

УДК 520.84

РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ ТАНТАЛА

© 2024 г. В. А. Шилов^a *, К. М. Балахнев^a, П. В. Борисюк^a, Д. В. Бортко^a, О. С. Васильев^a^aНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: valentineshilov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 05.07.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

Представлены результаты исследования электронных состояний нанокластеров тантала на кремниевой подложке методом сканирующей туннельной спектроскопии. Нанокластеры получены методом кластерного осаждения из газовой фазы с помощью магнетронного распыления мишени тантала. Формирование кластеров производилось с использованием кластерного источника Nanogen-50 (Mantis Deposition) с квадрупольным масс-фильтром, интегрированным в камеру препарирования сверхвысоковакуумной системы Omicron Multiprobe MXPS VT AFM-25. Установлено, что для сферических нанокластеров разных размеров туннельный ток существенно различается, измеренная дифференциальная вольтамперная характеристика нанокластеров вблизи энергии Ферми носит немонотонный характер, что может свидетельствовать об изменении плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. Это изменение туннельной проводимости нанокластеров в зависимости от их размера свидетельствует о наличии перехода металл-неметалл в нанокластерах металлов на поверхности полупроводников при уменьшении размера кластеров.

Ключевые слова: наночастицы, нанокластеры, тонкие пленки, оксид тантала, Ta₂O₅, СТМ, СТС

DOI: 10.56304/S2079562923010244

ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства нанокластеров могут достаточно сильно меняться в зависимости от их размеров. Например, размер нанокластеров оказывает сильное влияние на их оптические свойства. Кроме того, наночастицы одинакового размера, но разного химического состава могут иметь совершенно разные оптические свойства. Например, наночастицы золота (Au), платины (Pt), серебра (Ag) и палладия (Pd) размером 20 нм имеют характерный винно-красный цвет, желтовато-серый, черный и темно-черный цвета соответственно. На основе наночастиц можно создавать оптические фильтры, селективные излучатели и поглотители. Особенно в случае металлических нанокластеров основным оптическим свойством является поверхностный плазмонный резонанс. Длина волны и форма линии поверхностного плазмонного резонанса зависят от формы и размеров металлических наночастиц и окружающей их среды [1]. Кроме того, большой интерес вызывает нелинейно-оптический отклик наноструктурированных материалов, вызванный наличием локализованных электронных состояний, характерных именно для металлических нанокластеров со свойствами, сильно зависящими от их размера. На-

пример, на ансамблях подобных нанокластеров возможна генерация оптических гармоник [2], а так же апконверсия [3] и флуоресценция [4]. Кроме того, нанокластеры активно применяются в микроэлектронике. На их основе возможно создавать одноэлектронные транзисторы, переключатели [5] и светодиоды. Так же возможно экспериментальное наблюдение эффекта кулоновской блокады [6, 7].

Однако при разработке наноустройств необходимо учитывать морфологию тонких пленок, электронные свойства как ансамблей, так и одиночных нанокластеров, поскольку с уменьшением размеров нанокластеров до единиц нанометров возможны драматическое изменение их свойств. Так, например, электронные свойства нанокластеров Au с шероховатой поверхностью, полученных методом импульсного лазерного осаждения, меняются в зависимости от их размера, что может быть обусловлено шероховатой поверхностью кластеров и эффектом локализации электронов в таких кластерах [8], который был обнаружен по наличию особенностей вблизи уровня ферми на туннельных вольтамперных характеристиках (ВАХ) нанокластеров. В случае отдельных нанокластеров золота, когда их диаметр меньше 2 нм, необходимо учитывать влияние дискретных уровней

энергии, вызванных размерным квантованием, даже при комнатной температуре [7]. Однако, для создания макроскопического объекта, состоящего из подобных наночастиц нанометрового размера, золото как материал подходит ограниченно ввиду размерно-зависимого уменьшения температуры плавления вплоть до комнатной для наночастиц диаметром порядка 2 нм [9]. Поэтому, наблюдаемое изменение электронных свойств с уменьшением размеров может быть связано также с фазовым переходом плавления (потеря кристаллической структуры).

Таким образом, вопрос об изменении электронных свойств сферических наночастиц размерами в несколько нанометров до сих пор актуален. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и сканирующая туннельная спектроскопия (СТС) являются наиболее подходящими методами для одновременного получения как морфологии нанокластеров, так и их электронных свойств [7, 10]. Кроме того, методами сканирующей туннельной спектроскопии могут быть обнаружены и другие эффекты для других типов нанокластеров, имеющих гладкую поверхность и форму, близкую к сферической.

В данной работе представлено исследование электронных свойств нанокластеров тантала имеющих гладкую, близкую к сферической поверхность, методом сканирующей туннельной спектроскопии. Тантал выбрал в качестве материала нанокластеров в виду его тугоплавкости. Одним из методов получения сферических нанокластеров металлов, является метод магнетронного распыления, с последующей агрегацией тантала в нанокластеры и их осаждением на подложку [11, 12]. При этом, в зависимости от параметров эксперимента, возможно получать различные варианты формы нанокластеров и морфологи нанокластерной пленки [12]. Тантал является более активным металлом, чем золото, и, например, окисляется на атмосфере, поэтому для исследования свойств химически чистых кластеров тантала и создание образцов, и их исследование необходимо проводилось в сверхвысоком вакууме без выноса на атмосферу. Химический состав контролировался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При помощи кластерного источника Nanogen-50 (Mantis Deposition Ltd.), установленного в сверхвысоковакуумном комплексе анализа поверхности Omicron, методом магнетронного распыления формировался поток нанокластеров тантала различных размеров, которые далее фильтровались при помощи квадрупольного масс-филтра (MesoQ, Mantis Deposition Ltd.). Выбор тантала в качестве материала для напыления кластерных

пленок благодаря его принадлежностью к тугоплавким металлам, также позволил избежать эффектов коагуляции кластеров. В данном эксперименте диаметр осаждаемых на кремний нанокластеров составлял от 1.5 до 20 нм, из кластеров были сформированы сверхтонкие докоагуляционные пленки, которые были исследованы методами сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС).

В качестве подложки использовался Si(100), легированный мышьяком, с удельным сопротивлением 0.001 Ом см, толщиной 460 мкм и продольными размерами около $1.5 \cdot 1.0 \text{ см}^2$.

Формирование тонких нанокластерных пленок осуществлялось по известной методике кластерного осаждения из газовой фазы с помощью магнетронного распыления мишени тантала марки ТВЧ (чистотой 99.95%). Формирование кластеров производилось с использованием кластерного источника Nanogen-50 с квадрупольным масс-филтром MesoQ (Mantis Deposition Ltd., Великобритания) интегрированным в камеру препарирования сверхвысоковакуумной (СВВ) системы Multiprobe MXPS VT AFM-25 (Omicron Nano-Technology GmbH, Германия) с последующим осаждением кластеров на подложку кремния, находящуюся под напряжением +900 В. Поскольку формируемые в результате магнетронного распыления кластеры имеют единичный отрицательный заряд, наличие положительного напряжения на подложке обеспечивает лучшую адгезию нанокластеров на поверхность. Данным методом были напылены сверхтонкие субперколяционные пленки нанокластеров. Химический состав по известной методике [13] поверхности кремния и Та контролировался (на уровне 1%) с помощью рентгеновской фотоэлектронной и спектроскопии, типичный РФЭС спектр приведен на рис. 1.

После получения образцы без выноса на атмосферу перемещались в камеру со сканирующим туннельным микроскопом (Omicron UHV AFM/STM), находящимся в той же вакуумной установке. Для каждого образца был получен набор СТМ-сканов поверхности образцов, и измерены туннельные ВАХ.

В приближении идеального ферми-газа при низких температурах ($kT < E_F$), туннельный ток между кластером и зондом СТМ можно представить в виде

$$I(\mathbf{r}, V, d, h) = \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \rho_t(E + eV) \times \times \rho_s(\mathbf{r}, E, d, h) T(\mathbf{r}, E, eV), \quad (1)$$

где $\rho_t(E + eV)$ и $\rho_s(\mathbf{r}, E, d, h)$ — плотности электронных состояний зонда и кластера с диаметром d и высотой h в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}$,

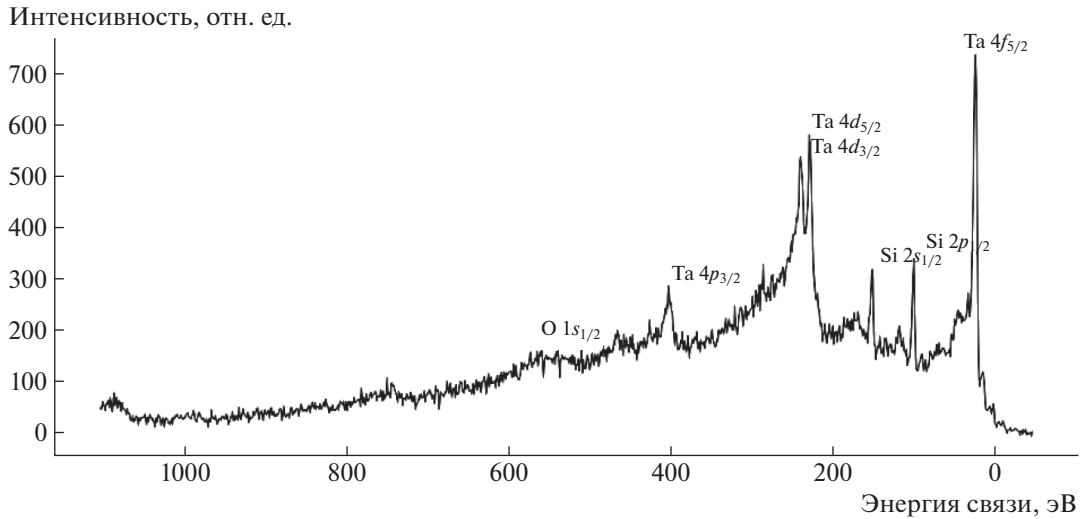


Рис. 1. РФЭС спектр образца нанокластеров Ta на Si.

$T(\mathbf{r}, E, eV)$ – вероятность туннелирования электрона с энергией E между зондом и образцом в точке $\mathbf{r}$ при данной разности потенциалов V . Величина $T(\mathbf{r}, E, eV)$ в квазиклассическом приближении представляется как

$$T(\mathbf{r}, E, eV) = \exp\left(-\frac{2s(\mathbf{r})\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\phi_s + \phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right). \quad (2)$$

Здесь, $s(\mathbf{r})$ – расстояние между зондом и образцом, при токе I_0 и напряжении обратной связи V_0 ; ϕ_s и ϕ_t – работы выхода материала зонда и образца, соответственно, m – масса электрона.

В том случае, когда плотность электронных состояний зонда $\rho_t(E)$ можно считать не зависящей от энергии электронов, дифференциальная туннельная проводимость кластера имеет вид [8]

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV}(V, \mathbf{r}, d, h) &= \rho_t(E_F) \rho_s(\mathbf{r}, E_F + eV, d, h) \times \\ &\times T(\mathbf{r}, eV, eV) + \rho_t(E_F) \times \\ &\times \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(\mathbf{r}, E, d, h) \frac{d}{dV} [T(\mathbf{r}, E, eV)] dE. \end{aligned} \quad (3)$$

Поскольку в условиях эксперимента $eV \ll (\phi_s + \phi_t)/2$ можно предполагать, что величина $T(\mathbf{r}, E, eV)$ не зависит от eV . В этом случае дифференциальную проводимость кластера можно представить в виде [8]

$$\left. \frac{dI}{dV}(V, d, h) \right|_{V=0} = A(I_0, eV_0, d, h) \rho_s(E_F, d, h) \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} A(I_0, eV_0, d, h) &= \\ &= I_0 [N_{E_F + eV_0}(d, h) - N_{E_F}(d, h)]^{-1} N_{E_F}(d, h) = \\ &= \int_0^E \rho_s(E, d, h) dE \end{aligned}$$

– спектральная плотность состояний электронов на уровне Ферми кластера, зависящая от его латерального размера d и высоты h . I_0 и V_0 – величины, остающиеся постоянными для всех кластеров в режиме сканирования при постоянном токе обратной связи. Используя интегральное уравнение (3), из измеренных туннельных ВАХ нанокластеров можно определить зависимость $\rho_s(E, d, h)$ для каждого кластера с точностью до некоторой величины, зависящей от его размеров (d и h). Поэтому определение туннельной плотности состояний $\rho_s(E_F, d, h)$ как функции размера кластера напрямую из эксперимента оказывается невозможно.

В данной работе использовался платино-иридиевый (80% Pt/20% Ir) зонд при значениях тока и напряжения обратной связи $I_0 = 1$ нА и $U_0 = 1.5$ В. Во всех экспериментах напряжение прикладывалось между зондом и заземленной подложкой образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Размер и форма нанокластеров измерялась путем анализа изображений, полученных с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Для полученного набора образцов было установлено, что в эксперименте удалось получить тонкую субперколяционную нанокластерную пленку, состоящую из нанокластеров тантала диаметрами 1–20 нм. На полученных изображениях

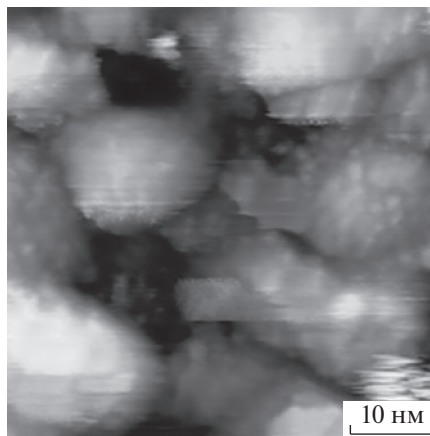


Рис. 2. Изображение нанокластеров тантала на кремнии, полученное при помощи сканирующей туннельной микроскопии (размер области сканирования 50×50 нм).

топографии поверхности были размечены кластеры круглого сечения при помощи пакета SPIP (Image Metrology), ImageJ и VGG Image Annotator (VIA). Пример полученного СТМ-изображения поверхности образца показан на рис. 2.

Для каждого кластера сферической формы были получены и проанализированы туннельные ВАХ. Для снятия ВАХ при сканировании выбиралась сетка с таким шагом, чтобы на каждый кластер приходилось больше 16 точек, в которых снимается туннельная ВАХ. При обработке ВАХ были усреднены в пределах одного нанокластера, пример усредненных ВАХ показан на рис. 3.

По этим ВАХ при помощи численного дифференцирования были рассчитаны дифференциальные ВАХ (рис. 4, 6). На дифференциальных ВАХ заметны пики туннельной зоны и зоны проводи-

мости, а также пики, которые могут соответствовать локализованным электронным состояниям в нанокластерах (пики 1–5, рис. 5). При изменении диаметра нанокластера их положение и характер меняется (рис. 5). Кроме того, было обнаружено, что в пределах одного нанокластера, в разных его точках туннельные ВАХ могут различаться в зависимости от расстояния от центра кластера. По полученным данным была рассчитана электронная плотность состояний на уровне Ферми (рис. 6). В качестве погрешности на рис. 6 была нанесена дисперсия данной величины в пределах одного кластера. При больших размерах нанокластеров ($d > 6$ нм) значение плотности электронных состояний почти постоянно. С уменьшением размера нанокластера ($d < 5.5$ нм) плотность электронных состояний резко падает, и при дальнейшем уменьшении размера приближается к плотности

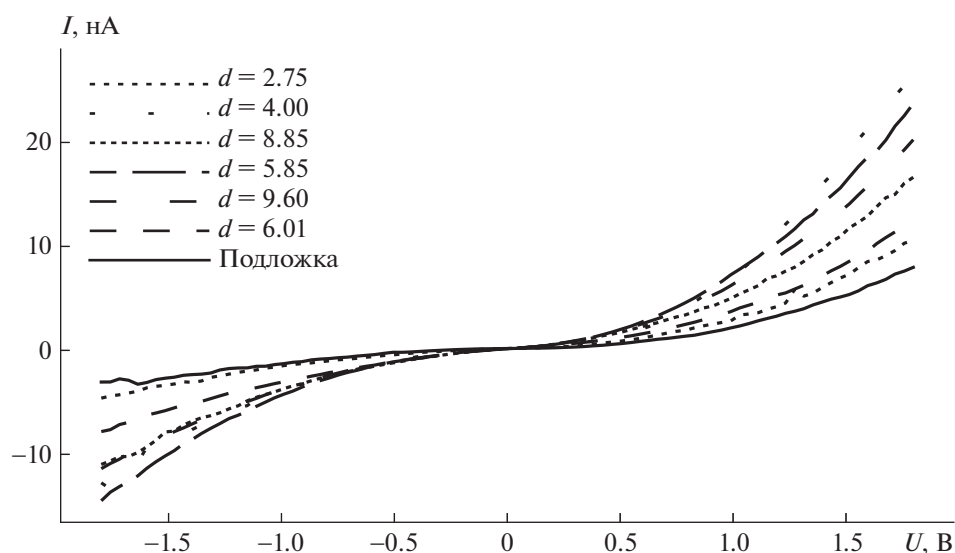


Рис. 3. Туннельные вольтамперные характеристики нанокластеров тантала.

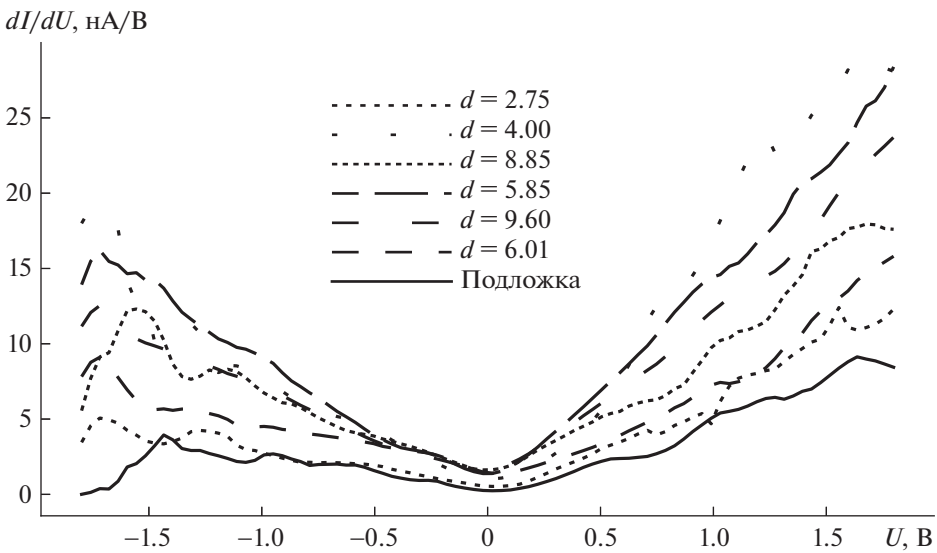


Рис. 4. Дифференциальные вольтамперные характеристики нанокластеров тантала.

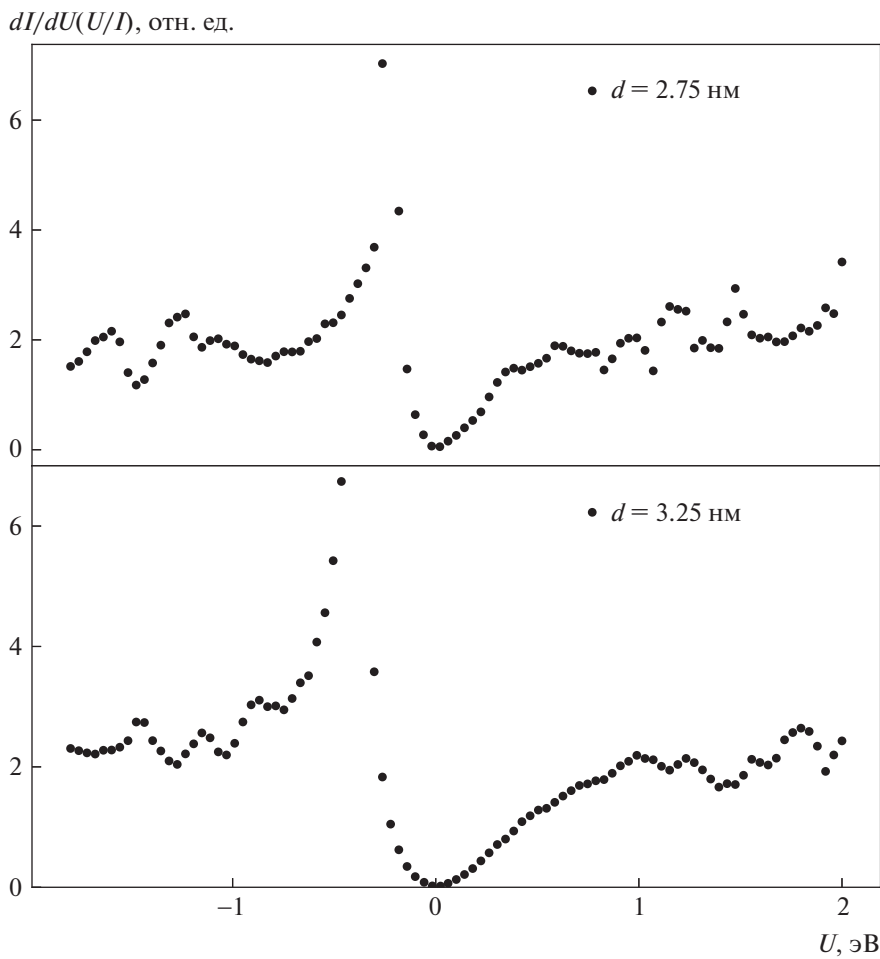


Рис. 5. Нормированные туннельные вольтамперные характеристики нанокластеров тантала.

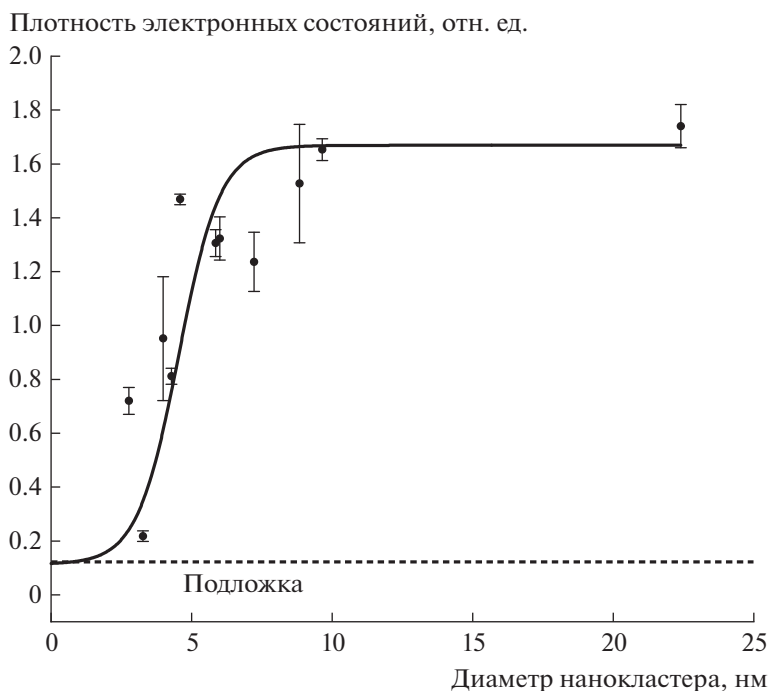


Рис. 6. Зависимость дифференциальной туннельной проводимости нанокластеров тантала от радиуса нанокластера.

электронных состояний подложки. Данный характер изменения плотности электронных состояний может быть обусловлен наличием перехода металл-неметалл в нанокластерах тантала при уменьшении размера кластеров.

ВЫВОДЫ

В данной работе была отработана методика и были получены образцы нанокластеров тантала на кремнии размерами от 1 до 20 нм, формы, близкой к сферической. Была обнаружена зависимость туннельной проводимости от диаметра нанокластера, что свидетельствует о наличии перехода металл-неметалл в нанокластерах металлов на поверхности полупроводников при уменьшении размера кластеров. Измеренные дифференциальные вольтамперные характеристики имеют немонотонный характер (рис. 6), а туннельная проводимость значительно меняется в зависимости от размера нанокластера (рис. 6), что может свидетельствовать об изменении плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми. При изменении радиуса нанокластера от 1 до 5 нм наблюдается резкое изменение туннельной проводимости от значений, характерных для полупроводников, до значений, характерных для объемного тантала. Это изменение туннельной проводимости нанокластеров в зависимости от их размера свидетельствует о наличии перехода металл-неметалл в нанокластерах металлов на поверхности полупроводников при уменьшении размера кластеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Hutter E., Fendler J.H. // Adv. Mater. 2004. V. 16 (19). P. 1685.
2. Reyna A.S., de Araújo C.B. // J. Optics. V. 24 (10). P. 104006.
3. Zhou B. et al. // Nat. Nanotechnol. 2015. V. 10 (11). P. 924.
4. Pan P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61 (50). P. e202213016.
5. Kuemmeth F. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8 (12). P. 4506.
6. Mocatta D. et al. // Science. 2011. V. 332 (6025). P. 77.
7. Kano S., Tada T., Majima Y. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44 (4). P. 970.
8. Борман В.Д. и др. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2007. Т. 86 (6). С. 450.
9. Buffat P., Borel J.P. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13 (6). P. 2287.
10. Bifone A., Casalis L., Riva R. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51 (16). P. 11043.
11. Bortko D.V. et al. // Phys. At. Nucl. 2022. V. 85 (12). P. 2115.
12. D'Addato S., Perricone F., Paolicelli G. // SN Appl. Sci. 2022. V. 4 (2). P. 65.
13. Barr E. T.L. Modern Escathe Principles and Practice of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 1994. Boca Raton: CRC press.

Size Dependence of the Electronic Properties of Tantalum Nanoclusters

V. A. Shilov^{1, *}, K. M. Balakhnev¹, P. V. Borisuk¹, D. V. Bortko¹, and O. S. Vasilyev¹

¹*National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia*

**e-mail: valentineshilov@yandex.ru*

Received June 28, 2023; revised July 5, 2023; accepted July 10, 2023

Abstract—The results of studying the electronic states of tantalum nanoclusters on a silicon substrate by scanning tunneling spectroscopy are presented. Nanoclusters were obtained by the method of cluster deposition from the gas phase using magnetron sputtering of a tantalum target. Clusters were formed using a Nanogen-50 cluster source (Mantis Deposition) with a quadrupole mass filter integrated into the preparation chamber of the Omicron Multiprobe MXPS VT AFM-25 ultrahigh vacuum system. It has been established that for spherical nanoclusters of different sizes, the tunneling current differs significantly, the measured differential current-voltage characteristic of nanoclusters near the Fermi energy is nonmonotonic, which may indicate a change in the density of states near the Fermi energy. This change in the tunneling conductivity of nanoclusters depending on their size indicates the presence of a metal-nonmetal transition in metal nanoclusters on the semiconductor surface as the cluster size decreases.

Keywords: nanoparticles, nanoclusters, thin films, tantalum oxide, Ta₂O₅, STM, STS