

05;06;10;11;12

## Электронная спектроскопия объектов нанoeлектроники

© В.М. Микушкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 января 1999 г.)

Выполнено электронно-спектроскопическое исследование слоистых наноструктур и кластеров на поверхности и в объеме твердого тела. Предложен новый способ создания наноструктур металл/диэлектрик/полупроводник (сверхпроводник) на основе ионно-стимулированных эффектов сегрегации металлов на поверхности низкотемпературного арсенида галлия и высокотемпературного сверхпроводника 123-типа. Исследованы геометрические параметры и электронная структура полученных нанообъектов. Показано, что электронные свойства этих объектов можно контролируемо изменять *in situ* воздействиями на поверхность. Исследована размерная трансформация электронных свойств кластеров металлов в диэлектрике SiO<sub>2</sub>, полупроводнике LTMBE-GaAs, на поверхности кремния и графита. Выяснена природа этой трансформации. Развита диагностика кластерных ансамблей, позволяющая определять параметры, необходимые для описания одноэлектронного транспорта: среднее число атомов в кластере, среднее расстояние между кластерами и отдельными атомами, химическое состояние атомов. Получены ансамбли кластеров серебра на поверхности кремния с заданными параметрами. Показано, что эти ансамбли перспективны для создания одноэлектронных приборов.

Пленки и слоистые структуры нанометровой толщины, квантовые проволоки и кластеры — одни из самых "горячих" объектов современной физики. Эти объекты позволяют развивать фундаментальные представления о промежуточном состоянии вещества — между атомами и твердым телом и открывают принципиально новые возможности в электронике. Таким образом, современная физика и нанoeлектроника требуют развития диагностических методов, позволяющих определять электронную структуру, элементный и химический состав нанообъектов. Перспективной основой требуемой диагностики являются различные модификации электронной спектроскопии, которая характеризуется нанометровым разрешением по глубине твердотельного объекта. В работе приведены примеры контролируемого создания и исследования уникальных слоистых наноструктур и кластерных ансамблей, демонстрирующие возможности электронно-спектроскопических методов исследования этих объектов.

Одними из наиболее обещающих материалов электроники являются полупроводники A<sub>3</sub>B<sub>5</sub>-группы, такие как GaAs, InP, и высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) 123-типа: Y (Dy) Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Перспективность этих материалов связана с присущей им высокой подвижностью носителей тока, которая в принципе позволяет повысить быстродействие приборов на один-два порядка по сравнению с быстродействием кремниевых устройств. Однако получению приборных наноструктур из металлов, диэлектриков, полупроводников и сверхпроводников (MIS-структур) препятствует эффективная взаимная диффузия материалов в традиционных процессах послойного выращивания структур, например методом молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Так, типичное размытие интерфейсов ВТСП/диэлектрик составляет десятки нанометров. Поэтому важным представляется

обнаружение и исследование физических процессов, которые позволили бы предложить принципиально новые способы создания термодинамически стабильных MIS-наноструктур. Одним из таких процессов может быть стимулированная ионными пучками сегрегация металлов, которая наблюдалась нами на поверхности новых материалов: арсенида галлия, выращиваемого методом МПЭ при низкой температуре (LTMBE-GaAs), и ВТСП DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [1–3]. MIS-наноструктуры возникают в процессе ионной бомбардировки поверхности этих материалов (рис. 1).

Сегрегация мышьяка и диспрозия на поверхности LTMBE-GaAs и DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> была обнаружена в результате анализа фотоэлектронов, испускаемых глубокими и неглубокими остовными уровнями. Эти фотоэлектроны характеризуются различными длинами свободного пробега  $\lambda$  и несут информацию об элементарном составе тонкого (5–7 Å) приповерхностного слоя и значительно более толстого (22–27 Å) "объемного". Отношение интенсивности "поверхностной" фотоэлектронной линии к "объемной" в образцах, подвергнутых ионному воздействию, значительно превосходит аналогичное отношение в реперных материалах — обычном арсениде галлия и металлическом диспрозии. Это свидетельствует по крайней мере об обогащении поверхности указанными элементами. Детальный количественный анализ относительных интенсивностей позволил установить, что на поверхности LTMBE-GaAs формируется слой чистого мышьяка толщиной  $l = 8 \text{ \AA}$ , а на поверхности DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> в зависимости от энергии ионов — одно-двухатомный слой диспрозия или ансамбль кластеров диспрозия.

Причины сегрегации мышьяка и диспрозия разные. Вносимые в спектрометр образцы покрыты слоем собственных оксидов. После удаления ионами этого слоя содержащийся в LTMBE-GaAs избыточный мышьяк про-

сто "выливается" на свежеприготовленную поверхность. Взаимодействие ионов с ВТСП  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  более сложное: сначала происходят химические превращения, в результате которых образуется диэлектрический слой с элементарным диспрозием, затем диспрозий диффундирует к поверхности. Исследование спектров остовных и валентных фотоэлектронов позволило установить металлический характер слоев сегрегатов, определить величины разрывов зон на интерфейсах, их искривление, плотность состояний и в конечном итоге полностью восстановить электронную структуру [1,3]. Было также обнаружено, что внешними воздействиями на сегрегат, например, дозированным окислением можно изменять параметры электронного строения, т.е. электрофизические свойства структур. Таким образом, принципиально новым способом в работе были получены MIS-структуры с нано- и субнанометровыми слоями в условиях *in situ* контроля их электронных свойств.

Известно, что свойства кластеров зависят от их размеров. Электронная спектроскопия дает информацию, усредненную по ансамблю разновеликих кластеров на поверхности и в объеме твердого тела. Поэтому для повышения точности и надежности информации о кластерах необходимо создавать ансамбли с малой размерной дисперсией. Такая задача была нами решена для ансамблей металлических кластеров на поверхности кремния и графита [4–6]. Было показано, что получаемые кластеры плоские. Выяснена природа так называемых размерных сдвигов оже- и фотоэлектронных линий, т.е. изменений энергий эмиттируемых кластерами электронов при изменении размеров кластеров: сдвиги у кластеров, состоящих из нескольких атомов, обусловлены

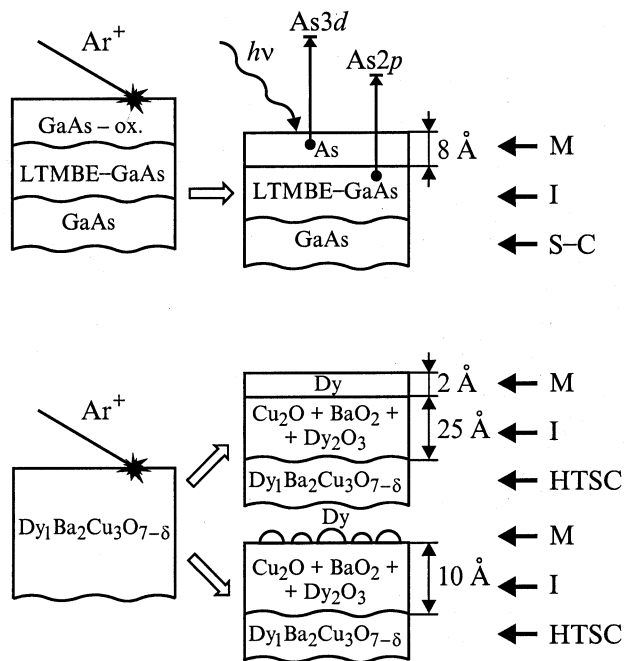


Рис. 1. Схема ионно-стимулированного образования MIS-напленных структур.

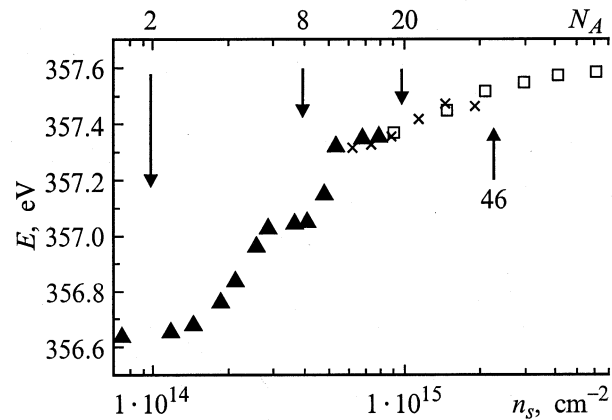
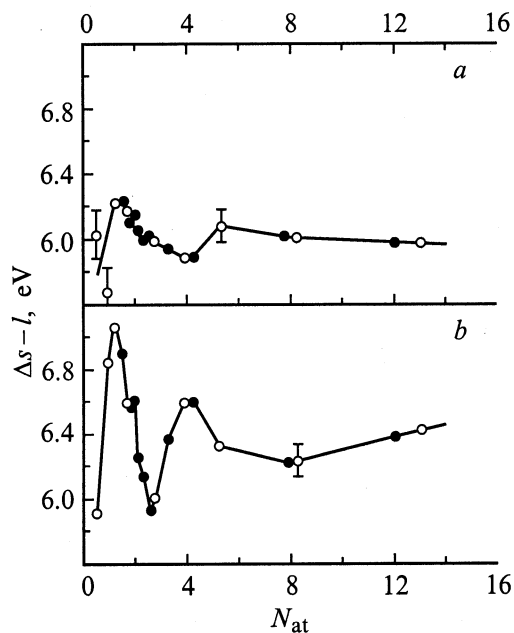


Рис. 2. Зависимость энергии оже-электронов  $\text{AgM}_{4,5} VV$  от дозы  $n_s$  напыленного серебра и среднего числа атомов  $N_{at}$  в кластерах серебра на поверхности графита.

изменением энергии связи вследствие изменения межъядерного расстояния и выдвигания квазимолекулярных орбиталей. Для кластеров большого размера основная причина размерных сдвигов — изменение энергии релаксации электронной подсистемы кластера вследствие коллективизации электронов и увеличения плотности состояний вблизи уровня Ферми. Установленные закономерности позволили связать шкалу доз напыленного металла ( $n_s$ ) со средним числом атомов в кластерах ( $N_{at}$ ) и предложить способ определения этого числа [7]. Таким образом, была решена задача контролируемого создания кластерного ансамбля с заданными параметрами и известными свойствами.

Предложенный способ определения числа  $N_{at}$  позволил установить новые закономерности в формировании электронной структуры кластеров на поверхности [6,8]. Так, на рис. 2 в широком диапазоне  $N_{at}$  приведена размерная зависимость энергии оже-электрона, которая, как было отмечено выше, практически полностью описывается размерной зависимостью энергии релаксации  $R$ . Положение наблюдаемых ступенчатых особенностей в  $R(N_{at})$  коррелирует с известными "магическими" числами для свободных сферических кластеров: 2, 8, 20, 46, которые регулируют формирование электронных оболочек кластера. Таким образом, был сделан вывод о том, что электронная структура плоских кластеров на поверхности формируется в соответствии с теми же закономерностями, что и для свободных сферических кластеров. Вывод представляется довольно неожиданным, поскольку симметрия сравниваемых кластеров совершенно различная. Полученный результат также подтверждает надежность способа определения числа  $N_{at}$ . Резкость наблюдаемых ступенек свидетельствует о малом разбросе размеров кластеров в наших экспериментах.

Другой интересный результат, полученный на основе точного определения размера кластера, заключается в обнаружении эффекта немонотонного изменения спин-



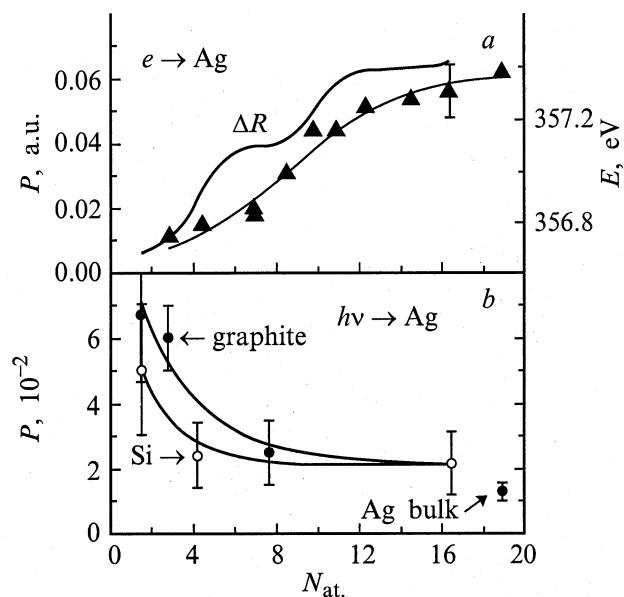
**Рис. 3.** Зависимость спин-орбитального расщепления  $Ag3d_{3/2,5/2}$  (a) и  $Ag4d_{3/2,5/2}$  (b) уровней от среднего числа атомов  $N_{at}$  в кластерах серебра на поверхности графита. Темные и светлые кружки — данные двух экспериментов.

орбитального расщепления уровня ( $\Delta_{sl}$ ) в процессе роста кластера на поверхности [9]. Представленные на рис. 3 значения расщепления  $3d$ - и  $4d$ -уровней серебра были получены из спектров оже- и фотоэлектронов. Из рис. 4 следует, что величина  $\Delta_{sl}$  резко возрастает, затем уменьшается и осциллирует с затухающей амплитудой и частотой при слиянии атомов в двух-, трех- и многоатомные кластеры. Причина наблюдаемого эффекта, по-видимому, заключается в искажении электронных оболочек вследствие поляризации атомов поверхностью, которая может заметно изменяться на начальной стадии кластерообразования. Поляризация оболочки увеличивает эффективный орбитальный момент и, следовательно, спин-орбитальное взаимодействие ( $\langle sl \rangle$ ). Внешняя  $4d$ -оболочка поляризуется значительно сильнее, чем внутренняя  $3d$ . Поэтому и наблюдаемый эффект значительно больше для  $4d$ -оболочки, несмотря на порядок меньшее абсолютное значение величины расщепления.

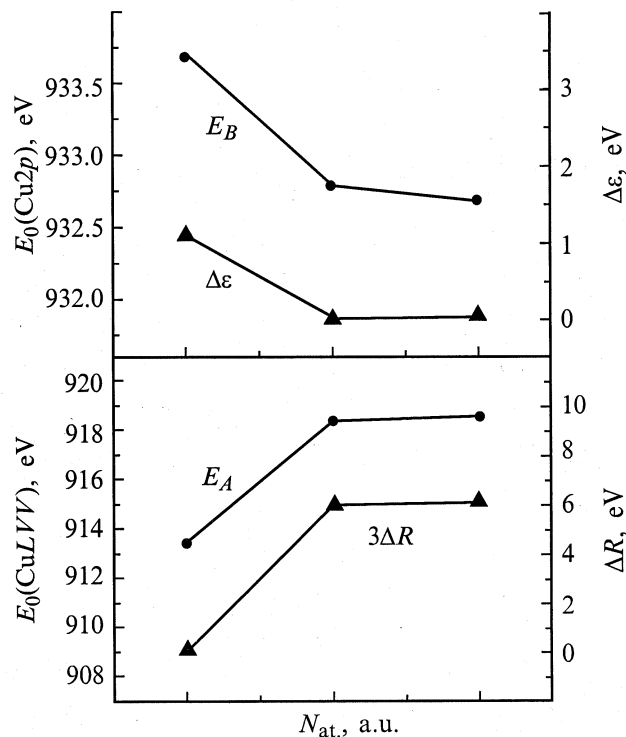
Поляризация кластеров поверхностью, по-видимому, ответственна за аномальное поведение вероятности возбуждения коллективных колебаний электронной подсистемы отдельного кластера (локального плазмона) собственным фотоэлектроном [7]. На рис. 4 представлены размерная зависимость этой вероятности (b), а также аналогичная зависимость вероятности возбуждения локального плазмона в фиксированном акте рассеяния кластером внешнего электрона (a). Видно, что указанные вероятности на зависят от размера кластера для частиц, содержащих более 12 атомов. Для кластеров меньшего размера зависимости прямо противоположны:

вероятность возбуждения локального плазмона внешним электроном уменьшается, а фотоэлектроном — радикально увеличивается. Первая зависимость представляется естественной и хорошо коррелирует с размерной зависимостью энергии релаксации: меньшая энергия релаксации обусловлена меньшей степенью коллективизации электронов в кластере, которая обуславливает также и меньшую вероятность возбуждения коллективных колебаний. Аномальное увеличение вероятности возбуждения плазмона фотоэлектроном качественно может быть объяснено поляризацией внешней  $5s$ -оболочки атома серебра. Поскольку плазмоны в серебре имеют гибридный характер осцилляций  $5s$ -оболочки атома серебра. Поскольку плазмоны в серебре имеют гибридный характер осцилляций  $5s$ -свободного электронного газа с коррелированным возбуждением  $4d$ -электронов, плазмоны могут возбуждаться через возбуждение  $4d$ -электронов. Вероятность такого процесса зависит от перекрытия волновых функций  $4d$ -,  $5s$ - и фотоионизируемого  $3d$ -электронов. Для малых кластеров перекрытие должно быть больше из-за более сильного взаимодействия атомов с поверхностью и, следовательно, более сильной поляризации валентной  $5s$ -оболочки. У больших кластеров роль внутрикластерного взаимодействия возрастает, а поляризация атомов уменьшается.

Рис. 4, a иллюстрирует важный результат: локальные коллективные колебания возбуждаются в кластерах, состоящих всего из нескольких атомов (2–4) [10]. Это означает, что плазменные колебания могут возбуждаться в системах, состоящих всего из нескольких электронов. В работе были обнаружены низкочастотные (“красные”)



**Рис. 4.** Размерные зависимости вероятности возбуждения локального плазмона кластера серебра при фиксировании акта рассеяния кластером внешнего электрона (a) и при испускании кластером  $3d$ -фотоэлектрона (b). Размерная зависимость энергии релаксации  $\Delta R$  (a).



**Рис. 5.** Энергия связи, энергия оже-электрона, энергия уровня и изменение энергии релаксации  $\Delta R$  в переходе атом-кластер-твердое тело.

моды локальных плазмонов, установлено, что фотоэлектронами они возбуждаются значительно эффективнее, чем внешними электронами [7]. Показано, что размерная зависимость связанного с "красными" модами "красного" сдвига энергии локального плазмона также может быть использована для определения среднего размера кластера.

На основе электронно спектроскопических исследований была разработана технология контролируемого создания на поверхности ансамблей однородных субнанометровых кластеров с заданным средним размером и межкластерным расстоянием. Были получены системы, обнаруживающие эффекты кулоновской блокады в транспорте отдельных электронов, показано, что эти ансамбли перспективны для создания принципиально новых одноэлектронных приборов.

В работе было выполнено исследование изменений электронных свойств меди в  $\text{SiO}_2$  — матрице при переходе от атома к кластеру и далее к массивному металлу [9]. На рис. 5 показаны размерные зависимости энергии связи электрона в атоме  $E_B(N_{\text{at}})$ , энергии уровня  $\varepsilon(N_{\text{at}})$ , энергий оже-электрона  $E_A(N_{\text{at}})$  и релаксации  $R(N_{\text{at}})$ . Из рис. 5 видно, что релаксационные изменения при росте кластеров являются причиной огромных, достигающих 5 eV сдвигов оже-линий. Отмечено, что по таким большим сдвигам можно довольно точно определить в диэлектрической матрице размеры кластеров с диаметрами

менее 10 Å. Установлено, что при переходе от атома к кластеру энергии уровней не увеличиваются, как в случае кластеров на поверхности, а уменьшаются, и что такое поведение связано не с вариацией квазимолекулярных орбиталей, а с переносом заряда от матрицы к атому.

На основе проведенных исследований развита электронно-спектроскопическая диагностика кластеров меди и мышьяка в новых композитных материалах  $\text{Cu/SiO}_2$  и  $\text{LTMBE-GaAs}$ , которые также представляются весьма перспективными для реализации идеи одноэлектронных приборов [6,11]. Методика позволяет получать информацию, необходимую для описания транспорта отдельных электронов в композитном материале, а именно средний диаметр кластеров, расстояния между кластерами и необъединенными в кластеры атомами, их концентрации, а также химическое состояние атомов [12].

Таким образом, в работе выполнены электронно-спектроскопические исследования нанометровых и субнанометровых слоистых структур и кластеров на поверхности и в объеме твердого тела, обнаружены ионно-стимулированные процессы сегрегации металлических субнанопленок и кластеров на поверхности полупроводников и сверхпроводников, выяснена природа размерных изменений энергий электронов, эмиттированных кластерами, развита диагностика параметров их электронной структуры и геометрических параметров кластерных ансамблей, разработана технология контролируемого создания кластерных ансамблей со свойствами, необходимыми для создания одноэлектронных приборов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-17966-а), МНТП России (программа "Физика твердотельных наноструктур", проект № 97-3-005), а также при содействии Санкт-Петербургского объединенного центра коллективного пользования.

## Список литературы

- [1] Гордеев Ю.С., Микушкин В.М., Никонов и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 11. С. 3299–3307.
- [2] Gordeev Yu.S., Mamutin V.V., Mikoushkin V.M., Syssov S.F. // Abstracts of MRS-Spring Symposium of Materials Research Society. San Francisco, 1995. Vol. K5. P. 30.
- [3] Гордеев Ю.С., Микушкин В.М., Никонов С.Ю., Сысов С.Е. // Поверхность. 1998. № 8–9. С. 91–93.
- [4] Гордеев Ю.С., Гомоюнова М.В., Микушкин В.М. и др. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 6. С. 1777–1780.
- [5] Gomyunova M.V., Gordeev Yu.S., Mikoushkin V.M. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 1996. Vol. 4/5. P. 11–22.
- [6] Гордеев Ю.С. // Поверхность. 1998. № 8–9. С. 40–44.
- [7] Микушкин В.М., Сысов С.Е. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 2. С. 558–562.
- [8] Gordeev Yu.S., Gomyunova M.V., Mikoushkin V.M. et al. // XX Intern. Conf. of the Physics of Electronic and Atomic Collisions (XX ICPEAC). Vienna, 1997. Abstracts of Contributed Papers. P. FR 107.

- [9] *Mikoushkin V.M.* // 6<sup>th</sup> EPS Conf. on Atomic and Molecular Physics. Contributed Papers, Siena (Italy), 1998. Inv 41.
- [10] *Гордеев Ю.С., Гомоюнова М.В., Григорьев А.К.* и др. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 8. С. 2388–2395.
- [11] *Гуревич С.А., Зарайская Т.А., Микушкин В.М.* // ФТТ. 1997. Т. 39. Вып. 10. С. 1889–1894.
- [12] *Gordeev Yu.S., Gurevich S.A., Zaraiskaya T.A.* et al. // Intern. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology". Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. St. Petersburg, 1998. P. 436.