

Морфология, электронная структура и оптические свойства самоформирующихся кремниевых наноструктур на поверхности высокоориентированного пиролитического графита

© А.В. Нежданов[¶], Д.О. Филатов, Д.А. Антонов, С.Ю. Зубков, А.И. Машин, А.В. Ершов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

(Получена 4 мая 2010 г. Принята к печати 18 мая 2010 г.)

Приведены результаты исследования морфологии, электронной структуры и оптических свойств самоформирующихся кремниевых наноструктур на поверхности высокоориентированного пиролитического графита, полученных методом электронно-лучевого испарения в условиях высокого вакуума. Обнаружено, что при толщинах порядка одного монослоя атомная структура слоя схожа со структурой графена с межатомными расстояниями $\sim 2.4 \text{ \AA}$. При толщинах пленки кремния более одного монослоя на поверхности подложки формируются кластеры с размерами порядка 5 нм.

1. Введение

В последние годы кластеры и нанопроволоки стали объектом интенсивных исследований. Особенный интерес проявляется к нанокластерам и нанопроволокам на основе кремния [1–6]. По своим физико-химическим свойствам кремний является ближайшим аналогом углерода и более 50 лет он представляет интерес в качестве материала для микро- и оптоэлектроники. Все это объясняет не ослабевающие попытки исследований в получении таких кремниевых структур, схожих по строению с углеродом, как нанотрубки, фуллереноподобные нанокластеры и др. [7]. Однако в связи с особенностями физико-химических свойств способность кремния формировать стабильные аллотропные формы уступает углероду.

Существует множество работ, описывающих способы стабилизации аллотропных модификаций кремния. В частности, в работе [8] сообщается о возможности внедрения в фуллереноподобную кремниевую клетку атомов редкоземельных металлов. В результате этого структура стабилизируется, а из-за наличия внутри атома металла с неспаренным спином на внутренней оболочке данное образование может служить хранилищем бита информации. В работе [9] описан способ использования углеродных структур как матриц (затравок) для роста кремниевых наноструктур.

При изучении влияния отжига в вакууме на структуру ближнего порядка и на свойства аморфного кремния [10] нами были получены слои кремния со структурой ближнего порядка, отличной от тетраэдрической. Новый материал оставался аморфным, однако, согласно электронографическим исследованиям и данным ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, в таком материале большая часть атомов кремния должна находиться в sp^2 -гибридном состоянии.

В данной работе приводятся результаты исследования морфологии поверхности, электронной структуры

и оптических свойств самоформирующихся кремниевых наноструктур на подложке высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), полученных методом электронно-лучевого испарения (ЭЛИ) в условиях высокого вакуума. Выбор подложки обусловлен рядом факторов. Графит не окисляется на воздухе, химически инертен и имеет совершенную спайность вдоль плоскости (0001); моноатомно-гладкая и атомно-чистая поверхность может быть очень легко получена простым скальванием графита вдоль этой плоскости. Кроме того, характерной особенностью графита является то, что поверхность Ферми на грани (0001) состоит из малых участков, сосредоточенных на краях зоны Бриллюэна. Поэтому при малых напряжениях разрешение метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) стремится к бесконечно малой величине, что связано с ограничением на возможные акты туннелирования, накладываемым требованием сохранения импульса. В совокупности эти факторы обеспечивают атомное разрешение на нереконструированной поверхности (0001) и делают тем самым ВОПГ очень удобной подложкой для получения самоформирующихся кремниевых наноструктур.

2. Методика эксперимента

Исходные пленки кремния получали методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Для исследования морфологии и рентгеновских фотоэлектронных спектров самоформирующихся кремниевых наноструктур, в режиме *in situ*, образцы получали в технологической камере двухкамерного сверхвысоковакуумного (СВВ) комплекса Omicron Multiprobe RM (Research MBE) производства компании Omicron Nanotechnology GmbH (Германия). Кремний осаждался из электронно-лучевого испарителя Omicron EFM-3 в автотигельном режиме из кремниевого стержня марки КЭФ-0.1. Подложки ВОПГ(0001) марки ZYA GRAS/1.2 компании NT-MDT (Зеленоград, Россия) перед загрузкой в шлюзовую камеру очищались путем отслойки верхнего слоя гра-

[¶] E-mail: nezhdanov@phys.unn.ru

фита при помощи липкой ленты. Перед осаждением кремния подложки отжигались в СВВ при 300°C в течение 10 мин. Температура подложек (T_s) во время осаждения составляла 20 и 300°C , давление остаточных газов в камере роста — порядка 10^{-9} Торр. Значения номинальной толщины осажденного слоя кремния d_{Si} задавались временем включения электронно-лучевого испарителя EFM-3 при постоянном потоке испаряемого кремния и варьировались в пределах 0.1–5 нм. Поток атомов кремния контролировался встроенным монитором потока испаряемого вещества источника EFM-3. Измерения d_{Si} проводились *in situ* при помощи калиброванных кварцевых весов производства компании Syscom STM-100/MF. Калибровка весов проводилась путем независимых измерений *ex situ* методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) толщины эпитаксиальных слоев кремния, выращенных на подложках монокристаллического Si(100). Измерения толщины слоев Si на калибровочных образцах проводились при помощи АСМ Solver Pro компании NT MDT.

Для исследования зависимости морфологии поверхности и рамановских спектров от температуры подложки при постоянной толщине, в режиме *ex situ*, образцы получали в модернизированной серийной вакуумной установке ВУ-1А с системой фотометрического контроля S150-1024/124 СП „Солар ТИИ“ методом электронно-лучевого испарения (ЭЛИ). Перед осаждением кремния подложки отжигались при 320°C в течение 30 мин. Температура подложек в процессе осаждения составляла 50, 150 и 300°C . Давление остаточных газов в камере $\sim 10^{-8}$ Торр. Толщина пленок составляла ~ 3 нм.

Морфология и атомная структура конденсата кремния на поверхности ВОПГ исследовались методом сканирующей туннельной микроскопии *in situ* при помощи СВВ АСМ/СТМ Omicron UHV AFM/STM LF1, присоединенного к аналитической камере СВВ комплекса Omicron Multiprobe RM, при комнатной температуре. Использовались Pt-зонды, препарированные путем срезания под углом 60° .

Химическое состояние атомов конденсата кремния на поверхности ВОПГ исследовалось методом рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии *in situ* в аналитической камере СВВ комплекса Omicron Multiprobe RM. Возбуждение осуществлялось при помощи рентгеновского источника Omicron DAR-400 с Mg-анодом, регистрация — при помощи 5-канального полусферического анализатора энергий фотоэлектронов Omicron EA-125. Измерения фотоэлектронных спектров проводились в диапазонах энергий связи $E_b = 280$ – 290 и 90 – 110 эВ в окрестностях линий C 1s и Si 2p соответственно. В качестве эталонного образца использовалась пластина монокристаллического Si(100) марки КЭФ-0.1.

Исследования оптических свойств самоорганизационных кремниевых наноструктур на поверхности ВОПГ проводились *ex situ* методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на СЗМ (сканирующая зондовая микроскопия) комплексе рамановской

спектроскопии NTEGRA Spectra производства компании NT MDT. Измерение спектров КРС проводилось при комнатной температуре, возбуждение осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны излучения 473 нм и мощностью ~ 2.4 мВт. Для предотвращения окисления кремниевого конденсата в окружающей атмосфере, при извлечении образцов Si/ВОПГ из шлюзовой камеры комплекса СВВ Omicron Multiprobe RM последняя заполнялась высокочистым азотом и поверхность образца заливалась в атмосфере азота вакуумным маслом для диффузионных насосов VM-1. Слой масла предохранял конденсат кремния на поверхности ВОПГ от окисления.

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены СТМ-изображения поверхности конденсата Si/ВОПГ с различными значениями толщины осажденного слоя кремния. При $T_s = 20^\circ\text{C}$ и толщинах порядка одного монослоя (МС) на поверхности ВОПГ формируются двумерные островки кремния с кристаллической структурой схожей со структурой графена, но с межатомным расстоянием ~ 2.4 Å (рис. 1, а).

Данная особенность структуры конденсата кремния может быть связана со следующими обстоятельствами. Известно, что характерной особенностью поверхности ВОПГ (0001) является то, что из каждых двух физических не эквивалентных атомов А и В только один проявляется в изображении. Различие между атомами А и В, лежащими в крайней атомной плоскости, состоит в том, что под атомом А в соседней плоскости есть атом углерода, а под атомом В — его нет. В результате электронная плотность для атомов А оказывается сосредоточена в основном между слоями. При положительных напряжениях, приложенных к образцу, на СТМ-изображении в виде выступов видны только атомы В. Таким образом, на СТМ-изображении плоскости (0001) графита проявляется поверхностная решетка с межатомным расстоянием 0.246 нм, увеличенным по сравнению с истинным межатомным расстоянием 0.142 нм. Таким образом, атомы кремния в основном находятся в положениях, соответствующих атомам типа В.

В работах [11,12] описывается подобное явление. В них методом СТМ исследовалась атомная структура конденсатов золота и меди, нанесенных в существенно неравновесных условиях. Было установлено, что атомы Au и Cu также располагаются на поверхности ВОПГ над атомами углерода типа В, формируя монослойные островки, структура которых повторяет ромбическую структуру СТМ-изображения поверхности ВОПГ.

Дальнейший рост пленки кремния, предположительно, осуществляется по механизму Странски–Крастанова, с образованием трехмерных островков сферической формы. На рис. 1, б, в приведены СТМ-изображения пленок, полученных методом ЭЛИ на двух различных установках при идентичных температурах подложки и

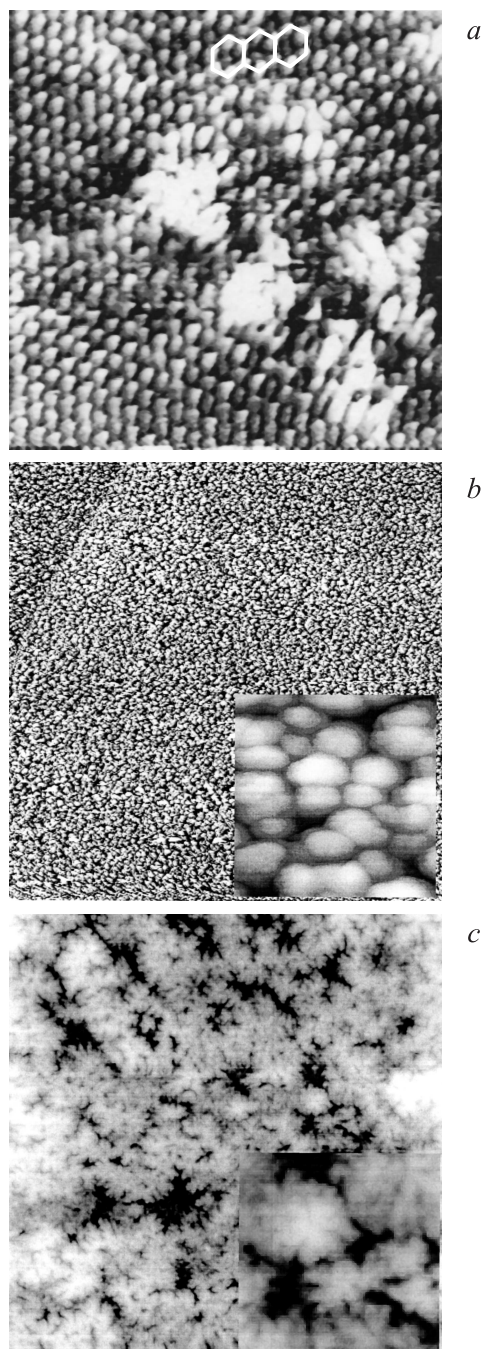


Рис. 1. СТМ-изображения поверхности конденсата Si/ВОПГ, полученного: *a, b* — в камере СВВ-комплекса Omicron при толщинах слоя 0,24 нм (скан 5.5×5.5 нм), 1 нм (скан 500×500 нм) соответственно. *c* — на установке ВУ-1А с толщиной 3 нм (скан 800×800 нм).

толщинах пленки (3 нм). Можно видеть, что в обоих случаях (рис. 1, *b, c*) наблюдается пленка, состоящая из сросшихся сферических островков диаметром ~ 5 нм. При детальном рассмотрении островков можно обнаружить, что они состоят из более мелких субблоков. Как и в работе [13], мы делаем предположение, что такие субблоки состоят из фулереноподобных кластеров с магическими числами.

В случае, когда пленка была получена на установке ВУ-1А (рис. 1, *c*), сферические островки образуют фрактальную структуру на поверхности ВОПГ. Схожие структуры наблюдались в работе [14]. Существующие различия в морфологии пленок мы связываем с тем, что в случае получения пленок на ВУ-1А скорость роста оказалась существенно выше, чем при получении пленки в камере СВВ комплекса Omicron. Зависимости морфологии пленки от температуры подложки, в диапазоне 50–300°C, обнаружено не было.

На рис. 2 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры конденсата Si/ВОПГ в области линии $2p$ для различных значений толщины слоя. При толщинах кремния менее 1 нм наблюдаются заметное уширение и сдвиг линии $2p$ в сторону больших энергий связи на ~ 0.2 эВ по сравнению с монокристаллическим (рис. 2, кривая 1). Величина сдвига и уширение уменьшаются с увеличением толщины слоя и при $d_{\text{Si}} > 1$ нм становятся пренебрежимо малыми. В то же время сдвига и уширения линии $1s$ в зависимости от концентрации углерода (типа подложки), который также контролировался на всех образцах, не наблюдалось.

Сдвиг линии кремния $2p$ может быть связан с действием нескольких факторов. Наиболее вероятно, что он связан с влиянием электрического диполя на границе раздела Si–C. Кроме того, сдвиг и уширение линии $2p$ могут быть обусловлены изменением энергии уровней

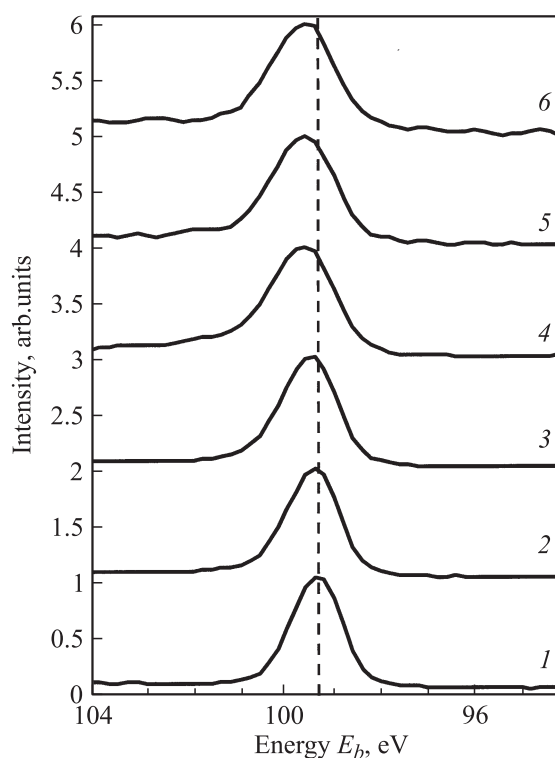


Рис. 2. РФЭ-спектры конденсата Si/ВОПГ в области линии Si $2p$. Номинальная толщина слоя Si: 5,0 (2), 3,0 (3), 0,96 (4), 0,60 (5) и 0,36 нм (6). Для сравнения приведен спектр монокристалла Si (1).

кремния вследствие малого числа атомов в островках. Но в любом случае требуется более детальное изучение данных спектров, с попыткой выявить тонкую структуру линии $2p$, из которой, возможно, удастся получить информацию о том, какие связи образуются в сформировавшихся кластерах кремния.

Нами исследовались спектры комбинационного рассеяния света конденсата Si/ВОПГ, в диапазоне $230-560\text{ см}^{-1}$, в зависимости от толщины слоя и температуры подложки. Так как полученные образцы для предотвращения окисления были покрыты слоем вакуумного масла, предварительно исследовались как чистая, так и покрытая подложка графита. Проведенные исследования показали отсутствие дополнительных рамановских пиков в исследуемом диапазоне, которые могли бы быть связаны с влиянием масла.

На рис. 3 приведены спектры КРС конденсата Si/ВОПГ в зависимости от толщины слоя. При толщинах кремния менее 1 нм сигнал от пленки кремния имел уровень, не превышающий фоновый шум. Для увеличения полезного сигнала была поднята мощность накачки до 12 мВт. В результате был получен спектр, схожий со спектром от аморфного оксида кремния [15]. Данный факт говорит о том, что для данного образца слой кремния полностью окислился. Для пленок с толщинами

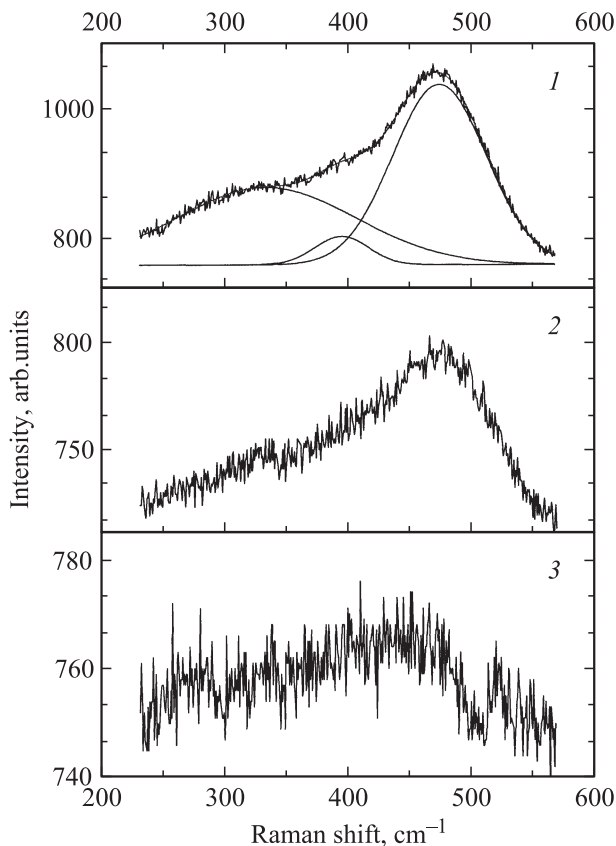


Рис. 3. Спектры КРС конденсата Si/ВОПГ. Номинальная толщина слоя Si: 5.0 нм (3), 3.0 нм (2), 0.96 нм, мощность лазера 12 мВт (1).

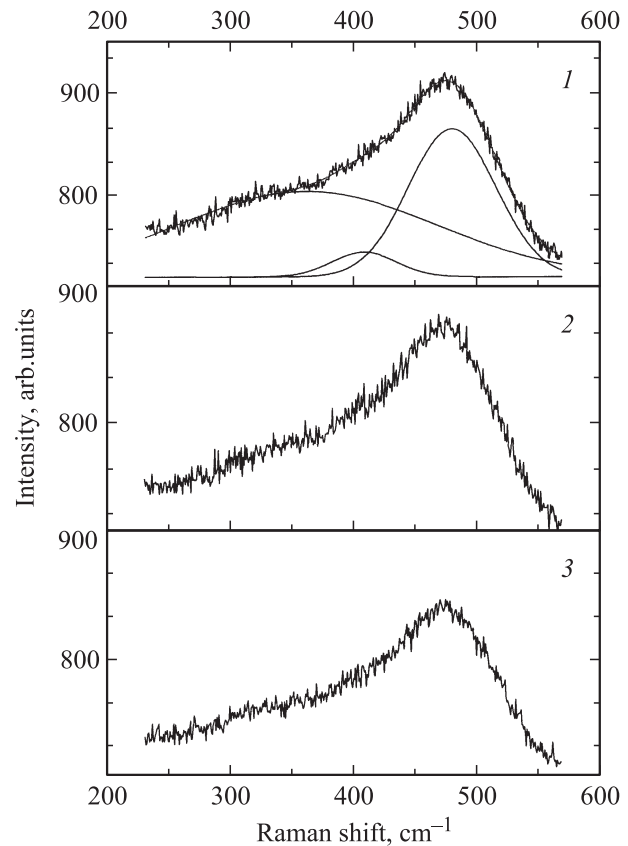


Рис. 4. Зависимости положения рамановского пика для образцов, полученных методом ЭЛИ, в зависимости от температуры подложки. T_s , °C: 1 — 50, 2 — 150, 3 — 270–300.

3 и 5 нм были получены спектры КРС, имеющие форму, сходную со спектрами толстых пленок аморфного Si [16] на монокристаллических кремниевых подложках. Однако при дальнейшем анализе (разложение спектров на гауссианы, соответствующие TO, LO и LA фоновым колебаниям кремния) [16] было обнаружено смещение в положении пиков (на $\sim 10\text{ см}^{-1}$) по сравнению со спектром толстой пленки аморфного кремния [16]. Также имеет место сдвиг между максимумами, соответствующими TO фононам от образцов с толщинами 3 и 5 нм (на $\sim 2\text{ см}^{-1}$). Данный эффект может быть связан как с влиянием толщины пленки, приводящим к квантовому ограничению фононов в одном направлении, так и с влиянием упругих напряжений, возникающих в пленке вследствие рассогласования решеток (длин связей, валентных углов) ВОПГ и кремния.

При исследовании влияния температуры подложки на спектр КРС от образцов, полученных на установке ВУ-1А, также обнаружен спектр, характерный для аморфного кремния. Как можно видеть на рис. 4, зависимость положения рамановского пика от температуры подложки имеет нелинейный характер. С ростом температуры подложки от 50 до 300°C наблюдается существенный сдвиг ($\sim 5\text{ см}^{-1}$) положения TO пика в сторону меньших значений волновых чисел.

4. Заключение

Представленные в работе данные показывают, что на подложке высокоориентированного пиролитического графита на начальном этапе роста, при толщинах порядка одного монослоя, структура слоя кремния схожа со структурой графена с межатомными расстояниями $\sim 2.4 \text{ \AA}$. При увеличении толщины пленки наблюдается формирование сферических островков с размерами порядка 5 нм. Предположительно, они состоят из фуллереноподобных кластеров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-02-01365-а).

Список литературы

- [1] A.M. Saitta, F. Buda, P.V. Giaquinta. *Phys. Rev. B*, **53**, 1446 (1996).
- [2] V. Ng, H. Ahmed, T. Shimada. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 972 (1998).
- [3] G.W. Zhou, Z. Zhang, D.P. Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 677 (1998).
- [4] D. Papadimitriou, A.G. Nassiopoulou. *J. Appl. Phys.*, **84**, 1059 (1998).
- [5] N.T. Bagraev, E.T. Chaikina, A.M. Malyarenko. *Sol. St. Electron.*, **42**, 1199 (1998).
- [6] B. Li, D. Yu, S.-L. Zhang. *Phys. Rev. B*, **59**, 1645 (1999).
- [7] M. De Crescenzi, P. Castrucci, M. Scarsell et al. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 231 901 (2005).
- [8] V. Kumar, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 45 503 (2001).
- [9] B. Zeng, G. Xiong, S. Chen et al. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 033 112 (2007).
- [10] А.Ф. Хохлов, А.И. Машин. *Аллотропия кремния: Монография* (Н. Новгород, Изд-во ННГУ, 2002).
- [11] A.V. Zenkevich, M.A. Pushkin, V.N. Tronin et al. *Phys. Rev. B*, **65**, 073 406 (2002).
- [12] В.Д. Борман, П.В. Борисюк, В.В. Лебидько и др. *ЖЭТФ*, **129** (1), 1 (2006).
- [13] P. Scheier, B. Marsen, K. Sattler. *J. Appl. Phys.*, **94**, 9 (2003).
- [14] A. Perezy, P. Melinony, V. Dupuisy et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, 709 (1997).
- [15] S. Hernandez, A. Martinez, P. Pellegrino et al. *J. Appl. Phys.*, **104**, 044 304 (2008).
- [16] C. Smit, R.A.C.M.M. van Swaaij, H. Donker et al. *J. Appl. Phys.*, **94**, 3582 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Morphology, electronic structure and optical properties of self-assembled silicon nanostructures on high-oriented pyrolytic graphite

A.V. Nezhdanov, D.O. Filatov, D.A. Antonov,
S.Yu. Zubkov, A.I. Mashin, A.V. Ershov

Lobachevski State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The article presents the research results of the morphology, electronic structure and optical properties of self-assembled silicon nanostructures on the surface of high-oriented pyrolytic graphite, that were produced on the basis of method of electron-beam vaporization in the fine vacuum conditions. It was revealed, that if the thicknesses are of the order of one monolayer, the atomic structure of the layer is similar to the structure of grapheme and the interatomic distance $\sim 2.4 \text{ \AA}$. And if the silicon films thicknesses are more than one monolayer, the clumps with the size of the order of 5 nm are formed on the substrate surface.