

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СУБСТРУКТУРА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОСЛОЕВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА КРЕМНИЙ-ОЛОВО НА КРЕМНИИ ПО ДАННЫМ СИНХРОТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2016 С. Ю. Турищев¹, В. А. Терехов¹, А. А. Тонких^{2,3}, Н. Д. Захаров², А. В. Анисимов¹,
О. А. Чувенкова¹, Ю. А. Юраков¹, Е. В. Парина¹, Д. А. Коюда¹, Б. В. Сеньковский⁴

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

²Max Planck Institute of Microstructure Physics, Weinberg 2, 06120 Halle, Germany

³Институт физики микроструктур РАН, ГСП-105, 603950 Нижний Новгород, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7—9, 199034 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 21.01.2016 г.

Аннотация: методами спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с применением синхротронного излучения исследованы особенности атомного и электронного строения, а также химической связи в нанослоях эпитаксиальных структур кремний-олово. Показана возможность формирования эпитаксиального SiSn слоя в области концентраций, значительно превышающей предел растворимости Sn в Si. Перестройка локальной плотности электронных состояний указывает на формирование твердого раствора, близкого к $\text{Si}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}$.

Ключевые слова: атомное и электронное строение, система кремний — олово, плотность состояний, энергия связи, эпитаксиальные нанослои, твердые растворы, синхротронное излучение, рентгеновская и электронная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Применение твердых растворов (ТР) позволяет плавно, через состав менять электронную структуру, оптические и электрофизические свойства полупроводников. Внедрение атомов олова в кристаллическую решетку кремния и создание твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ может позволить в широких пределах управлять их оптическими свойствами в ближней ИК области [1], а также генерационно-рекомбинационными процессами и переносом носителей заряда в подобных структурах. Кроме того, при изменении концентрации олова в кремнии должна наблюдаться существенная перестройка зонной структуры, и при определенных концентрациях проявляться свойства прямозонного материала [1, 2]. Вышеперечисленное может открыть перспективы использования твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ в различных устройствах оптоэлектроники, таких как лазеры, светодиоды, фотоприемники, а также в термоэлектрике.

Однако существенное (~17 %) различие параметров решетки в Si и α -Sn [1] и низкая взаимная растворимость в кубической фазе затрудняет формирование однородных по структуре твердых растворов на их основе и требует применения неравновесных методов роста. Таким образом, задача формирования и исследования эпитаксиальных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Si}$ актуальна.

В данной работе ставится цель детального исследования атомной и электронной структуры подобных пленок. Особенный интерес здесь вызывают экспериментальные исследования электронной структуры системы $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ с составом, превышающим предел растворимости ($x > 0.1$ ат.%), находящейся в кубической алмазоподобной фазе [3].

Методы рентгеновской и электронной спектроскопии традиционно применяются для получения информации об атомном и электронном строении подобных объектов. Эти методы являются неразрушающими и высокочувствительными к элек-

тронному спектру тонких (единицы — десятки нанометров) слоев. Более того, такие методы, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES — X-ray absorption near edge structure) имеют высокую чувствительность к локальному окружению атомов заданного сорта, что делает их особо актуальными для анализа наноструктур различного состава.

Применимость указанных методов для диагностики разнообразных наноразмерных структур известна, продемонстрирована в ряде работ при изучении полупроводниковых наноструктур, в том числе на основе кремния [4, 5, 6, 7] и олова [8, 9, 10, 11].

В настоящей работе приводятся результаты исследования методами XANES и XPS тонких эпитаксиальных пленок Si-Sn, выращенных на подложках кристаллического кремния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные образцы были получены методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке Si (001) с буферным слоем Si толщиной 50 нм [12]. Для формирования всех типов структур очищенные и высушенные подложки транспортировались в сверхвысоковакуумную камеру для выращивания пленок, где производилась десорбция термического оксида при температуре 840 °С. Затем на буферный слой кремния толщиной 50 нм одновременно осаждались атомы кремния (~92 ат. %) и олова (~8 ат. %), источниками которых выступали электронно-лучевой испаритель (Si) и эффузионная ячейка (Sn). Толщина осажденного слоя SiSn составила порядка 10 нм (Структура I). Для Структуры II при $T = 200$ °С также был сформирован 10-нм слой кремния, закрывающий 10-нм слой SiSn.

Данные просвечивающей электронной микроскопии (Transmission Electron Microscopy, TEM) были получены в геометрии поперечного сечения в режиме темнопольного изображения на TEM микроскопе CM20 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Исследования особенностей электронной и атомной структуры образцов были проведены методами XANES и XPS. XANES — метод исследования локальной парциальной плотности электронных состояний в зоне проводимости поверхностных слоев исследуемого вещества, позволяющий получить информацию о локальном окружении поглощающих атомов (в нашем случае кремния, олова и кислорода), и эффектах упорядочения

в структурной сетке анализируемого поверхностного слоя [13]. Метод XPS использовался нами для получения информации об энергиях связи и химических сдвигах основных состояний атомов поверхностного слоя [14]. Указанные спектральные методы применялись для исследования образцов с использованием синхротронного излучения, обладающего рядом преимуществ, таких, например, как высокая интенсивность, что позволяет существенно увеличить разрешающую способность и чувствительность методов. Было использовано излучение двух центров: SRC (Университет Висконсин-Мэдисон, Стоутон, США) и BESSY-II (Гельмгольц Центр Берлин, Берлин, Германия). Поток фотонов составил 10^9 — 10^{12} фотонов/с, ток накопителя 100—300 мА.

При получении Si $L_{2,3}$ -спектров XANES использовался канал MARKV синхротрона SRC [15]. При получении Sn $M_{4,5}$ и O K спектров использовался Российско-Германский канал RGBL синхротрона BESSY II [16]. Глубина анализируемого слоя поверхности [17, 18] и энергетическое разрешение для различных краев поглощения XANES составляли следующие величины. Si $L_{2,3}$ -спектры: ~5 нм, 0.05 эВ; Sn $M_{4,5}$ - и OK-спектры: ~10 нм, 0.1 эВ. Во всех случаях детектировался полный выход электронов (TEY — total electron yield) при регистрации компенсационного тока образца. Вакуум в экспериментальных камерах составлял $\sim 10^{-10}$ Торр. При регистрации всех спектров XANES угол падения синхротронного излучения составлял 90° к плоскости поверхности.

При получении данных XPS использовался российско-германский канал RGBL синхротрона BESSY II, экспериментальная камера которого была оснащена анализатором SPECS PHOIBOS150. Энергия фотонов составила 800 эВ, аппаратное уширение — порядка 0.1 эВ. Вакуум в камерах спектрометра, поддерживался на уровне 10^{-10} Торр. Глубина анализа при энергиях квантов синхротронного излучения $h\nu \sim 800$ эВ составляла ~2 нм. Калибровка и нормировка спектров проводились с использованием пленки чистого золота по измерению энергии связи остоного 4f уровня золота и уровня Ферми при тех же условиях регистрации, что и для исследуемых образцов. Положение остовных уровней также контролировалось по положению C1s уровня остатков углеводородных загрязнений на поверхности образцов, приведенному к значению 285.0 эВ согласно [19]. Для обеспечения стока заряда при регистрации спектров использовалось стандартное крепление образцов на держателях типа Omicron.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные ТЕМ для Структуры I, представленные на рис. 1, показывают наличие контраста в области эпитаксиальных слоев Si и SiSn. Темная полоса в приповерхностном слое соответствует SiSn слою, обладающему большей рассеивающей способностью за счет тяжелых атомов Sn. Вставка к рис. 1 показывает увеличенное изображение гетероперехода Si/SiSn. На этом увеличенном изображении видно, что атомные плоскости пересекают интерфейс без формирования дефектов. Последнее означает, что рост SiSn слоя происходил в псевдоморфном режиме, когда решетка SiSn упруго сжата в плоскости и растянута в направлении роста.

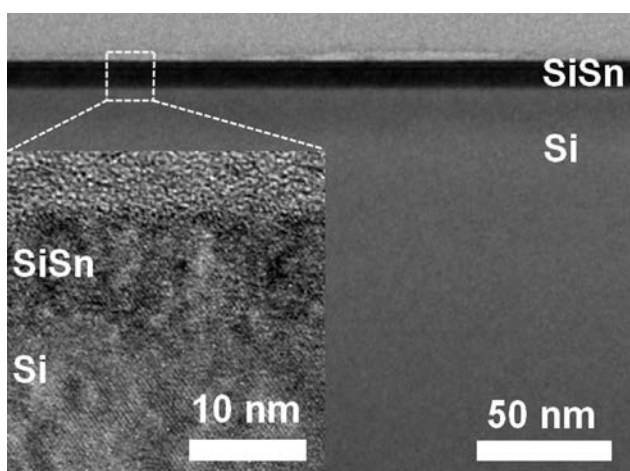


Рис. 1. Скол образца SiSn (Структура I) по данным ТЭМ

На рис. 2 приведены данные спектроскопии XANES, зарегистрированные вблизи $L_{2,3}$ краев поглощения кремния для всех исследуемых структур, а также для подложки c-Si, на которую эпитаксиально нанесен буферный слой монокристаллического кремния, а в табл. 1 представлены энергетические значения спектральных особенностей для всех приведенных спектров. На рис. 3 для сопоставления представим Si $L_{2,3}$ XANES для эталонных структур: используемой в работе чистой подложки монокристаллического кремния c-Si (p-тип, 5 Ом·см), толстой пленки аморфного кремния a-Si: H, покрытых естественным оксидом кремния и термически выращенной 10 нм пленки SiO₂. На рис. 4 приведены более детально зарегистрированные данные Si $L_{2,3}$ XANES спектров в области краев поглощения «элементарного» кремния (99.8—104 эВ, где 99.8 эВ соответствует дну зоны проводимости E_c в шкале энергий относительно Si $2p_{3/2}$ уровня).

Анализ распределения спектральных особенностей и сопоставление с данными XANES по

эталонным структурам (рис. 2 и 3) показывает, что выращиваемые буферный и закрывающий эпитаксиальные слои кремния имеют четко выраженную тонкую структуру (A, B, C, D), характерную для эталона монокристаллического кремния.

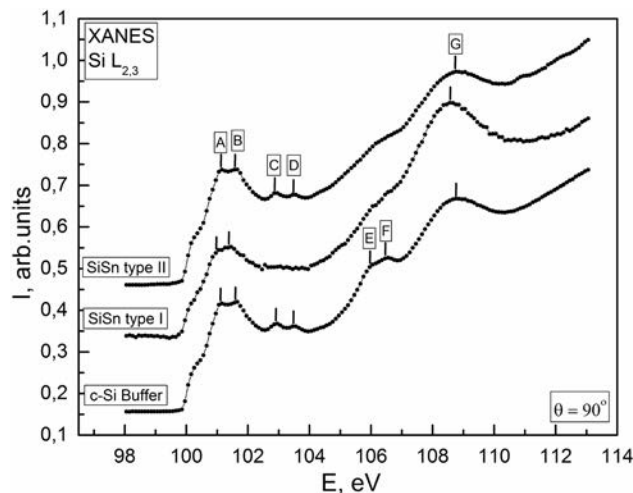


Рис. 2. Спектры XANES $L_{2,3}$ края поглощения исследованных образцов $Si_{1-x}Sn_x$, эпитаксиального слоя кремния, а также чистой подложки c-Si. A—G — основные спектральные особенности

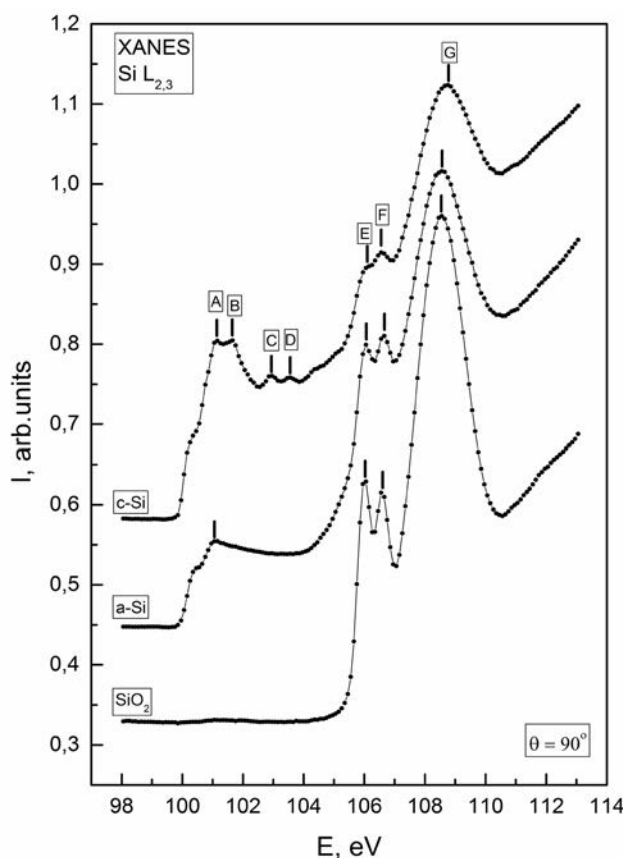


Рис. 3. Эталонные спектры кристаллического кремния (c-Si), аморфного кремния (a-Si) и оксида кремния (SiO₂)

Таблица 1. Значения энергий пиков исследуемых XANES Si L_{2,3} спектров

| Образец | E _c , эВ | A | B | C | D |
|-------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| c-Si | 99.86 | 101.09 | 101.60 | 101.88 | 103.50 |
| c-Si Buffer | 99.88 | 101.11 | 101.64 | 102.91 | 103.51 |
| SiSn Тип I | 99.80 | - | 101.49 | - | - |
| SiSn Тип II | 99.87 | 101.09 | 101.60 | 102.89 | 103.48 |

В случае отсутствия закрывающего слоя кремния (Структура I), когда на поверхности находится эпитаксиальный слой Si_{1-x}Sn_x, зарегистрированный XANES Si L_{2,3} спектр заметно отличается от эталонного c-Si (рис. 3). Так, выявлена заметная перестройка плотности электронных состояний в зоне проводимости кремния (рис. 2), которая проявляется в виде заметного сдвига дна зоны проводимости и первых двух максимумов на ~0.1—0.15 эВ в сторону меньших энергий (табл. 1), а также размытие их плотности (рис. 4 в области 99.8 ≤ *hν* ≤ 104 эВ). Учитывая задаваемую концентрацию олова (~ 8 ат.%) в SiSn слое и предполагая линейное уменьшение ширины запрещенной зоны SiSn с ростом концентрации Sn [20], величина сдвига E_c соответствует уменьшению ширины запрещенной зоны в твердом растворе. Сглаживание структуры плотности состояний, видимо, обусловлено появлением существенного беспорядка в распределении потенциала решетки ТР из-за внедрения атомов олова, размеры которых на 20 % превышают размеры атомов кремния. Таким образом, наблюдаемые изменения в плотности связанных состояний SiSn свидетельствуют об образовании твердого раствора.

Кроме размытия плотности состояний в области электронных состояний элементарного кремния (*hν* < 105 эВ) наблюдается достаточно сильное размытие плотности связанных состояний, соответствующих оксиду (*hν* > 105 эВ) на поверхности ТР по сравнению с аналогичным спектром оксида на поверхности буферного слоя (рис. 2) и эталоном SiO₂ (рис. 3).

В случае образца Структуры II (с закрывающим 10 нм эпитаксиальным слоем Si) выявлена хорошо выраженная тонкая структура, совпадающая с тонкой структурой c-Si (рис. 4) в области энергий 99—104 эВ.

Для подтверждения образования твердого раствора в слоях Si_{1-x}Sn_x были получены спектры Sn M_{4,5}, отражающие распределение свободных Sn пр-состояний.

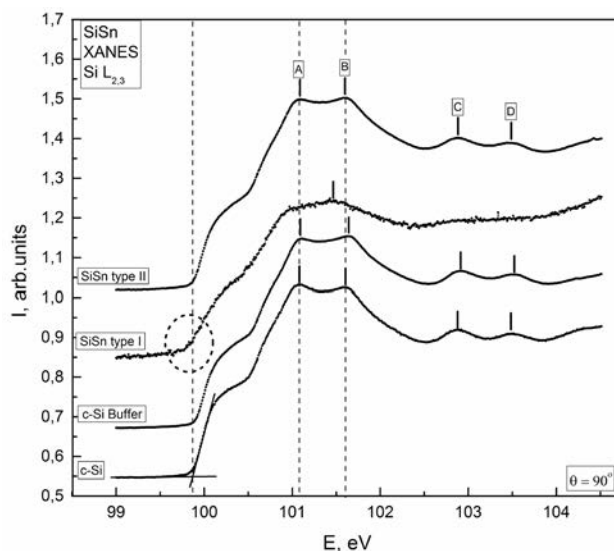


Рис. 4. Край поглощения XANES Si L_{2,3} спектров исследуемых образцов, а также подложки кристаллического кремния (Si). A—D — основные спектральные особенности

На рис. 5 представлен Sn M_{4,5} спектр образца I, а также для сопоставления и анализа приведены спектры фольги олова после механической чистки (Sn refresh) и диоксида олова SnO₂ [21]. Здесь же приведем спектр для тонкой 100 нм пленки олова на подложке кремния, нанесенной методом магнетронного распыления и отожженной на воздухе при температуре 170 °С в течение одного часа. Согласно [8, 22], в спектре данной пленки проявляется как монооксид (в большей степени), так и диоксид олова.

Как видно из сопоставления данных, приведенных на рис. 5, в образце I типа наблюдаемая структура спектра по энергетическому положению основных спектральных особенностей в большей степени соответствует таковой в пленке SnO_x/Si, меняется лишь распределение относительной интенсивности. В то же время, в исследованном образце в области пика B наблюдается двойной пик при E ~ 487.2 и 487.9 эВ, а в пленке субоксида SnO_x/Si — только 1 максимум с E = 487.9 эВ.

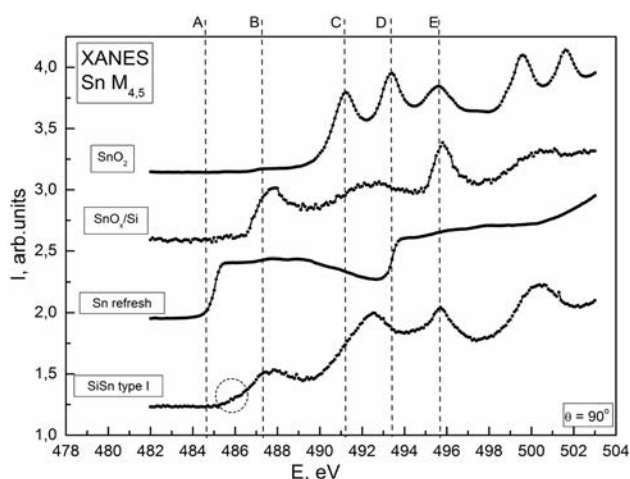


Рис. 5. XANES Sn $M_{4,5}$ спектры эталонных образцов и исследованной структуры. $A—E$ — основные спектральные особенности

Как было показано ранее, спектральная особенность (B) в области ~ 487.3 эВ обусловлена атомами олова с дефицитом кислорода в своем окружении, в нестехиометрическом диоксиде олова [9, 21, 23]. В то время как для стехиометрического SnO_2 свойственны три характерных пика при энергиях 491.2, 493.4 и 495.6 эВ (C, D, E).

Кроме того, обращает на себя внимание то, что в структуре типа I (рис. 5), при энергиях меньше 487 эВ наблюдается затянутый почти на 2.5 эВ спад интенсивности и, соответственно, плотности электронных состояний. Это размытие, по видимому,

обусловлено тем, что в поверхностном слое формирующегося TP $Si_{1-x}Sn_x$ часть атомов олова при внедрении в решетку кремния могут формировать кластеры с кремнием различной координации и соотношением компонент, что вызывает энергетические сдвиги и размытие плотности состояний в зоне проводимости, обнаруженные ранее по данным Si $L_{2,3}$ -спектров. При этом, по Sn $M_{4,5}$ -спектрам низкоэнергетический сдвиг E_c существенно больше, чем по Si $L_{2,3}$ -спектрам, так как изменение ширины запрещенной зоны при переходе от SnO к $Si_{1-x}Sn_x$ значительно больше, чем при переходе от Si к $Si_{1-x}Sn_x$.

Таким образом, по данным спектров поглощения кремния и олова в поверхностных слоях эпитаксиальной пленки $Si_{1-x}Sn_x$ кроме оксидов олова и кремния наблюдается фаза, содержащая кремний и олово в неокисленном состоянии, но по спектрам XANES отличающаяся от c-Si и металлического олова, что можно связать с возможным образованием твердого раствора $Si_{1-x}Sn_x$. Поэтому для уточнения характера химического окружения в этой фазе были получены спектры XPS.

На рис. 6 представлены фотоэлектронные Si 2p спектры эталонного c-Si и исследуемого образца I типа. На спектрах четко различим спин-дублет Si 2p $_{1/2,3/2}$ линии элементарного кремния в интервале энергий связи 98.8—99.8 эВ и небольшой оксидный пик в интервале энергий связи 102.3—103.6 эВ. Энергии связи линий представлены в табл. 2.

Таблица 2. Энергия связи основных линий

| Линии | Образцы | | | | Литературные данные |
|-------|--------------------------|------------|----------------|---------------------------|---|
| | c-Si | Sn refresh | SnO_2 | SiSn Тип I | |
| Si2p | 98.76 99.40 103.09 | | | 99.03 99.63 102.44 | Si 2p $_{3/2}$ 99.8 [19]; 98.6, 99,1 [24]; 98.9 [24]; [24]; Si 2p $_{1/2}$ 100.4 [19], Si 2p 100.1 [19], SiO 100.2 [19], SiO 102.6 [19] SiO2 103.0 [19]; 103.1, 103.4 [24]; 103.4 [24]; 103.5 [24] |
| Sn3d | | 484.9 | 487.2 | 484.77 487.11 | Sn 484.5, 484.7, 484.9 [24], SnO_2 487.3[23], 487.5[25] |
| O1s | | | 531.2 532.7 | 530.84 531.99 532.8 | SnO_2 531.4 [25] SiO_2 532.0—533.4 [27]; O- и OH- 531.3 [27], 531.8 [28], O_2^{2-} 532.7 [27] |

Анализ приведенных данных показывает, что энергия связи линии элементарного кремния в образце I типа несколько превышает энергию связи образца эталонного c-Si, при этом их ширина на полувысоте уже эталонного спектра.

На рис. 7 представлены фотоэлектронные спектры Sn 3d эталонных образцов: очищенной в вакууме оловянной фольги (Sn refresh), диоксида олова SnO_2 [9, 21] и исследованного образца I типа. Значения энергии связи Sn 3d-уровня в эталонных

образцах очищенной от оксида оловянной фольги и диоксида олова составляет 484.9 и 487.2 эВ соответственно (рис. 7, табл. 2). В образце I типа наблюдается 2 компонента с энергиями связи 484.77 эВ и 487.11 эВ, соответствующие неокисленному олову и диоксиду олова соответственно. Наличие в этом образце двух различных энергий связи может свидетельствовать о следующем. Часть атомов олова связана с кислородом в результате естественного окисления поверхности (наиболее интенсивный пик). Однако заметный пик с энергией связи, близкой к металлическому Sn, свидетельствует о нахождении в изученном слое поверхности атомов олова, не связанных с атомами кислорода. Возможно, наблюдаемый результат относится к атомам олова, встраиваемым в решетку кремния с образованием твердого раствора.

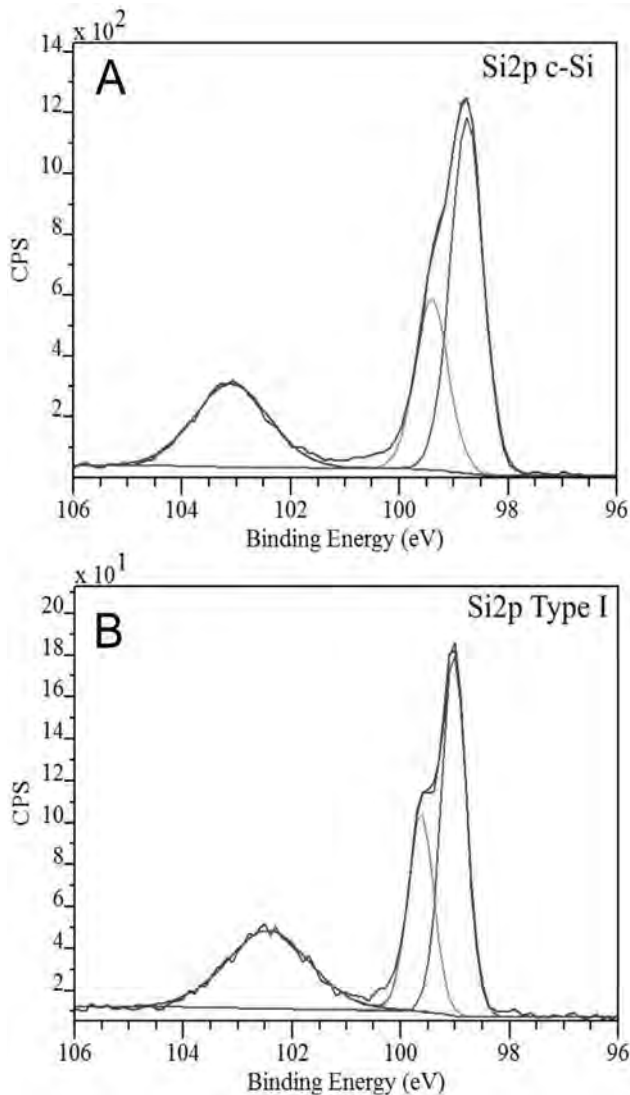


Рис. 6. XPS Si 2p уровня в c-Si и исследованной структуре

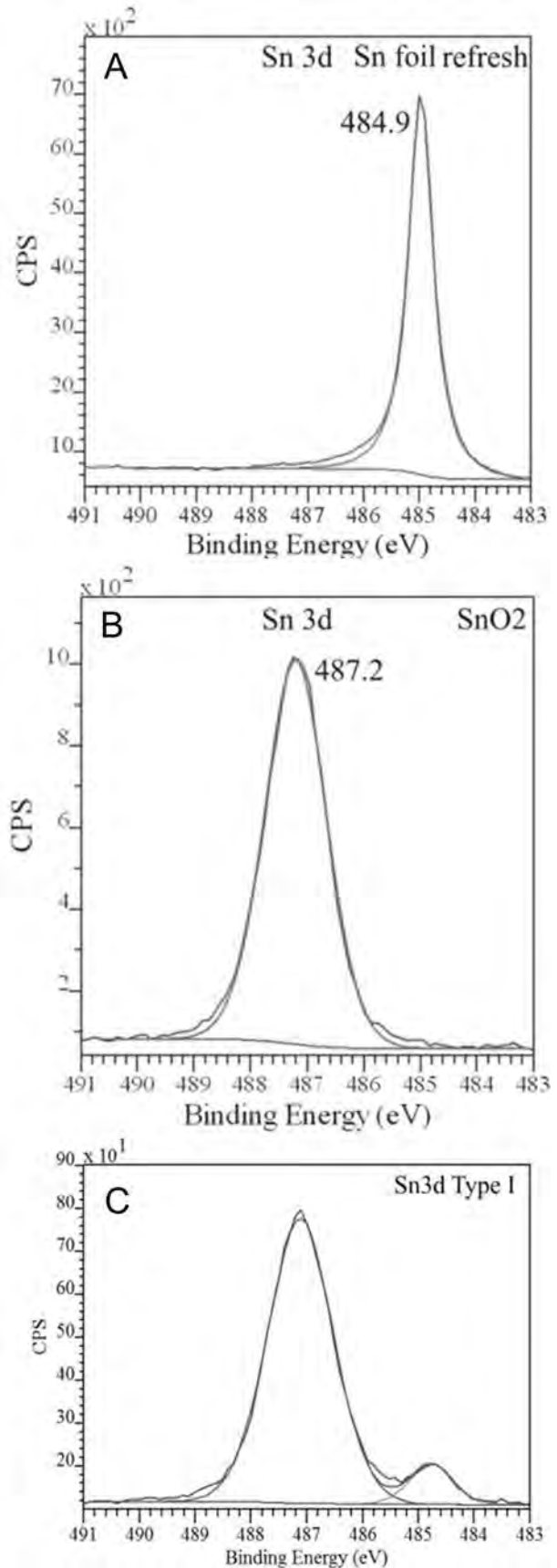


Рис. 7. XPS Sn 3d уровня эталонных образцов и исследованной структуры

Таким образом, анализ приведенных данных позволяет сделать вывод, что на поверхности образца I типа наряду с элементарными оловом и кремнием наблюдается диоксид олова, диоксид кремния и недоокисленный диоксид кремния, количество которого на поверхности образца преобладает. С учетом глубины анализа можно отметить, что на поверхности образца образуется оксид толщиной менее 1 нм, состоящий из SiO_2 , SiO_{2-x} и SnO_2 , который покрывает исходный слой SiSn , характеризующийся несколько большим значением энергии связи атомов кремния и несколько меньшим значением энергии связи атомов олова по сравнению с объемными материалами (табл. 2). Наличие линий металлического Sn и элементарного Si свидетельствует о препятствовании дальнейшему доокислению исходного слоя SiSn .

ВЫВОДЫ

Таким образом, комбинированное XANES и XPS исследование атомного и электронного строения эпитаксиальных оловосодержащих структур на кремнии показывают следующее. В пленке, полученной одновременным осаждением олова и кремния, формируется твердый раствор, близкий к $\text{Si}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}$. Эта структура характеризуется меньшей энергией дна зоны проводимости и первого максимума плотности состояний в ней, а также размытием плотности состояний вблизи E_c , которое обусловлено наличием крупных атомов олова в решетке кремния. Формирование твердого раствора сопровождается небольшими изменениями в значениях энергий связи атомов олова и кремния. Влияние твердого раствора на атомное и электронное строение закрывающего слоя кремния не выявлено, что, возможно, указывает на псевдоморфную природу слоя SiSn и согласуется с данными ТЭМ.

Таким образом, наше исследование приводит прямые экспериментальные доказательства формирования SiSn слоя в области концентраций, намного превышающей предел растворимости Sn в Si. Экспериментально установленные факты понижения энергии запрещенной зоны в SiSn слое, а также формирования бездефектной двойной гетероструктуры Si/SiSn/Si, открывают перспективы использования твердых растворов SiSn в технологии гетероструктурных приборов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014—

2016 годы, Проект № 1606. Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации Гельмгольца Центра Берлин, а также Координаторам Российско-Германского канала синхротрона BESSY II Гельмгольца Центра Берлин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Soref R. A., Perry C. H. // *J. Appl. Phys.*, 1991, 69, pp. 539—548. DOI: 10.1063/1.347704
2. Moontragoon P., Ikonic Z., Harrison P. // *Semicond. Sci. Technol.*, 2007, 22, pp. 742—748.
3. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L. // *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd ed., 1990, vol. 2, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 3362.
4. Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Spirin D. E., Pankov K. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V., Turishchev S. Yu. // *J. of Synchrotron Radiation*, 2014, vol. 21, p. 209.
5. Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. // *Surface and Interface Analysis*, 2010, № 42, pp. 891—896.
6. Schuppler S., et al. // *Phys. Rev. B.*, 1995, vol. 52, № 7, pp. 4910—4925.
7. Euaruksakul C., et al. // *Phys. Rev. B.*, 2009, vol. 80, p. 115323.
8. Domashevskaya E. P., Yurakov Yu. A., Ryabtsev S. V., Chuvenkova O. A., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu. // *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2007, vol. 156—158, pp. 340—343.
9. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Юраков Ю. А., Попов А. Е., Коюда Д. А., Нестеров Д. Н., Спиринов Д. Е., Овсянников Р. Ю., Турищев С. Ю. // *ФТТ*, 2015, т. 57, № 1, с. 145—152.
10. Zhou J. G., Fang H. T., Maley J. M., Ko J. Y. P., Murphy M., Chu Y., Sammynaiken R., Sham T. K. // *J. Phys. Chem.*, 2009, vol. 113, pp. 6114—6117.
11. Wang D., Yang J., Li X., Wang J., Li R., Cai M., Sham T. K., Sun X. // *Cryst. Growth Des.*, 2012, vol. 12 (1), pp. 397—402.
12. Tonkikh A. A., Zakharov N. D., Eisenschmidt C., Leipner H. S., Werner P. // *J. of Crystal Growth*, 2014, vol. 392, pp. 49—51.
13. Stohr J. *NEXAFS spectroscopy*. Berlin: Springer, 1996, p. 403.
14. Hufner S. *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy*. Lect. Notes Phys. Berlin: Springer, 2007, 410 p.
15. <http://www.src.wisc.edu>
16. <http://www.helmholtz-berlin.de>
17. Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. // *Applied Surface Science*, 1996, vol. 99, pp. 303—312.
18. A. Erbil, G. S. Cargill III, R. Frahm, and R. F. Buehler // *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, pp. 2450.

19. Crist V. V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra — Vol. 1*. XPS International Inc., 1999, vol. 1, www.xpsdata.com
20. Пихтин А. Н. // *ФТП*, 1977, т. 11(12), № 3, с. 428—455.
21. Чувенкова О. А., Домашевская Э. П., Рябцев С. В., Высоцкий Д. В., Попов А. Е., Юраков Ю. А., Вилков О. Ю., Овсянников Р., Аппатурай Н., Турищев С. Ю. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2014, т. 2, с. 18—24.
22. Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Chuvenkova O. A., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu., Kushev S. B., Lukin A. N. // *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, pp. 6350.
23. Baumann T. F., Kucheyev S. O., Gash A. E., Satcher J. H. // *Jr. Advanced Materials*, 2005, vol. 17, pp. 1546.
24. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
25. Jimenez V. M., Mejias J. A., Espinds J. P., Gonzalez-Elipe A. R. // *Surface Science*, 1996, vol. 366, pp. 545—555.
26. Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W., Powell C. J. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* <http://srdata.nist.gov/xps/>
27. Nagasawa Y., T. Choso, Karasuda T., Shimomura S., Outang F., Tabata K., Yamaguchi Y. // *Surface Science*, 1999, vol. 433—435, pp. 226—229.
28. Jerdev D. I., Koel B. E. // *Surface Science*, 2001, vol. 492, pp. 106—114.

ELECTRONIC STRUCTURE AND SUBSTRUCTURE OF SILICON-TIN SOLID SOLUTION EPITAXIAL NANLAYERS ON SILICON ACCORDING TO SYNCHROTRON INVESTIGATIONS

© 2016 S. Yu. Turishchev¹, V. A. Terekhov¹, A. A. Tonkikh^{2,3}, N. D. Zakharov², A. V. Anisimov¹, O. A. Chuvenkova¹, Yu. A. Yurakov¹, E. V. Parinova¹, D. A. Koyuda¹, B. V. Senkovskii⁴

¹ Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: tsu@phys.vsu.ru

² Max Planck Institute of Microstructure Physics, Weinberg 2, 06120 Halle, Germany

³ Institute for Physics of Microstructures, GSP-105, 603950 Nizhny Novgorod

⁴ Saint Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7—9, 199034 Saint Petersburg, Russia

Received 21.01.2016

Abstract. Semiconductor solid solutions draw considerable attention of modern science and technology. Such structures open prospects to gradually change electronic and optical characteristics of semiconductor materials. A particular task concerns $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions, which can allow to control optical properties in the near-IR region, as well as to adjust charge carriers' generation, recombination and transfer processes on their basis. These alloys would allow to create new optoelectronic devices, e. g., lasers, and cost-efficient thermoelectric converters.

However, the substantial difference of Si and Sn lattice constants (approximately 17 at%) and a low mutual solubility of the elements constrains the creation of homogenous Si-Sn structures. This limitation can be overcome in non-equilibrium conditions, e. g., by using molecular beam epitaxy (MBE). The aim of this work is the study of MBE-grown strained $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions' electronic structure by means of non-destructive techniques of X-ray spectroscopy: XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) and USXES (Ultra-Soft X-ray Emission Spectroscopy); and to analyze the chemical bonds in the resulting materials with the XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) technique. These methods are efficient for investigations of local electronic structure of near-surface thin layers, thanks to high sensitivity to local environment of atoms under study, and due to usage of synchrotron radiation sources allowing to achieve high radiation intensity and energy resolution.

The results of this work allow to confirm the formation of $\text{Si}_{0,92}\text{Sn}_{0,08}$ solid solutions having a lower band, than Si, and smoothed density of states due to presence of large tin atoms in the silicon lattice. It is observed that the formation of solid solutions is accompanied by changes of Si and Sn atoms' bond energy. If the sample is covered by a 10 nm thick capping Si layer, this layer is characterized by a bulk-like single crystalline Si structure and negligible strain level. Therefore, the absence of notable elastic strain in the upper capping Si layer manifests the pseudomorphic nature of the embedded SiSn layer.

This study directly proves a high epitaxial quality of MBE grown SiSn layers with Sn concentrations much higher, than the limit of the Sn solubility in Si. This opens new prospects to use such solid solutions in the technology of heterostructure devices.

Keywords: atomic and electronic structure, silicon-tin system, density of states, binding energy, epitaxial nanolayers, solid solutions, synchrotron radiation, X-ray and electronic spectroscopy.

REFERENCES

- Soref R. A., Perry C. H. // *J. Appl. Phys.*, 1991, 69, pp. 539—548. DOI: 10.1063/1.347704
- Moontragoon P., Ikonc Z., Harrison P. // *Semicond. Sci. Technol.*, 2007, 22, pp. 742—748. DOI: 10.1088/0268—1242/22/7/012
- Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L. // *Binary Alloy Phase Diagrams*. 2nd ed., 1990, vol. 2, ASM International, Materials Park, Ohio, p. 3362.
- Terekhov V. A., Tetelbaum D. I., Spirin D. E., Pankov K. N., Mikhailov A. N., Belov A. I., Ershov A. V., Turishchev S. Yu. // *J. of Synchrotron Radiation*, 2014, vol. 21, p. 209. DOI: 10.1107/S1600577513030026
- Terekhov V. A., Turishchev S. Yu., Pankov K. N., Zanin I. E., Domashevskaya E. P., Tetelbaum D. I., Mikhailov A. N., Belov A. I., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. // *Surface and Interface Analysis*, 2010, no. 42, pp. 891—896. DOI: 10.1002/sia.3338
- Schuppler S., et al. // *Phys. Rev. B.*, 1995, vol. 52, no. 7, pp. 4910—4925. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.52.4910>
- Euaruksakul C., et al. // *Phys. Rev. B.*, 2009, vol. 80, p. 115323. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115323>
- Domashevskaya E. P., Yurakov Yu. A., Ryabtsev S. V., Chuvenkova O. A., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu. // *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2007, vol. 156—158, pp. 340—343. DOI: [doi:10.1016/j.elspec.2006.11.042](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2006.11.042)
- Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Popov A. E., Koyuda D. A., Nesterov D. N., Spirin D. E., Ovsyannikov R. Yu., Turishchev S. Yu. // *Physics of the Solid State*, 2015, vol. 57, no. 1, pp. 153—161. DOI: 10.1134/S1063783415010072
- Zhou J. G., Fang H. T., Maley J. M., Ko J. Y. P., Murphy M., Chu Y., Sammynaiken R., Sham T. K. // *J. Phys. Chem.*, 2009, vol. 113, pp. 6114—6117. DOI: 10.1021/jp810639y
- Wang D., Yang J., Li X., Wang J., Li R., Cai M., Sham T. K., Sun X. // *Cryst. Growth Des.*, 2012, vol. 12 (1), pp. 397—402. DOI: 10.1021/cg2011919
- Tonkikh A. A., Zakharov N. D., Eisenschmidt C., Leipner H. S., Werner P. // *J. of Crystal Growth*, 2014, vol. 392, pp. 49—51. DOI: [doi:10.1016/j.jcrysgro.2014.01.047](https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.01.047)
- Stohr J. *NEXAFS spectroscopy*. Berlin: Springer, 1996, p. 403.
- Hufner S. *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy*. Lect. Notes Phys. Berlin: Springer, 2007, 410 p.
- <http://www.src.wisc.edu>
- <http://www.helmholtz-berlin.de>
- Kasrai M., Lennard W. N., Brunner R. W., Bancroft G. M., Bardwell J. A., Tan K. H. // *Applied Surface Science*, 1996, vol. 99, pp. 303—312.
- A. Erbil, G. S. Cargill III, R. Frahm, and R. F. Boehme // *Phys. Rev. B*, 1988, vol. 37, pp. 2450. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.2450>
- Crist B. V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra — Vol. 1*. XPS International Inc., 1999, vol. 1, www.xpsdata.com
- Pikhtin A. N. // *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* [Semiconductors], 1977, vol. 11, no. 3, pp. 428—455.
- Chuvenkova O. A., Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Vysotskii D. V., Popov A. E., Yurakov Yu. A., Vilkov O. Yu., Ovsyannikov R., Appathurai N., Turishchev S. Yu. // *Poverkhnost'. Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neitronnye Issledovaniya*, 2014, no. 2, pp. 18—24.
- Domashevskaya E. P., Ryabtsev S. V., Yurakov Yu. A., Chuvenkova O. A., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu., Kushev S. B., Lukin A. N. // *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, pp. 6350. DOI: [doi:10.1016/j.tsf.2006.11.092](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.092)
- Baumann T. F., Kucheyev S. O., Gash A. E., Satcher J. H. // *Jr. Advanced Materials*, 2005, vol. 17, pp. 1546. DOI: 10.1002/adma.200500074
- <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- Jimenez V. M., Mejias J. A., Espinds J. P., Gonzalez-Eliphe A. R. // *Surface Science*, 1996, vol. 366, pp. 545—555. DOI: [doi:10.1016/0039-6028\(96\)00831-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(96)00831-X)
- Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W., Powell C. J. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* <http://srdata.nist.gov/xps/>
- Nagasawa Y., T. Choso, Karasuda T., Shimomura S., Outang F., Tabata K., Yamaguchi Y. // *Surface Science*, 1999, vol. 433—435, pp. 226—229. DOI: [doi:10.1016/S0039-6028\(99\)00044-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00044-8)
- Jerdev D. I., Koel B. E. // *Surface Science*, 2001, vol. 492, pp. 106—114. DOI: [doi:10.1016/S0039-6028\(01\)01407-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01407-8)

Турищев Сергей Юрьевич — д. ф.-м. н., доцент, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Терехов Владимир Андреевич — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473)2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Тонких Александр Александрович — к. ф.-м. н., научный сотрудник, Институт Физики Микроструктур, Нижний Новгород, ГСП-105; e-mail: alexander.a.tonkikh@mpi-halle.de

Захаров Николай Дмитриевич — к. ф.-м. н., научный сотрудник, Институт Физики Микроструктур Макса Планка, Халле, Германия; тел.: +49(345) 5582637, e-mail: zakharov@mpi-halle.de

Анисимов Антон Витальевич — аспирант, м. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: anisimov@phys.vsu.ru

Чувенкова Ольга Александровна — к. ф.-м. н., н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Юраков Юрий Алексеевич — д. ф.-м. н., профессор, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Паринова Елена Владимировна — аспирант, м. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Кюода Дмитрий Анатольевич — аспирант, м. н. с., кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Сеньковский Борис Владимирович — к. ф.-м. н., научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Turishchev Sergey Yu. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Assistant Professor, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.:+7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Terekhov Vladimir A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.:+7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Tonkikh Alexander A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Research, Institute for Physics of Microstructures, Nizhnii Novgorod, GSP-105; e-mail: alexander.a.tonkikh@mpi-halle.de

Zakharov Nikolay D. — Research, Dr., Max Planck Institute of Microstructure Physics, Germany, Halle; ph.:+49(345) 5582637, e-mail: zakharov@mpi-halle.de

Anisimov Anton V. — postgraduate student, Researcher, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: anisimov@phys.vsu.ru

Chuvenkova Olga A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Yurakov Yurii A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.:+7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Parinova Elena V. — postgraduate student, Researcher, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.:+7(473) 2208363, e-mail: parinova@phys.vsu.ru

Koyuda Dmitrii A. — postgraduate student, Researcher, Solid State Physics and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru

Senkovskii Boris V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Saint Petersburg State University; ph.: +7(473) 2208363, e-mail: tsu@phys.vsu.ru