics of the rhombohedral polymorphs of CaSi<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* 2016; 55: 10203.
7. Galkin M.G., Dostenko S.A., Galkin K.N., Maslov A.M., Migas D.B., Bogorodz V.O. et. al. Conductive CaSi<sub>2</sub> transparent in the near infrared range. *J. Alloys and Compounds* 2019; 770: 710-720.
8. Tajima M., Ishikawa Y., Kiuchi H, Ogura A. Origin of room-temperature photoluminescence around C-line in electron-irradiated Si and its applicability for quantification of carbon. *Appl. Phys. Express.* 2018; 11: 041301.
9. Yakimov A.I., Kirienko V.V., Armbrister V.A., Dvurechenskii A.V. Hydrogen passivation of self-assembled Ge/Si quantum dots. *Semicond. Sci. Technol.* 2014; 29: 085011.
10. Зиновьев В.А., Кацюба А.В., Володин В.А., Зиновьева А.Ф., Черкова С.Г., Смагина Ж.В. и др. Атомная структура и оптические свойства слоев CaSi<sub>2</sub>, выращенных на CaF<sub>2</sub>/Si-подложках. *Физика и техника полупроводников* 2021; 55(9): 725-728.