

06;11;12

## Формирование наноразмерных островков $\text{CrSi}_2$ на $\text{Si}(111)7\times 7$ и покрывающих эпитаксиальных слоев кремния в гетероструктурах $\text{Si}(111)$ /нанокристаллиты $\text{CrSi}_2/\text{Si}$

© Н.Г. Галкин,<sup>1</sup> Т.В. Турчин,<sup>1</sup> Д.Л. Горошко,<sup>1</sup> С.А. Доценко,<sup>1</sup> Е.Д. Плехов,<sup>1,2</sup> А.И. Чередниченко<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт автоматики и процессов управления Дво РАН,  
690041 Владивосток, Россия<sup>2</sup> Дальневосточный государственный университет,  
690000 Владивосток, Россия<sup>3</sup> Институт химии Дво РАН,  
690022 Владивосток, Россия  
e-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

(Поступило в Редакцию 13 декабря 2006 г.)

Методами дифракции медленных электронов и дифференциальной отражательной спектроскопии исследован процесс самоформирования наноразмерных островков дисилицида хрома ( $\text{CrSi}_2$ ) на  $\text{Si}(111)$ . Показано, что полупроводниковая природа островков проявляется с начальных стадий осаждения хрома при температуре подложки  $500^\circ\text{C}$ , а переход с двумерного механизма роста на трехмерный наблюдается при толщине слоя хрома более  $0.06\text{ nm}$ . Определены максимальная плотность островков и их размеры. Исследована молекулярно-лучевая эпитаксия кремния поверх наноразмерных островков  $\text{CrSi}_2$ , определена оптимальная температура роста и получены атомарно-гладкие пленки кремния при толщине  $50\text{ nm}$ . Методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии с ионным травлением на образцах со встроенными нанокристаллитами (НК) доказано формирование валентной полосы и, следовательно, кристаллической структуры  $\text{CrSi}_2$ . Выращены эпитаксиальные мультислойные структуры со встроенными НК  $\text{CrSi}_2$ .

PACS: 81.07.-b, 81.70.-q

### Введение

Дисилицид хрома ( $\text{CrSi}_2$ ) является узкозонным полупроводником ( $E_g = 0.35\text{ eV}$  [1]), который растет эпитаксиально на кремнии с ориентацией (111) [2–5]. Объемный дисилицид хрома является высокотемпературным соединением [1], перспективным для создания термоэлектрических преобразователей. В эпитаксиальных пленках дисилицида хрома [6,7] наблюдались изменения в зонной энергетической структуре и значительное увеличение подвижности дырок. В наноразмерных островках дисилицида хрома в зависимости от размеров может наблюдаться квантоворазмерный эффект, который приводит к квантованию энергетических уровней и эффективному увеличению ширины запрещенной зоны. Известно [1], что это может привести к изменению типа фундаментального перехода: непрямой—прямой для  $\text{CrSi}_2$ . Следовательно, можно ожидать изменения оптических, электрических и термоэлектрических свойств как отдельного нанокристаллита (НК)  $\text{CrSi}_2$ , так и их плотных массивов в полупроводниковой матрице. В случае размещения нанокристаллитов  $\text{CrSi}_2$  (с плотностью  $10^9\text{--}10^{10}\text{ cm}^{-2}$ ) в матрице монокристаллического кремния можно также ожидать изменения оптических, электрических, фотоэлектрических и термоэлектрических свойств такого материала.

Эпитаксиальный рост в системе  $\text{Si}(111)/\text{CrSi}_2(0001)/\text{Si}$  наблюдался для толстых пленок  $\text{CrSi}_2(0001)$  А-типа [8].

Исследования методом сканирующей туннельной микроскопии [9] начальных стадий реактивной эпитаксии хрома на  $\text{Si}(111)$  показали формирование наноразмерных островков силицидов хрома неизвестного состава до покрытий  $0.1$  монослоя и постепенный переход к росту островков дисилицида хрома при увеличении покрытия хрома. Поверхность кремния между островками дисилицида хрома частично или полностью теряла упорядочение, что связано с подачей кремния в зону силицидообразования за счет поверхностной диффузии. Однако рост кремния на такой поверхности с наноразмерными островками дисилицида хрома ранее не исследовался, и не были выращены кремниевые структуры со встроенными НК дисилицида хрома.

В данной работе исследуются начальные стадии формирования островков дисилицида хрома на атомарно-чистой поверхности кремния методом дифракции медленных электронов (ДМЭ) и методом дифференциальной отражательной спектроскопии (ДОС). Эпитаксиальный рост кремния поверх наноразмерных островков дисилицида хрома исследовался методом ДМЭ, морфология выращенных пленок — методом атомной силовой микроскопии (АСМ), а электронная структура валентной полосы кремния и нанокристаллитов  $\text{CrSi}_2$  — методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) с ионным травлением.

## Эксперимент

Эксперименты проводились в двух камерах. Оптические свойства исследовались в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере „VARIAN“ с базовым давлением  $2 \cdot 10^{-10}$  Торг методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и дифференциальной отражательной спектроскопии. Подробное описание метода и схема регистрации спектров ДОС приведены в работе [10]. Геометрия атомной структуры поверхности исследовалась в другой СВВ-камере, оборудованной ДМЭ-анализатором и холловской приставкой [11].

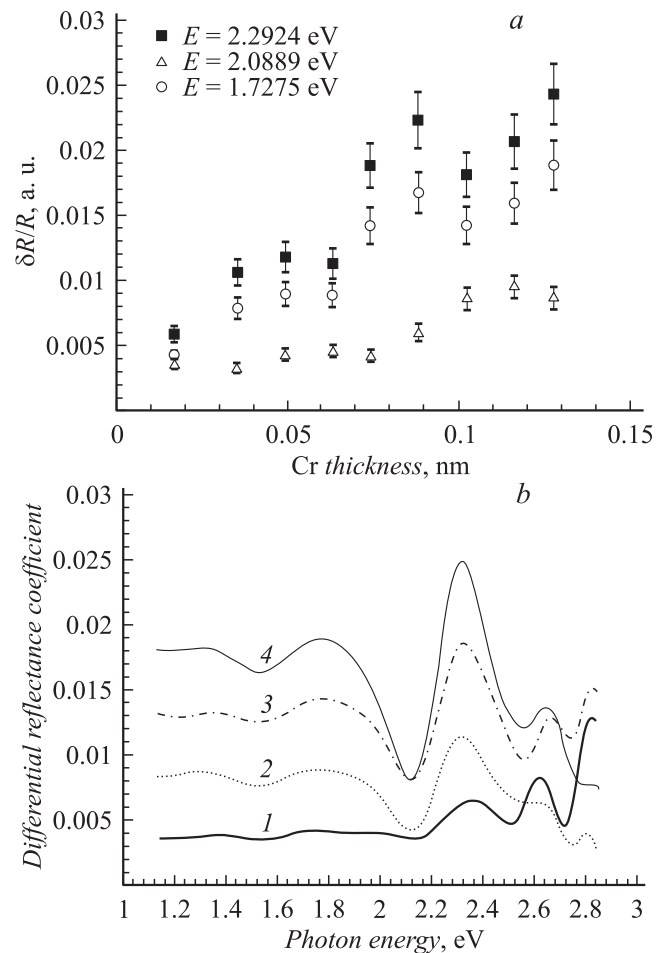
Образцы для обеих камер вырезались из одной и той же шайбы  $\text{Si}(111)$   $p$ -типа  $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ . Они выдерживались при  $T = 700^\circ\text{C}$  в течение 4–5 h, охлаждались не менее 10 h, а окончательно очищались несколькими вспышками (разогрев до  $T = 1250^\circ\text{C}$  за несколько секунд) по 1 s. Чистота очищенной подложки контролировалась методами ЭОС в камере „VARIAN“ и ДМЭ — в другой камере. Хром толщиной 0.01–0.18 nm (0.08 nm соответствует одному монослою Cr на  $\text{Si}(111)$  [1]) осаждался на подложку, поддерживаемую при повышенной температуре  $500^\circ\text{C}$ , из отожженной танталовой трубки. Скорость осаждения измерялась с помощью кварцевых микровесов и составляла около 0.017–0.023 nm/min.

Спектры ДОС регистрировались через каждые 10–15 s во время осаждения хрома в диапазоне энергий фотонов 1.1–2.8 eV. Картины ДМЭ фиксировали на цифровую камеру до начала и после завершения осаждения хрома. Рост пленок кремния осуществлялся методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при температуре  $650$ – $750^\circ\text{C}$ . Скорость осаждения кремния составляла 3–4 nm/min. Толщина слоя кремния изменялась от 20 до 50 nm. После определения оптимальных условий роста островков дисилицида хрома и пленок кремния выращивались мультислойные структуры со встроенными нанокристаллитами дисилицида хрома. Морфология выращенных пленок исследовалась *ex-situ* методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47. Структура валентной полосы кремния и НК  $\text{CrSi}_2$  (после ионного травления) определялась методом УФЭС на сверхвысоковакуумной системе SPECS (ИХ ДвО РАН).

Для исследования оптических свойств использовался метод ДОС. Он известен давно и подробно описан в статье [12]. Основной величиной, используемой в методе ДОС, служит дифференциальный коэффициент отражения (ДКО) [10], зависимость которого от энергии содержит в себе информацию об энергиях и вероятностях оптических переходов в исследуемой пленке или на границе раздела.

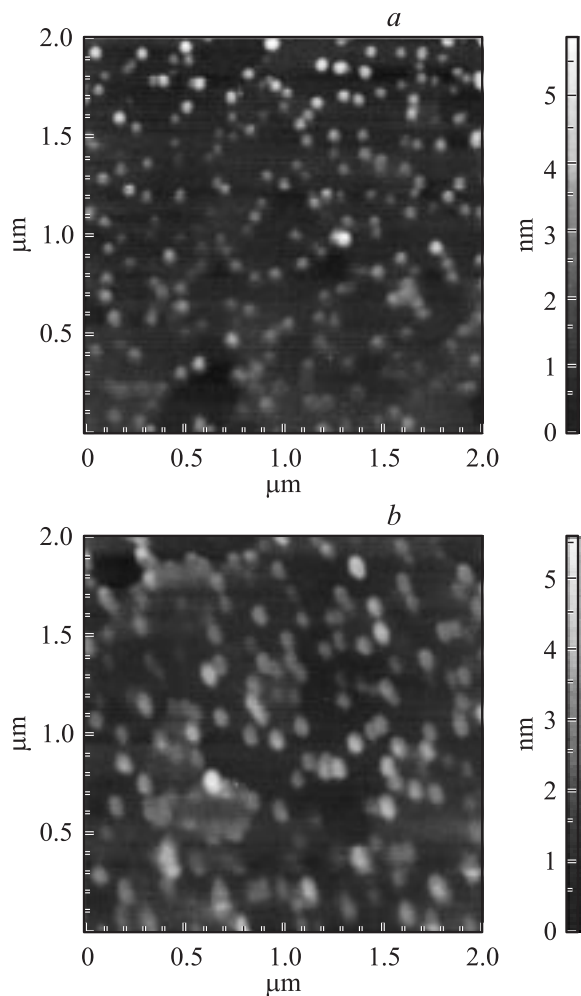
## Результаты и обсуждение

Рассмотрим данные метода ДОС, представленные на рис. 1, *a* в виде спектров коэффициента дифференциального отражения. Видно, что на начальных стадиях осаждения хрома при температуре  $500^\circ\text{C}$  в спектре ДКО



**Рис. 1.** *a* — зависимость ДКО от толщины слоя хрома при выбранных энергиях фотонов; *b* — спектры ДОС, зарегистрированные при различных значениях толщины слоя хрома в процессе роста при температуре подложки  $500^\circ\text{C}$ : 1 — 0.0168, 2 — 0.063, 3 — 0.102, 4 — 0.1275 nm.

появляются пики 1.3, 1.7 и 2.3 eV, которые соответствуют межзонным оптическим переходам в энергетической структуре  $\text{CrSi}_2$  [1] при энергиях выше 1 eV. Следовательно, можно утверждать, что островки полупроводникового дисилицида хрома начинают формироваться с покрытий порядка 0.02 nm, а формирование силицидов с металлическими свойствами не наблюдается. Поскольку при толщине 0.016–0.065 nm величина ДКО изменяется незначительно (рис. 1, *a*), то это соответствует стадии двумерного (2D) роста  $\text{CrSi}_2$  на  $\text{Si}(111)7 \times 7$ , что коррелирует с данными исследований роста хрома на кремний методом сверхтонкой микроскопии (СТМ) [9]. На зависимости ДКО от толщины слоя хрома (рис. 1, *b*) участок 2D-роста соответствует первому плато. При увеличении толщины слоя хрома более 0.07 nm наблюдаются формирование второго плато (рис. 1, *b*) и интенсивный рост значений ДКО в спектрах дифференциального отражения (рис. 1, *a*). При больших энергиях фотонов (2.0–2.6 eV) этот рост присходит заметнее, что определяется увеличением коэффициента поглощения



**Рис. 2.** Картины АСМ для образцов с толщиной осажденного хрома при  $500^\circ\text{C}$  на  $\text{Si}(111)7\times 7$ :  $a$  —  $0.12$ ,  $b$  —  $0.18$  nm.

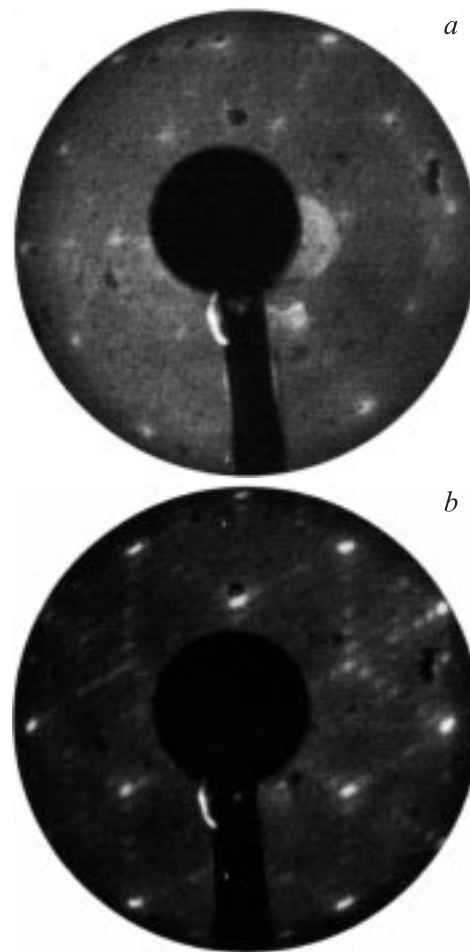
в дисилициде хрома [1]. Наблюдаемый участок соответствует быстрому разрастанию латеральных размеров островков  $\text{CrSi}_2$  и их постепенному росту в высоту. Зависимость ДКО от толщины проявляет немонотонный характер, что не позволяет использовать метод динамического эталона [10] для расчета изменения мнимой части функции отклика для системы островков  $\text{CrSi}_2$  на кремнии.

Для АСМ-исследований были выращены два образца с различными толщинами слоя  $\text{Cr}$  —  $0.12$  и  $0.18$  nm (рис. 2,  $a$ ,  $b$ ). При толщине  $0.12$  nm на поверхности кремния сформировались островки  $\text{CrSi}_2$  овальной формы с плотностью  $(4-5) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , высотой  $1.0-3.0$  nm и латеральными размерами  $30-50$  nm. Заполнение поверхности составляет порядка  $17-18\%$ . При увеличении толщины слоя хрома до  $0.18$  nm плотность и высота островков практически не изменились (рис. 2,  $b$ ), а увеличились лишь их латеральные размеры — до  $50-100$  nm, и островки приобрели овальную форму с близкой ориентацией относительно подложки. Занимаемая островками площадь увеличилась до  $25-26\%$ . Следовательно, при продолжении осаждения хрома будет увели-

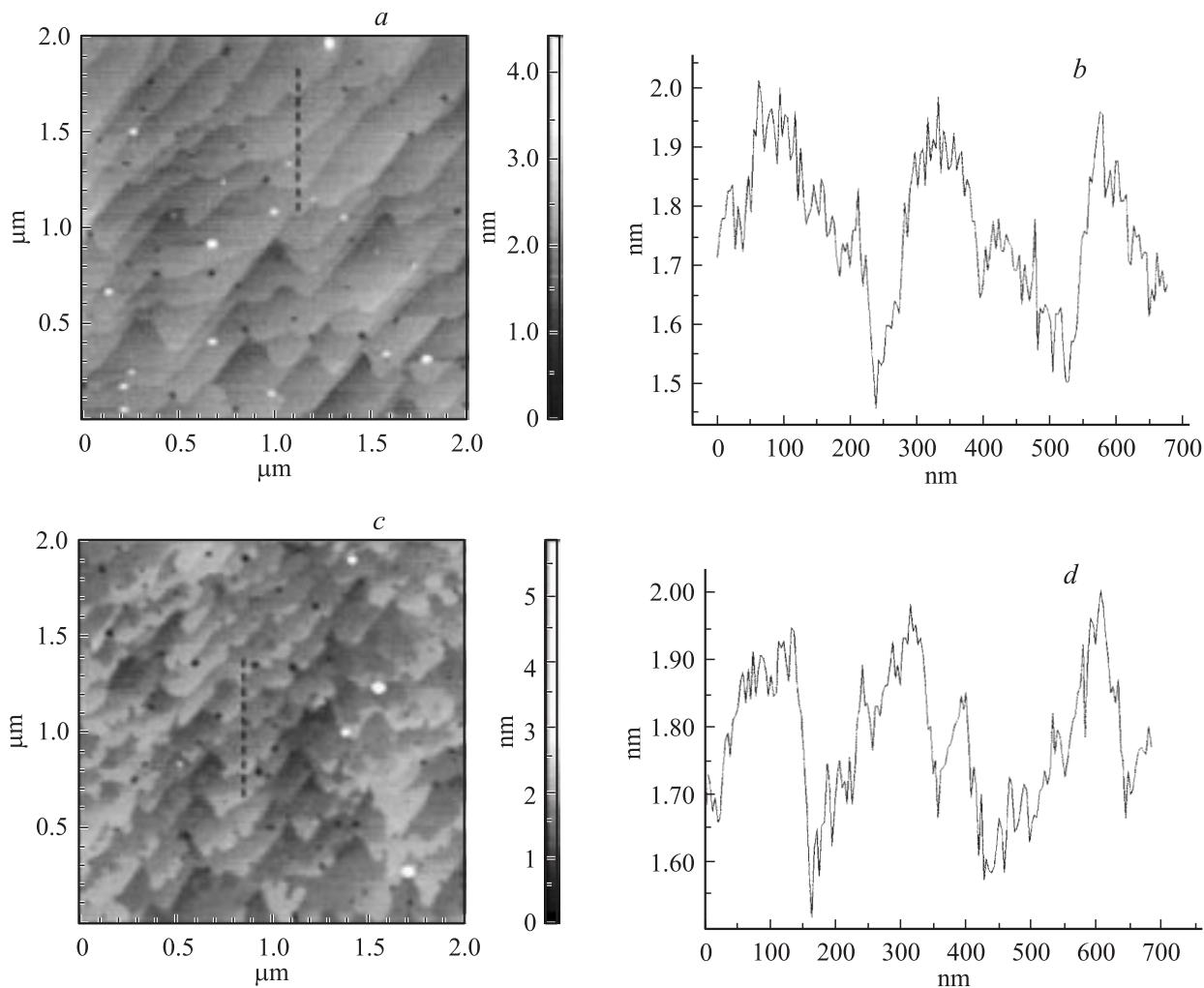
чиваться коэффициент дифференциального отражения. Исходя из данных АСМ и ДКО при критической толщине хрома ( $0.06-0.07$  nm) происходит коалесценция 2D-островков  $\text{CrSi}_2$  и формирование плоских 3D-островков  $\text{CrSi}_2$  после их кристаллизации со средней высотой около  $2$  nm, что соответствует шести монослоям в направлении  $[0001]$  в кристаллической решетке дисилицида хрома или трем постоянным решеткам  $\text{CrSi}_2$  в том же направлении [1].

Для роста наноразмерных кристаллитов  $\text{CrSi}_2$  в кристаллической матрице кремния была выбрана толщина слоя хрома  $0.06$  nm ( $0.75$  монослоя  $\text{Cr}$  [1]) для создания 2D-островков  $\text{CrSi}_2$  с меньшей площадью и формирования в кремниевой матрице 3D-островков диаметром  $5-10$  nm.

Исследования влияния температуры подложки на рост кремния поверх островков дисилицида хрома ( $50$  nm) проводились при трех температурах —  $650$ ,  $700$  и  $750^\circ\text{C}$ . По данным ДМЭ, после формирования наноразмерных островков  $\text{CrSi}_2$  на поверхности наблюдалась картина  $\text{Si}(111)1\times 1$  с увеличенным фоном (рис. 3,  $a$ ), что соответствует, по данным АСМ (рис. 1,  $a$ ), частич-



**Рис. 3.** Картины дифракции медленных электронов ( $E_p = 104$  eV) от:  $a$  — поверхности кремния с осажденными 2D-островками  $\text{CrSi}_2$  ( $0.06$  nm  $\text{Cr}$ ,  $T_{\text{Si}} = 500^\circ\text{C}$ ),  $b$  — от эпитаксиального слоя кремния поверх островков  $\text{CrSi}_2$ .

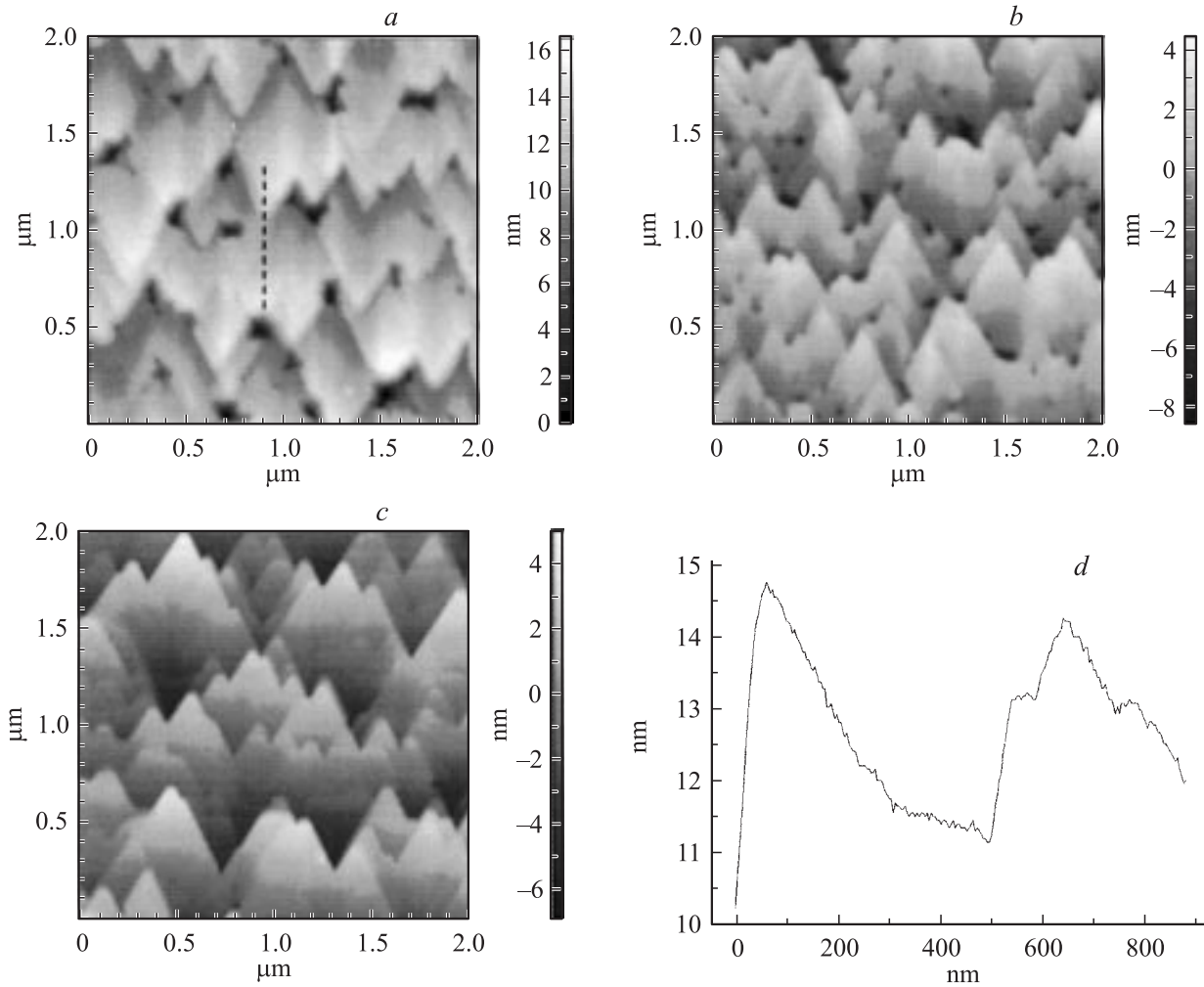


**Рис. 4.** Картины АСМ (*a, b*) и поперечное сечение (*c, d*) (пунктир) для пленок кремния толщиной 50 nm, выращенных при 750°C (*a, b*) и 700°C (*c, d*) поверх островков  $\text{CrSi}_2$ .

ному разупорядочению поверхности кремния между островками за счет вовлечения кремния в зону реакции при помощи механизма поверхностной диффузии. Осаждение кремния при всех температурах подложки приводило к восстановлению картины  $\text{Si}(111)7\times 7$ , что свидетельствует об его эпитаксиальном росте поверх островков  $\text{CrSi}_2$ . Однако максимальная интенсивность ДМЭ-картины и минимальный фон соответствовали температуре подложки 750°C (рис. 3, *b*). Исследования морфологии поверхности выращенных образцов методом АСМ показали, что наиболее гладкая монокристаллическая пленка кремния со среднеквадратичной шероховатостью 0.212 nm была получена при 750°C (рис. 4, *a*). Это соответствует ступенькам на поверхности около двух монослоев (рис. 4, *b*). При меньших температурах подложки наблюдалось незначительное увеличение рельефа поверхности и среднеквадратичной шероховатости для 0.245 nm при  $T = 700^\circ\text{C}$  (рис. 4, *c*), а высоты ступеней оставались без изменения (рис. 4, *d*). В целом это соответствует некоторому разупорядочению на поверхности за счет существования неустойчивых

атомов и кластеров и некоторой плотности проколов глубиной 2–4 nm.

Для определения минимальной толщины кремния, необходимой для полного зарастания наноразмерных островков  $\text{CrSi}_2$ , были дополнительно выращены три образца с толщиной слоев кремния 20, 26 и 36 nm. Они были исследованы методом АСМ (рис. 5, *a–c*). Все пленки имеют характерные для эпитаксиального роста кремния на  $\text{Si}(111)$  треугольные ступени размером 300–400 nm. Для минимальной толщины слоя кремния (20 nm) наблюдается максимальная плотность проколов с глубиной до 16 nm, т.е. примерно на всю толщину пленки кремния. Это соответствует двумерному росту кремния между островками  $\text{CrSi}_2$  и указывает на постепенное срастание слоев кремния поверх них. Толщина слоя кремния 36 nm (рис. 5, *c*) соответствует стадии срастания кремниевых кристаллитов и исчезновения проколов в пленке кремния по сравнению с меньшими значениями толщины кремния (рис. 5, *a, b*). При большей толщине слоя кремния (50 nm, рис. 4, *a*) происходит выравнивание поверхности слоя кремния,

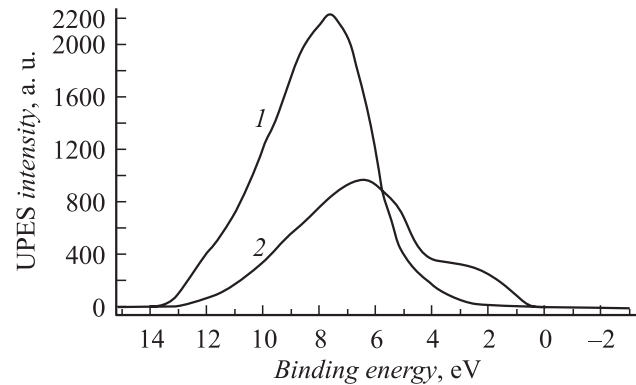


**Рис. 5.** Картины АСМ-пленок кремния различной толщины — 20 (а), 26 (b) и 36 nm (с), выращенных поверх островков CrSi<sub>2</sub>. Поперечное сечение (d) для пленки кремния толщиной 20 nm (пунктир).

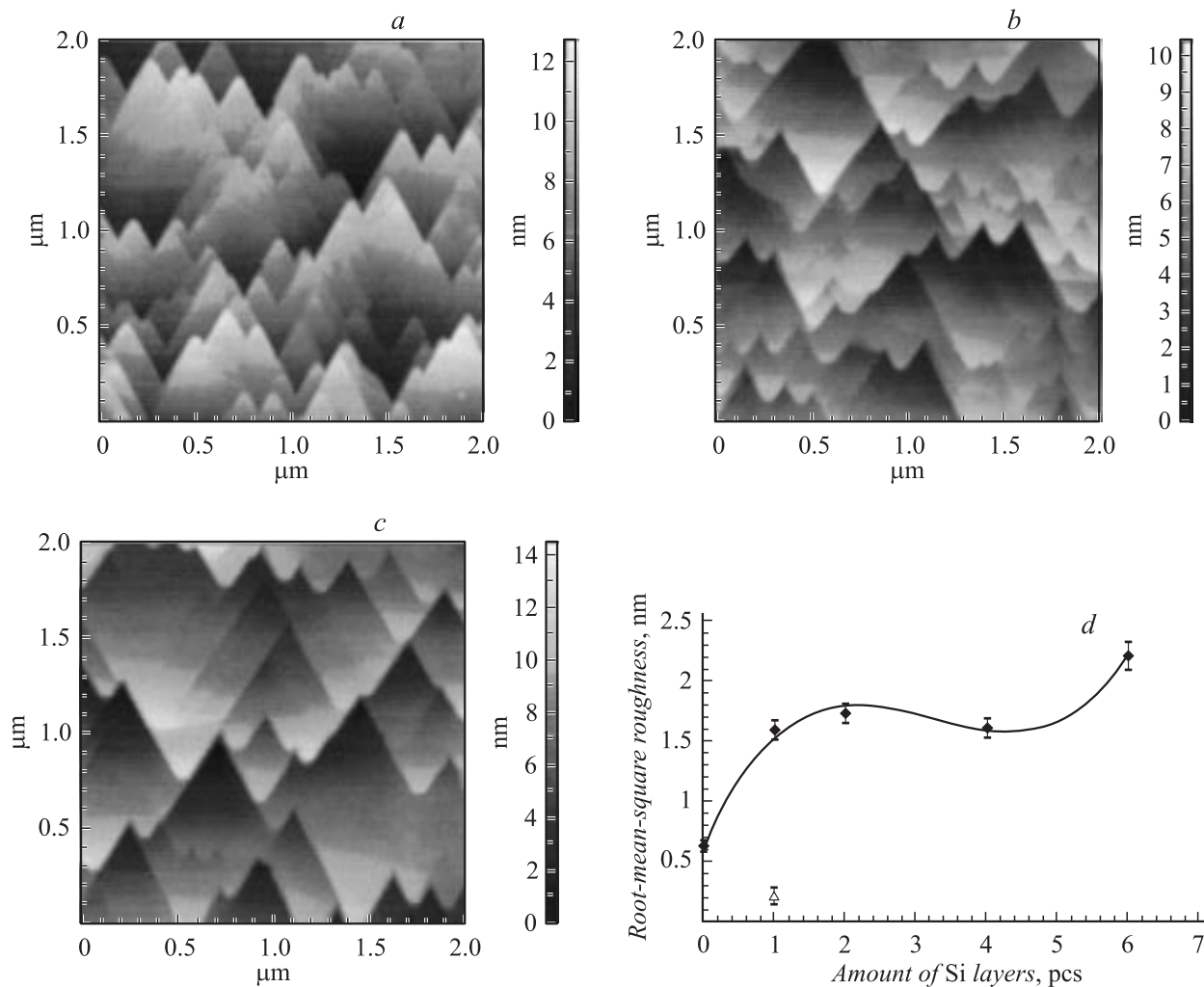
т.е. на данной стадии наблюдается послойный рост кремния со ступенями атомарных размеров (рис. 4, b) в отличие от первых стадий роста, когда ступени составляют 2–4 nm (рис. 5, d). Следовательно, при росте кремния поверх наноразмерных островков CrSi<sub>2</sub> его рост начинается с восстановления кремниевой поверхности и двумерного роста кремния на ней. Далее наблюдается срастание кремния (трехмерный рост) над кристаллитами дисилицида хрома, исчезновение проколов и выравнивание поверхности роста с последующим послойным ростом кремния как на атомарно-чистой поверхности кремния.

После роста слоя кремния поверх наноразмерных островков дисилицида хрома была проведена регистрация спектра УФЭС до и после ионного травления слоя кремния. Было обнаружено, что до ионного травления поверхности образца только сигнал от валентной полосы кремния появляется в спектре УФЭС (рис. 6). Однако после ионного травления кремниевого слоя до слоя нанокристаллитов новая валентная полоса появляется в спектре УФЭС (рис. 6). Поскольку плотность

состояний на уровне Ферми равна нулю для данной полосы, то полупроводниковая природа обнаруженной валентной полосы может считаться доказанной. Эта полоса совпадает с данными для полупроводникового ди-



**Рис. 6.** Спектры УФЭС от образца со встроенными нанокристаллитами CrSi<sub>2</sub> до травления ионным пучком (кривая 1) и после травления (кривая 2).



**Рис. 7.** Картины АСМ для многослойных структур со встроенными нанокристаллитами CrSi<sub>2</sub> с различным количеством слоев: *a* — 2, *b* — 4, *c* — зависимость среднеквадратичной шероховатости поверхности образца от количества выращенных слоев (*d*). Отдельной точкой показано значение среднеквадратичной шероховатости для однослойной пленки кремния толщиной 50 nm, выращенной поверх островков CrSi<sub>2</sub> при  $T = 750^\circ\text{C}$ .

силицида хрома [1]. Следовательно, внутри кремниевой кристаллической решетки сохраняются НК полупроводникового дисилицида хрома.

Для роста монокристаллических структур с несколькими слоями встроенных НК CrSi<sub>2</sub> была выбрана температура 750°C и толщина слоя кремния 35 nm. Были выращены три образца с двумя, четырьмя и шестью слоями встроенных нанокристаллитов. Картины ДМЭ Si(111)7×7 сохранялись для всех слоев, что соответствует эпитаксиальному росту кремния. Морфология выращенных слоев представлена на рис. 7, *a–c*. Видно, что поверхность состоит из наклоненных треугольных кристаллитов, которые, срастаясь, обеспечивают увеличенный рельеф поверхности. Однако размеры кристаллитов около 0.5 μm, что позволяет наблюдать от них картину ДМЭ Si(111)7×7. Зависимость шероховатости поверхности образца от количества выращенных слоев кремния и нанокристаллитов представлена на рис. 7. Рост уже первого слоя толщиной 35 nm приводит к

увеличению среднеквадратичной шероховатости образца по сравнению с поверхностью, покрытой нанокристаллитами дисилицида хрома (количество слоев кремния равно нулю). Ситуация сохраняется до 4 слоев кремния. При шести слоях наблюдается возрастание шероховатости образца. Следовательно, при росте многослойных структур была выбрана недостаточная толщина слоя кремния. При толщине 50 nm можно было рассчитывать на создание атомарно-гладкой поверхности и, по-видимому, меньшую дефектность при срастании и выравнивании слоев кремния.

## Выводы

Методом дифференциальной отражательной спектроскопии установлено, что на поверхности кремния при 500°C осаждение хрома приводит к формированию полупроводниковых 2D-островков (0.015–0.06 nm), ко-

торы при увеличении толщины хрома коалесцируют и кристаллизуются. Данные островки являются дисилицидом хрома ( $\text{CrSi}_2$ ) — единственной полупроводниковой фазой в системе Si—Cr. Найдены условия роста 3D-островков  $\text{CrSi}_2$  на поверхности Si(111)  $7 \times 7$  с плотностью  $(4-5) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Определена оптимальная температура роста кремния ( $T = 750^\circ\text{C}$ ) поверх островков  $\text{CrSi}_2$  и минимальная толщина слоя кремния (35 nm), при которой наблюдается формирование сплошной эпитаксиальной пленки кремния. Методом УФЭС с ионным травлением доказано существование полупроводникового дисилицида хрома в кристаллической решетке кремния в однослойных структурах. Выращены эпитаксиальные структуры с 2, 4 и 6 слоями встроенных в кремний нанокристаллитов  $\text{CrSi}_2$ . Показана потенциальная возможность улучшения качества выращенных структур и увеличения числа слоев встроенных нанокристаллитов за счет роста кремния толщиной не менее 50 nm.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН № 06-1-П1-001 и 06-1-ОФН-118.

## Список литературы

- [1] *Semiconducting Silicides* / Ed. by V.E. Borisenko. Berlin: Springer-Verlag, 2000.
- [2] *Fathauer R.W., Grunthaler P.J., Lin T.L., Chang K.T., Mazur J.H., and Danielson D.N.* // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1988. Vol. 6. P. 708.
- [3] *Wetzel P., Pirri C., Peruchetti J.C., Bolmont D., and Gewinner G.* // *Sol. State Commun.* 1988. Vol. 65. P. 1217.
- [4] *Plusnin N.I., Galkin N.G., Kamenev A.N., Lifshits V.G., and Lobachev S.A.* // *Phys. Chem. Mech. Surf.* 1989. Vol. 2. P. 55.
- [5] *Plusnin N.I., Galkin N.G., and Lifshits V.G.* // *Surf. Rev. Lett.* 1995. Vol. 2. P. 439–450.
- [6] *Galkin N.G., Velitchko T.V., Skripka S.V., and Khrustalev A.B.* // *Thin Solid Films.* 1996. Vol. 280. P. 211–220.
- [7] *Galkin N.G., Maslov A.M., and Konchenko A.V.* // *Thin Solid Films.* 1997. Vol. 311. P. 230–238.
- [8] *Plusnin N.I., Galkin N.G., Lifshits V.G., and Milenin A.P.* // *Physics of Low-Dimensional Structures.* 1999. N 1–2. P. 55–66.
- [9] *Utas O.V., Utas T.V., Kotlyar V.G., Zotov A.V., Saranin A.A., Lifshits V.G.* // *Surf. Sci.* 2005. Vol. 596. P. 53–60.
- [10] *Dotsenko S.A., Galkin N.G., Goualnik A.S., and Koval L.V.* // *Surface Sci. and Nanotechnology.* 205. N 3. P. 113–119.
- [11] *Galkin N.G., Ivanov V.A., Konchenko A.V., and Goroshko D.L.* // *Instr. and Exp. Techniques.* 1999. Vol. 42. P. 284.
- [12] *Chiaradia P. and Del Sole R.* // *Surf. Rev. Lett.* 1999. Vol. 6. P. 517.