

Морфология и электронные свойства наноразмерных структур Si, созданных на поверхности CaF₂

© Б.Е. Умирзаков, Р.Х. Ашуров, С.Б. Донаев

Ташкентский государственный технический университет им. И.А. Каримова,
100095 Ташкент, Узбекистан
e-mail: sardor.donaev@gmail.com

(Поступило в Редакцию 13 мая 2018 г.)

Получены нанопленки и регулярно расположенные наноразмерные фазы Si с толщиной 1–2 nm и изучены их морфологии поверхности, кристаллические структуры и зонно-энергетические параметры. Показано, что ширина запрещенной зоны нанокристаллических фаз Si, полученных при толщине $\theta = 2–3$ монослоев, составляет ~ 1.4 eV.

DOI: 10.21883/JTF.2019.02.47081.185-18

Введение

В настоящее время наноразмерные структуры, созданные на поверхности полупроводниковых и диэлектрических пленок, имеют большие перспективы при разработке уникальных приборов микро-, опто- и наноэлектроники. При этом особый интерес представляют нанопленки типа Si/CaF₂, Si/CoSi₂, Si/Si, LiF₂/Si, которые могут использоваться в приборных структурах для формирования омических и барьерных контактов, в оптоэлектронных устройствах, схемах памяти, транзисторах с проницаемой и металлической базами [1–4]. Расчеты показывают, что такие транзисторы могут иметь граничную частоту усиления $f_a \geq 100$ GHz [2]. Нанопленочные структуры в основном выращиваются методами молекулярно-лучевой и твердофазной эпитаксии. При этом сплошные однородные пленки Si на поверхности CoSi₂ и CaF₂ формируются начиная с толщины $d \geq 5.0–6.0$ nm [4]. Известно [5–7], что при уменьшении размеров наноструктур до величины, соизмеримой с длиной свободного пробега электронов или де-Бройлевской длиной волны, происходит резкое изменение их физических (электрических, оптических и др.) свойств, т.е. начинают проявляться квантово-размерные эффекты. Следовательно, современное развитие наноэлектроники во многих случаях требует получения отдельных нанокристаллических фаз и нанопленок с толщиной $d \leq 4.0–5.0$ nm. В работах [8–10] для получения подобных структур использовался метод низкоэнергетической ионной бомбардировки. Однако при этом нанофазы состояли из атомов подложки и легирующего элемента, т.е. невозможно было получить однокомпонентных фаз и пленок. Кроме того, эти структуры не растут на поверхности, а формируются в поверхностных слоях подложки.

Поэтому проведение экспериментов по созданию и исследованию физических свойств наноразмерных структур, созданных на поверхности с различными размерами, природой и составом, является актуальной задачей современной электроники. Особое место занимает са-

моорганизованное формирование наноструктур (островков) — т.е. спонтанное образование большого количества наноструктур благодаря стремлению самой системы „матрица–адсорбированный атом“. Такие структуры можно получить методом осаждения атомов различных элементов на поверхность специальных подложек. Однако при этом размеры этих островков и расстояние между ними имеют случайный характер. Создавая определенные условия, можно получить регулярно расположенные одинаковые по размерам и составу наноструктуры с высокой устойчивостью. В частности, такие магические кластеры получены в [11] на реконструированной (7×7) поверхности атомарно чистого Si (111) напылением ~ 0.3 монослоя алюминия при $T = 550^\circ\text{C}$ в условиях сверхвысокого вакуума.

Во многих случаях в качестве упорядоченных зародышей могут использоваться специально созданные дефекты или реконструированная поверхность монокристалла. Наши предварительные исследования показали [12], что такие дефекты можно создавать методом низкоэнергетической и низкодозной ионной бомбардировки в сочетании с отжигом.

В настоящей работе впервые изучены состав, структура и физические свойства наноразмерных фаз Si с толщиной $\leq 1–2$ nm, созданные на поверхности CaF₂ методом сверхвысоковакуумного осаждения.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использованы эпитаксиальные пленки CaF₂/Si(111) с толщиной 60.0–80.0 nm, полученных в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-8}$ Pa) методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для сравнения использовались также монокристаллические образцы CaF₂(111) с размерами $10 \times 10 \times 0.5$ mm. Для получения регулярно расположенных нанофаз Si на поверхности этих подложек перед напылением созданы упорядоченные зародыши бомбардировкой ионами Ar⁺ с $E_0 = 3$ keV при дозе

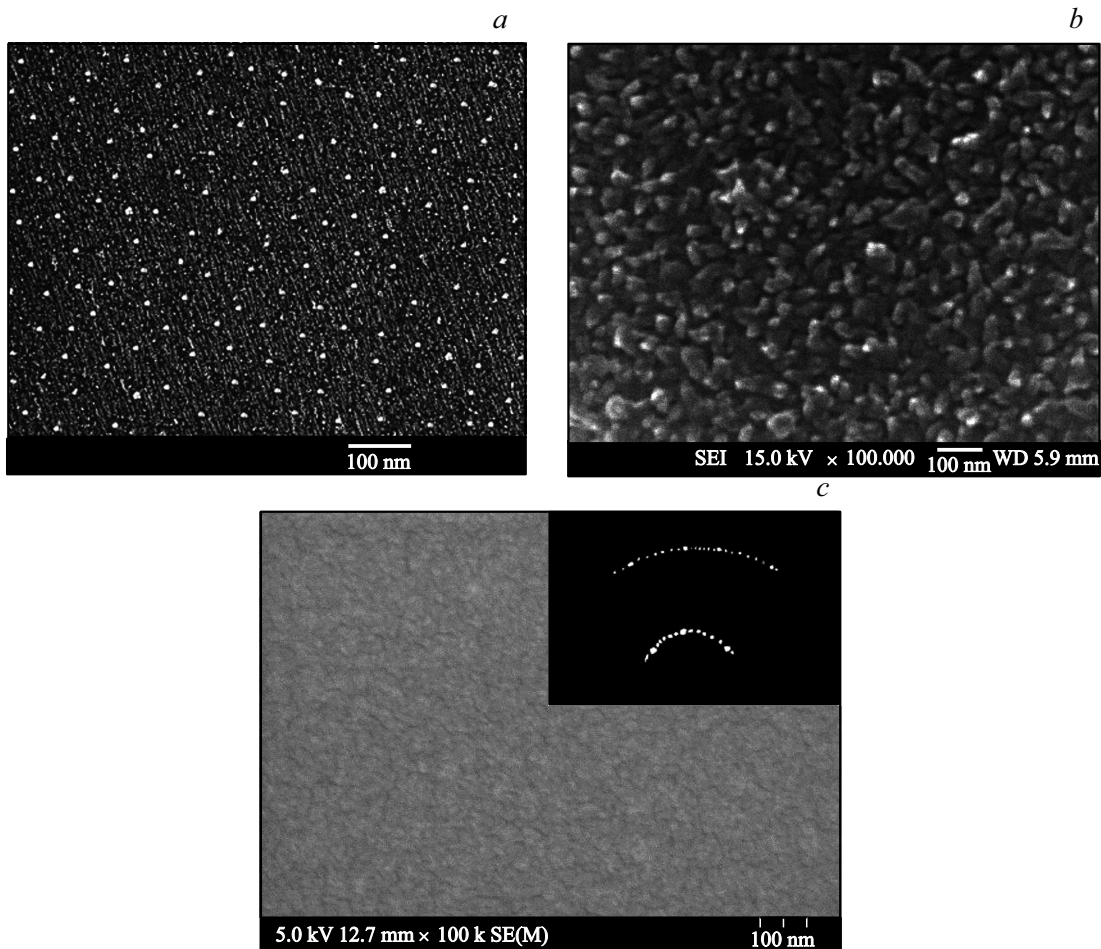


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности CaF₂ с пленкой Si разной толщины θ : *a* — 1 монослой, *b* — 8 монослоев, *c* — 10 монослоев (на вставке ДБЭ картинка Si с $\theta = 10$ монослой).

$D \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [12]. При такой дозе не наблюдалась заметная зарядка поверхности монокристаллического образца CaF₂, который во время бомбардировки нагревался при $T \approx 550 \text{ K}$.

Напыление Si осуществлялось со скоростью 0.1–0.2 nm/min в условиях высокого вакуума ($P = 10^{-5} \text{ Pa}$) при комнатной температуре подложки. Испарение Si проводилось электронным лучом, скорость роста задавалась микропроцессорным контроллером с кварцевыми датчиками. Элементный и химический составы поверхности исследуемых образцов определялись методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Степень аморфности пленки Si на поверхности CaF₂ при напылении и его кристаллизации при отжиге, тип и параметров решетки изучались методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Для определения параметров энергетических зон и ширины запрещенной зоны E_g использовались методы ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), спектроскопия упруго отраженных медленных электронов (СУОЭ), а также измерения интенсивности I проходящего через образец света. Все измерения проводились после остывания

мишени до комнатной температуры, при вакууме не хуже 10^{-7} Pa . Топографию поверхности пленок изучали с использованием стандартных установок растровой электронной и атомно-силовой микроскопии (РЭМ и АСМ). Выбор грани (111) обусловлен тем, что поверхность CaF₂(111) имеет наименьшую свободную энергию ($E_{\text{CaF}_2} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, $E_{\text{Si}} \approx 1.350 \cdot 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, поэтому является атомарно гладкой).

Экспериментальные результаты и их обсуждения

Толщина пленок Si на поверхности подложек варьировала в пределах $\theta \approx 1$ –10 монослоев. Для получения эпитаксиальных структур после каждого цикла напыления проводился прогрев до определенной температуры в течение 30 min. В качестве примера на рис. 1 приведены РЭМ-изображение и ДБЭ-картина (вставка) поверхности CaF₂(111) с пленкой Si толщиной $\theta \sim 1, 8$ и 10 монослоев, полученные после прогрева при $T \approx 800 \text{ K}$ (*a*) и 850 K (*b* и *c*). Из рис. 1, *a* видно, что при $\theta = 1$ формируются нанокристаллические фазы Si

Размеры фаз, степень покрытия поверхности и ширина запрещенной зоны наноструктур Si/CaF₂(III)

θ моно- слоев	T, К	Размеры фаз, nm		Степень покрытия	Рост	E_g eV
		d	h			
1	800	10–15	–	5–10	epitaxy	–
3	800	20–25	1.0–1.2	35–40	e^*	1.4
5	850	25–30	1.0–1.5	60–70	e^*	1.2
8	850	30–50	1.5–2.0	80–90	e^*	1.1
10	850	сплош- ная пленка	1.5–2.0	100	e^*	1.1

Примечание. * — эпитаксиальный рост.

с диаметрами $d \approx 10–15$ nm, а расстояния между их центрами составляют 50–70 nm [12]. При $\theta = 8$ поверхностные размеры фаз увеличиваются до 30–50 nm, а их высота h составляет 1.5–2 nm (рис. 1, b). При $\theta = 10$ формируется сплошная пленка (рис. 1, c). При $\theta = 10$ на ДБЭ-картине (вставка рис. 1, c) появляются рефлексы 7×7 , характерные для монокристаллических образцов Si(111) [12]. Можно полагать, что рост Si происходит эпитаксиально. В таблице приведены основные параметры фаз и ширина запрещенной зоны E_g кремния различной толщины, полученные напылением Si на поверхности пленки CaF₂/Si(111) в сочетании с отжигом.

Из таблицы видно, что с ростом θ от 1–5 монослоев, размеры фаз и степень покрытия поверхности CaF₂ атомами Si монотонно увеличиваются, в частности, при $\theta \approx 3$ поверхностные диаметры наночастиц составляют 20–25 nm, а их высота $h = 1–1.2$ nm. По видимому, начиная с $\theta \approx 5$ наряду с некоторым увеличением размеров имеющихся фаз, начинают появляться новые фазы. Следовательно, d -фаз изменяется в широком диапазоне: от ~ 30 до 50 nm (рис. 1, b). При $\theta \approx 8$ монослоев края соседних фаз (островков) Si начинают перекрываться друг с другом, и формируется пленка с неравномерной толщиной. При $\theta \approx 10$ монослоев формируется однородная сплошная эпитаксиальная пленка с толщиной 1.5–2.0 nm.

На рис. 2 приведены спектры ХПЭЭ поверхности CaF₂ с пленкой Si разной толщиной $\theta = 0$ (чистый CaF₂), 3 и 10 монослоев. В спектре чистой пленки CaF₂ имеются пики потерь при энергиях 4, 7, 10, 14, 18 и 20.5 eV. Пики при энергиях 14 и 20.5 eV соответственно обусловлены возбуждением поверхностного ($\hbar\omega_s$) и объемного ($\hbar\omega_v$) плазмонов. Пики с $\Delta E = 4$ и 7 eV, по-видимому, связаны с переходами электронов из поверхностного состояния в примесные уровни в вакуум. Слабые пики при энергиях 11 и 18 eV, вероятно, возникают вследствие межзонных переходов с участием валентных электронов. При напылении Si с $\theta = 3$ монослоев образуется островковая пленка и степень покрытия поверхности кремния составляет $\sim 35–40\%$ (см. таблицу). При этом все основные пики, характерные

для CaF₂, сохраняются и их интенсивность существенно уменьшается (рис. 2, кривая 2). По-видимому, при напылении Si и последующего отжига не происходит заметной взаимодиффузии Si в CaF₂. При $\theta = 3$ монослоев в спектре практически отсутствуют пики плазменных колебаний, характерные для пленок Si. Некоторое уширение и увеличение интенсивности пиков в области $\Delta E \approx 4$ и 10 eV может быть обусловлено участием крем-

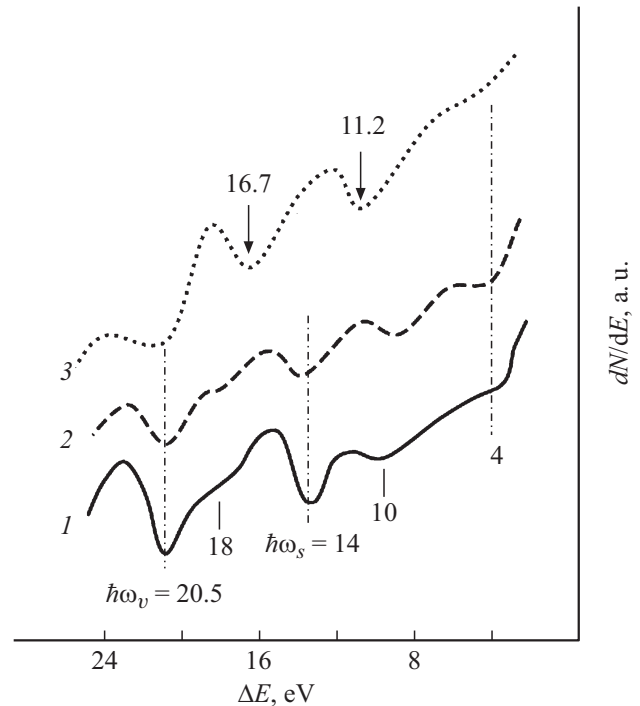


Рис. 2. Спектры ХПЭЭ для пленки Si/CaF₂(111) с толщиной θ , монослоев: 1 — 0 (чистый CaF₂), 2 — 3, 3 — 10.

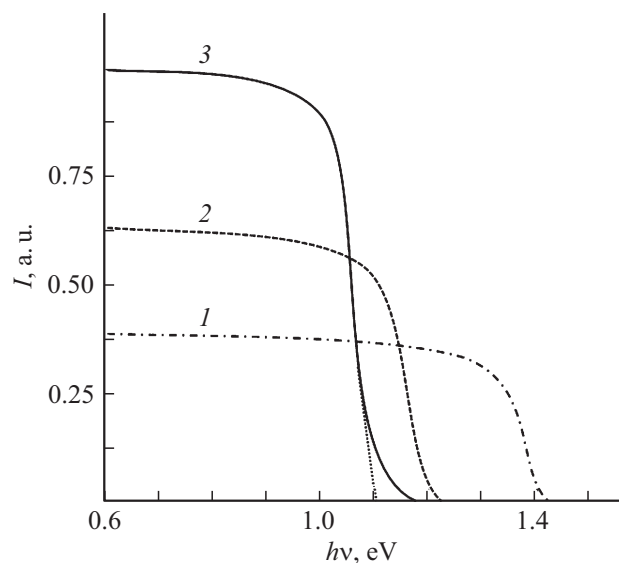


Рис. 3. Зависимости интенсивности проходящего света от энергии фотонов для пленки Si/CaF₂(111) разной толщины θ , монослоев: 1 — 3, 2 — 5, 3 — 10.

ниевых фаз в межзонных переходах. Все пики ХПЭЭ Si, обусловленные возбуждением плазмонов ($hw_s = 11.2$ и $hw_v = 11.7$ eV) и межзонных переходов ($\Delta E = 6$ и 8 eV), появляются при $\theta = 10$ (рис. 3, кривая 3). Формирование широкого пика в области $\Delta E = 20\text{--}25$ eV, по-видимому, обусловлено возбуждением hw_v подложки и $2hw_s$ пленки Si.

Для сравнения определено значение E_g нанопленок Si разной толщины, полученных на поверхности массивного образца CaF₂(111). При этом E_g измерялась методом снятия зависимости интенсивности I проходящего света через образец от энергии фотонов $h\nu$ (рис. 3). Из рис. 3 видно, что во всех случаях сначала с ростом $h\nu$ значение I практически не меняется, а затем I резко уменьшается до нуля. Резкое уменьшение I для $\theta \approx 3$ происходит, начиная с $h\nu \approx 1.3$ eV, для 5 монослоев $h\nu \approx 1.1$ eV, а для $\theta \approx 10$ с $h\nu = 0.9\text{--}1$ eV. Экстраполяция этих кривых к оси $h\nu$ (который дает приблизительное значение E_g) показывает, что значения E_g для нанопленки и нанопленки Si соответственно составляют ~ 1.4 ; 1.2 и 1.1 eV. На кривых I и 2 интенсивность света, проходящего через участок CaF₂, не покрытых атомами Si не учитывалась. По отношению интенсивностей проходящего света нанопленки и нанопленки можно оценить степень покрытия поверхности по формуле [4]: степень покрытия $= 1 - (I_{\theta \approx 3} \cdot I_{\theta \approx 10}^{-1})$.

Видно, что в данном случае $\theta \approx 3$ степень покрытия составляет $s \sim 0.35\text{--}0.4$ (35–40%), а в случае $\theta \approx 5$ монослоев $0.65\text{--}0.7$. Эти данные хорошо согласуются с данными, полученными для систем CaF₂/Si(111) с использованием методов РЭМ, УФЭС, СУОЭ (см. таблицу).

Ширина запрещенной зоны для фазы с $d \approx 25\text{--}30$ nm составляет ~ 1.4 eV, что значительно больше, чем E_g нанопленки Si. Можно полагать, что в случае Si квантово-размерные эффекты проявляются при малых размерах нанопленки ($d = 25\text{--}30$ nm и $h \leq 1.0\text{--}1.5$ nm).

Заключение

Таким образом, на поверхности CaF₂(111) получены однородные эпитаксиальные нанопленки и нанопленки Si, определены их размеры и ширина запрещенной зоны. Установлено, что при $\theta \leq 8$ монослоев формируются регулярно расположенные нанопленки, а при $\theta = 8\text{--}10$ монослоев — нанопленки с толщиной $\sim 1.5\text{--}2$ nm. Во всех случаях не наблюдается заметная взаимодиффузия атомов на границе Si/CaF₂. Показано, что в нанопленках Si с поверхностными размерами $d = 20\text{--}25$ nm и толщиной $h = 1\text{--}1.2$ nm начинают проявляться квантово-размерные эффекты.

Список литературы

[1] Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Галль Н.Р., Молодцов С.Л., Вялых Д.В. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 8. С. 1519–1522.

- [2] Bei Li, Jiandin Liu // J. Appl. Phys. 2009. Vol. 105. P. 084905.
 [3] Рудаков В.И., Денисенко Ю.И., Наумов В.В., Симанкин С.Г. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 3. С. 36–44.
 [4] Sharopov U.B., Atabaev B.G., Djabbarganov R., Kurbanov M.K. // J. Surf. Investigat. 2013. Vol. 7. N 1. P. 195–199.
 [5] Демиковская В.Я. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 80.
 [6] Сдобняков Н.Ю., Репчак С.В., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин Д.А., Соколов Д.Н. // Поверхность. Рентген, синхротр. и нейтрон. исслед. 2011. № 5. С. 109.
 [7] Исханов З.А., Мухтаров З.Э., Умирзаков Б.Е., Рузубаева М.К. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 117–120. [Isakhanov Z.A., Mukhtorov Z.E., Umirzakov B.E., Ruzibaeva M.K. // Techn. Phys. 2011. Vol. 56. N 4. P. 546–549.]
 [8] Muradkabilov D.M., Tashmukhamedova D.A., Umirzakov B.E. // J. Surf. Investigat. 2013. Vol. 7. N 5. P. 967–971.
 [9] Умирзаков Б.Е., Ташмухамедова Д.А., Рузубаева М.К., Ташатов А.К., Донаев С.Б., Мавлянов Б.Б. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 146–149. [Umirzakov B.E., Tashmukhamedova D.A., Ruzibaeva M.K., Tashatov A.K., Donaev S.B., Mavlyanov B.B. // Techn. Phys. 2013. Vol. 58. N 9. P. 1383–1386.]
 [10] Рысбаев А.С., Хужаниязов Ж.Б., Рахимов А.М., Бекпулатов И.Р. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 10. С. 107–111. [Rysbaev A.S., Khuzhaniyazov Zh.B., Rakhimov A.M., Bekpulatov I.R. // Techn. Phys. 2014. Vol. 59. N 10. P. 1526–1530.]
 [11] Зотов А.В., Саранин А.А. // Природа. 2006. № 4. С. 11.
 [12] Umirzakov B.E., Donaev S.B. // J. Surf. Investigat. 2017. Vol. 11. N 4. P. 746–748.