

# Влияние толщины слоя хрома на морфологию и оптические свойства гетероструктур Si(111)/нанокристаллиты CrSi<sub>2</sub>/Si(111)

© Н.Г. Галкин, Т.В. Турчин, Д.Л. Горошко

Институт автоматки и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690041 Владивосток, Россия

E-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

(Поступила в Редакцию 17 мая 2007 г.)

В окончательной редакции 26 июня 2007 г.)

Методами дифракции медленных электронов, атомной силовой микроскопии и оптической спектроскопии на отражение и пропускание исследован рост и оптические свойства эпитаксиальных гетероструктур Si(111)/нанокристаллиты CrSi<sub>2</sub>(111) на основе наноразмерных островков дисилицида хрома (CrSi<sub>2</sub>) на Si(111), сформированных методом реактивной эпитаксии с различными толщинами (0.1, 0.3, 0.6, 1.0 и 1.5 nm) при температуре 500°C с последующим эпитаксиальным ростом кремния при температуре 750°C. Определены особенности изменения плотности и размеров островков CrSi<sub>2</sub> на поверхности кремния при  $T = 750^\circ\text{C}$  при увеличении толщины хрома. Установлено, что в гетероструктурах с толщиной хрома от 0.6 nm и более небольшая часть ограненных нанокристаллитов (НК) Cr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> выходит в приповерхностную область кремния, что подтверждается данными оптической отражательной спектроскопии и анализом спектральной зависимости коэффициента поглощения. Показано, что существует критический размер НК, выше которого их движение к поверхности затруднено. Уменьшение плотности вышедших НК при толщинах хрома 1.0–1.5 nm связано с формированием более крупных НК в толщине слоя кремния, что и подтверждается данными дифференциальной отражательной спектроскопии.

Работа выполнялась при финансовой поддержке грантов РФФИ № 07-02-00958\_а, ДВО РАН № 06-I-П1-001 и № 06-I-ОФН-118.

PACS: 61.14.Hg, 68.03.Cd, 78.67. Vf

## 1. Введение

Дисилицид хрома (CrSi<sub>2</sub>) является узкозонным полупроводником (0.35 eV) по данным теоретических расчетов [1–3] и экспериментальным данным [4,5]. Известно, что на кремнии с ориентацией (111) наблюдается рост эпитаксиальных пленок CrSi<sub>2</sub> [4–7]. В работе [5] была предложена методика выделения преимущественной ориентации в пленках CrSi<sub>2</sub>. Использование этой методики позволило вырастить сплошные эпитаксиальные пленки CrSi<sub>2</sub>(0001) А-типа на Si(111) [6,7], в которых были обнаружены заметные изменения в электронной структуре и механизме рассеяния носителей, а также отмечен значительный рост подвижности основных носителей (дырок) и уменьшение их концентрации. Данные изменения были связаны с упругими напряжениями, возникающими при эпитаксиальном росте пленок CrSi<sub>2</sub>(0001) А-типа, которые имеют место при 30° повороте относительно решетки кремния и реализации несоответствия кристаллических решеток Si(111) и CrSi<sub>2</sub>(0001) порядка 0.1%. Наличие в эпитаксиальных пленках CrSi<sub>2</sub>(0001) А-типа некоторого количества фазы CrSi<sub>2</sub>(0001) В-типа с совпадающей с кремниевой подложкой Si(111) ориентацией не позволяет выращивать монокристаллические пленки CrSi<sub>2</sub>(0001) и создавать двойные гетероэпитаксиальные структуры Si(111)/CrSi<sub>2</sub>(0001)/Si(111). Данные структуры представляли бы интерес для кремниевой микроэлектроники и оптоэлектроники в качестве фотоэлектрических преоб-

разователей и гетероструктурных транзисторов. Однако существует возможность заменить сплошные эпитаксиальные пленки CrSi<sub>2</sub>(0001) островковыми пленками CrSi<sub>2</sub>, в которых размер островков будет составлять десятки нанометров. Данный подход может быть использован для создания кремния со встроенным слоем или слоями нанокристаллитов (НК) CrSi<sub>2</sub>, которые могут упруго подстраиваться под параметры кристаллической решетки кремния, создавая высокую плотность гетеропереходов НК CrSi<sub>2</sub>/Si [8]. При плотности НК CrSi<sub>2</sub> выше  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  между НК может существовать прыжковая проводимость, которая будет также зависеть от свойств и дефектности границы раздела НК CrSi<sub>2</sub>/Si. Это должно привести к изменениям электрических и оптических свойств гетероэпитаксиальных структур Si(111)/НК CrSi<sub>2</sub>/Si(111) и может также быть использовано для разработки новых видов приборных структур.

В предыдущем исследовании [9] нами было установлено, что при реактивном осаждении хрома на атомарно-чистую поверхность Si(111)  $7 \times 7$  при температуре 500°C и последующем эпитаксиальном росте кремния формируются монокристаллические гетероструктуры Si(111)/НК CrSi<sub>2</sub>(0001)/Si(111), а также были выращены мультислойные (2–6 слоев) монокристаллические гетероструктуры с толщиной кремниевых слоев 36 nm. Однако влияние толщины слоя хрома на формирование наноразмерных островков и гетероструктур Si(111)/НК CrSi<sub>2</sub>(0001)/Si(111), их морфологию и оптические свойства ранее не исследовалось.

## 2. Эксперимент

Образцы выращивали в сверхвысоковакуумной камере с базовым давлением  $1 \cdot 10^{-9}$  Торг, оснащенной дифрактометром медленных электронов (ДМЭ), сублимационными источниками хрома и кремния и кварцевым датчиком толщины. Образцы вырезались из подложек Si(111) *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением  $7.5 \Omega \cdot \text{см}$ . После химической очистки образцы загружались в камеру и после достижения базового давления сначала дегазировались при  $700^\circ\text{C}$  в течение 6–8 h, охлаждались в течение 12 h, а затем 5 раз отжигались кратковременно (1–2 s) при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . Контроль качества поверхности осуществлялся методом ДМЭ. Хром осаждался на горячую подложку Si(111)  $7 \times 7$  при  $T = 500^\circ\text{C}$  из предварительно отожженной танталовой трубки со скоростью  $0.04 \text{ nm/min}$ . В качестве источника кремния использовали прямоугольную кремниевую пластину *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением  $1 \Omega \cdot \text{см}$ , разогреваемую постоянным током. Рост пленок кремния ( $100 \text{ nm}$ ) осуществлялся методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при температуре  $750^\circ\text{C}$ . Скорость осаждения кремния составляла  $3\text{--}4 \text{ nm/min}$ . Для обоих источников скорость осаждения калибровалась по кварцевому датчику толщины. Данные о скорости усреднялись по трем-четырем циклам осадений с постоянным током через источники хрома и кремния.

Для исследований морфологии и оптических свойств были выращены пять образцов со встроенными НК CrSi<sub>2</sub>, сформированных при осаждении хрома толщинами 0,1, 0,3, 0,6, 1,0 и 1,5 nm. Для контроля размеров островков дисилицида хрома и исследования влияния повышения температуры подложки на возможную коалесценцию и коагуляцию островков была выращена серия из трех образцов, которые после осаждения хрома (0,1, 0,3 и 0,6 nm) при  $500^\circ\text{C}$  были дополнительно отожжены при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 2 h.

Морфология поверхности всех образцов исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47. Оптические спектры отражения всех образцов регистрировались на автоматическом спектрофотометре Hitachi U-3010 с интегрирующей сферой в диапазоне длин волн  $0.2\text{--}1.1 \mu\text{m}$ , а спектры пропускания и отражения — на монохроматоре МДР-3, оснащенный системой регистрации спектров в диапазоне длин волн  $0.6\text{--}1.8 \mu\text{m}$ . Оптические функции образцов рассчитывались с использованием интегральных соотношений Крамерса–Кронига.

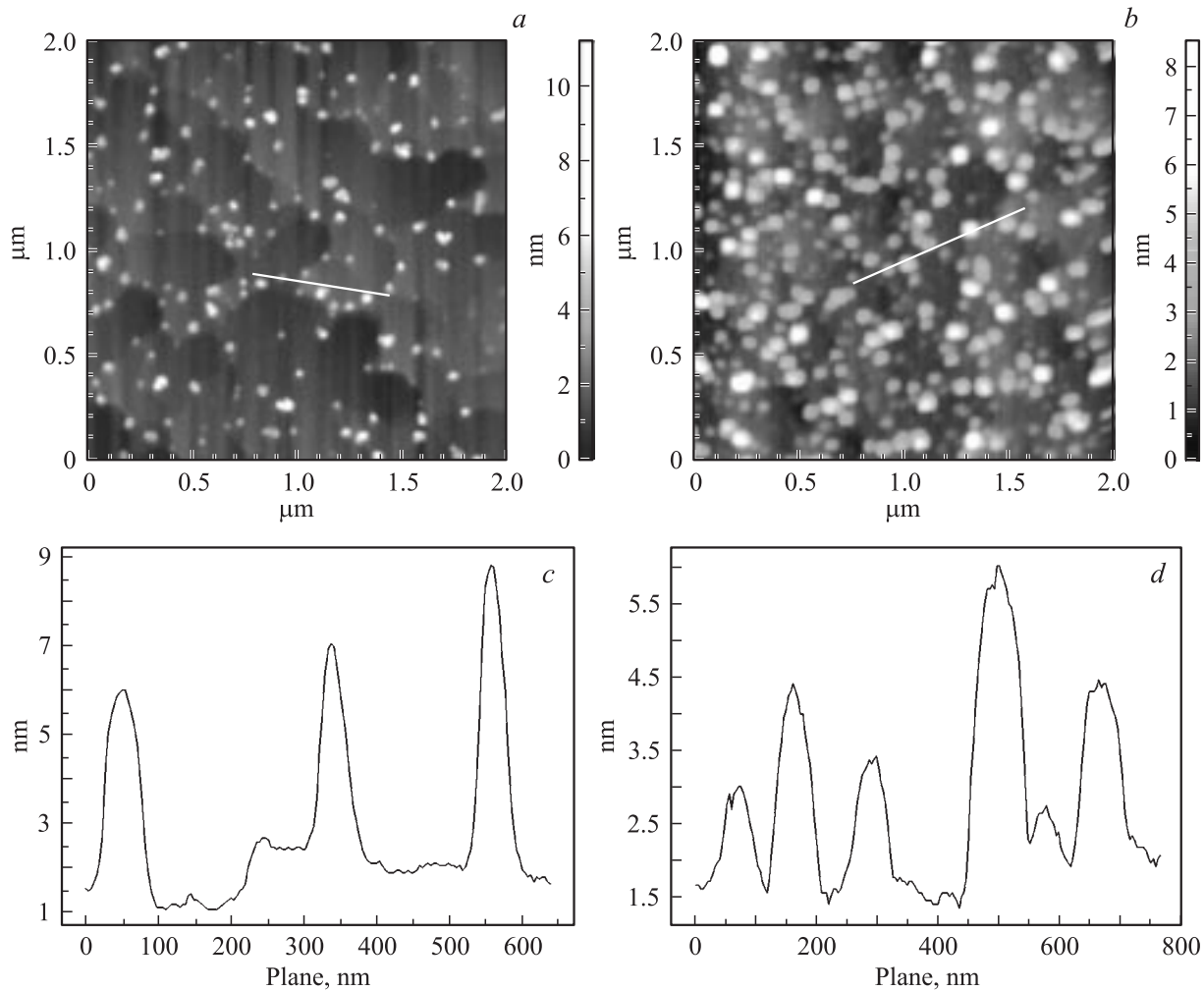
## 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Влияние толщины хрома и дополнительного отжига на процесс самоформирования островков дисилицида хрома

на Si(111)  $7 \times 7$ . В работе [9] установлено, что после осаждения (0,07–0,12 nm) хрома на Si(111)  $7 \times 7$  при температуре  $500^\circ\text{C}$  происходит формирование трехмерных островков CrSi<sub>2</sub> с плотностью до  $(4.5\text{--}5) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , высотами 0,5–3,0 nm и латеральными размерами 30–80 nm. Увеличение порций хрома до 0,6–1,5 nm может привести к изменению морфологии островков силицидов. Поскольку последующее осаждение кремния проводится при температуре  $750^\circ\text{C}$ , увеличение температуры подложки может привести к изменению распределения островков по размерам, их коагуляции и коалесценции с последующей кристаллизацией за счет увеличения интенсивности диффузионных процессов. Исследование влияния повышения температуры на изменения морфологии островков в зависимости от толщины осажденного слоя хрома и явилось основной задачей этого раздела.

Рассмотрим морфологию образцов с островками CrSi<sub>2</sub>, которые дополнительно отжигались при температуре  $750^\circ\text{C}$ . На рис. 1, *a, b* представлены данные АСМ для двух образцов. При минимальной толщине хрома (0,1 nm, что соответствует 1,25 монослоя хрома на Si(111) [1]) весь осажденный хром собрался в островки с размерами 20–30 nm, высотой 4–7 nm (рис. 1, *c*) и плотностью  $4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Только часть из них коагулировала по 2–4 островка без коалесценции. По данным работы [9] такие островки при толщине слоя хрома 0,12 nm являются полупроводниковым дисилицидом хрома CrSi<sub>2</sub>, имеют форму, близкую к круглой, и обладают латеральными размерами 30–60 nm. Рост островков с близкой толщиной слоя хрома (0,1 nm) и отжиг при  $T = 750^\circ\text{C}$  привели в основном к уменьшению их латеральных размеров и увеличению высоты островков (рис. 1, *c*) при сохранении их плотности (рис. 1, *a*). Поэтому дополнительный отжиг при  $750^\circ\text{C}$  перед осаждением или в течение начальных стадий осаждения кремния приводит в основном к освобождению поверхности кремния в результате коагуляции части наноразмерных островков CrSi<sub>2</sub> и увеличению их высоты за счет уменьшения латеральных размеров. Большая часть поверхности занята ограниченными островками с атомарно-чистой поверхностью между ними, что коррелирует с увеличением фона на картине ДМЭ Si(111)  $7 \times 7$  в результате частичного разупорядочения кремниевой поверхности между островками CrSi<sub>2</sub>.

При большей толщине хрома (0,3–0,6 nm) после дополнительного отжига при  $T = 750^\circ\text{C}$  (рис. 1, *b*) наблюдается примерно двух-трехкратное увеличение плотности островков ( $(8\text{--}12) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) на поверхности кремния, кристаллизация большинства островков (после коалесценции), незначительное уменьшение их высоты до 2–5 nm и увеличение латеральных размеров до 30–60 nm. При этом часть островков при одинаковых латеральных размерах имеет заметно меньшую высоту (рис. 1, *d*), что указывает на повторное зарождение островков на более поздней стадии осаждения хрома. Однако островки CrSi<sub>2</sub> приобретают огранку, что свидетельствует о прошедшей на данной стадии отжига



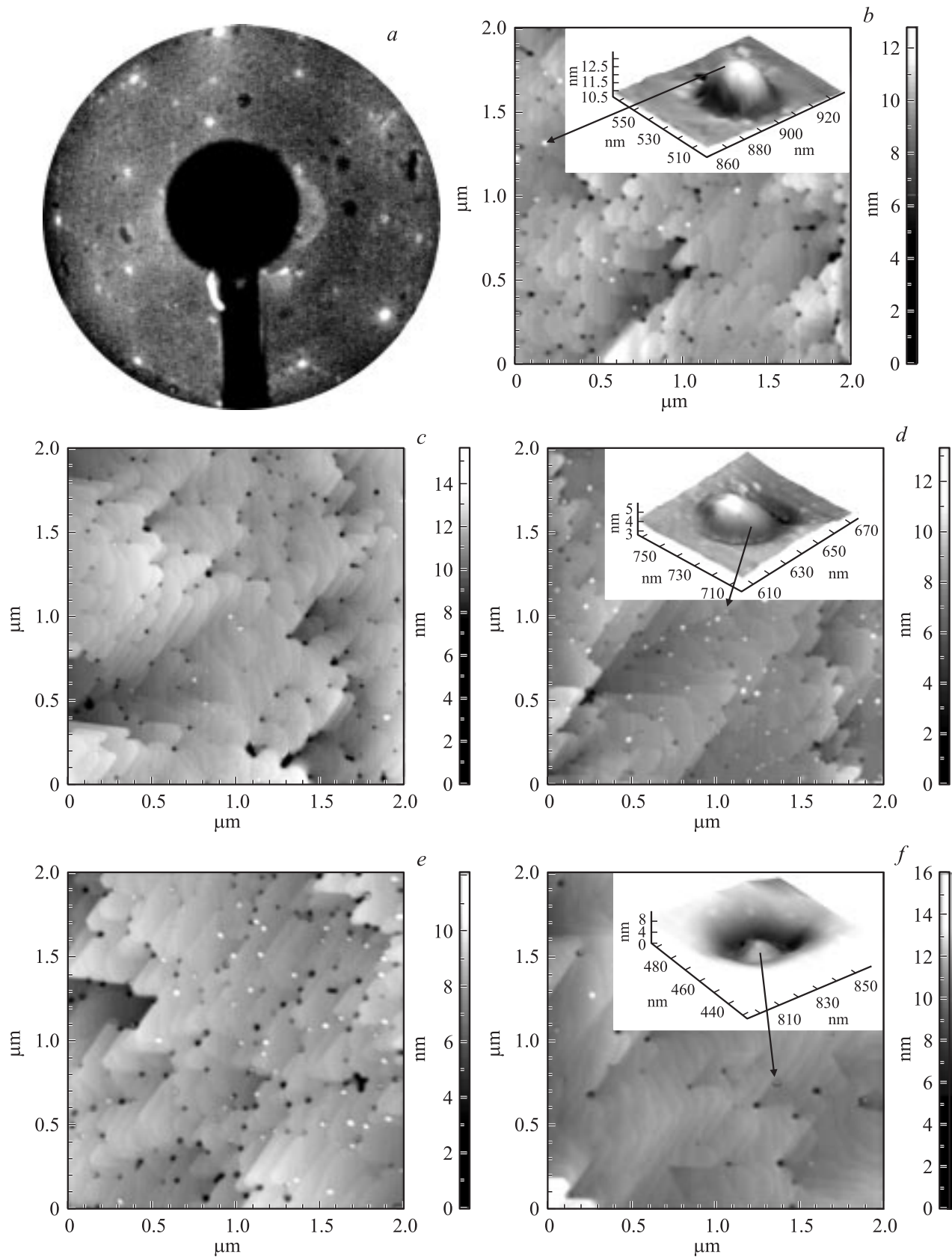
**Рис. 1.** Картины АСМ для образцов с толщинами хрома 0.1 (*a*) и 0.6 нм (*b*), осажденного при  $T = 500^\circ\text{C}$  и дополнительно отожженного при  $T = 750^\circ\text{C}$  в течение 2 min. *c* и *d* — профили сечения по высоте, взятые вдоль светлых линий на картинах АСМ *a* и *b* соответственно.

кристаллизации островков и об их эпитаксиальном сопряжении с решеткой кремния. Поверхность образца не имеет упорядоченной структуры, что коррелирует с фоном на картине ДМЭ. Следовательно, увеличение толщины хрома до нескольких монослоев (0.3–0.6 нм соответствует 3.75–7.5 монослоя хрома) в процессе реактивной эпитаксии совместно с дополнительным отжигом при температуре  $750^\circ\text{C}$  приводят к формированию наноразмерных островков и их огранке в результате коалесценции, а также к разупорядочению поверхности кремния за счет процесса диффузии кремния в зоне формирования островков дисилицида хрома.

Из анализа процесса формирования островков дисилицида хрома можно сделать вывод о существовании критической толщины слоя хрома, когда еще возможна частичная реконструкция кремниевой поверхности либо после процедуры осаждения хрома (0.07 нм) при  $T = 500^\circ\text{C}$  [9], либо после осаждения 0.1 нм хрома при  $T = 500^\circ\text{C}$  и дополнительного кратковременного (2 min) отжига при  $T = 750^\circ\text{C}$ . Реконструированная по-

верхность кремния между островками дисилицида хрома может способствовать послойному характеру роста кремния между островками. В случае толщин хрома больше 0.3 нм и дополнительного отжига при температуре  $750^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение плотности и латеральных размеров островков дисилицида хрома с одновременным разрушением поверхности кремния между островками, что осложняет возможность послойного характера роста кремния между островками.

**3.2. Эпитаксиальный рост кремния поверх островков дисилицида хрома.** Для роста кремния поверх островков дисилицида хрома была выбрана температура подложки  $T = 750^\circ\text{C}$ , достаточно высокая скорость осаждения кремния (3–4 нм/мин) и фиксированная толщина слоя кремния (100 нм). Основная цель данного этапа — получение эпитаксиальных пленок кремния поверх островков дисилицида хрома и проверка влияния толщины слоя хрома на морфологию и структуру пленок кремния.



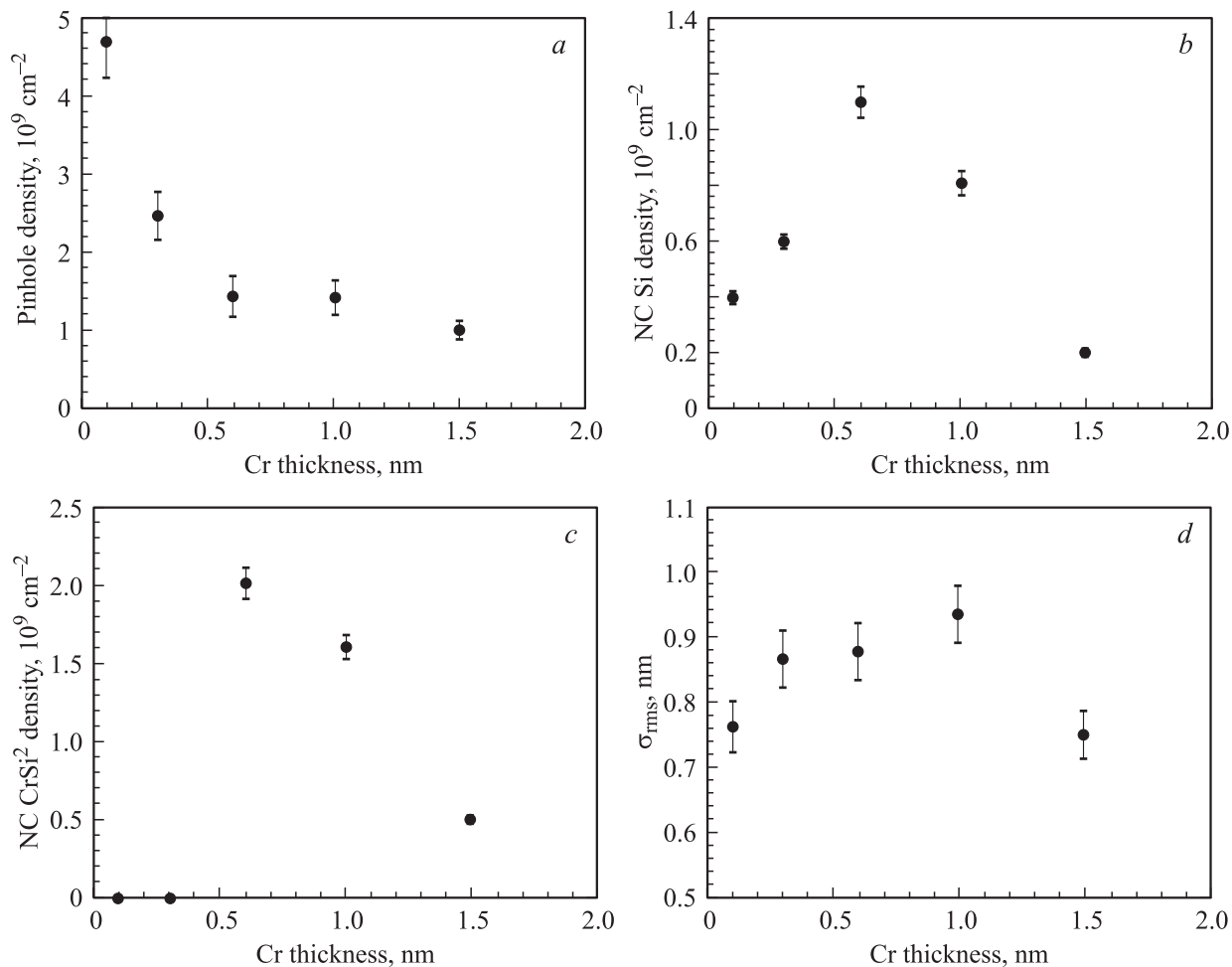
**Рис. 2.** Картина ДМЭ после роста кремния толщиной 100 nm поверх островков CrSi<sub>2</sub> ( $d_{Cr} = 1.5$  nm) при температуре 700°C (a) и картины АСМ для образцов с различными толщинами осажденного кремния при  $T = 700^\circ\text{C}$  поверх островков CrSi<sub>2</sub> на Si(100) с толщинами хрома, равными 0.1 (b), 0.3 (c), 0.6 (d), 1.0 (e) и 1.5 nm (f). На вставках изображены островок кремния (b) и невстроенные нанокристаллиты CrSi<sub>2</sub> (d, f).

После заравнивания кремнием островков  $\text{CrSi}_2$  картина, соответствующая атомно-чистой поверхности кремния  $\text{Si}(111)7 \times 7$  (рис. 2, *a*), сохранялась для всех использованных толщин хрома. Это свидетельствует об эпитаксиальном росте кремния и о возможном гетероэпитаксиальном встраивании наноразмерных островков  $\text{CrSi}_2$  в кристаллическую решетку кремния и превращению их в процессе встраивания в НК в основном шарообразной формы. Подобная картина наблюдалась ранее для НК полупроводникового дисилицида железа ( $\beta\text{-FeSi}_2$ ), сформированных методом реактивной эпитаксии при осаждении малой толщины железа (до 10 nm) и встроенных эпитаксиально в кремниевые подложки с ориентацией (100) при МЛЭ кремния [10,11]. Дискообразные кристаллиты  $\beta\text{-FeSi}_2$  формировались только при толщине осажденного железа более 20 nm [11]. Поэтому вероятность образования дискообразных НК — дисилицида хрома в матрице кремния при малых толщинах осажденного хрома (0.1–1.5 nm) является незначительной.

Рассмотрим морфологию образцов после роста кремния (рис. 2, *b–f*). Пленки кремния являются сплошными, но имеют некоторое количество углублений, которое изменяется немонотонно от толщины слоя хрома (рис. 3, *a*). При этом плотность углублений максимальна ( $4.7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) при минимальной толщине осажденного слоя хрома. Плотность углублений в этом случае совпадает с плотностью наноразмерных островков после начала отжига при  $T = 750^\circ\text{C}$  (рис. 1, *a*). Можно предположить, что рост кремния происходит послойно между островками в виде двумерных блоков различных размеров, а над каждым островком происходит срастание блоков кремния с максимальным количеством дефектов, что и приводит к образованию отверстий (углублений) в сформированной пленке кремния. Подобные углубления отсутствовали при меньшей толщине слоя кремния (50 nm) и меньшей толщине слоя хрома (0.07 nm), когда срастались треугольные кристаллы кремния поверх островков дисилицида хрома [9]. Это, по-видимому, происходило из-за меньшей высоты островков дисилицида хрома и лучшего срастания треугольных кремниевых кристаллитов поверх силицидных островков. Увеличение толщины слоя хрома (до 0.6 nm) привело к увеличению латеральных размеров наноструктур  $\text{CrSi}_2$ , к уменьшению их высоты (рис. 1, *b*) и, по-видимому, к дополнительному зарождению и росту кремния на островках, что улучшило срастание кремниевых блоков и уменьшило плотность углублений (рис. 3, *a*) в эпитаксиальном слое кремния. В пленке кремния также наблюдается небольшое количество наноразмерных островков в виде пирамид высотами до 4 nm (рис. 2, *b*, вставка). Поскольку они расположены в основном на границах кремниевых блоков, можно предположить, что данные островки сформировались в процессе роста кремния из-за увеличения скорости встраивания атомов кремния на дефектах. Неполностью встроенные НК в углублениях отсутствуют (рис. 2, *b, c*). Это свидетельствует о том, что

НК дисилицида хрома остаются на некоторой глубине в эпитаксиальном слое кремния.

При толщинах хрома 0.6 nm и более (рис. 2, *d–f*) на поверхности пленки кремния имеются пирамидальные НК (рис. 2, *d*, вставка и рис. 2, *f*, вставка), которые лишь частично встроены в решетку кремния и находятся в углублениях в пленке кремния. На поверхности также возрастает плотность пирамидальных островков, не встроенных в углубления и находящихся на границах кремниевых блоков или поверх них (рис. 3, *c*). Различный характер их роста может свидетельствовать об их разной природе. Если первый тип НК на поверхности кремния, не имеющий огранки, является, как будет показано в следующем разделе, кремнием, не успевшим встроиться в решетку, то второй тип НК, имеющий огранку, близкую к шестигранной (рис. 2, *f*, вставка), по-видимому, является вышедшим на поверхность дисилицидом хрома. Расчет среднеквадратичной шероховатости для всех образцов показал (рис. 3, *d*), что она является немонотонной функцией толщины осажденного хрома. Максимальная шероховатость наблюдается для  $d_{\text{Cr}} = 1.0 \text{ nm}$  (рис. 3, *d*), а затем уменьшается. Это коррелирует с плотностями НК на поверхности и в углублениях (рис. 3, *b, c*), которые имеют максимум при 0.6 nm хрома (рис. 3, *c*), что свидетельствует об их основном вкладе в шероховатость. Одновременное увеличение плотности кремниевых островков и невстроенных НК  $\text{CrSi}_2$  при 0.6 nm хрома свидетельствует об ухудшении встраивания атомов кремния при эпитаксиальном росте кремния в процессе выхода НК  $\text{CrSi}_2$  в приповерхностную область. При толщине слоя хрома 1.5 nm плотность углублений (рис. 3, *a*), плотности наноструктур кремния (рис. 3, *b*) и НК  $\text{CrSi}_2$  (рис. 3, *c*) уменьшаются, что и приводит к уменьшению шероховатости поверхности слоя кремния. Общая плотность НК  $\text{CrSi}_2$  в максимуме (при 0.6 nm хрома) примерно в 4–6 раз меньше плотности островков  $\text{CrSi}_2$  ( $(8–12) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) на образцах без покрывающего слоя кремния (рис. 1, *b*), что доказывает сохранение большей части НК  $\text{CrSi}_2$  в объеме кремния. Увеличение толщины хрома выше 0.6 nm приводит к монотонному уменьшению плотности невстроенных НК (рис. 3, *b, c*). Такое поведение свидетельствует о некотором распределении НК по толщине образца и существовании некоторого оптимального размера НК, выше которого их появление на поверхности кремния осложнено. Латеральные размеры частично вышедших на поверхность НК  $\text{CrSi}_2$  изменяются от 30 до 38 nm с увеличением толщины хрома от 0.6 до 1.5 nm. Поскольку наблюдаемая над поверхностью высота данных НК  $\text{CrSi}_2$  составляет не более 3 nm, большая их часть находится в объеме кремния и имеет шарообразную форму, так как для дискообразных кристаллитов наблюдаются большие латеральные размеры (200–400 nm) [10,11]. Можно предположить, что движение НК внутри кремниевой решетки связано с их формой. НК малых размеров за счет упругой деформации могут легче подстраиваться под решетку кремния и принимать шарообраз-



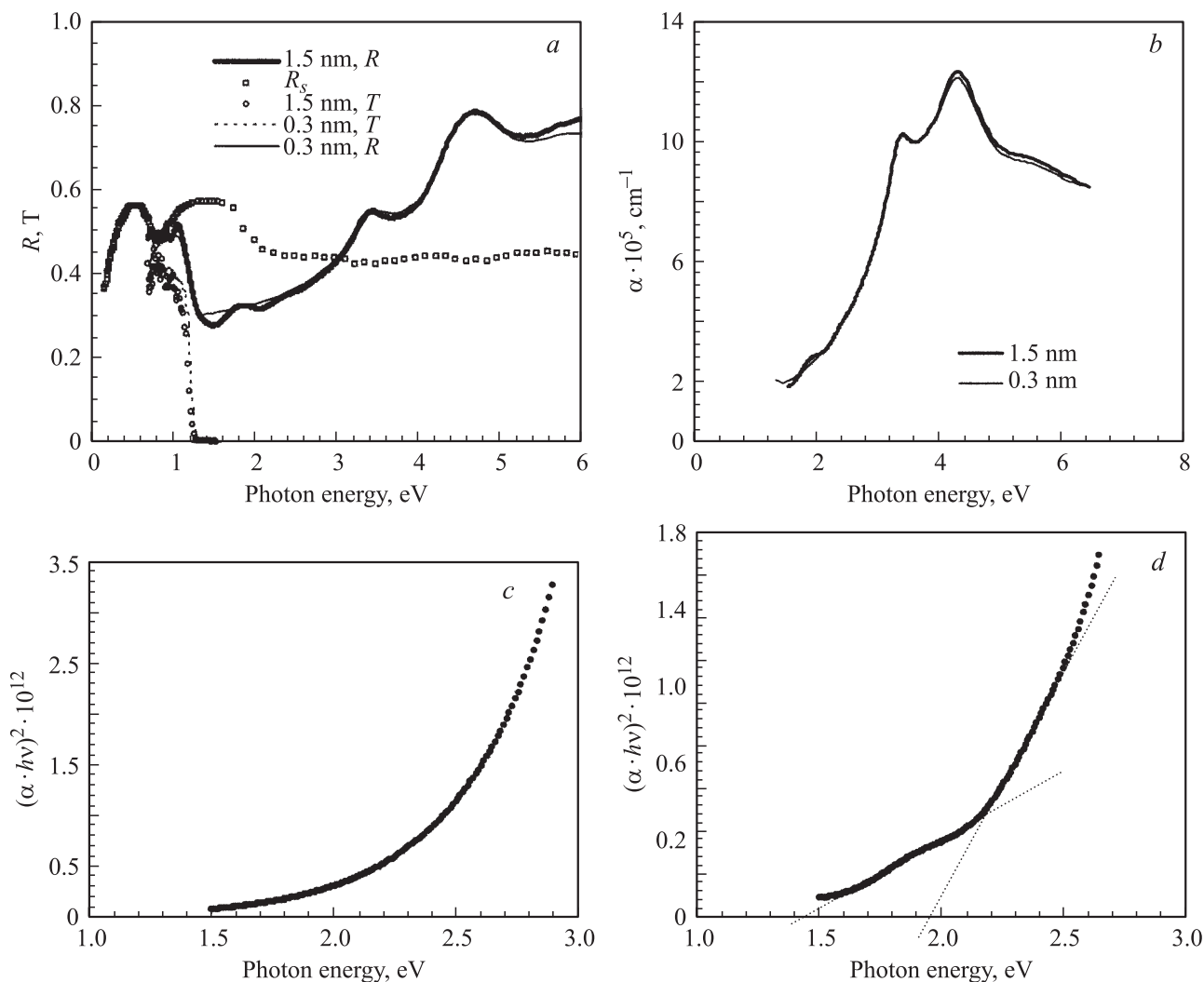
**Рис. 3.** Зависимости от толщины осажденного хрома плотности углублений (а), плотности кремниевых нанокристаллитов на поверхности кремния (b), плотности нанокристаллитов CrSi<sub>2</sub>, неполовностью встроены в углубления (с), и среднеквадратичной шероховатости ( $\sigma_{\text{rms}}$ ) слоев кремния (d).

ную форму, минимизируя энергию границы раздела. При некотором увеличении размеров островков CrSi<sub>2</sub> (при 0.6 nm хрома) на поверхности кремния начинают формироваться плоские ограниченные островки, перемещение которых в растущий кремниевый слой может быть связано с образованием пустот до преобразования островков в НК шарообразной формы, как наблюдалось для преципитатов  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> [12]. При дальнейшем увеличении толщины хрома (1.0–1.5 nm) внутри кремния, по-видимому, формируются более крупные НК, которые остаются внутри решетки, и шарообразные НК небольших размеров (30–38 nm), которые двигаются в растущем слое кремния и выходят в приповерхностный слой. НК различных размеров возникают за счет существования распределения островков по размерам при зарождении дисилицида хрома на более поздних стадиях осаждения хрома и благодаря различному характеру их встраивания в решетку кремния.

3.3. Оптические свойства кремния со встроенными НК дисилицида хрома. Выращенные эпитаксиальные гетероструктуры со встроен-

ными НК CrSi<sub>2</sub> имеют различную морфологию с предполагаемым выходом части НК в приповерхностную область кремниевой эпитаксиальной пленки. Оптическая спектроскопия на просвет и отражение позволяет провести анализ свойств материалов в области их прозрачности, а в случае эпитаксиальных пленок — в области прозрачности пленки при анализе спектров отражения [13]. В данном разделе исследуются спектры пропускания и спектры отражения выращенных гетероструктур, и делается попытка определения свойств встроенных в эпитаксиальный слой кремния НК CrSi<sub>2</sub>.

В спектре отражения образцов с толщинами слоя хрома выше 0.3 nm наблюдается появление нового пика при 1.8 eV (рис. 4, a), который соответствует наблюдаемому в спектре отражения эпитаксиальной пленки CrSi<sub>2</sub> в этом диапазоне энергий максимуму [14]. Этот пик нельзя отнести к началу появления интерференционных особенностей в пленке кремния толщиной 100 nm при многократном отражении от границы раздела НК CrSi<sub>2</sub>/Si, поскольку он не наблюдается для образцов с НК CrSi<sub>2</sub>, полученными при осаждении слоя хрома 0.1

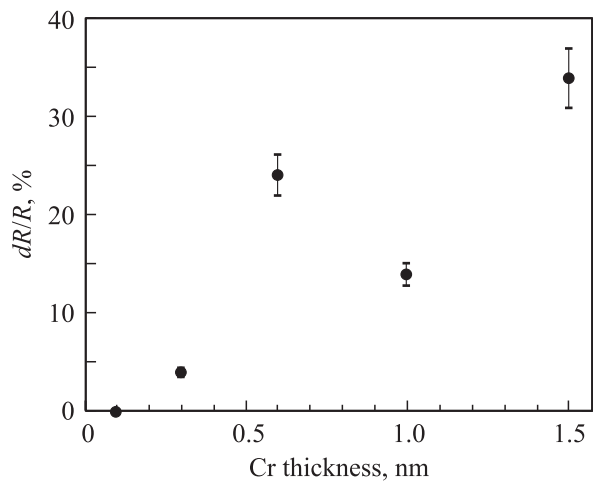


**Рис. 4.** Спектральные зависимости коэффициента отражения  $R$  и пропускания  $T$  (а) и коэффициента поглощения  $\alpha$  (b) для образцов с толщиной слоя хрома 0.3 и 1.5 nm. На части а представлена также зависимость коэффициента отражения для эпитаксиальной пленки  $\text{CrSi}_2$  ( $R_s$ ) на  $\text{Si}(111)$  [9]. с, d — зависимости величины  $(\alpha \cdot hv)^2$  от энергии фотонов для образцов с толщинами слоев хрома 0.3 и 1.5 nm соответственно. Штриховыми линиями на части d показаны прямые межзонные переходы с энергиями 1.5 и 1.95 eV.

и 0.3 nm (рис. 4, а). Кроме того, НК  $\text{CrSi}_2$  внутри кремниевой решетки не представляют собой сплошного слоя, от которого могла бы происходить интерференция падающей световой волны. Если бы интерференция от границы раздела  $\text{Si}/\text{CrSi}_2$  все же имела место, то при переходе в область прозрачности кремния (менее 1 eV) интенсивность интерференции должна была возрасти, однако этого явления не наблюдается.

Для анализа природы пика 1.8 eV рассмотрим дополнительно данные спектров коэффициента поглощения (рис. 4, b), полученные после расчетов спектральных зависимостей коэффициента экстинкции с использованием интегральных соотношений Крамерса–Кронига и данных спектра пропускания (рис. 4, а). Для образца с толщиной слоя хрома 0.3 nm на данной зависимости при энергиях 1.5–3.0 eV не существует особых точек. Для

образца толщиной 1.5 nm на спектральной зависимости коэффициента поглощения (рис. 4, b) появляется заметный максимум с энергией около 1.8 eV, как и на спектре отражения (рис. 4, а). Аналогичная зависимость наблюдалась и для образца с толщиной слоя хрома 0.6 nm. Максимум в спектре отражения должен соответствовать определенным межзонным переходам с большой силой осциллятора [13]. Для определения типов наблюдаемых переходов и их энергий были построены зависимости величин  $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$  и  $(\alpha \cdot hv)^2$  от энергии фотонов [13]. Для образца с толщиной слоя хрома 0.3 nm ни на одной из зависимостей не было обнаружено линейных участков (рис. 4, c). Такая же ситуация возникла для образца с толщиной слоя хрома 0.1 nm. Поэтому в этих образцах нет заметного вклада от межзонных переходов в  $\text{CrSi}_2$ . Заметные линейные участки (рис. 4, d)



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности максимума 1.8 eV в спектре дифференциального отражения от толщины осажденного слоя хрома, использованного для формирования гетероструктур Si(111)/HK CrSi<sub>2</sub>/Si(111).

были обнаружены только на зависимостях  $(\alpha \cdot hv)^2$  от энергии фотонов для образца с толщиной слоя хрома 1.5 nm, они свидетельствуют о существовании прямых межзонных переходов [13] с энергиями 1.5 и 1.95 eV. Близкие энергии прямых межзонных переходов (1.4 и 1.9 eV) были обнаружены для эпитаксиальной пленки CrSi<sub>2</sub>(0001) на Si(111) [14] и монокристалла CrSi<sub>2</sub> [2]. Аналогичные величины переходов были получены и для остальных толщин хрома (0.6 и 1.0 nm). Следовательно, по данным расчетов коэффициента поглощения на поверхности кремния и в приповерхностной области кремния действительно находятся НК CrSi<sub>2</sub>, которые вносят вклад в эффективный коэффициент поглощения выращенных образцов с толщинами слоев осажденного хрома 0.6–1.5 nm. Отсутствие такого вклада для толщин хрома 0.1 и 0.3 nm может свидетельствовать о том, что сформированные на поверхности кремния пирамидальные островки плотностью  $(3-4) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  (рис. 2, *b*, вставка) могут быть идентифицированы как кремниевые, а формирующиеся при данных толщинах Cr в глубине слоя кремния НК CrSi<sub>2</sub> не вносят заметного вклада в сигнал отражения из-за малых размеров и их малого общего объема. Следовательно, появление пика 1.8 eV носит пороговый характер, что связано с чувствительностью к количеству встроенного в кремний дисилицида хрома.

Интенсивность обнаруженного пика 1.8 eV в спектре дифференциального отражения (рис. 4, *a*) имеет локальный максимум при 0.6 nm хрома (рис. 5), что соответствует данным АСМ по плотности нестроенных полностью в кремний НК (рис. 3, *c*). Следовательно, нестроенные в углубления НК являются НК CrSi<sub>2</sub>. Уменьшение интенсивности пика 1.8 eV при 1.0 nm хрома коррелирует с незначительным снижением плотности НК CrSi<sub>2</sub> в углублениях на поверхности кремния, но при

этом увеличивается количество CrSi<sub>2</sub> в приповерхностной области кремния. Поскольку при энергии 1.8 eV глубина зондирования света в кремнии составляет порядка 1  $\mu\text{m}$  [15], вклад от встроенных в кремний НК CrSi<sub>2</sub> увеличивается с ростом их общего объема. Эта тенденция лучше просматривается при толщине слоя хрома 1.5 nm, когда интенсивность пика 1.8 eV вновь возрастает (рис. 5) при минимальной плотности нестроенных в кремниевый слой НК CrSi<sub>2</sub> (рис. 3, *c*). Следовательно, можно утверждать, что в образцах со встроенными НК CrSi<sub>2</sub> существует распределение НК по глубине, которое зависит от толщины слоя хрома и определяется смещением НК от исходной границы раздела с подложкой по направлению к поверхности. При некотором критическом размере плотность вышедших на поверхность НК становится сравнимой с плотностью сформированных островков CrSi<sub>2</sub> на поверхности кремния.

#### 4. Заключение

Исследован рост наноразмерных островков дисилицида хрома (CrSi<sub>2</sub>) на Si(111) при реактивном осаждении хрома при  $T = 500^\circ\text{C}$  с последующим отжигом при  $T = 750^\circ\text{C}$  в течение 2 min и рост кремния толщиной 100 nm поверх островков CrSi<sub>2</sub>, сформированных из хрома с различной толщиной (0.1, 0.3, 0.6, 1.0 и 15 nm). По данным АСМ установлено, что дополнительный отжиг островков CrSi<sub>2</sub> при толщине слоя хрома до 0.1 nm приводит к коагуляции части островков, увеличению их высоты, освобождению и реконструкции кремниевой поверхности между островками. Увеличение толщины хрома до 0.3–0.6 nm обеспечивает только двух-трехкратное повышение плотности островков за счет повторного зарождения и роста островков CrSi<sub>2</sub>, незначительное укрупнение их латеральных размеров и уменьшение высоты за счет коалесценции и кристаллизации. Установлено, что рост кремния поверх островков CrSi<sub>2</sub> обеспечивает формирование эпитаксиальных слоев с некоторой плотностью углублений, которая максимальна при толщинах слоев хрома 0.1 nm. При толщине слоя хрома 0.6 nm и выше появляются вышедшие в приповерхностную область кремния остроконечные НК CrSi<sub>2</sub>, что подтверждено данными расчетов оптических функций и анализом спектральной зависимости коэффициента поглощения. Из анализа зависимости плотности НК и спектров отражения выращенных гетероструктур от толщины слоя хрома установлено, что существует оптимальный размер НК (38 nm), выше которого движение НК к поверхности кремния затруднено, а уменьшение плотности вышедших кристаллитов CrSi<sub>2</sub> при толщинах слоя хрома 1.0–1.5 nm связано с формированием более крупных НК в толщине слоя кремния, чей вклад подтверждается данными спектров дифференциального отражения при энергии около 1.8 eV.

Авторы благодарят Е.А. Чусовитина за проведение АСМ-измерений на выращенных образцах.



## Список литературы

- [1] *Semiconducting Silicides* / Ed. V.E. Borisenko. Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [2] V. Bellani, G. Guizzetti, F. Marabelli, A. Piaggi, A. Borghesi, F. Nava, V.N. Antonov, V.I.N. Antonov, O. Jepsen, O.K. Andersen, V.V. Nemoshkalenko. *Phys. Rev. B* **46**, 9380 (1992).
- [3] R.W. Fathauer, P.J. Grunthaler, T.L. Lin, K.T. Chang, J.H. Mazur, D.N. Danielson. *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, 708 (1988).
- [4] P. Wetzel, C. Pirri, J.C. Peruchetti, D. Bolmont, G. Gewinner. *Solid State Commun.* **65**, 1217 (1988).
- [5] N.I. Plusnin, N.G. Galkin, V.G. Lifshits. *Surf. Rev. Lett.* **2**, 439 (1995).
- [6] N.G. Galkin, T.V. Velitchko, S.V. Skripka, A.B. Khrustalev. *Thin Solid Films* **280**, 211 (1996).
- [7] N.G. Galkin, A.M. Maslov, A.V. Konchenko. *Thin Solid Films* **311**, 230 (1997).
- [8] V.A. Gasparov, V.A. Grazhulis, V.V. Bondarev, T.M. Bychkova, V.G. Lifshits, N.G. Galkin, N.I. Plusnin, *Surf. Sci.* **292**, 298 (1993).
- [9] N.G. Galkin, D.L. Goroshko, S.A. Dotsenko, T.V. Turchin. *J. Nanosci. Nanotechnol.* in press (2007).
- [10] T. Suemasu, T. Fujii, M. Tanaka, K. Takakura, Y. Iikura, F. Hasegawa. *J. Luminescence* **80**, 473 (1999).
- [11] T. Suemasu, T. Fujii, K. Takakura, F. Hasegawa. *Thin Solid Films* **381**, 209 (2001).
- [12] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, F. Hasegawa. *Appl. Phys. Lett.* **79**, (2001), 1804.
- [13] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников. Наука М.* (1977). 336 с.
- [14] Н.Г. Галкин, А.М. Маслов, А.В. Конченко, И.Г. Каверина, А.С. Гуральник. *Опт. и спектр.* **85**, 658 (1998).
- [15] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников. Справочник. Наук. думка, Киев* (1987). 387 с.