

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040837**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.02

(21) Номер заявки
202100245

(22) Дата подачи заявки
2021.10.15

(51) Int. Cl. **B82B 3/00** (2006.01)
C30B 23/02 (2006.01)
C30B 23/06 (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОСЛОЙНОГО СИЛИЦЕНА(31) **2021116692**(32) **2021.06.07**(33) **RU**(43) **2022.07.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ" (СПбГУ) (RU)**

(72) Изобретатель:

**Жижин Евгений Владимирович,
Пудиков Дмитрий Александрович,
Комолов Алексей Сергеевич (RU)**

(74) Представитель:

**Матвеев А.А., Матвеева Т.И., Леонов
И.Ф. (RU)**

(56) **WO-A1-2019027645**

**BAOJIE FENG et al. Evidence of Silicene in
Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111), Nano
Lett., 2012, 12(7), p. 3507-3511**

**HUIXIA FU et al. Multilayered silicene: the
bottom-up approach for a weakly relaxed Si(111)
with Dirac surface states, Nanoscale, 2015, 7(38), p.
15880-15885**

**MOHAMED RACHID TCHALALA et al.
First steps of silicene growth on Ag(111), J. Phys.:
Conf. Ser., 2018, 1081, 012005**

(57) Изобретение относится к способу получения эпитаксиальных тонкопленочных материалов в вакууме и может быть использовано для производства кремнийсодержащих логических компонентов приборов нанoeлектроники, композитных материалов для реального сектора экономики. Способ получения монослойного силицена состоит из трех этапов. На первом этапе исходная подложка монокристалла W(110), очищается от посторонних загрязнений в условиях сверхвысокого вакуума, на втором этапе наносится методом молекулярной-лучевой эпитаксии слой Ag(111) толщиной от 5 до 16 нм, на заключительном этапе молекулярной-лучевой эпитаксии наносится монослой кремния на нагретую до T=200°C подложку Ag(111)/W(110), и в результате на поверхности формируется однослойный силицен. Улучшение кристаллической структуры монослойного силицена (увеличение размеров отдельных доменов до 100 нм) достигнуто за счет использования в качестве задающего кристаллографическую структуру силицена слоя Ag(111) и определенных параметров для нанесения методом молекулярно-лучевой эпитаксии атомарного кремния (скорость потока $V_{Si}=0,01-0,02$ нм/мин, давление $P_{Si}=5 \times 10^{-10}$ мбар) на нагретую до T=200°C подложку Ag(111)/W(110).

B1**040837****040837****B1**

Изобретение относится к способу получения эпитаксиальных тонкопленочных материалов в вакууме и может быть использовано для производства кремнийсодержащих логических компонентов приборов нанoeлектроники, композитных материалов для реального сектора экономики.

В последние годы широко изучаются материалы, которые имеют потенциал заменить кремний в устройствах микроэлектроники. Одним из таких материалов является графен - монослой атомов углерода, расположенных в узлах шестиугольных ячеек. На настоящий момент он уже достаточно хорошо изучен как теоретически, так и экспериментально, существует огромное количество методов производства как чистого графена, так и устройств на его основе.

Кремниевым аналогом графена является силицен - материал, имеющий такую же кристаллическую структуру, но состоящий из атомов кремния. В последнее время начали появляться теоретические работы [1], показывающие схожесть этих материалов - у обоих есть Дираковский конус электронных состояний в К точке зоны Бриллюэна, а перенос заряда осуществляется безмассовыми фермионами. Однако вследствие нестабильности монослоя атомов кремния успешных способов производства силицена на настоящий момент известно достаточно мало.

Известны способы получения эпитаксиальных пленок дисилицида стронция [2] и дисилицида европия [3] на кремнии. Способ [2] реализован следующим образом. На предварительно очищенную и нагретую до $T_s=500\pm 20^\circ\text{C}$ поверхность подложки кремния методом молекулярно-лучевой эпитаксии осаждается атомарный поток стронция с давлением $P_{\text{Sr}}=(0,5-3)\times 10^{-8}$ торр до формирования пленки дисилицида стронция (SrSi_2) требуемой толщины. Способ [3] реализован схожим образом. На предварительно очищенную и нагретую до $T_s=400\pm 20^\circ\text{C}$ поверхность подложки кремния $\text{Si}(001)$ методом молекулярно-лучевой эпитаксии осаждается атомарный поток европия с давлением $P_{\text{Eu}}=(0,5-5)\times 10^{-8}$ торр до формирования пленки дисилицида европия (EuSi_2). При достижении толщины пленки 10 нм и более, дальнейшее осаждение производится при $T_s=560\pm 20^\circ\text{C}$ до формирования пленки дисилицида европия требуемой толщины. Недостатком известных изобретений по сравнению с заявленным является высокая стоимость получения конечного материала за счет применения более сложного технологического процесса с использованием редкоземельных металлов. Помимо этого, в описанных способах формируются достаточно толстые (до 10 нм) слои силицидов, а не монослойный силицен.

Известен способ получения эпитаксиальных слоев силицена, интеркалированного европием [4] и гадолинием [5]. Способ [4] основан на стабилизации требуемой фазы EuSi_2 путем ее эпитаксиального роста на предварительно сформированном на $\text{Si}(001)$ или $\text{Si}(111)$ буферном слое SrSi_2 . Способ заключается в осаждении методом молекулярно-лучевой эпитаксии атомарного потока стронция с давлением $P_{\text{Sr}}=(0,5-3)\times 10^{-8}$ торр на предварительно очищенную и нагретую до $T_s=500\pm 20^\circ\text{C}$ поверхность подложки кремния до формирования пленки дисилицида стронция, а затем в осаждении атомарного потока европия с давлением $P_{\text{Eu}}=(0,5-10)\times 10^{-8}$ торр на подложку при температуре $T_s=430-550^\circ\text{C}$ до формирования пленки дисилицида европия толщиной не более 8 нм. Способ [5] основан на осаждении атомарного потока гадолиния с давлением P_{Gd} (от 0,1 до менее 1) $\times 10^{-8}$ торр или P_{Gd} (от более 1 до 10) $\times 10^{-8}$ торр на предварительно очищенную поверхность подложки $\text{Si}(111)$, нагретую до $T_s=350^\circ\text{C}$ - менее 400°C или T_s = более $400-450^\circ\text{C}$, до формирования пленки дисилицида гадолиния толщиной не более 7 нм.

Недостатком известных устройств является высокая стоимость получения конечного материала за счет применения более сложного технологического процесса с использованием редкоземельных металлов. Кроме того, материал, сформированный подобным образом, имеет периодическую структуру, разделенную редкоземельными металлами, а не отдельный монослой силицена.

Известен метод [6,7] изготовления силициновых слоев на подложке кристаллического бета-нитрида кремния. Способ заключается в термическом росте слоя силицена на нагретой до $100-350^\circ\text{C}$ подложке методом молекулярно-лучевой эпитаксии в вакууме не меньше чем 1×10^{-9} мбар. В качестве подложки используется термически очищенная в вакууме пластина кристаллического кремния $\text{Si}(111)$, на поверхности которой термическим методом (при температуре $700-800^\circ\text{C}$ и экспозиции в аммиаке (NH_3) от 10 до 250 Ленгмюр) выращен слой нитрида кремния. Преимущество данного способа производства заключается в использовании метода молекулярно-лучевой эпитаксии для нанесения атомов кремния, формирующих силицен. Этот метод достаточно прост в использовании и позволяет контролировать количество нанесенного материала в широких диапазонах. Благодаря этому, в известном методе продемонстрировано формирование именно монослойного силицена.

Недостатком известного способа является использование в процессе подготовки подложки токсичных (аммиак) веществ, а качество кристаллической структуры получаемого силицена остается нераскрытым.

Наиболее близким к заявляемому способу является метод, описанный в патенте [8, 9]. В качестве подложек для роста используются слои серебра (толщиной до 50-60 нм), нанесенные предварительно на слюду, кремний (или диоксид кремния) или монокристаллы $\text{Ag}(111)$. После помещения подложки в камеру реактора подложка нагревалась до температур $20-290^\circ\text{C}$, в камеру вводилась газовая смесь H_2 и SiH_4 (в соотношении от 100:1 до 400:1), и производился индуцируемый плазмой процесс химического осаждения кремния в течение 10-25 мин при мощности генератора плазмы 10-90 Вт, давление в камере

поддерживалось 100-1300 мторр. Несомненным преимуществом данного метода является использование подложки с нанесенным каталитическим слоем Ag(111), имеющим наименьшее рассогласование параметров кристаллических решеток с силицидом. Кроме того, получаемый силицен свободен от углеродного загрязнения и имеет однородную толщину в 1 монослой на всей площади подложки.

Недостатком данного метода является то, что естественным образом такой метод синтеза производит гидрогенизированный силицен. Это требует дополнительной подготовки синтезированного материала к дальнейшему использованию в устройствах нанoeлектроники. Другим недостатком является использование в процессе синтеза токсичных (силан) и взрывоопасных (водород, силан) веществ. Упорядоченность кристаллической структуры и размеры доменов полученного известным методом силицена также остаются нераскрытыми.

Заявленное изобретение свободно от этих недостатков.

Техническим результатом заявляемого изобретения является улучшение кристаллической структуры на единице площади монослойного силицена на слое серебра. Итоговое качество кристаллической структуры определяется количеством доменов силицена на единице площади и размером отдельных доменов. Для достижения указанного технического результата предложен способ получения монослойного силицена, заключающийся в нанесении методом молекулярно-лучевой эпитаксии атомарного потока кремния (скорость потока $V_{Si}=0,01-0,02$ нм/мин, давление $P_{Si}=5 \times 10^{-10}$ мбар), на нагретую до $T=200^\circ\text{C}$ подложку W(110) с предварительно нанесенным методом молекулярно-лучевой эпитаксии слоем Ag(111) толщиной от 5 до 16 нм (скорость потока $V_{Ag}=0,1-0,15$ нм/мин, давление $P_{Ag}=5 \times 10^{-10}$ мбар). Однослойный силицен образуется за счет миграции атомов кремния на поверхности нагретой подложки Ag(111)/W(110), а кристаллическая ориентация силицена задается структурными параметрами слоя серебра. С помощью поверхностно-чувствительных методов фотоэлектронной спектроскопией с угловым разрешением (ФЭСУР), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и дифракции медленных электронов (ДМЭ) характеризовалось итоговое качество кристаллической структуры монослоя силицена. Измерения методами СТМ и ДМЭ, проведенные в разных точках поверхности, показали однородность полученного силицена на всей площади подложки.

Технический результат, достигаемый заявленным изобретением, состоит в следующем.

Улучшение кристаллической структуры на единице площади, а именно увеличение среднего размера доменов силицена до 100 нм. За счет использования в качестве задающего кристаллографическую структуру силицена слоя Ag(111) и определенных параметров для нанесения методом молекулярно-лучевой эпитаксии атомарного кремния (скорость потока $V_{Si}=0,01-0,02$ нм/мин, давление $P_{Si}=5 \times 10^{-10}$ мбар) на нагретую до $T=200^\circ\text{C}$ подложку Ag(111)/W(110).

Сущность изобретения поясняется фиг. 1-4.

На фиг. 1 приведена схема заявленного изобретения: на исходную базовую подложку монокристалла W(110) (1), очищенную от посторонних загрязнений в условиях сверхвысокого вакуума, наносится методом молекулярно-лучевой эпитаксии слой Ag(111) толщиной от 5 до 16 нм (2), после чего методом молекулярно-лучевой эпитаксии наносится монослой кремния на нагретую до $T=200^\circ\text{C}$ подложку Ag(111)/W(110), и в результате на поверхности формируется однослойный силицен (3).

На фиг. 2 представлены результаты ФЭСУР-измерений монослоя силицена.

На фиг. 3 представлено СТМ изображение (область 1×1 мкм) монослоя силицена.

На фиг. 4 приводится картина ДМЭ монослоя силицена.

Заявленное изобретение было апробировано в ресурсном центре "Физические методы исследования поверхности" Научного парка и лаборатории "Электроника поверхности" кафедры Электроники твердого тела Физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). Конкретные примеры реализации приведены ниже.

Пример 1.

Способ получения монослоя силицена, реализуемый по схеме, приведенной на фиг. 1, с использованием задающего кристаллографическую структуру силицена слоя Ag(111). В качестве базовой монокристаллической ориентирующей подложки для слоя серебра использовался монокристалл вольфрама с кристаллографическими индексами (110).

Атомарно-чистая поверхность монокристалла W(110) была получена за счет проведения серии чередующихся прогревов в атмосфере кислорода (давление $P_{O_2}=5 \times 10^{-8}$ мбар, температура подложки $T_s=1250^\circ\text{C}$, время прогрева $t=20$ мин) и кратковременного высокотемпературного отжига ($T_s=1500-1650^\circ\text{C}$, время прогрева $t=20$ с) в сверхвысоком вакууме.

На подготовленную подложку W(110) методом молекулярно-лучевой эпитаксии наносится слой Ag(111) толщиной 5 нм (скорость потока $V_{Ag}=0,1-0,15$ нм/мин, давление $P_{Ag}=5 \times 10^{-10}$ мбар).

Сформированную подложку Ag(111)/W(110) нагревают до $T=200^\circ\text{C}$ и методом молекулярно-лучевой эпитаксии наносится монослой атомарного кремния (скорость потока $V_{Si}=0,01-0,02$ нм/мин, давление $P_{Si}=5 \times 10^{-10}$ мбар). Монослой силицена формируется за счет миграции атомов кремния на поверхности нагретой подложки Ag(111)/W(110), а кристаллическая ориентация силицена задается структурными параметрами слоя серебра. Контроль температуры осуществлялся с помощью однолучевого ин-

фракрасного пирометра Keller MSR PZ20 AF02 и термопары, смонтированной непосредственно у подложки. Толщина слоев оценивалась с помощью кварцевых микровесов.

На фиг. 2 представлены ФЭСУР-измерения дисперсий электронных состояний монослоя силицена в направлении ГК м ГМ зоны Бриллюэна. На представленных дисперсиях отмечено характерное линейное состояние для монослоя силицена вблизи уровня Ферми. Наличие данной особенности в электронной структуре свидетельствует о формировании монослоя силицена.

На фиг. 3 представлено СТМ изображение (область 1×1 мкм), а на фиг. 4 приводится картина ДМЭ монослоя силицена. Аналогичные картины ДМЭ и СТМ были получены при зондировании всей площади поверхности образца. Полученные результаты свидетельствуют о формировании упорядоченной кремниевой структуры большой площади на подложке Ag(111)/W(110), которая соотносится с конфигурацией монослоя силицена.

Пример 2.

На подготовленную подложку W(110) методом молекулярно-лучевой эпитаксии наносится слой Ag(111) толщиной 16 нм (скорость потока $V_{Ag}=0,1-0,15$ нм/мин, давление $P_{Ag}=5 \times 10^{-10}$ мбар). В остальном способ реализуется, как в примере 1.

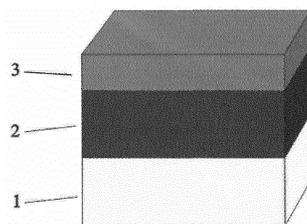
Приведенные выше примеры доказывают достижение технического результата и позволяют использовать заявленный способ производства монослойного силицена в производстве кремнийсодержащих логических компонентов приборов нанoeлектроники, композитных материалов для реального сектора экономики.

Список использованной литературы.

1. А.Е. Галашев, и др. Структура и устойчивость дефектного силицена на подложках (001) Ag и (111) Ag: компьютерный эксперимент // Физика твердого тела . -2017. - Т. 59. - № 6. - С. 1218-1227.
2. Патент RU 2620197 C1.
3. Патент RU 2615099 C1.
4. Патент RU 2663041 C1.
5. Патент RU 2710570 C1.
6. Патент EP 2867391.
7. Патент WO 2014/002123.
8. Патент EP 3662505 (прототип).
9. Патент WO 2019/027645 (прототип).

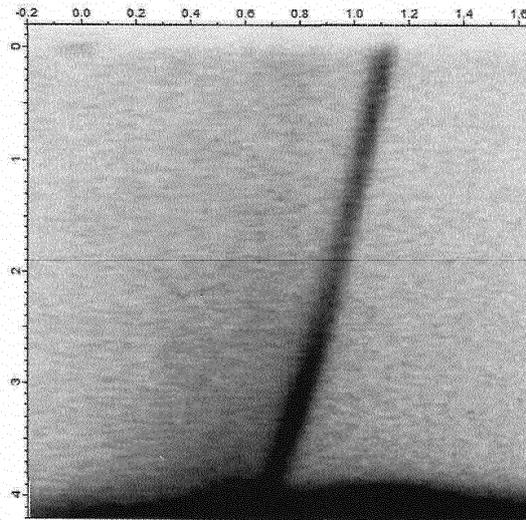
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения монослойного силицена, заключающийся в осаждении кремния на предварительно нанесенный методом молекулярно-лучевой эпитаксии слой Ag(111), нагретый до $T=200^\circ\text{C}$, отличающийся тем, что слой Ag(111) толщиной от 5 до 16 нм наносят на монокристалл W(110), а слой кремния осаждают методом молекулярно-лучевой эпитаксии с давлением $P_{Si}=5 \times 10^{-10}$ мбар и скоростью потока $V_{Si}=0,01-0,02$ нм/мин.

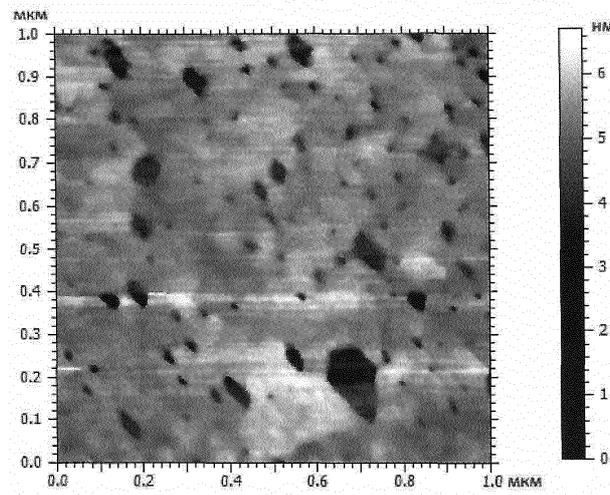


Фиг. 1

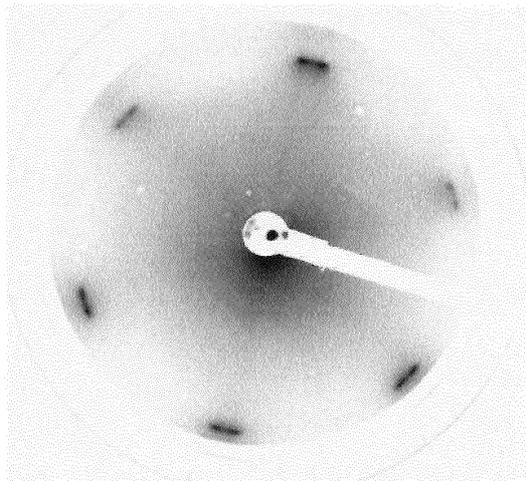
040837



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4