

06;07

Оптические свойства „магических“ кластеров, формирующихся в системах In/Si(111) и Cr/Si(111)

© Н.Г. Галкин, С.А. Доценко, Л.В. Коваль

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток
E-mail: docenko@iacp.dvo.ru

В окончательной редакции 29 ноября 2006 г.

Приводятся полученные оптические свойства сверхмалых упорядоченных квантовых точек в системах In/Si(111) и Cr/Si(111), имеющих одинаковые размеры и поэтому называемых „магическими“ кластерами индия и хрома на Si(111). По полученным спектрам определена природа каждого типа „магических“ кластеров. Установлено, что „магические“ кластеры хрома, которые формируются в реактивной системе Cr/Si(111) (т.е. системе металл–Si, в которой происходит химическая реакция между металлом и Si, приводящая к формированию силицида), являются нанокристаллами силицида хрома. „Магические“ кластеры индия (In/Si(111) не реактивная система), напротив, представляют собой поверхностную фазу.

PACS: 36.40.Vz, 78.67.Hc, 78.67.Bf

Квантовые точки являются основным материалом нанoeлектроники, представляющей собой одно из направлений развития микроэлектроники. Среди них наибольший интерес, особенно для оптоэлектроники, представляют сверхмалые упорядоченные квантовые точки одинаковых размеров, называемых „магическими“ кластерами [1–4]. Внедрение их может привести (в зависимости от природы кластеров) к созданию экранов на светодиодах с высоким разрешением и быстрых детекторов изображения. Для поиска подходящих кластеров необходимо проводить исследования их оптических свойств и определять их природу. Этим двум вопросам посвящена данная работа.

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере фирмы „Varian“ с базовым давлением $1.5 \cdot 10^{-8}$ Па. Она оснащена методами электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) и дифференциальной отражательной спектроскопии (ДОС). Подробное описание ДОС и схе-

ма регистрации спектров ДОС, позволяющая проводить исследования как при непрерывном, так и при порционном осаждении, приведены в работе [5]. Расстояние источник–образец 60 мм (осаждение нормальное), угол падения света 17° . Образцы размером $17.5 \times 5.3 \times 0.35$ мм (допуск по длине 1 мм, по ширине 0.2 мм) вырезались из шайбы Si(111) *n*-типа с удельным сопротивлением $7.5 \Omega \cdot \text{см}$. Для получения атомарно-чистой поверхности они выдерживались при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 3 h, а после окончательно очищались кратковременным отжигом при 1250°C . Химическая чистота полученной таким методом поверхности контролировалась ЭОС. Эксперименты проводились лишь с подложками, на Оже-спектрах которых после очистки отсутствовали пики С и O_2 .

Для исследования были выбраны системы In/Si(111) и Cr/Si(111), поскольку в них обнаружено формирование „магических“ кластеров при невысокой температуре (100°C) [1,2], для сравнения: 230°C для Co/Si(111) [3] и 475°C для Al/Si (111) [4]. Поскольку уменьшение температуры формирования „магических“ кластеров приводит к увеличению их плотности [2] (а соответственно и улучшению оптических свойств состоящего из них материала), то мы попытались сформировать „магические“ кластеры In и Cr при комнатной температуре (КТ), уменьшая скорость осаждения. Поэтому осаждение велось на фазу Si(111) 7×7 при КТ. Атомы индия могут формировать метастабильные структуры, разрушающиеся по завершению осаждения. Поэтому индий осаждали порциями и исследование оптических свойств проводили после осаждения очередной порции. Каждая порция была по 0.05 ML (монослой) — единица измерения покрытия адсорбата Θ . Она соответствует количеству Si атомов, находящихся в 1-м слое подложки Si(111), имеющей площадь 1 cm^2 ($1 \text{ ML} = 7.8 \cdot 10^{14} \text{ atom/cm}^2$). Используется обычно для сплошной пленки, выращенной в неактивной системе (In/Si(111)). „Магические“ кластеры хрома получали и исследовали при непрерывном осаждении хрома со скоростью 0.01 nm/min на фазу Si(111) 7×7 при КТ. Формирование „магических“ кластеров в этих системах в схожих условиях регистрировалось методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) в СВВ камере „Omicron“ (базовое давление $1 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$).

Оптические свойства „магических“ кластеров индия и хрома исследовали с помощью ДОС. Основной величиной, определяемой в ходе исследования, является дифференциальный коэффициент отражения

(ДКО), определяемый по формуле

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_A - R_S}{R_S},$$

где R_A и R_S — коэффициенты отражения соответственно от подложки, на которую осаждена пленка, и от чистой подложки, называемой эталоном, поскольку относительно нее определяется ДКО. Спектры ДКО содержат информацию об оптических свойствах осажденной пленки. Для извлечения ее был применен разработанный нами метод динамического эталона (МДЭ), который подробно изложен для поверхностных и объемных фаз (ПФ и ОФ) в работах [6,7]. Согласно МДЭ, величина, характеризующая оптические свойства ПФ ($\delta\Lambda''_{\Theta}$) или ОФ ($\Delta\epsilon''_s$), пропорциональна наклону линейного участка K_{Θ} (K_h) зависимости ДКО от покрытия (толщины пленки) адсорбата, на котором происходит формирование ПФ или ОФ:

$$\delta\Lambda''_{\Theta} = \frac{K_{\Theta}\lambda(\epsilon'_b - 1)}{8\pi \cos \varphi} \quad \text{и} \quad \Delta\epsilon''_s = \frac{K_h\lambda(\epsilon'_b - 1)}{8\pi \cos \varphi},$$

где λ — длина волны, φ — угол падения света, ϵ'_b — вещественная часть диэлектрической функции Si подложки (мнимая часть в рабочем диапазоне λ близка к нулю). Для определения количества таких участков и их границ строят зависимость ДКО от покрытия (толщины пленки) адсорбата при некоторой выбранной энергии (см. рис. 1, *a* и 2, *a*). Точки перегиба на этих зависимостях соответствуют либо покрытию насыщения формирующейся двумерной фазы (покрытие адсорбата, при котором данная фаза покрывает максимальную площадь рабочей поверхности образца; материал, состоящий из „магических“ кластеров, обладает лучшими оптическими свойствами при покрытии насыщения, поскольку плоскость их в этом случае максимальна), либо толщине, при которой формируется сплошная пленка объемного вещества. Если невозможно визуально определить положение точек перегиба, например на рис. 2, *a*, то применяют стандартные математические методы (например, мы для увеличения точности применяем 2 подхода: 1) по производной от ДКО по толщине пленки; 2) по изменению наклона секущей).

На зависимости, полученной при исследовании системы In/Si(111) (рис. 1, *a*), три точки перегиба. Положение первых двух близко к

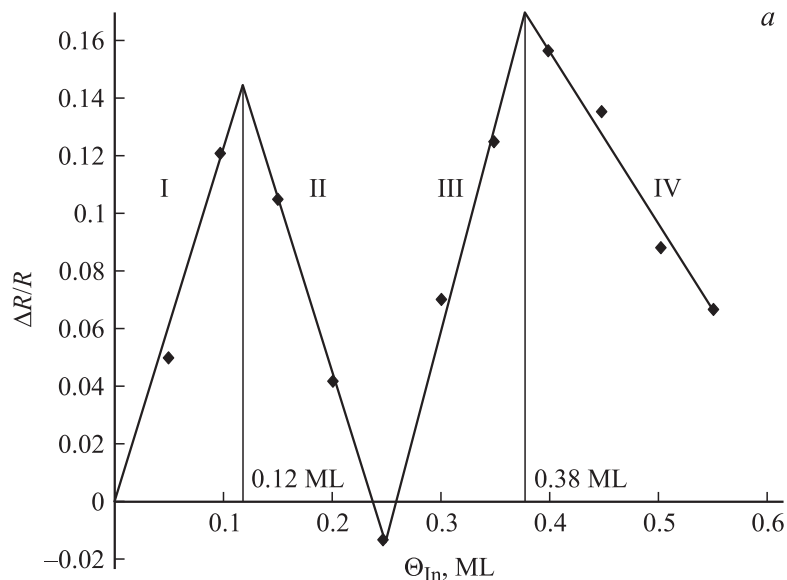


Рис. 1. *a* — зависимость ДКО от покрытия In (Θ_{In}) (в монослоях (ML)), осажденного на Si(111)7×7 при КТ для $E = 1.9$ eV; *b* — спектры $\delta\Lambda''_{\Theta}$ для „магических“ кластеров In, формирующихся на каждом участке; *c* — СТМ-изображение (50×50 nm²) незаполненных состояний (+1.7 V) поверхности Si(111)7×7 после осаждения 0.08 ML In на нее при КТ.

покрытию насыщения „магических“ кластеров индия (0.12 и 0.24 ML), называемых соответственно кластерами 1-го и 2-го типа [1]. „Магические“ кластеры 1-го типа занимают преимущественно дефектно упакованные половинки ячеек фазы Si(111)7×7 (faulted half unit-cells) [1] и формируются на 1-м участке зависимости ДКО от покрытия индия (рис. 1, *c*). На спектре мнимой части приведенного изменения функции отклика $\delta\Lambda''_{\Theta}$ (см. рис. 1, *b*) присутствуют два отдельных интенсивных пика, выделившихся на фоне остальных только по причине равенства размеров кластеров (см. рис. 1, *c*). Упомянутый спектр $\delta\Lambda''_{\Theta}$ расположен преимущественно выше оси энергий, что подразумевает большее поглощение по сравнению с исходной металлической фазой Si(111)7×7, поэтому „магические“ кластеры 1-го типа имеют металлическую природу.

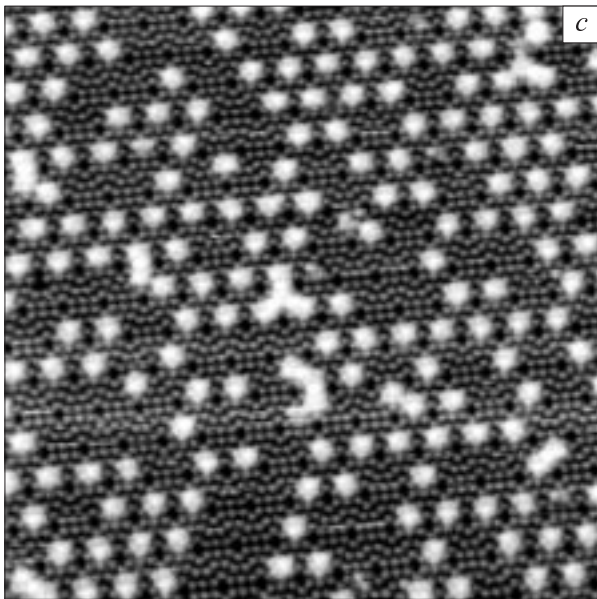
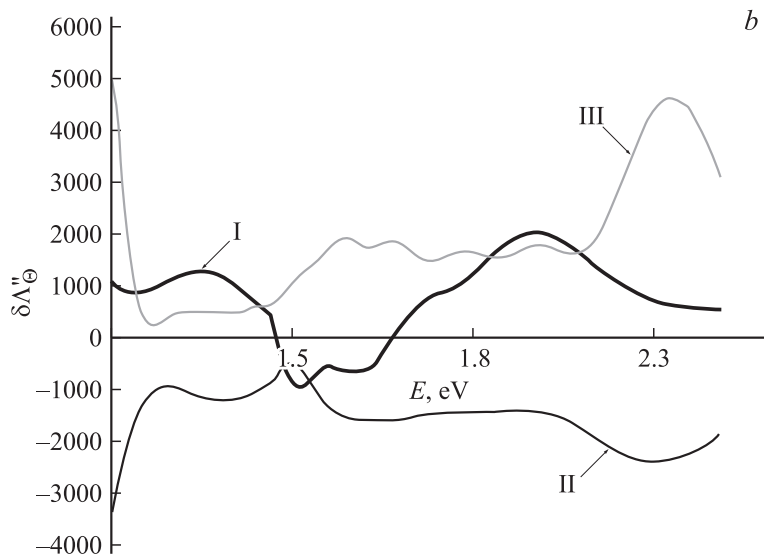


Рис. 1 (продолжение).

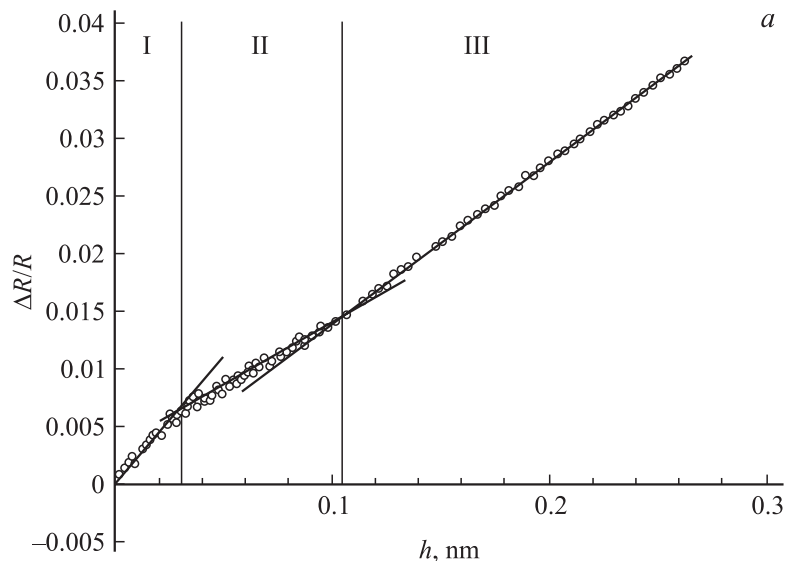


Рис. 2. *a* — зависимость ДКО от толщины h осажденной пленки Sr на Si(111)7×7 при КТ для $E = 2.11$ eV, *b* — спектры $\Delta\epsilon_s''$ для пленки, формирующейся на каждом отмеченном участке.

„Магические“ кластеры 2-го типа образуются в результате заполнения оставшихся свободными нормально упакованных половинок ячеек фазы 7×7 (unfaulted half unit-cells), приводящего к насыщению большинства оборванных связей фазы 7×7. Это вызывает уменьшение поглощения, а соответственно и смещение спектра $\delta\Lambda_{\Theta}''$ в область отрицательных значений. Он теперь полностью расположен ниже оси энергий, подразумевая полупроводниковую природу „магических“ кластеров 2-типа. Дальнейшее увеличение покрытия индия (3-й и 4-й линейные участки) приводит к нерегулярному заполнению обеих половинок ячейки 7×7, кластеры перестают иметь одинаковые размеры, поэтому пики на спектре $\delta\Lambda_{\Theta}''$ размываются. Такие кластеры уже не представляют интереса для наноэлектроники.

Зависимость ДКО от покрытия индия (см. рис. 1, *a*) имеет зигзагообразный характер, который наблюдается при формировании поверхностных фаз [7] (поверхностная фаза не может расти в высоту,

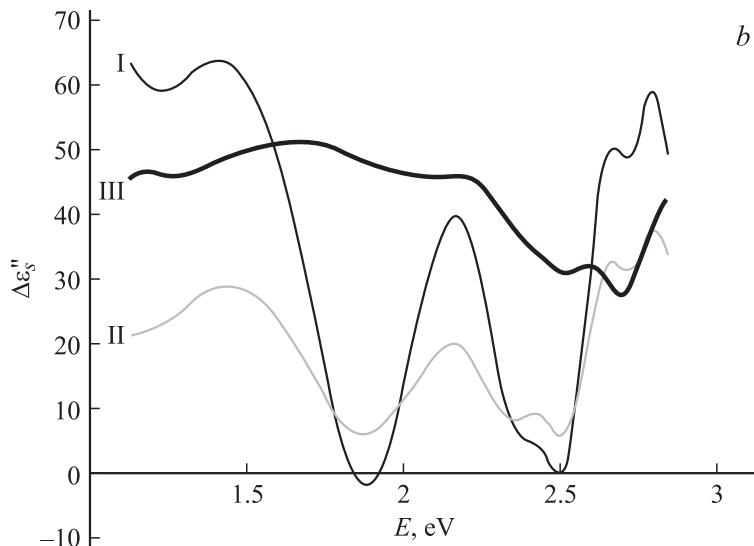


Рис. 2 (продолжение).

как объемная фаза, и „бесконечно“ вносить вклад в ДКО). Поэтому „магические“ кластеры индия обоих типов в неактивной системе In/Si(111) являются поверхностной фазой. В случае реактивной системы Cr/Si(111) (системы металл–Si, в которой происходит химическая реакция между металлом и Si, приводящая к формированию силицида) зависимость ДКО от толщины осажденной пленки постоянно возрастает (см. рис. 2, *a*), указывая на формирование объемной фазы [5]. Из этих соображений для характеристики оптических свойств „магических“ кластеров хрома мы использовали изменение мнимой части диэлектрической функции $\Delta\epsilon_s''$, применяемое для описания ОФ.

На спектре $\Delta\epsilon_s''$ для „магических“ кластеров хрома, формирующихся на 1-м участке, имеются отдельные интенсивные пики (см. рис. 2, *b*). Кластеры хрома на этом участке, как и „магические“ кластеры индия 1-го типа, имеют равные размеры и занимают преимущественно дефектно упакованные половинки ячеек фазы Si(111)7×7, но смещены относительно их центров. Количество пиков и расстояние между ними на спектре $\Delta\epsilon_s''$ соответствует CrSi [8], а небольшой их сдвиг указывает, что

структура островка отличается от объемного материала. На 2-м участке положение пиков не изменяется, но их интенсивность уменьшается, и они уширяются. Это указывает на нерегулярное увеличение размеров островков металлического силицида CrSi, что подтверждается данными СТМ-исследований. Кроме того, в ходе исследований было обнаружено, что если островки имеют правильные очертания (т.е. имеют кристаллическую структуру), но малые размеры, то их можно отнести к нанокристаллам. На 3-м этапе, судя по спектру $\Delta\epsilon_s''$ происходит формирование сплошной пленки объемного силицида CrSi [8].

В завершение хотелось бы отметить, что полученные спектры (рис. 1, *b* и 2, *b*) характеризуют средние оптические свойства одного кластера и поэтому не зависят от покрытия адсорбата. Оптические свойства „магических“ кластеров определяются их структурой, которая стабильно воспроизводится в каждом эксперименте. По-видимому, именно этим объясняется хорошая воспроизводимость полученных оптических свойств „магических“ кластеров, выявленная в ходе исследований (отличие спектров, полученных для разных образцов, не превышало 5%). Поскольку при повышении температуры структура „магических“ кластеров сохраняется (сравните СТМ-изображение в нашей работе с результатами [1]), то их оптические свойства не будут заметно изменяться. В отличие от свойств „магических“ кластеров, оптические свойства материала, состоящего из них, определяются их плотностью и поэтому сильно зависят от покрытия адсорбата и достигают предельного значения при покрытии насыщения.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы „Российские университеты“ (№ УР 01.01.051) и ДВО РАН, гранты № 06-I-П-001, 06-I-ОФН-118, 06-III-B-02-048.

Авторы благодарят профессора А.А. Саранина и А.В. Зотова, д.ф.-м.н. В.Г. Котляра, и к.ф.-м.н. О.А. Утаса и Д.В. Грузнева за помощь, оказанную при регистрации и обработке СТМ-изображений и обсуждении результатов экспериментов.

Список литературы

- [1] *Li J.L., Jia J.F., Liang X.J.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 88. P. 066101-1–066101-4.
- [2] *Utas O.A., Utas T.V., Kotlyar V.G.* et al. // *Surf. Sci.* 2005. V. 596. P. 53–60.

- [3] *Zilani M.A.K., Sun Y.Y., Xu H.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 193402-1–193402-4.
- [4] *Kotlyar V.G., Saranin A.A., Zotov A.V.* et al. // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology.* 2005. V. 3. P. 60–67.
- [5] *Dotsenko S.A., Galkin N.G., Gouralnik A.S., Koval' L.V.* // *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 2005. V. 3. P. 113–118.
- [6] *Dotsenko S.A., Galkin N.G., Koval' L.V., Polyarnyi V.O.* // *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 2006. V. 4. P. 319–329.
- [7] *Доценко С.А., Галкин Н.Г.* Оптические свойства поверхностных фаз, формирующихся в системе In/Si(111). Сборник трудов ПДММ-2006. Владивосток: ИАПУ ДВО РАН, 2006. С. 34–44.
- [8] *Franciosi A., Weaver J.H., O'Neill D.G.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. P. 7000–7008.