

УДК 539.211

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫЙ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ СЛОИСТОГО SnSe₂ НА ПОВЕРХНОСТЯХ Si(111) и Bi₂Se₃(0001)© С. А. Пономарев^{1,2}, К. Е. Захожев^{1,2}, Д. И. Рогило¹, Н. Н. Курусь¹,
Д. В. Щеглов¹, А. Г. Милёхин¹, А. В. Латышев^{1,2}¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13²Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2E-mail: ponomarev@isp.nsc.ru

С использованием метода *in situ* отражательной электронной микроскопии выращены плёнки слоистого SnSe₂ толщиной около 50 и 30 нм на подложках Si(111) и Bi₂Se₃(0001) соответственно. Рост плёнок в обоих случаях проходил по многослойному механизму с формированием выраженных холмов. Высота атомных ступеней измерена методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и составила 0,6 нм, что соответствует толщине слоя SnSe₂. *Ex situ* АСМ-изображение поверхности SnSe₂, выращенное на подложке Si(111), показало высокую концентрацию винтовых дислокаций в плёнке (~12 мкм⁻²) и присутствие доменов с треугольной огранкой ступеней, имеющих два типа ориентации относительно подложки. Обнаружено, что рост плёнки SnSe₂ на поверхности (0001) монокристалла Bi₂Se₃ происходит с формированием одинаково ориентированных относительно подложки холмов с шестиугольной огранкой. Холмы образовывались по многослойному механизму как в местах выхода на поверхность винтовых дислокаций, так и за счёт периодичного зарождения 2D-островков на наивысших террасах, размеры которых достигают 1 мкм. Методом комбинационного рассеяния света показано, что плёнки на обеих подложках имеют спектры, характерные для фазы 1T-SnSe₂.

Ключевые слова: ван-дер-ваальсовая эпитаксия, кремний, селен, халькогениды металлов, Bi₂Se₃, поверхность, SnSe₂.

DOI: 10.15372/AUT20220603

Введение. С момента открытия графена в начале XXI века изучение двумерных (2D) слоистых материалов, в частности халькогенидов металлов, является перспективным и динамично развивающимся направлением физики конденсированного состояния. Данный класс материалов включает соединения, демонстрирующие металлические, полупроводниковые, диэлектрические свойства, а также свойства топологических изоляторов [1]. Эти материалы имеют потенциал применения в спинтронике, оптоэлектронике, фотовольтаике [1, 2]. Ширины запрещённых зон различных слоистых 2D-материалов обеспечивают поглощение от ближнего ИК (1,25 эВ) до УФ (3,5 эВ) излучения, что делает их перспективными для создания фотоприёмников следующего поколения, а отсутствие оборванных связей на поверхности слоёв и их атомарная толщина обеспечивают высокую гибкость и устойчивость к механическим деформациям [3].

Слоистый SnSe₂ обладает электронным средством выше, чем большинство других полупроводниковых материалов (5,2 эВ), что делает его многообещающим для изготовления транзисторов, работающих на основе туннельного перехода [4]. Согласно теоретическим расчётам SnSe₂ имеет высокую подвижность носителей зарядов (436 см²/(В·с)), перспективную для применения в высокочастотных транзисторах [5]. Однако синтез высококачественных эпитаксиальных слоёв двумерных халькогенидов металлов (в том числе SnSe₂)

на поверхности различных полупроводниковых подложек, в частности Si(111) и слоистого $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$, является актуальной проблемой, препятствующей применению данных материалов в современной полупроводниковой электронике [6].

Основа данной проблемы заключается в сильной зависимости электронных и структурных свойств материалов от морфологии поверхности подложки. Известно, что поверхность кристаллической подложки всегда имеет атомные ступени, искажающие кристаллическую решётку выращиваемой плёнки халькогенидов металлов за счёт возникающих механических напряжений, что обеспечивает образование дислокаций и дефектов в процессе роста гетероструктур [1]. Таким образом, управление распределением атомных ступеней на поверхности подложки в совокупности со знанием особенностей взаимодействия халькогенов с поверхностью подложки даёт возможность контролировать морфологию поверхности и соответственно свойства выращиваемой плёнки [7].

В работе [8] методом химического осаждения из паровой фазы на подложке SiO_2/Si выращена плёнка SnSe_2 толщиной около 50 нм, однако на аморфных подложках домены плёнки ориентированы произвольно и при срастании неизбежно образуют протяжённые дефекты, негативно сказывающиеся на свойствах плёнки. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии на поверхности Si(111) выращен Bi_2Se_3 с последующим ростом SnSe_2 толщиной около 30 нм [9], где SnSe_2 хоть и имеет слоистую структуру, но содержит большое количество выходов винтовых дислокаций на поверхность. В работе [10] выращенный на слюде слоистый SnSe_2 не имеет холмов и винтовых дислокаций на поверхности, однако сформировавшиеся домены SnSe_2 ориентированы произвольно в плоскости подложки. В то же время не остаётся нерешённой задача выращивания плёнок SnSe_2 на поверхности Si(111).

Целью данного исследования является разработка методики эпитаксиального ван-дер-ваальсового роста тонких плёнок слоистого SnSe_2 на поверхности монокристаллических подложек Si(111) и $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$.

Методы и материалы. Для реализации роста использовался метод *in situ* отражательной электронной микроскопии (ОЭМ). Подложки Si(111) изготавливались из пластин *n*-типа (0,3 Ом·см) с разориентацией поверхности $0,1^\circ$ и имели размеры $7 \times 1 \times 0,38$ мм. Подложки $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ размерами $7 \times 3 \times 0,3$ мм изготавливались путём отслоения острым лезвием от монокристалла и снятием фасок по краям. В качестве осаждаемых материалов использовался селен чистотой 99,999 % (Металлон, Россия) и олово чистотой 99,999 % (Ted Pella, США). Нагрев образцов обеспечивался пропусканием через них электрического тока [11].

Для *ex situ* анализа морфологии поверхности полученных плёнок использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ, Multimode 8, Bruker). Для измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) с целью анализа фазового состава выращенных плёнок применялся спектрометр (XploRa Plus, Horiba, длина волны 532 нм).

Рост на поверхности Si(111). Подготовка поверхности Si(111) к росту заключалась в её отжиге при температуре $\sim 1250^\circ\text{C}$ в течение 600 с, последующем охлаждении до 450°C , сопровождающемся переходом от разупорядоченной поверхностной фазы “ 1×1 ” к сверхструктуре 7×7 при 830°C , и соответствующим изменением картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО). Калибровка потоков Se и Sn проводилась при температуре 450°C до исчезновения рефлексов сверхструктуры 7×7 на картине ДБЭО. Атомы селена на поверхности Si(111) образуют примесно-индуцированную фазу “ 1×1 ”–Se с концентрацией атомов Se $1/2$ монослоя (МС) ($1 \text{ МС} = 7,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), разрушая сверхструктуру 7×7 [12]. При 450°C десорбция селена с поверхности пренебрежимо мала [13], тогда как при температурах выше 600°C начинается поверхностная диффузия атомов Se и десорбция молекул SiSe_2 , приводящая к нежелательной трансформации морфологии вицинальной поверхности Si(111) [14]. Олово также разрушает сверхструктуру 7×7 , образуя сверхструктуру $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ –Sn при покрытии $1/3$ МС. Потоки Sn и Se калибровались

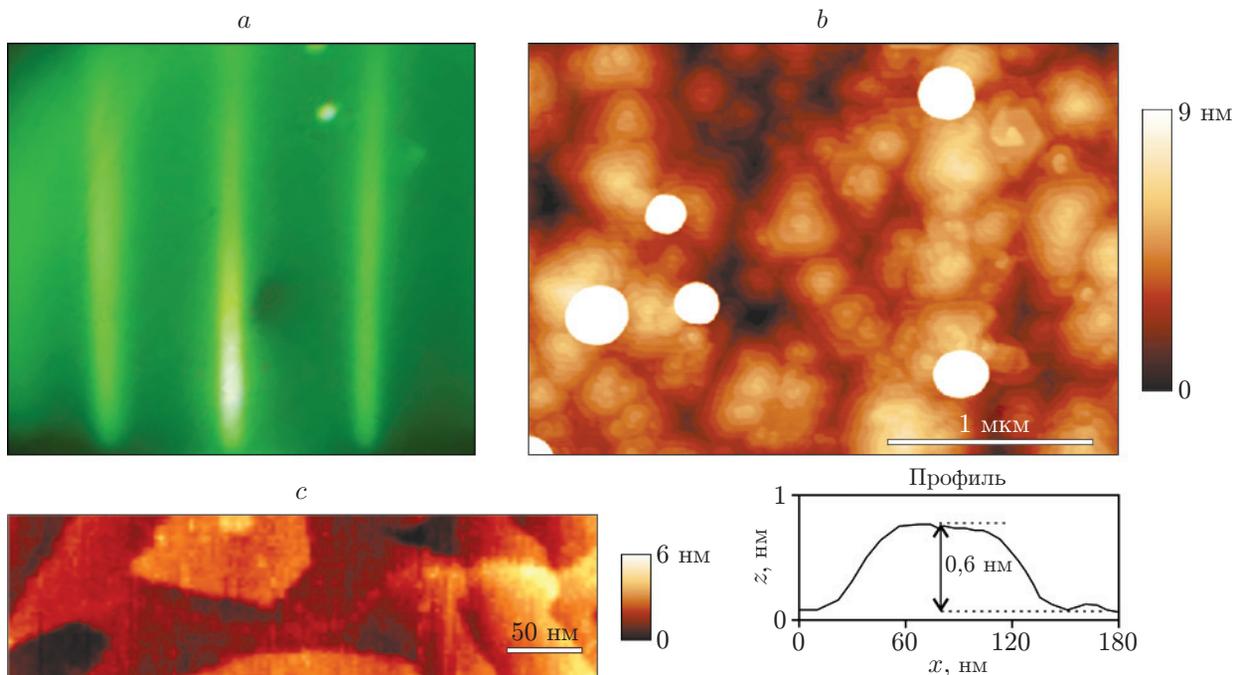


Рис. 1. Морфология поверхности плёнки SnSe₂ на подложке Si(111): *a* — картина ДБЭО от 2*D*-слоёв SnSe₂, выращенных на Si(111); *b* — АСМ-изображение поверхности SnSe₂ с профилем высоты вдоль чёрной линии; *c* — контрастное изображение области срастания доменов

до соотношения Sn/Se в диапазоне от 1/20 до 1/10, так как избыток селена не влияет на стехиометрию выращиваемой плёнки SnSe₂ [4, 15], а соотношение потоков Sn/Se > 1/10 приводит к образованию фазы SnSe [9, 10]. В данной работе скорости осаждения составляли около 0,025 МС/с для олова и 0,25–0,5 МС/с для селена. После калибровки испарителей образец вновь отжигался для очистки поверхности от примесных атомов.

Для последующей реализации ван-дер-ваальсовой эпитаксии чистую нереконструированную поверхность Si(111)–1 × 1 получали осаждением индия при температуре ~450 °С, приводящим при покрытии In 1/3 МС к полному замещению поверхностной фазой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In сверхструктуры 7 × 7 [16]. Далее кремниевая подложка отжигалась при 600 °С в течение 30 с, пока весь индий не сублимирует с поверхности, а сверхструктура 7 × 7 не успеет образоваться [17]. Затем подложка охлаждалась в течение 600 с до температуры 70 °С. Следующим этапом эксперимента являлась пассивация поверхности кремния путём осаждения 1/2 МС селена, для которой необходима температура ниже 100 °С [7], что в совокупности с близостью параметров решёток к поверхностям Si(111)–1 × 1 и SnSe₂ (0,384 и 0,377 нм соответственно [9]) обеспечивает благоприятные условия для ван-дер-ваальсового роста слоистого SnSe₂. Далее проводился рост вспомогательного аморфного слоя SnSe₂ толщиной около 0,6 нм с резким скачком до ростовой температуры 200–250 °С [4, 15], обеспечивающей кристаллизацию аморфного слоя SnSe₂ и последующий эпитаксиальный рост. Кристаллизация такого вспомогательного аморфного слоя селенида висмута позволила значительно улучшить структурное совершенство плёнки на подложке InP(111) [18].

Рост плёнки SnSe₂ на пассивированной поверхности Si(111) сопровождался наблюдением картины ДБЭО с яркими тяжами, соответствующими дифракции от 2*D*-слоёв (рис. 1, *a*). Осаждение олова и селена продолжалось в течение 1800 с. Рост происходил по многослойному механизму с затуханием амплитуды осцилляций интенсивности рефлексов

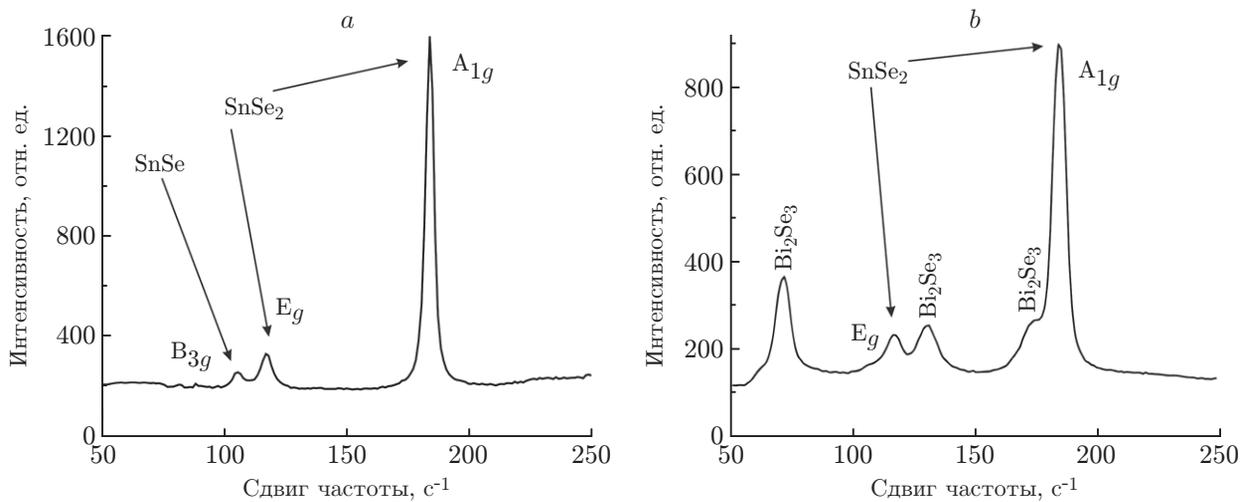


Рис. 2. Спектры КРС-плёнок SnSe₂: *a* — толщиной 50 нм на поверхности Si(111), *b* — толщиной 30 нм на поверхности Bi₂Se₃(0001)

на картине ДБЭО. На рис. 1, *b* представлено *ex situ* топографическое АСМ-изображение поверхности плёнки SnSe₂ толщиной 50 нм. На изображении можно видеть террасированные холмы с атомными ступенями высотой 0,6 нм, соответствующие толщине молекулярного слоя SnSe₂ [9]. Атомные ступени холмов имеют слабую треугольную огранку, причём можно выделить два множества холмов с зеркально ориентированной огранкой ступеней. Это свидетельствует об ориентированности (эпитаксиальности) доменов плёнки относительно подложки, а также о формировании двойниковых дефектов в плёнке либо на границе раздела SnSe₂/Si(111). Границы между доменами визуализируются на топографических АСМ-изображениях в виде тонких светлых линий (рис. 1, *c*). Кроме того, на рис. 1, *b* видно большое количество выходов винтовых дислокаций на поверхность (концентрация $\sim 18 \text{ мкм}^{-2}$). Белые пятна на АСМ-изображении соответствуют 3D-островкам высотой до нескольких десятков нанометров, зародившихся согласно данным *in situ* ДБЭО на финальной стадии эксперимента.

Измерение спектра КРС плёнки SnSe₂ на поверхности Si(111) при комнатной температуре выявило набор колебательных мод, соответствующих объёмному слоистому SnSe₂ (рис. 2). Моды E_g и A_{1g} , соответствующие колебаниям в плоскости и вне плоскости слоя, проявляются на сдвигах частот $118,6 \text{ см}^{-1}$ и $185,0 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с данными для фазы 1T-SnSe₂ ($119,3 \text{ см}^{-1}$ и $186,7 \text{ см}^{-1}$) [8]. Также обнаружен дополнительный пик на сдвиге частоты 107 см^{-1} . Данный пик соответствует колебательной моде B_{3g} фазы SnSe [19], образовавшейся на финальной стадии на поверхности плёнки SnSe₂ в виде 3D-островков эксперимента, возможно, из-за нарушения соотношения потоков осаждаемых материалов [9, 20].

Рост на поверхности Bi₂Se₃(0001). В работах [10, 21] показано, что использование подложки с ван-дер-ваальсовыми связями, в частности слюды, позволяет вырастить плёнку без винтовых дислокаций, несмотря на формирование разориентированных доменов и дефектов на их границах. Для решения данной проблемы использовалась в качестве подложки поверхность (0001) монокристаллического Bi₂Se₃, которая не содержит оборванных ковалентных связей, требующих пассивации. Чистая поверхность Bi₂Se₃(0001) формировалась в процессе отжига при температурах около $450 \text{ }^\circ\text{C}$ с одновременным осаждением селена, при котором происходит конгруэнтная сублимация без ухудшения морфологии поверхности [22]. Далее температура подложки уменьшалась до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и начиналось осаждение олова для выращивания $\sim 0,6 \text{ нм}$ аморфного SnSe₂, сопровождающегося уменьшением интенсивности дифракционной картины от поверхности подложки Bi₂Se₃(0001) (рис. 3, *a*).

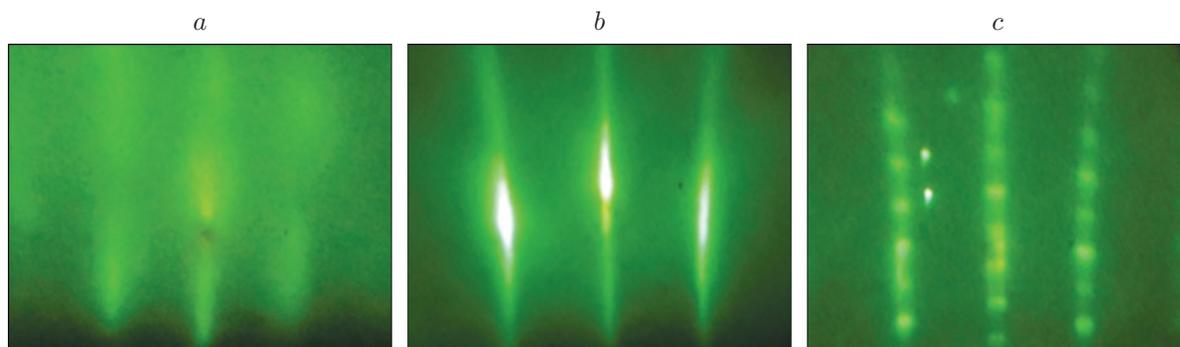


Рис. 3. Картины ДБЭО при росте SnSe_2 на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$: *a* — начало роста аморфного слоя; *b* — в процессе эпитаксиального роста; *c* — при появлении трёхмерных островков

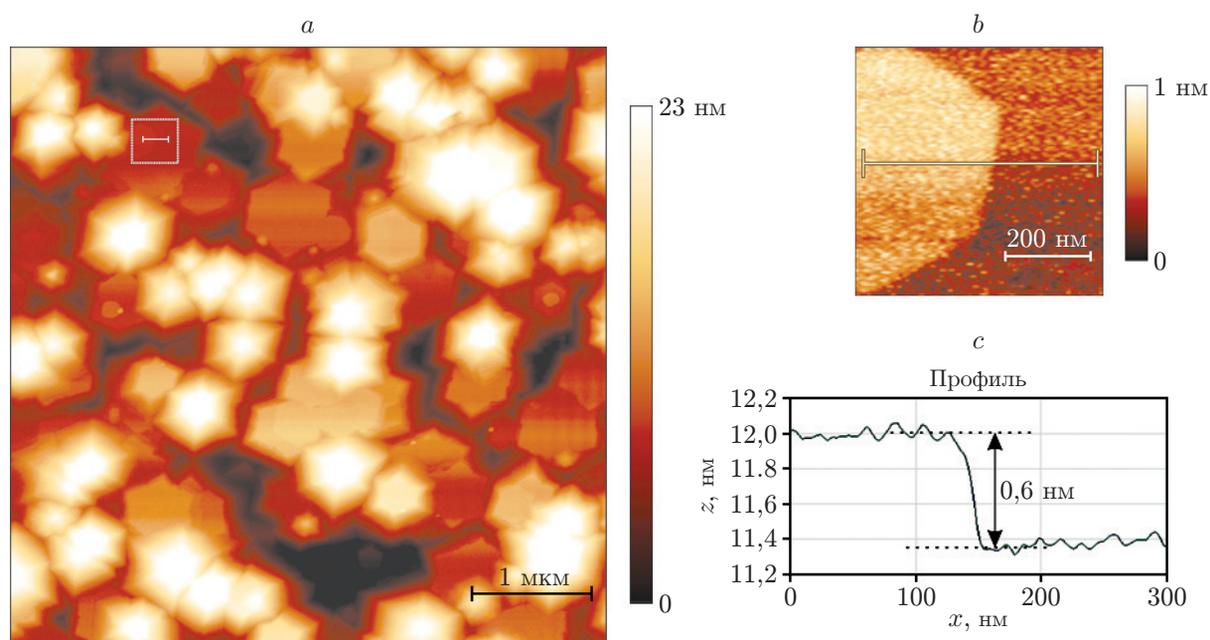


Рис. 4. Морфология поверхности плёнки SnSe_2 на подложке $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$: *a* — АСМ-изображение поверхности слоистого SnSe_2 на подложке $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$; *b* — увеличенное изображение участка с атомной ступенью, выделенного пунктирной линией, *c* — профиль вдоль белой линии

Затем подложка нагревалась до 200–250 °С, что приводило к кристаллизации аморфного слоя SnSe_2 , и рост продолжался по многослойному механизму с постепенным затуханием амплитуды осцилляций интенсивности дифракционных тяжей на картине ДБЭО (рис. 3, *b*). Эксперимент завершался в момент образования точечных рефлексов, соответствующих появлению на поверхности 3D-островков (рис. 3, *c*).

Поверхность плёнки SnSe_2 толщиной 30 нм демонстрирует одинаково ориентированные шестиугольные холмы высотой 10–20 нм (рис. 4). Высота атомных ступеней на поверхности составляет 0,6 нм, что согласуется с известными данными о высоте молекулярного слоя SnSe_2 [9]. Можно видеть, что часть холмов имеет форму шестиугольной пирамиды и сформированы выходами на поверхность винтовых дислокаций. Однако значительная часть поверхности занята не наблюдавшимися ранее шестиугольными холмами SnSe_2 с

плоскими вершинами, представляющими собой атомно-гладкие террасы. Такие холмы не содержат винтовых дислокаций и между ними не визуализируются границы доменов, что свидетельствует о низкой концентрации дефектов кристаллической структуры плёнки. Совокупность таких признаков характерна для роста эпитаксиальных плёнок.

Несмотря на большое (11 %) различие параметров решёток Bi_2Se_3 и SnSe_2 (0,412 и 0,377 нм [9, 23]), концентрация доменов с винтовыми дислокациями составила $\sim 2 \text{ мкм}^{-2}$, что почти на порядок меньше, чем в случае роста SnSe_2 на поверхности $\text{Si}(111)$ — 1×1 ($\sim 18 \text{ мкм}^{-2}$), где отличие параметров решётки составляет около 2 % (0,377 и 0,384 нм). При этом концентрацию образующихся дефектов кристаллической структуры плёнки можно дополнительно снизить путём уменьшения скоростей осаждения материалов с сохранением соотношения потоков, как это показано в случае роста In_2Se_3 на поверхности $\text{Si}(111)$ [16].

КРС-спектр при комнатной температуре (см. рис. 2, *b*) демонстрирует набор колебательных мод, полностью соответствующих слоистому SnSe_2 . Моды E_g и A_{1g} проявляются на частотах $116,3 \text{ см}^{-1}$ и $183,9 \text{ см}^{-1}$ соответственно, что согласуется с известными данными ($119,3 \text{ см}^{-1}$ и $186,7 \text{ см}^{-1}$) для фазы 1T- SnSe_2 [8].

Заключение. Методом *in situ* ОЭМ реализован эпитаксиальный ван-дер-ваальсовый рост 1T- SnSe_2 на поверхностях $\text{Si}(111)$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$. На АСМ-изображениях плёнки SnSe_2 на поверхности $\text{Si}(111)$ присутствуют два множества холмов с зеркально ориентированной огранкой ступеней и места срастания доменов с зеркальной ориентацией граней, что свидетельствует о формировании двойниковых дефектов. На поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ впервые выращена плёнка SnSe_2 с холмами без дислокаций, имеющими шестиугольную огранку и плоские вершины (атомно-гладкие террасы с латеральными размерами до 1 мкм). Границы доменов методом *ex situ* АСМ не визуализируются, что свидетельствует о низкой концентрации дефектов. Показано, что винтовые дислокации при выращивании SnSe_2 на ван-дер-ваальсовой подложке $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ образуются с концентрацией ($\sim 2 \text{ мкм}^{-2}$) на порядок меньшей, чем на подложке $\text{Si}(111)$ ($\sim 18 \text{ мкм}^{-2}$), несмотря на большую разницу параметров решёток (11 % для SnSe_2 — $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$, 2 % для SnSe_2 — $\text{Si}(111)$).

Благодарности. Работа проводилась на оборудовании Центра коллективного пользования «Наноструктуры» в Институте физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН.

Финансирование. Эксперименты на поверхности $\text{Si}(111)$ выполнены при поддержке государственного задания (проект № FWGW-2021-0007), эксперименты на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-72-10124).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vishwanath S., Liu X., Rouvimov S. et al. Controllable growth of layered selenide and telluride heterostructures and superlattices using molecular beam epitaxy // *Journ. Mater. Res.* 2016. **31**, N 7. P. 900–910.
2. Li X., Tao L., Chen Z. et al. Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics // *Appl. Phys. Rev.* 2017. **4**, N 2. 021306.
3. Yang Z., Hao J. Recent progress in 2D layered III–VI semiconductors and their heterostructures for optoelectronic device applications // *Adv. Mater. Technol.* 2019. **4**, N 8. 1900108.
4. Aretouli K. E., Tsoutsou D., Tsiapas P. et al. Epitaxial 2D $\text{SnSe}_2/2\text{D WSe}_2$ van der Waals heterostructures // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. **8**, N 35. P. 23222–23229.
5. Huang Z., Zhang W., Zhang W. Computational search for two-dimensional MX_2 semiconductors with possible high electron mobility at room temperature // *Materials.* 2016. **9**, N 9. P. 716.

6. **Fiori G., Bonaccorso F., Iannaccone G. et al.** Electronics based on two-dimensional materials // *Nat. Nanotechnol.* 2014. **9**, N 10. P. 768–779.
7. **Пономарев С. А., Рогило Д. И., Петров А. С. и др.** Кинетика травления поверхности Si(111) молекулярным пучком селена // *Автометрия.* 2020. **56**, № 5. С. 4–11. DOI: 10.15372/AUT20200501.
8. **Wu J., Hu Z., Jin Z. et al.** Spiral growth of SnSe₂ crystals by chemical vapor deposition // *Adv. Mater. Interfaces.* 2016. **3**, N 16. P. 1600383.
9. **Matetskiy A. V., Kibirev I. A., Zotov A. V. et al.** Growth and characterization of van-der-Waals heterostructures formed by the topological insulator Bi₂Se₃ and the trivial insulator SnSe₂ // *Appl. Phys. Lett.* 2016. **109**, N 2. P. 1–5.
10. **Park Y. W., Jerng S.-K., Jeon J. H. et al.** Molecular beam epitaxy of large-area SnSe₂ with monolayer thickness fluctuation // *2D Mater.* 2016. **4**, N 1. P. 014006.
11. **Rogilo D. I., Sitnikov S. V., Rodyakina E. E. et al.** In situ reflection electron microscopy for the analysis of silicon surface processes: Sublimation, electromigration, and adsorption of impurity atoms // *Crystallogr. Rep.* 2021. **66**, N 4. P. 570–580.
12. **Papageorgopoulos A. C., Kamaratos M.** A study of the restoration of Se/Si(111)-7 × 7 reconstructed surfaces: Preservation of the bulk-terminated state // *Surf. Sci.* 2002. **504**, P. L191–L195.
13. **Rogilo D. I., Fedina L. I., Ponomarev S. A. et al.** Etching of step-bunched Si(111) surface by Se molecular beam observed by in situ REM // *Journ. Cryst. Growth.* 2020. **529**. P. 125273.
14. **Rogilo D., Sitnikov S., Ponomarev S. et al.** Structural and morphological instabilities of the Si(111)-7 × 7 surface during silicon growth and etching by oxygen and selenium // *Appl. Surf. Sci.* 2021. **540**. P. 148269.
15. **Zhang Q., Li M., Lochocki E. B. et al.** Band offset and electron affinity of MBE-grown SnSe₂ // *Appl. Phys. Lett.* 2018. **112**. N 4. P. 042108.
16. **Ponomarev S., Rogilo D., Mironov A. et al.** Thermal hysteresis in the resistance of In₂Se₃ film on Si(111) surface // *Proc. of the IEEE 22nd Int. Conf. of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM).* Souza, the Altai Republic, Russia, 30 June 2021 - 04 July, 2021. Vol. 18. P. 50–53.
17. **Zotov A., Saranin A., Kubo O. et al.** Quantitative STM investigation of the phase formation in submonolayer In/Si(111) system // *Appl. Surf. Sci.* 2000. **159–160**. P. 237–242.
18. **Schreyeck S., Tarakina N. V., Karczewski G. et al.** Molecular beam epitaxy of high structural quality Bi₂Se₃ on lattice matched InP(111) substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2013. **102**, N 4. 041914.
19. **Liu F., Parajuli P., Rao R. et al.** Phonon anharmonicity in single-crystalline SnSe // *Phys. Rev. B.* 2018. **98**, N 22. 224309.
20. **Luo S., Qi X., Yao H. et al.** Temperature-dependent raman responses of the vapor-deposited tin selenide ultrathin flakes // *Journ. Phys. Chem. C.* 2017. **121**, N 8. P. 4674–4679.
21. **Zhou X., Gan L., Tian W. et al.** Ultrathin SnSe₂ flakes grown by chemical vapor deposition for high-performance photodetectors // *Adv. Mater.* 2015. **27**, N 48. P. 8035–8041.
22. **Ponomarev S. A., Rogilo D. I., Kurus N. N. et al.** In situ reflection electron microscopy for investigation of surface processes on Bi₂Se₃(0001) // *Journ. Phys. Conf. Ser.* 2021. **1984**, N 1. 012016.
23. **Chen X., Zhou H. D., Kiswandhi A. et al.** Thermal expansion coefficients of Bi₂Se₃ and Sb₂Te₃ crystals from 10 K to 270 K // *Appl. Phys. Lett.* 2011. **99**, N 26. 261912.

Поступила в редакцию 23.09.2022

После доработки 18.10.2022

Принята к публикации 21.10.2022