

PACS numbers: 61.05.jh, 68.35.Dv, 68.37.Ef, 68.55.ag, 68.65.Fg, 81.07.St, 82.80.Pv

Электронный рост нанобъектов Pb на поверхностях Si

Д. А. Фокин, С. И. Божко, V. Dubost*, F. Debontridder*, А. М. Ионов,
Т. Cren*, D. Roditchev*

*Институт физики твёрдого тела РАН,
ул. Институтская, 2,
142432 Московская обл., Черноголовка, Россия*
**Institut des Nano-Sciences de Paris,
UMR 7588 C.N.R.S.,
Université Paris 6 UPMC,
Paris, France*

Выполнены исследования особенностей формирования металлических наностроек Pb на поверхности кремния методом сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что рост наностроек Pb на поверхности Si происходит в рамках модели Странски–Крастанова; вместе с тем формирование островков сопровождается их расслоением с характерным масштабом 2 нм (7 монослоев Pb). Обнаруженное явление рассматривается в связи с минимизацией энергии в квантовых ямах, образующихся вследствие эффекта квантовой локализации, и объясняется в рамках модели электронного роста.

Виконано дослідження особливостей формування металевих наностривців Pb на поверхні кремнію методом сканівної тунельної мікроскопії. Показано, що ріст наностривців Pb на поверхні Si відбувається в рамках моделю Странскі–Крастанова; разом з тим формування стривців супроводжується їх розшаруванням з характерним масштабом 2 нм (7 моношарів Pb). Виявлене явище розглядається в зв'язку з мінімізацією енергії в квантових ямах, які утворюються внаслідок ефекту квантової локалізації, та пояснюються в рамках моделю електронного росту.

We report on Pb-islands growth on a surface of silicon. Using the scanning tunnelling microscopy, we show that, while in general the growth follows the Stranski–Krastanov scenario, the formation of Pb islands is accompanied by their lamination with a characteristic scale of two nanometers (7 monolayers of Pb). Such an effect manifests the energy minimum in quantum wells due to the quantum confinement, and it can be explained within the scope of the electronic-growth model.

Ключевые слова: нелокальная электростатика, структурный потенциал, потенциальный барьер, электронный рост нанобъектов.

(Получено 19 октября 2010 г.)

Исследование роста островковых пленок Pb выполнялись на Si(111) и на вицинальной поверхности Si. Для выполнения исследований роста островковых пленок Pb на вицинальных поверхностях Si была выбрана поверхность Si(557). Как было показано ранее [1, 2], эта поверхность может содержать области с различной локальной кристаллографической ориентацией. Наиболее часто встречались в наших экспериментах области с локальными ориентациями (223), (7 7 10) и (557). В сообщении приведены экспериментальные данные, относящиеся к росту островковых пленок Pb на участке поверхности с локальной кристаллографической ориентацией (7 7 10).

Напыление выполнялось с помощью источника с электронно-лучевым нагревом. Во время напыления давление в камере подготовки образца поддерживалось на уровне $5 \cdot 10^{-10}$ мбар. Толщина напыленного слоя контролировалась либо с помощью кварцевого толщиномера, либо с помощью встроенного в источник измерителя потока. Скорость напыления Pb варьировалась в пределах от 0,5 до 2 монослоев (МС) в минуту. Температура подложки во время напыления составляла 150–300 К. Контроль качества подложек осуществлялся методами ДМЭ, ОЭС и СТМ. Эксперименты по росту Pb на поверхностях Si выполнялись на экспериментальном комплексе «МЗ» в Париже (INSP) [3].

Из представленных СТМ-изображений видно, что трехмерные (3D) островки Pb сформированы на поверхности смачивающего слоя (механизм роста типа Странски–Крастанова). Хорошо заметна эволюция островков: с течением времени островки становятся фасетированными, а мелкие островки поглощаются более крупными. Тот факт, что островки имеют вытянутую форму в направлении ребер моноатомных ступеней подложки, послужил аргументом в пользу выбора вицинальной поверхности кремния в качестве подложки для выполнения дальнейших экспериментов в силу того, что такие поверхности представляют собой упорядоченные массивы ступеней. На рисунке 1, а представлено СТМ-изображение участка поверхности Si(7 7 10), полученное после напыления ≈ 16 МС свинца при температуре подложки 300 К. Видно, что на поверхности присутствуют отдельные трехмерные островки, вытянутые в направлении, параллельном ребрам ступеней; также видна ступенчатая структура подложки, покрытая смачивающим слоем. Из сечения, представленного на рис. 1, в, следует, что период расположения ступеней на поверхности подложки после напыления Pb совпадает с периодом «чистой» вицинальной поверхности Si(7 7 10).

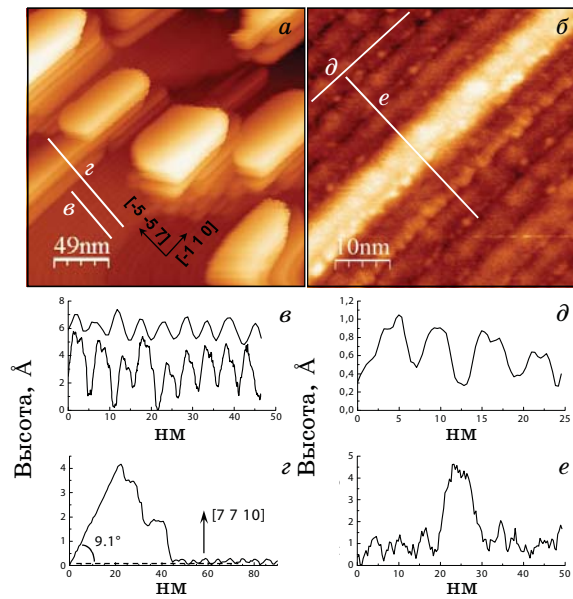


Рис. 1. *a* — СТМ-изображение вицинальной поверхности Si(7 7 10) после напыления РЬ; *б* — СТМ-изображения смачивающего слоя между островками; *в–е* — сечения СТМ-изображений вдоль линий *a* и *б*.

СТМ-изображение смачивающего слоя представлено на рис. 1, *б*. Видно, что смачивающий слой является анизотропным и состоит из «полос», расположенных вдоль кристаллографического направления [110] с периодом 5,7 нм, что соответствует 2 элементарным ячейкам поверхностной реконструкции Si(111) — 7×7. В то же время, корrugации в направлении [557], перпендикулярном ребрам ступеней, обладают периодичностью 5,37 нм, идентичной измеренной на «чистой» вицинальной поверхности Si(7 7 10) [1, 2]. Среднеквадратичное отклонение *z*-координаты для такой структуры составляет 0,04 нм, в то время как эта же величина для чистой поверхности Si(557) составляет 1,5 нм. Это означает, что после напыления поверхность становится более «гладкой». По-видимому, топография смачивающего слоя отображает декорирование поверхности Si(557) атомами РЬ: в силу анизотропии диффузии и высокой подвижности атомов РЬ при комнатной температуре, атомы РЬ заполняют «внутренний» объем ступеней. Для точного определения положения атомов РЬ в смачивающем слое представляется необходимым выполнение СТМ-экспериментов при низкой температуре. Однако можно утверждать, что структура смачивающего слоя РЬ на вицинальной подложке сильно отличается от структуры смачивающего слоя РЬ на сингулярной подложке Si(111), когда формируется сплошной аморфный смачивающий слой толщиной ≅ 1–3 МС [4–6].

Наличие ступеней на поверхности подложки влияет на рост островков свинца. Это выражается, например, в том, что островки имеют вытянутую вдоль ребер ступеней подложки форму. На сечении на рис. 1, *з* показано, что плоскость верхней поверхности островков повернута относительно плоскости Si(557) на $9,1^\circ$. А поскольку угол между плоскостями Si(111) и Si(7 7 10) составляет $10,02^\circ$, это означает, что угол между плоскостью верхней поверхности островков свинца (Pb(111)) и плоскостью Si(111) составляет 1° . Этот результат согласуется с работой [7], где подобные результаты были получены методами ДМЭ. Для наглядности на рис. 1, *а* представлено изображение поверхности, полученное из СТМ-изображения, представленного на рис. 1, *а*, после вычитания плоскости, параллельной верхней поверхности островков. Видно, что островки Pb имеют слоистую структуру. На СТМ-изображении также хорошо видно, что верхняя грань островков имеет вид усеченного треугольника, что позволяет определить ее кристаллографическую ориентацию. Все островки можно условно разделить на две группы: у одной из них кристаллографическое направление [110] параллельно направлению [110] подложки, у второй — антипараллельно, то есть островки первой группы развернуты на 180° вокруг оси Pb(111) относительно островков второй группы.

Сечения, представленные на рис. 1–3, показывают, что в большинстве случаев, толщина слоя в структуре островков составляет 2 нм (соответствует 7 монослоям свинца). Для выполнения статисти-

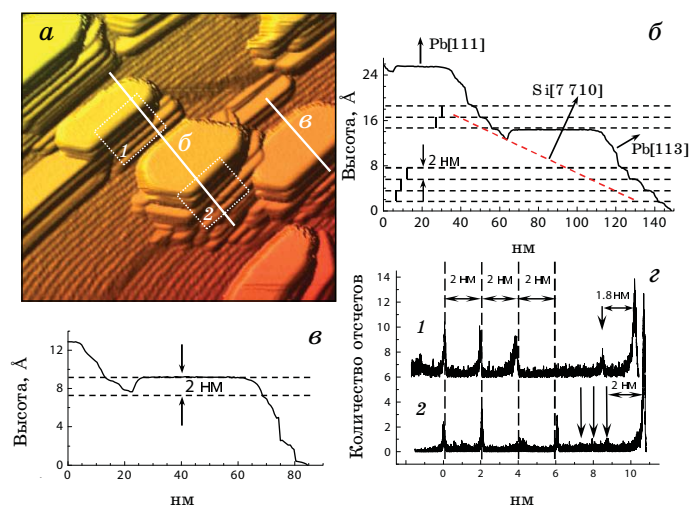


Рис. 2. *а* — СТМ-изображение островковой пленки Pb на поверхности Si(7 7 10), полученное после вычитания плоскости, параллельной Pb(111); *б* — сечение вдоль линии *а*, пунктирная линия иллюстрирует положение плоскости Si(7 7 10); *в* — сечение вдоль линии *в*; *г* — гистограмма распределения высот по площади областей 1 и 2.

ческого анализа толщин слоев в каждой из прямоугольных областей, обозначенных на рис. 1, *a* цифрами 1 и 2, были построены гистограммы, которые приведены на рис. 2, 3 (верхняя гистограмма соответствует области 1, нижняя — области 2). Данные гистограммы представляют собой распределение высот по площади выбранной области на СТМ-изображении поверхности. В каждой области, на которой были построены гистограммы, находится только один островок РЬ. При построении гистограмм, положение верхней грани нижнего слоя островка принималось за нулевую высоту, таким образом, чтобы значение высоты было одинаковым по всей поверхности одного слоя. Это означает, что положение пиков на гистограммах соответствует высотам плоских поверхностей слоев островков (расстояние между пиками на гистограммах соответствует толщине одного слоя и с хорошей точностью составляет $\cong 2$ нм). Подобные гистограммы распределения высот по площади были построены для 12 различных участков нескольких СТМ-изображений. Итоговое распределение толщин слоев в слоистой структуре островков представлено в виде гистограммы на рис. 3, *г*. На гистограмме видно, что максимальной является вероятность обнаружить слой толщиной в 7 МС. Такую слоистую структуру островков можно объяснить в рамках модели электронного роста (ЭР) [8, 9], где рассматривается газ электронов проводимости, находящийся в двумерной квантовой яме, ширина которой равна толщине островка свинца. Для случая пленки РЬ эти расчеты впервые были выполнены в работе [10].

Ширина ямы D в случае бесконечно глубокой ямы есть просто Na , где a — толщина одного моноатомного слоя (для свинца — 2,86 Å), а N — количество моноатомных слоев. Как показано в работе [10], зависимость поверхностной энергии от толщины ямы для случая бесконечно глубокой ямы имеет синусоидальную форму вида

$$E_s = \frac{C \sin(2k_F Na + \varphi)}{N^\alpha} + B.$$

На рисунке 4 представлена зависимость энергии электронного газа от ширины квантовой ямы. E осциллирует в зависимости от толщины островка и при больших толщинах совпадает с энергией Ферми для объемного кристалла E_F (для простоты принято $E_F = 0$). На представленной осциллирующей зависимости $E(d)$ отмечены точки, в которых значение E соответствует полной электронной энергии островков, состоящих из целого числа атомных слоев РЬ. Видно, что при ширине квантовой ямы в 7 моноатомных слоев, значение энергии двумерного электронного газа совпадает с локальным минимумом. Таким образом, энергия электронной подсистемы островка РЬ, не разбитого на слои, превосходит суммарную энергию электронных подсистем всех слоев, такого же по размеру слоистого островка. Это является причиной образования в ходе роста остров-

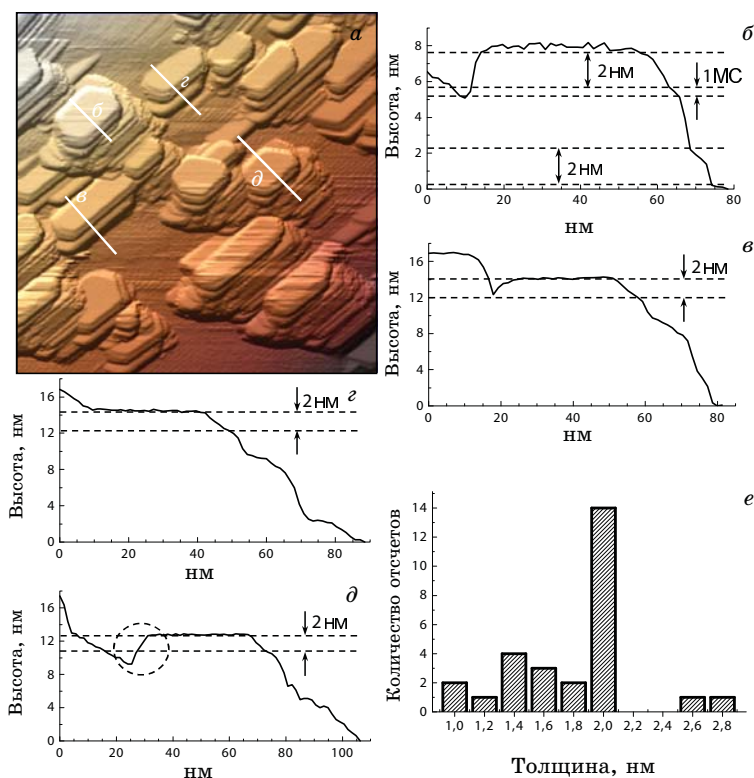


Рис. 3. *a* — СТМ-изображение 500×500 нм островковой пленки на поверхности Si(7 7 10), полученное после вычитания плоскости, параллельной плоскости Pb(111); *b–d* — сечения СТМ-изображений вдоль линий *b–d*; *e* — гистограмма распределения толщин слоев в островках.

ков 7 моноатомных слоев и дефектов между ними.

Существует, однако, и другая возможная причина наличия слоистой структуры у островков Pb на вицинальной поверхности Si. В начале роста островки начинают формироваться независимо на соседних террасах Si(111) в виде нанонитей. При этом тройные ступени играют роль центров нуклеации. Достигнув толщины в 3 МС, островки начинают распространяться с одной террасы Si(111) на другую и в этот момент основным становится вопрос о несоответствии кристаллических решеток объемного Pb и Si. Во-первых, высота трех МС Pb(111) 0,858 нм меньше высоты ступеней Si 0,939 нм, во-вторых, в силу того, что период ступенированной структуры вицинальной поверхности 5,39 нм не соответствует постоянной решетки Pb, кристаллические структуры островков, находящихся на соседних террасах расфазированы. Эти несоответствия могут приводить к накоплению энергии упругой деформации при дальнейшем росте, и,

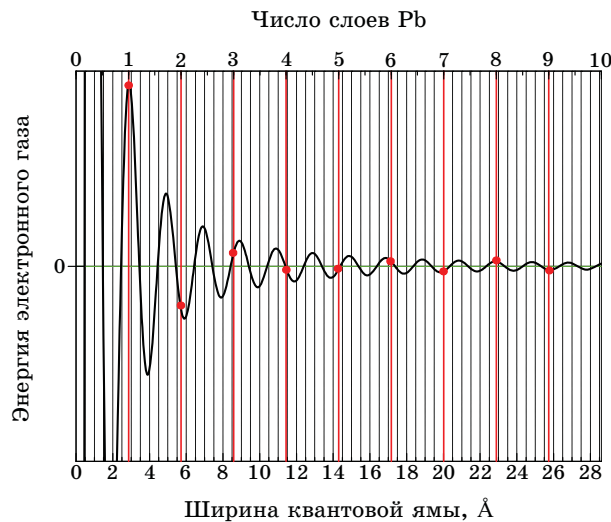


Рис. 4. Зависимость энергии двумерного электронного газа от ширины квантовой ямы.

в результате, к тому, что верхняя грань островков Pb наклонена на угол 1° относительно плоскости Si(111) (как это следует из экспериментальных и литературных данных), что приводит к компенсации несоответствия высот тройной ступени и 3 МС Pb. Более того, с ростом островка, выигрыш в энергии, связанный с электронным ростом растет пропорционально объему островка, в то время как выигрыш, обусловленный сбросом упругой энергии на структурных дефектах, пропорционален линейным размерам островка. В этой связи, по-видимому, особенности электронного роста являются доминирующими при образовании слоистой структуры островков. В то же время, на сечениях, представленных на рис. 1–3, видно, что верхний слой слоистой структуры островков может и не касаться поверхности подложки (обведенная кружком область сечения рис. 3, *д*). В этом случае, мы имеем дело с гомоэпитаксиальным ростом слоя Pb на предыдущем слое Pb, и в этом случае морфология подложки не влияет на процесс роста. При этом, толщина последнего слоя составляет 7 монослоев, что также является аргументом в пользу модели ЭР.

Для того чтобы мог быть реализован механизм роста, описываемый в рамках модели ЭР, необходимо, чтобы между слоями Pb были образованы границы. При этом эти границы, с одной стороны, не должны быть прозрачными для электронов проводимости. С другой стороны, выигрыш в энергии от разбиения островка на слои должен превышать энергию межслоевых границ. Одним из кандидатов на роль межслоевой границы представляется двойниковая граница. Предшествующие работы, посвященные структурным исследовани-

ям наночастиц ГЦК-металлов [11–14], показали, что для таких частиц характерны структуры, содержащие двойниковые границы. Двойниковые границы были обнаружены более чем в 90% случаев для наночастиц Pb. Причем, было обнаружено, что при комнатной температуре, наночастицы Pb могут содержать до 5 двойниковых границ, а время жизни конфигурации двойниковых границ зависит от размеров частицы. Так, например, частицы Pb размером 4 нм нестабильны, их время жизни составляет 0,04 с. Было показано, что время жизни конфигурации двойниковых границ возрастает с ростом размеров частицы. Выполнялись оценки энергии двойниковых границ, и для двойниковой границы Pb при комнатной температуре она составляет примерно $k_B T$ на один атом поверхности. В то же время, исходя из работы [10], можно получить оценку для энергии двумерного электронного газа, находящегося в квантовой яме шириной 2 нм (7 МС). Она составляет 30 мэВ, что при комнатной температуре соответствует $k_B T$. В случае слоистой структуры островков Pb положение двойниковых границ может определяться наиболее энергетически выгодной толщиной слоя в 7 монослоев. И хотя двойниковые границы являются достаточно прозрачными для электронов проводимости, есть все основания считать, что модель ЭР достаточно хорошо описывает формирование слоистой структуры островков Pb, которое наблюдалось в наших экспериментах.

На основе полученных в ходе исследований результатов было показано, что рост островковых пленок Pb на вицинальной поверхности Si(557) идет в соответствии с механизмом роста Странски–Крастанова: на первом этапе происходит формирование смачивающего слоя, декорирующего поверхность подложки, в силу чего происходит «сглаживание» ее рельефа. После этого происходит формирование отдельных трехмерных островков, разбитых на слои толщиной $\cong 2$ нм, что соответствует $\cong 7$ МС Pb. Роль границ между слоями, по-видимому, выполняют двойниковые границы. Образование такой слоистой структуры хорошо объясняется с позиций модели ЭР.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Chaika, D. A. Fokin, S. I. Bozhko, A. M. Ionov, F. Debontridder, V. Dubost, T. Cren, and D. Roditchev, *J. Appl. Phys.*, **105**: 034304 (2009).
2. A. N. Chaika, D. A. Fokin, S. I. Bozhko, A. M. Ionov, F. Debontridder, T. Cren, and D. Roditchev, *Surf. Sci.*, **603**: 752 (2009).
3. T. Cren, F. Debontridder, D. Fokin, V. Dubost, and D. Roditchev, *New STM Facility in Paris : Ultra-Low Temperature, High Magnetic Fields, Ultra-High Vacuum STM/STS with In-Situ Growth and Surface Characterization. Cryoconference 2008 (8–13 September, 2008, Miraflores de la Sierra, Madrid)*.
4. H. H. Weitering, D. R. Heslinga, and T. Hibma, *Phys. Rev. B*, **45**: 5991 (1992).
5. M. Hupalo, S. Kremmer, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, E. Abram, and M. C. Tringides, *Surf. Sci.*, **493**: 526 (2001).

6. I. B. Altfeder, K. A. Matveev, and D. M. Chen, *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 2815 (1997).
7. E. Hoque, A. Petkova, and M. Henzler, *Surf. Sci.*, **515**: 312 (2002).
8. Zh. Zhang, Q. Niu, and Ch.-K. Shih, *Phys. Rev. Lett.*, **80**: 5381 (1998).
9. W. B. Su, S. H. Chang, W. B. Jian, C. S. Chang, L. J. Chen, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 5116 (2001).
10. P. Czoschke, H. Hong, L. Basile, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. B*, **72**: 075402 (2005).
11. T. Ben-David, Y. Lereah, G. Deutscher et al., *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 2585 (1997).
12. S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**: 346 (1966).
13. J. G. Allpress and J. V. Sanders, *Surf. Sci.*, **7**: 1 (1967).
14. K. Kimoto and I. Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**: 940 (1967).