Письма в ЖЭТФ, том 116, вып. 9, с. 608 – 613

Синтез эпитаксиальных структур, содержащих двумерные слои Si, встроенные в диэлектрическую матрицу CaF_2 [1)]

В. А. Зиновьев[+ 2)], *А. Ф. Зиновьева*[+*], *В. А. Володин*[+*], *А. К. Гутаковский*[+], *А. С. Дерябин*[+], *А. Ю. Крупин*[×], *Л. В. Кулик*[°], *В. Д. Живулько*[∇], *А. В. Мудрый*[∇], *А. В. Двуреченский*[+*]

[+]*Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[×]*Новосибирский технический государственный университет, 630073 Новосибирск, Россия*

[°]*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[∇] *ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", 220072 Минск, Республика Беларусь*

Поступила в редакцию 8 августа 2022 г.
После переработки 22 сентября 2022 г.
Принята к публикации 22 сентября 2022 г.

Проведено исследование возможности создания двумерных слоев Si на поверхности пленки CaF_2/Si(111) методом молекулярной лучевой эпитаксии. Найдены ростовые условия, при которых происходит формирование участков двумерных слоев Si. Исследования методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), просвечивающей электронной микроскопии, фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) продемонстрировали, что для эпитаксиальных структур, полученных осаждением от одного до трех биатомных слоев Si на поверхность пленки CaF_2/Si(111) при температуре 550 °C, имеет место формирование участков двумерных слоев Si. В спектрах КРС от указанных структур обнаружен узкий пик при 418 см$^{-1}$, который обусловлен рассеянием света на колебаниях Si атомов в плоскости двумерного слоя Si, интеркалированного кальцием. В ЭПР-спектрах многослойных структур с участками двумерных слоев Si, встроенных в CaF_2, при подсветке наблюдался изотропный сигнал с асимметричной дайсоновской формой, с $g = 1.9992$, что позволяет отнести этот сигнал к фотоиндуцированным электронам проводимости в протяженных двумерных островках Si. Полученные результаты могут быть полезны для понимания механизмов формирования двумерных материалов на подложках CaF_2/Si(111).

DOI: 10.31857/S1234567822210078, EDN: lheawe

В настоящее время во всем мире наблюдается повышенный интерес к двумерным материалам, обладающими уникальными электронными и структурными свойствами, принципиально отличными от свойств объемных материалов, из которых они создаются [1, 2]. Наличие этих свойств открывает новые возможности для создания приборных структур, работающих на новых физических принципах, что позволит существенно расширить возможности современной микро- и наноэлектроники. Двумерные материалы – это структуры толщиной от одного до нескольких атомных слоев. Основным представителем таких материалов является графен. Однако, существует ряд ограничений, препятствующих внедрению графена в наноэлектронику. Ключевым из них является отсутствие запрещенной зоны. В настоящее время является актуальным поиск нового, графеноподобного двумерного материала с наличием запрещенной зоны и возможностью получения его в промышленных масштабах. В качестве наиболее перспективных рассматриваются двумерные графеноподобные материалы IV группы на основе кремния (силицен) и германия (германен), и их твердых растворов [2, 3]. Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о том, что силицен и германен имеют ширину запрещенной зоны, близкую к нулю [4]. Однако в ряде работ [5, 6] было показано, что переход от монослойного силицена к двуслойному (би-силицену) должен приводить к появлению запрещенной зоны ∼1 эВ, что делает этот материал перспективным для различных оптических приложений. В настоящее время наиболее удачные попытки синтеза двумерных материалов на основе Si,

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

[2)]e-mail: zinoviev@isp.nsc.ru

Ge были реализованы на атомарно-чистых подложках из благородных металлов. В случае силицена обычно используют подложки серебра (Ag(111)) [7], а в случае германена подложки золота или платины (Au(111) [8], Pt(111) [9]). С точки зрения дальнейшего практического использования двумерных материалов в качестве активных составляющих приборов желательно получать эти материалы на диэлектрических подложках [2, 10]. Недавно в теоретической работе [11] было показано, что силицен должен быть стабилен на диэлектрическом слое $CaF_2(111)$. Постоянные решетки указанных материалов практически совпадают (различие составляет всего 0.5 %), и силицен на $CaF_2(111)$ сохраняет дираковский конус в законе дисперсии электронов с появлением небольшой запрещенной зоны около 50 мэВ. Такие предпосылки делают актуальным поиск способов получения силицена на подложках $CaF_2(111)$. Одним из перспективных методов создания двумерных структур является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). Существует ряд работ по росту кремния методом МЛЭ на поверхности $CaF_2(111)$ [12–14]. Основной проблемой этого направления является неудачное соотношение поверхностных энергий кремния и фторида кальция. Первая примерно в три раза больше, чем вторая [13]. Это приводит к тому, что осаждаемый кремний собирается в трехмерные островки на поверхности $CaF_2(111)$. Для решения этой проблемы было предложено несколько подходов. Один из них состоит в использовании электронного облучения [12] для перевода поверхности CaF_2 в Ca-обогащенное состояние, имеющее более высокое значение поверхностной энергии. Второй подход заключается в применении сурфактантов для понижения поверхностной энергии кремния [13]. Третий подход состоит в использовании высоких температур, что также приводит к переходу поверхности в Ca-обогащенное состояние [14]. Однако, в данных работах не уделялось должного внимания начальной стадии роста кремния на $CaF_2(111)$, исследование которой может дать ключевую информацию для разработки подхода к получению силицена (или би-силицена) на поверхности $CaF_2(111)$.

В данной работе были проведены исследования возможности формирования двумерных слоев Si, встроенных в диэлектрическую матрицу CaF_2 методом МЛЭ. На основе анализа полученных в работе данных подтверждено формирование участков двумерных слоев Si.

Синтез структур проводился методом МЛЭ на подложках Si(111) при температуре 550 °C. Выбор температуры синтеза основывался на результатах работы [15], где был найден диапазон температур, оптимальных для получения планарной поверхности пленок CaF_2/Si(111), имеющих толщину порядка 10 нм. Для меньших толщин пленок CaF_2/Si(111) условия получения планарных пленок могут быть другими (см. работу [16]). На первом этапе проводился эпитаксиальный рост пленки CaF_2, толщина пленки варьировалась от 10 до 120 нм для разных структур. На втором этапе на поверхность пленки CaF_2 последовательно осаждались тонкие слои Si. Количество кремния, осаждаемого при формировании двумерных слоев, варьировалось от 1 атомного бислоя (БС, $d \approx 0.3$ нм) до 3 БС для разных структур. При выбранной температуре подложки десорбцией Si с поверхности CaF_2 нельзя пренебречь [13, 17], поэтому точное значение толщины Si слоя могло отличаться от планируемой. Было выращено два типа структур: с девятью слоями Si и с одним слоем Si. Слои Si разделялись прослойками CaF_2 толщиной либо 6 нм, либо 2 нм в зависимости от номера структуры (см. табл. 1). На третьем этапе созданные структуры закрывались защитным слоем CaF_2 толщиной 3 нм.

Таблица 1. Параметры экспериментальных структур

#	Толщина буфера CaF_2	Толщина осажденного Si	Количество Si слоев	Толщина прослоек CaF_2
1	70 нм	3 БС	9	6 нм
2	70 нм	2 БС	9	6 нм
3	20 нм	1 БС	9	6 нм
4	10 нм	1 БС	9	2 нм
5	120 нм	1 БС	1	-
6	40 нм	-	-	-

Созданные структуры были исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), фотолюминесценции (ФЛ) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Описание экспериментальных методик дано в дополнительном материале к статье.

На рисунке 1a, b показано ПЭМ изображения бокового сечения многослойной структуры 3 (описание в табл. 1). Хорошо видны плоскости нарушения эпитаксиального роста слоев CaF_2, период расположения которых совпадает с периодом осаждения слоев кремния (рис. 1b). В определенных местах наблюдаются "переходы" с одного плоского участка на другой, что, видимо, связано с образованием ступеней на поверхности растущей пленки CaF_2. Эти ступени могут быть обусловлены введением дислокаций, ко-

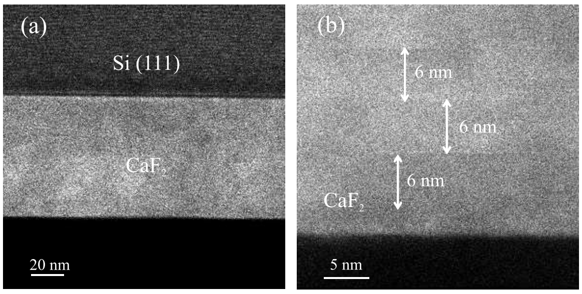

Рис. 1. (a) – ПЭМ – изображения бокового сечения многослойной структуры, представляющей собой слой CaF_2 толщиной 20 нм на Si(111) подложке, на который последовательно осаждалось 9 слоев Si толщиной 1 БС, разделенных прослойками CaF_2 толщиной 6 нм. (b) – ПЭМ – изображения той же структуры, но в увеличенном масштабе. Температура формирования структуры составляла 550 °C

торые образуются при росте CaF_2 в процессе пластической релаксации деформаций из-за несоответствия между решетками CaF_2 и Si (≈ 1.2 % при 550 °C). Такое несоответствие появляется из-за разницы коэффициэнтов теплового расширения Si и CaF_2 [18, 19]. Оценка критической толщины для введения дислокаций согласно модели энергетического баланса Пипла–Бина [20, 21] дает значение $\approx$ 67 нм. Действительно, согласно исследованиям методом АСМ для образцов с толщиной эпитаксиального слоя более 60 нм (рис. 2b), на поверхности наблюдается сетка из

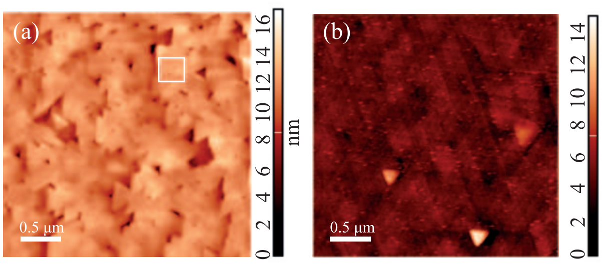

Рис. 2. (Цветной онлайн) АСМ – сканы поверхности структур различной толщины: (a) – структуры 4 толщиной 29 нм; (b) – структуры 5 толщиной 123 нм (параметры структур см. в табл. 1). Среднеквадратичная шероховатость поверхности составляет 1.24 нм для структуры 4 и 0.89 нм для структуры 5. На плоском участке поверхности размером 300 × 300 нм, выделенном белым квадратом (панель (a)) среднеквадратичная шероховатость составляет 0.32 нм

ступеней, образующихся из-за введения дислокаций вследствие процессов пластической релаксации. В то время как для образцов с меньшей толщиной эпитаксиального слоя на поверхности присутствуют только ростовые ступени (рис. 2a), разделенные достаточно широкими планарными террасами со среднеквадратичной шероховатостью, не превышающей 0.4 нм.

Спектроскопия КРС использовалась как один из основных методов для определения присутствия в образцах двумерных слоев кремния. Результаты исследований методом КРС продемонстрировали, что в выбранных условиях синтеза структур происходит формирование двумерных слоев кремния (или их участков), встроенных в диэлектрическую матрицу CaF_2. В спектрах КРС от структур с Si слоями обнаружен узкий пик при 418 cm^{-1} (рис. 3, кривые *1*, *2*, *3*, *5*). Положение этого пика совпадает с поло-

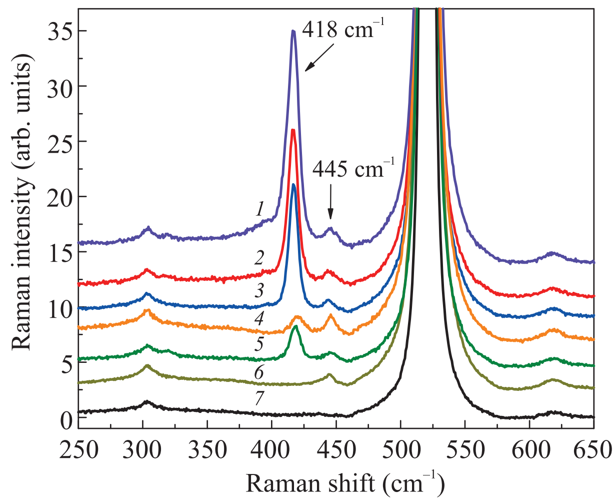

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры КРС от многослойных структур с 9 слоями Si толщиной: 1 БС (кривые *3* и *4*), 2 БС (кривая *2*) и 3 БС (кривая *1*), встроенными в CaF_2. Спектр от структуры с одним слоем Si толщиной 1 БС (кривая *5*). Для сравнения на рисунке приведены спектры КРС от исходной подложки Si(111) (кривая *7*) и пленки CaF_2 (кривая *6*) толщиной 40 нм, выращенной на подложке Si(111) при температуре 550 °C. Номера кривых соответствуют номерам структур, указанных в табл. 1

жением одного из трех пиков в спектрах КРС (при 418, 388 и 346 cm^{-1}), характерных для кристаллических слоев $CaSi_2$ [22–24]. Кристаллическая решетка объемного $CaSi_2$ включает в себя двумерные слои Si, интеркалированные кальцием [25, 26]. Согласно теоретическому рассмотрению в работе [26], наблюдаемый пик при 418 cm^{-1} можно связать с колебаниями Si атомов в плоскости двумерных слоев кремния, интеркалированных кальцием (мода колебаний E_g(Si)). Небольшое несовпадение с теоретическим значением 413 cm^{-1}, полученным в работе [26] для объемного $CaSi_2$, может быть связано с наличием деформаций в экспериментальной структуре или размерным эффектом [23]. Пики при 388 и 346 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям атомов Si вне плоскости двумерных слоев кремния, для наших структур не наблюдаются.

Из сравнения спектров КРС (рис. 3) от структур 3 и 5, для которых Si слои формировались при осаждении 1 БС кремния на CaF_2, получено, что интенсивность узкого пика при 418 см$^{-1}$ для многослойной структуры 3 с 9-ю слоями кремния примерно в 4 раза превышает интенсивность пика для структуры 5 с одним Si слоем. Из простых соображений можно было ожидать 9-кратного увеличения сигнала КРС, однако эффект оказался слабее. Этот результат указывает на то, что количество кремния, приходящегося на один двумерный слой, в многослойной структуре 3 оказывается меньше, чем в структуре 5. Мы связываем это с меньшим количеством ступеней на поверхности многослойной структуры. Согласно литературным данным в многослойных гетероструктурах введение дислокаций просходит при больших толщинах пленки, чем в однослойных, из-за перераспределения и компенсации деформации в слоях структуры [27, 28]. Кроме того, суммарная толщина структуры 3 меньше, чем структуры 5 (см. табл. 1), поэтому степень пластической релаксации у структуры 3 меньше. Можно предположить, что зарождение двумерных островков кремния происходит именно на ступенях, где появляются свободные от фтора атомы кальция, к которым и прикрепляются атомы кремния.

В пользу данного предположения свидетельствует сравнение спектров КРС от многослойной структуры 4 и однослойной структуры 5. Структура 4 имеет толщину, не превышающую критическую для введения дислокаций, и интенсивность сигнала КРС для нее оказывается меньше, чем для структуры 5 с одним Si слоем, но имеющей толщину больше критической. Для пластически релаксированной структуры 5 плотность ступеней больше (рис. 2b), чем для нерелаксированной структуры 4 (рис. 2a), и соответственно, сигнал КРС от двумерного Si для структуры 5 более интенсивный.

Для нерелаксированной структуры 4 обнаружен сдвиг пика КРС на 2 см$^{-1}$, что можно связать с наличием упругих деформаций в выращенной пленке (рис. 3, кривая *4*). Положение пика в этом случае составляет 420 см$^{-1}$.

При увеличении количества кремния, идущего на формирование двумерных слоев с 1-го до 3-х БС (структуры 1, 2, 3), наблюдается небольшое возрастание интенсивности сигнала КРС при 418 см$^{-1}$, составляющее в случае структуры с 3-мя БС примерно 25 % (рис. 3). Кроме этого, для структуры с 3-мя БС наблюдается появление небольшого плеча у пика КРС при 418 см$^{-1}$ со стороны меньших энергий (рис. 3, кривая *1*), что может свидетельствовать о начале процесса нарушения планарности Si слоев при таком количестве осажденного материала.

Во всех спектрах КРС сформированных структур обнаружен еще один пик при 445 см$^{-1}$, который, как мы предполагаем, связан с формированием дополнительной структурной фазы на границе раздела между слоем CaF_2 и подложкой Si(111). В пользу этого свидетельствует тот факт, что данный пик наблюдается так же в спектрах КРС от структур с пленками CaF_2 (без встроенных тонких слоев Si), выращенными на подложках Si(111) (рис. 3, кривая *6*).

В спектрах ЭПР многослойных структур 1 и 2 (см. табл. 1) наблюдался изотропный сигнал ЭПР с $g = 1.9992$ и шириной линии $\Delta H \approx 0.7$ Гс. Сигнал проявлялся при подсветке белым светом (рис. 4) в температурном диапазоне 4.5–20 K. При повышении температуры интенсивность сигнала падала и после 20 K сигнал исчезал. Интересным результатом является эффект последействия. При достаточно низких температурах < 10 K, после выключения света сигнал проявлялся в спектре, однако его величина падала в несколько раз. Сигнал имел асимметричную дайсоновскую форму, что вместе со значением g-фактора позволяет предложить, что этот сигнал принадлежит фотоиндуцированным электронам проводимости в Si слоях. Наблюдаемый эффект последействия может быть объяснен пространствен-

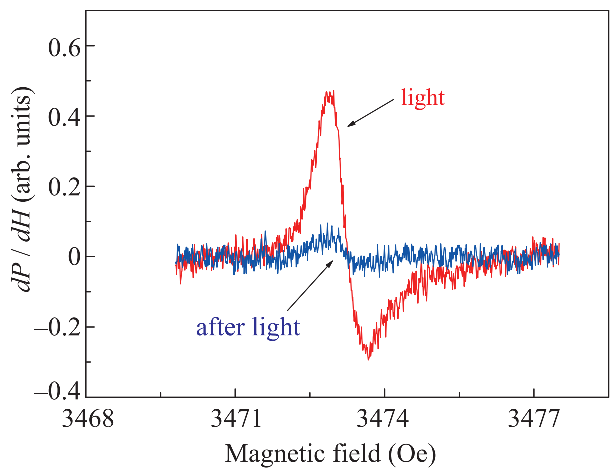

Рис. 4. (Цветной онлайн) ЭПР спектры от структуры 2 (см. табл. 1), измеренные при подсветке белым светом (красная линия) и в темноте, после выключения света (синяя линия). Магнитное поле приложено вдоль направления [111]. Мощность микроволнового излучения $P = 0.063$ мВт, $T = 6$ K

ным разделением электронов и дырок в исследуемой гетеросистеме, что приводит к замедлению процесса рекомбинации. Однако этот вопрос требует дополнительных исследований. Сопоставление результатов ЭПР с микроскопическими исследованиями позволяет сделать вывод, что сигнал происходит от протяженных двумерных островков кремния, сформировавшихся в исследуемых структурах. Формирование сплошных планарных двумерных слоев кремния не подтверждается. При образовании сплошных непрерывных двумерных слоев кремния должен был наблюдаться более узкий ЭПР сигнал с шириной ЭПР – линии порядка 0.1–0.2 Гс и меньше. Изотропность сигнала свидетельствует об отсутствии дополнительных механизмов спиновой релаксации (изотропность ширины ЭПР – линии), связанных с ассиметрией квантовых ям относительно плоскости роста (за счет взаимодействия Бычкова–Рашбы). Для структур, полученых осаждением 1 БС Si (структуры 3, 4, 5, см. табл. 1) вышеописанный сигнал ЭПР не наблюдался, что может быть объяснено недостаточной чувствительностью метода при малых количествах осажденного кремния. Следует отметить, что все образцы, на которых наблюдался сигнал ЭПР, согласно данным АСМ исследований, имеют характерную сетку ступеней на поверхности, что указывает на связь между присутствием ступеней на поверхности и наличием протяженных двумерных островков кремния, которые дают сигнал ЭПР при подсветке.

На основании сопоставления результатов КРС, ЭПР и микроскопических исследований можно сделать предположение, что рост Si слоев происходит преимущественно от ступеней на поверхности CaF_2. На краю ступеней на поверхность выходят атомы кальция, с которыми могут связаться атомы кремния. Чем больше ступеней, тем более вероятно зарождение и дальнейший рост двумерного слоя кремния. С этим предположением согласуется возрастание интенсивности сигнала КРС при 418 см$^{-1}$ для структур с более толстыми слоями CaF_2. Здесь плотность ступеней намного больше и, соответственно, вероятность зарождения двумерных слоев Si выше.

Дополнительным свидетельством в пользу формирования участков двумерных Si слоев являются результаты исследования методом фотолюминесценции. На рисунке 5 показан спектр ФЛ от структуры 4, на котором хорошо видны два широких пика P2 при $\approx$ 480 нм (2.6 эВ) и P1 при $\approx$ 685 нм (1.8 эВ). Первый пик мы относим к дефектам в CaF_2 [29], а второй можно связать с участками двумерных Si слоев. Согласно литературным данным для би-силицена

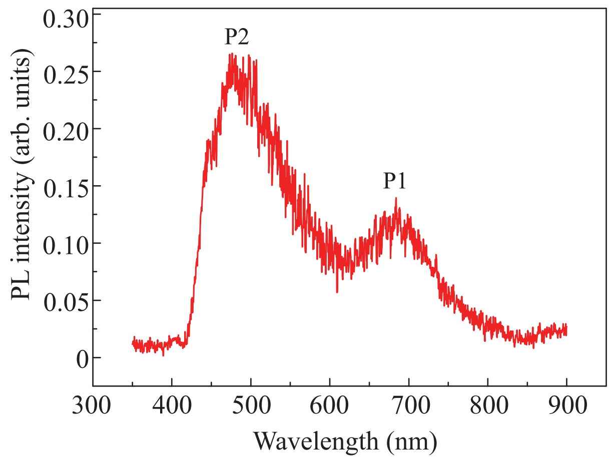

Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектр ФЛ от структуры 4 (см. табл. 1), измеренный при 78 К. Для возбуждения люминесценции использовался диодный лазерный модуль, работающий на длине волны 405 нм

в этом спектральном диапазоне должны наблюдаться оптические переходы. В работе [5] было показано, что двухслойный силицен является непрямозонным материалом с шириной запрещенной зоны 1.08 эВ. При пассивации би-силицена фтором (например, при встраивании в CaF_2) ширина запрещенной зоны увеличивается до 1.78 эВ, что как раз соответствует наблюдаемому пику P1.

Таким образом, в данной работе была продемонстрирована возможность формирования участков двумерных слоев кремния на CaF_2 методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для разработки подходов к получению двумерных материалов на основе кремния.

Работа поддержана грантом Министерства науки и высшего образования РФ # 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024).

Авторы выражают благодарность ЦКП "ВТАН" НГУ и ЦКП "Наноструктуры" ИФП СО РАН за предоставление измерительного оборудования.

1. S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao et al. (Collaboration), ACS Nano **7**, 2898 (2013).
2. M. Galbiati, N. Motta, M. De Crescenzi, and L. Camilli, Appl. Phys. Lett. **6**, 041310 (2019).
3. G. Vogg, A. J.-P. Meyer, C. Miesner, M. S. Brandt, and M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett. **78**, 3956 (2001).
4. Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, and J. Lu, Nano Lett. **12**, 113 (2012).
5. R. Yaokawa, T. Ohsuna, T. Morishita, Y. Hayasaka, M. J. S. Spencer, and H. Nakano, Nat. Commun. **7**, 10657 (2016).

6. X. Wang and Z. Wu, Phys. Chem. Phys. **19**, 2148 (2017).
7. J. Sone, T. Yamagami, Y. Aoki, K. Nakatsuji, and H. Hirayama, New J. Phys. **16**, 095004 (2014).
8. M. E. Davila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, and G. L. Lay, New J. Phys. **16**, 095002 (2014).
9. L. Li, S. Lu, J. Pan, Z. Qin, Y. Wang, Y. Wang, G. Cao, S. Du, and H. Gao, Adv. Mater. **26**, 4820 (2014).
10. Yu. Yu. Illarionov, A. G. Banshchikov, D. K. Polyushkin, S. Wachter, T. Knobloch, M. Thesberg, L. Mennel, M. Paur, M. Stöger-Pollach, A. Steiger-Thirsfeld, M. I. Vexler, M. Waltl, N. S. Sokolov, T. Mueller, and T. Grasser, Nat. Electron. **2**, 230 (2019).
11. S. Kokott, P. Pflugradt, L. Matthes, and F. Bechstedt, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 185002 (2014).
12. P. O. Pettersson, R. J. Miles, and T. C. McGill, J. Appl. Phys. **76**, 7328 (1994).
13. C. R. Wang, B. H. Muller, E. Bugiel, and K. R. Hofmann, Appl. Surf. Sci. **211**, 203 (2003).
14. A. Klust, M. Grimsehl, and J. Wollschlager, Appl. Phys. Lett. **82**, 4483 (2003).
15. J. Suela, E. Abramof, P. H. O. Rappl, F. E. Freitas, H. Closs, and C. Boschetti, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 185405 (2011).
16. Yu. Yu. Illarionov, M. I. Vexler, V. V. Fedorov, S. M. Suturin, and N. S. Sokolov, J. Appl. Phys. **115**, 223706 (2014).
17. A. P. Taylor, B. M. Kim, P. D. Persans, and L. J. Schowalter, MRS Online Proceedings Library **298**, 103 (1993).
18. Y. Okada and Y. Tokumaru, J. Appl. Phys. **56**, 314 (1984).
19. R. B. Roberts and G. K. White, J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 7167 (1986).
20. R. People and J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. **47**, 322 (1985).
21. R. People and J. C. Bean, Appl. Phys. Lett. **49**, 229 (1986).
22. A. V. Kacyuba, A. V. Dvurechenskii, G. N. Kamaev, V. A. Volodin, and A. Y. Krupin, Mater. Lett. **268**, 127554 (2020).
23. A. Kacyuba, A. Dvurechenskii, G. Kamaev, V. Volodin, and A. Krupin, J. Cryst. Growth **562**, 126080 (2021).
24. A. V. Dvurechenskii, A. V. Kacyuba, G. N. Kamaev, V. A. Volodin, and Zh. V. Smagina, Nanomaterials **12**, 1407 (2022).
25. G. Vogg, M. S. Brandt, M. Stutzmann, and M. Albrecht, J. Cryst. Growth **203**, 570 (1999).
26. S. M. Castillo, Z. Tang, A. P. Litvinchuk, and A. M. Guloy, Inorg. Chem. **55**, 10203 (2016).
27. J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, J. Cryst. Growth **27**, 118 (1974).
28. S. M. Hu, J. Appl. Phys. **69**, 7901 (1991).
29. N. Salah, N. D. Alharbi, S. S. Habib, and S. P. Lochab, Journal of Nanomaterials **2015**, 136402 (2015).