

10;11;12

## Атомное строение кластеров серебра на кремнии

© М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.С. Фараджев

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

(Поступило в Редакцию 21 ноября 1996 г.)

Методом дифракции квазиупруго рассеянных электронов средней энергии исследовано атомное строение кластеров серебра, сформированных на поверхности монокристалла Si(111)- $7 \times 7$  путем отжига тонкой пленки Ag, конденсированной при комнатной температуре. Моделирование дифракционной картины, полученной в пределах почти полной полусферы отражения электронов, показало, что формирующиеся на кремнии островки серебра имеют упорядоченную структуру и фиксированную относительно подложки ориентацию. Параллельно поверхности располагаются плотноупакованные монослои Ag(111), образующие гранецентрированную кубическую структуру, причем направление  $[\bar{1}\bar{1}2]$  этих микрокристаллов оказывается антипараллельным оси  $[\bar{1}\bar{1}2]$  подложки.

### Введение

Исследования атомного строения кластеров, сформированных на монокристаллических подложках, имеют важное значение для понимания специфики физических свойств малых частиц. Однако даже на поверхности монокристалла система кластеров, как правило, не обладает дальним порядком, и это затрудняет изучение их структуры такими традиционными методами анализа, как дифракция медленных электронов и дифракция быстрых электронов. Поэтому до недавнего времени основными источниками информации служили сканирующая электронная микроскопия (при реализации рекордных разрешений) и сканирующая туннельная микроскопия, показывающая с атомным разрешением строение лишь верхнего монослоя изучаемого объекта. Новые перспективы для исследования структуры кластеров на поверхности открылись с развитием дифракционных методов, основанных на эффекте фокусировки электронов средней энергии, — дифракции фото- и оже-электронов [1–3], а также начинающей использоваться дифракции обратно рассеянных электронов [3–7]. Эти методы позволяют определять в реальном пространстве локальную атомную структуру объектов, даже не имеющих дальнего порядка.

На протяжении уже многих лет практически все известные поверхностно-чувствительные методы используются для изучения системы Ag/Si(111)- $7 \times 7$ , представляющей большой научный и практический интерес [8]. Одной из ее особенностей является наличие в фазовой диаграмме области роста кластеров серебра. К настоящему времени надежно установлены два режима их формирования [9,10]. Во-первых, кластеры серебра образуются при нанесении Ag на подложку, нагретую выше  $\sim 250^\circ\text{C}$ . При этом сначала появляется поверхностная структура  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}(R30^\circ)$ , а затем на ней растут островки. Во-вторых, кластеры возникают после отжига серебряной пленки, нанесенной на кремниевую подложку при комнатной температуре. Поверхность же, оголяющаяся между островками, также остается покрытой указанной

выше двумерной фазой, которую для краткости будем обозначать как  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Следует отметить, что в этом случае концентрация кластеров на поверхности оказывается выше, а их размеры меньше, чем в первом режиме, и составляют примерно 30–100 Å. Однако данных о кристаллической структуре указанных образований в литературе очень мало. Поэтому мы попытались получить их, применив разработанный нами метод дифракции квазиупруго рассеянных электронов средней энергии [11,12]. Проведенное исследование показало, что формирующиеся кластеры имеют гранецентрированную кубическую структуру Ag(111) и характеризуются выделенной относительно подложки ориентацией.

### Техника эксперимента

Измерения проведены во вторично-электронном спектрометре с угловым разрешением, описанном в [13]. Энергетическое разрешение анализатора составляло 0.4%, а угловое разрешение — около  $1^\circ$ . Энергия первичных электронов  $E$  была равна 2 keV. Измеряемым сигналом при регистрации дифракционных картин являлась амплитуда пика упругого отражения в энергетическом спектре эмиттируемых электронов, подавляющую часть которого составляют электроны, испытавшие при обратном рассеянии взаимодействие с фонами.

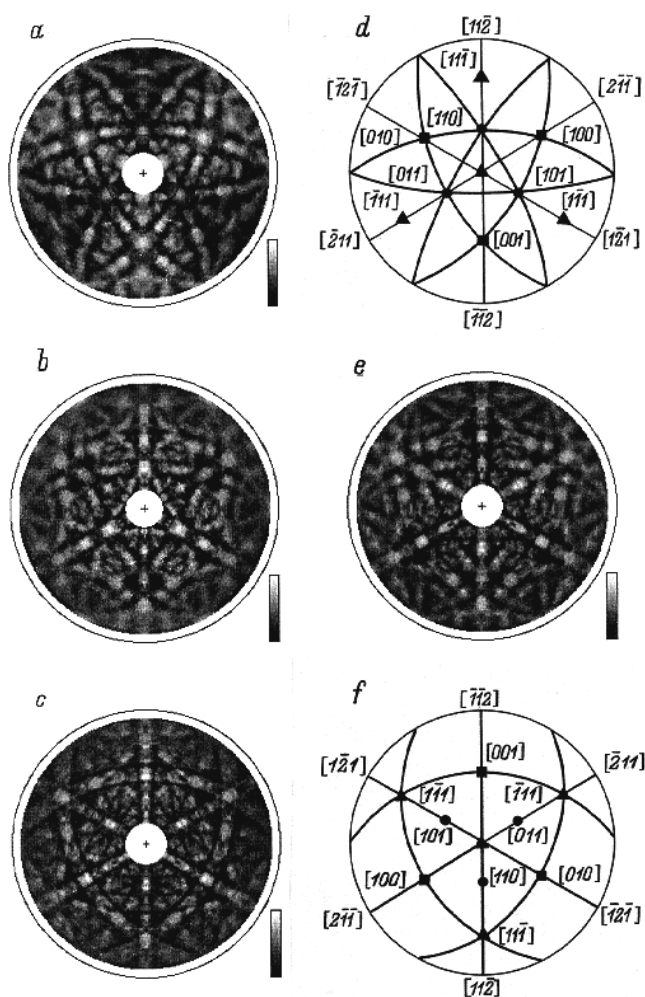
Дифракционные картины (кикучи-картины) получали путем автоматической записи азимутальных угловых распределений  $I(\varphi)$  отраженных электронов в пределах  $360^\circ$  при варьировании полярного угла  $\theta$  с шагом в  $1^\circ$ . Компьютерная обработка этих данных использовалась для построения в стереографической проекции двумерных карт распределения интенсивности отражения электронов по полярному и азимутальному углам вылета. При этом каждый азимутальный скан нормировался на среднее значение своей интенсивности, что позволяло исключить приборный фактор, проявляющийся в уменьшении регистрируемого сигнала с ростом угла  $\theta$ , и тем самым более рельефно выделить дифракционную структуру в области скользящих углов регистрации.

Использовавшийся в качестве подложки образец кремния вырезался из монокристаллической пластины КЭФ-1 и имел размер  $22 \times 4 \times 0.25$  mm. Точность выведения грани (111) на поверхность кристаллов была не хуже  $20'$ . Перед загрузкой в вакуумную камеру образец тщательно очищался с использованием стандартной процедуры по методу Шираки. Для получения атомарно-чистой поверхности Si(111)- $7 \times 7$  кристалл одновременно прогревался в вакууме при температуре  $T = 1200^\circ\text{C}$ . Элементный состав поверхности контролировался электронной оже-спектроскопией. Этим же методом определялась и толщина слоя серебра, наносившегося на подложку сублимационным способом. Кластеры серебра на кремнии формировались в соответствии с литературными данными [9,10] путем отжига пленки Ag, напыленной на подложку при комнатной температуре. При этом толщина пленки составляла  $18 \text{ \AA}$ , а длительность отжигов, проводившихся при фиксированных температурах, равнялась 3 минутам. Кикучи-картины снимались при комнатной температуре в вакууме  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr.

## Результаты и их обсуждение

Картины дифракции квазиупруго рассеянных электронов были получены для всех характерных состояний системы Ag/Si(111), возникавших в результате последовательных изохронных отжигов при возрастающих температурах. Заметная структурная перестройка нанесенных слоев серебра начиналась при  $350\text{--}400^\circ\text{C}$ , когда, согласно [9], термодесорбции еще практически нет. В этом же диапазоне температур существенно менялась и морфология пленки, о чем свидетельствуют данные оже-спектроскопии. Так, для исходного состояния системы — сплошной неотожженной пленки Ag на кремнии оже-сигнал подложки не наблюдался, что обусловлено малой глубиной выхода оже-электронов Si L $VV$  (92 eV). Однако после трехминутного отжига при указанной выше температуре появлялся пик кремния, амплитуда которого, как следует из данных последующих измерений, составляла примерно 30% от величины сигнала для подложки, покрытой фазой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . При этом оже-пик Ag  $MVV$  (355 eV) уменьшался примерно на ту же величину. Учитывая, что глубины выхода указанных оже-электронов различаются не менее чем в 2 раза, отмеченное равенство изменений сигналов может иметь место лишь в случае, когда некоторая часть  $(1 - \alpha)$  поверхности подложки (где  $\alpha$  — доля поверхности, покрытой конденсатом) освобождается от пленки, тогда относительные изменения обоих оже-сигналов определяются степенью покрытия  $\alpha$ . Таким образом, из данных оже-спектроскопии можно заключить, что в результате рассмотренной термической перестройки пленки серебра она перестает быть сплошной, и оголяется около 30% площади подложки, которая остается покрытой двумерной фазой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ .

Рассмотрим теперь дифракционную картину (рис. 1, a) для данного состояния системы Ag/Si(111). На рисунке



**Рис. 1.** *a* — кикучи-картина квазиупруго рассеянных электронов с энергией 2 keV (представленная в стереографической проекции) для отожженной пленки серебра, нанесенной на Si(111)- $7 \times 7$  при комнатной температуре; *b* — кикучи-картина для кластеров серебра, сформированных на поверхности кремния; *c* — кикучи-картина для Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag; *d* — стереографическая проекция грани Ag(111) с обозначением плотноупакованных плоскостей {100} и {110} кристалла, для согласования с экспериментом (рис. 1, a) она повернута на  $180^\circ$  относительно своего стандартного вида; *e* — результат численного моделирования кикучи-картины для кластеров Ag на кремнии; *f* — стереографическая проекция грани Si(111) с изображением наиболее плотноупакованных плоскостей {111} кристалла.

центр круга обозначает нормаль к поверхности образца, а внешняя окружность соответствует ориентации вдоль поверхности. Интенсивность разных точек картины показана с помощью линейной шкалы серых оттенков (она приведена справа), в которой максимальному отражению соответствует белый цвет, а минимальному — черный. Видно, что картина четко структурирована и имеет тройную симметрию. Разумно предположить, что пленка Ag подобно массивному серебру кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке, а, учитывая

симметрию полученной картины, на ее поверхность выходит преимущественно грань Ag(111).

Стереографическая проекция грани (111) границентрированного кубического кристалла приведена на рис. 1, *a*. Как видно из сопоставления рис. 1, *a* и *d*, положение основных светлых пятен дифракционной картины хорошо совпадает с низкоиндексированными направлениями, а также плоскостями, указанными на данной проекции, что свидетельствует о правильности сделанного предположения. Так, максимумы отражения образуют отчетливые цепочки вдоль отмеченных на рис. 1, *d* проекций плотноупакованных плоскостей (3 плоскостей {100} и 3 плоскостей {110}), наклонных к поверхности кристалла). Причем наиболее сильные максимумы возникают в области их пересечения вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ . Это обстоятельство отражает тот факт, что именно фокусировка электронов, движущихся в твердом теле вдоль рядов атомов, лежащих в низкотемпературных атомных плоскостях, является основным механизмом формирования кикучи-картин. Более того, численные расчеты, проведенные нами для кристалла серебра в модели, учитывающей фокусировку [14], хорошо воспроизводят картину, показанную на рис. 1, *a*. Отсюда можно сделать вывод, что в результате термической перестройки на поверхности кремния формируется эпитаксиальная пленка, состоящая из однотипных доменов Ag(111) и занимающая, как отмечено выше, около 70% площади подложки. Она и определяет рассмотренную дифракционную картину. Остальная же поверхность, имеющая лишь примерно монослойное покрытие  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, дает весьма незначительный вклад в нее.

Последующие отжиги пленки до более высоких температур также приводили к ослаблению оже-пика серебра и усилению пика кремния. Анализ изменений оже-сигналов показал, что с ростом температуры происходит дальнейшее уменьшение площади, занимаемой "толстой" пленкой Ag (с толщиной, большей глубины выхода оже-электронов), и, наоборот, увеличение поверхности, занятой фазой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Эти изменения отчетливо проявлялись и в кикучи-картинах, наиболее примечательные из которых показаны на рис. 1, *b* и *c*. Первая из них наблюдалась после отжига системы до температуры 450°C, когда, согласно литературным данным, на поверхности Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  образуются кластеры серебра, определение атомного строения которых и являлось целью настоящей работы. Вторая картина появлялась при более высоких температурах отжига, когда кластеры уже исчезали из-за процесса термической десорбции.

Рассмотрим сначала картину, показанную на рис. 1, *c*. Она обладает большой стабильностью, оставаясь фактически неизменной в широком температурном интервале выше 500°C. Известно, что энергия активации десорбции атомов серебра из двумерной фазы заметно больше, чем из кластеров, так что структура  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  существенно более устойчива к термическому воздействию, чем конденсированная фаза. Поэтому мы считаем, что данная картина соответствует системе Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Еще

один веский довод в пользу такого вывода состоит в том, что рост пленки серебра на подложке, характеризующейся дифракционной картиной рис. 1, *c*, протекает иначе, чем на подложке чистого кремния. В частности, в этом случае в процессе нанесения серебра не удается получить сплошную пленку, а вместо нее на поверхности сразу же формируются островки Ag. Заметим, что именно такой результат был получен в работе [9] при напылении серебра на поверхность кремния со структурой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, находившуюся при комнатной температуре.

Рассматриваемая кикучи-картина (рис. 1, *c*) также обладает тройной симметрией, но ее вид кардинально отличается от дифракционной картины, показанной на рис. 1, *a*, и очень напоминает картину от чистой подложки. Это, в частности, хорошо видно из сопоставления данных эксперимента и приведенной рядом на рис. 1, *f* стереографической проекции Si(111), где указаны и плоскости {111}, наиболее плотноупакованные в кристаллической решетке кремния. Действительно, все основные максимумы картины наблюдаются при вылете электронов вдоль отмеченных низкоиндексированных направлений ( $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ ). Причем, что особенно характерно, самые яркие полосы усиления отражения электронов просматриваются на рис. 1, *c* именно вдоль проекций плоскостей {111}. Таким образом, геометрия данной дифракционной картины полностью соответствует симметрии грани Si(111). Следует особо подчеркнуть, что стереографическая проекция рис. 1, *f* показана в стандартном виде. В отличие от нее рассмотренная прежде проекция рис. 1, *d* повернута по азимуту на 180° (что отражено на рисунке индексацией кристаллографических направлений). Это было сделано для того, чтобы согласовать положение максимумов кикучи-картины отожженной пленки (рис. 1, *a*) с плотноупакованными направлениями решетки Ag(111). Принимая во внимание, что азимутальная ориентация всех дифракционных картин на рис. 1 соответствует наблюдавшейся на эксперименте, отмеченное обстоятельство непосредственно доказывает противофазность взаимной ориентации решеток подложки и отожженной пленки серебра ( $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{Ag}} \parallel [11\bar{2}]_{\text{Si}}$ ).

Отмеченное сходство рассмотренной кикучи-картины с таковой для чистой подложки связано с тем, что двумерной фазе  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag соответствует степень покрытия, не превышающая одного монослоя. Так как толщина анализируемого приповерхностного слоя образца при энергии 2 keV заметно больше этой величины, то вклад от поверхностной фазы в дифракционную картину действительно мал, несмотря на то что сечения рассеяния электронов на атомах Ag в обратную полусферу значительно выше, чем на атомах Si.

Обратимся теперь к рассмотрению дифракционной картины, соответствующей подложке с кластерами серебра, сформированными при отжиге образца до температуры 450°C (рис. 1, *b*). Она также обладает характерной структурой с тройной симметрией. Однако в данном контексте наиболее существенной особенностью кикучи-картины является то, что она содержит элементы

обеих рассмотренных выше картин (рис. 1, *a* и *c*). В частности, в ней хорошо видны полосы повышенной интенсивности отражения электронов, ориентированные как в направлении проекций плоскостей  $\{111\}$ , характерных для картины рис. 1, *c*, так и вдоль плоскостей  $\{110\}$  и  $\{100\}$ , отчетливо проявляющихся на рис. 1, *a*. Важно подчеркнуть, что указанная особенность картины рис. 1, *b* свойственна и другим дифракционным картинам, наблюдавшимся для системы в диапазоне температур отжига 400–500°С. Причем с увеличением температуры интенсивность особенностей картины рис. 1, *a* ослабевала, а особенностей, типичных для  $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ , наоборот, усиливалась.

Такая динамика изменения кикучи-картин позволила предположить, что дифракционная картина, характеризующая кластеры серебра на кремнии, является простой суперпозицией картин, соответствующих двум рассмотренным состояниям системы. Для проверки этой гипотезы мы провели численное моделирование данных рис. 1, *b*, предполагая, что интенсивность квазиупругого рассеяния электронов  $I(\theta, \varphi)$  в направлении, задаваемом углами  $\theta$  и  $\varphi$ , равна

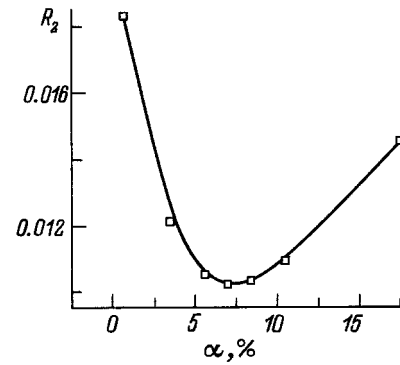
$$I(\theta, \varphi) = \alpha I_1(\theta, \varphi) + (1 - \alpha) k I_2(\theta, \varphi), \quad (1)$$

где  $I_1(\theta, \varphi)$  — интенсивность картины для фазы конденсированного серебра (рис. 1, *a*);  $I_2(\theta, \varphi)$  — интенсивность картины от подложки, покрытой двумерной фазой  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  (рис. 1, *c*);  $k$  — коэффициент, равный 6, учитывающий различие абсолютных интенсивностей исходных кикучи-картин, использовавшихся для получения нормированных картин рис. 1, *a* и *c*;  $\alpha$  — степень заполнения поверхности указанными фазами в рассматриваемом состоянии (рис. 1, *b*).

Прежде чем представить результаты моделирования, заметим, что величина  $\alpha$  в этом случае не может быть определена с достаточной точностью методом оже-спектроскопии, поскольку соотношение оже-пигов серебра и кремния в данном состоянии мало отличается от такового для двумерной фазы. Это связано с тем, что кластеры серебра занимают менее 10% поверхности подложки. Поэтому расчеты по формуле (1) проводились с варьированием параметра  $\alpha$  в интервале величин 0.01–0.2. Вводилась также поправка, учитывающая, что картина рис. 1, *a* соответствует неполному заполнению поверхности подложки эпитаксиальной пленкой  $\text{Ag}(111)$ .

Значения  $I(\theta, \varphi)$  вычислялись во всем диапазоне углов регистрации кикучи-картин и после соответствующей нормировки представлялись в том же виде, что и экспериментальные данные рис. 1. Расчетная картина, полученная при минимальном значении  $\alpha$ , естественно, была очень похожа на кикучи-картину рис. 1, *c*. Наилучшее согласие с экспериментом (при визуальном сопоставлении данных) было достигнуто для случая, когда кластеры занимают примерно 5–10% площади подложки.

Более точная и объективная оценка оптимального значения параметра  $\alpha$  была получена с помощью фактора надежности ( $R$ -фактора). При этом использовался



**Рис. 2.** Зависимость фактора надежности  $R_2$  от доли  $\alpha$  поверхности подложки, занятой кластерами серебра. Минимум этой зависимости соответствует наилучшему согласию расчетной (рис. 1, *e*) и экспериментальной (рис. 1, *b*) кикучи-картин.

$R_2$ -фактор, определяемый соотношением [15]

$$R_2 = \frac{\sum_{\theta, \varphi} [I(\theta, \varphi) - I_t(\theta, \varphi)]^2}{\sum_{\theta, \varphi} [I(\theta, \varphi)]^2}, \quad (2)$$

где  $I(\theta, \varphi)$  — интенсивность дифракционной картины рис. 1, *b*, измеренная в точке  $(\theta, \varphi)$ ;  $I_t(\theta, \varphi)$  — соответствующее расчетное значение; суммирование проводится по всем точкам картины.

Зависимость  $R_2(\alpha)$  показана на рис. 2. Она имеет хорошо выраженный минимум при  $\alpha = 7\%$ . Результат моделирования для этой степени покрытия представлен на рис. 1, *e*. Видно, что расчетная кикучи-картина очень хорошо воспроизводит все основные дифракционные особенности картины, наблюдаемой на эксперименте. Имеются лишь мелкие различия, например занижение интенсивности максимумов, ориентированных вдоль направления  $\langle 110 \rangle$ .

Согласие между расчетом и экспериментом позволяет сделать вывод о том, что дифракционная картина рис. 1, *a*, моделирующая вклад конденсированной фазы в суммарную картину рис. 1, *b*, действительно правильно отображает атомную структуру всего ансамбля кластеров серебра. Если учесть, что картина рис. 1, *a* характеризует кристаллическое строение эпитаксиальной пленки  $\text{Ag}(111)$ , то становится ясно, что все кластеры имеют единообразное строение, кристаллизованы в гранецентрированной кубической структуре и на их поверхность также выходит грань (111). При этом сохраняется и уже отмеченная выше (для отожженной пленки) специфическая взаимная ориентация микрокристаллов серебра и монокристалла кремния: кластеры серебра развернуты на 180° относительно решетки кремния (направление  $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{Ag}}$  антипараллельно направлению  $[\bar{1}\bar{1}2]_{\text{Si}}$ ).

Полученные результаты наглядно демонстрируют возможность использования метода дифракции квазиупруго рассеянных электронов для исследования атомной структуры кластеров, сформированных на поверхности монокристалла.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 96-02-17966.

## Список литературы

- [1] *Egelhoff W.F., jr.* // Crit. Rev. Sol. St. Mater. Sci. 1990. Vol. 16. N 3. P. 213–235.
- [2] *Fadley C.S.* // Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science. Vol. 1. Techniques / Ed. by R.Z. Bachrach. New York: Plenum Press, 1992. Ch 9. P. 421–518.
- [3] *Chambers S.A.* // Surf. Sci. Rep. 1992. Vol. 16. N 6. P. 261–331.
- [4] *Nakamura N., Anno K., Kono S.* // Surf. Sci. Lett. 1992. Vol. 262. N 3. P. L101–L106.
- [5] *Pan J.-M., Machhoff B.L., Diebold U.* et al. // Surf. Sci. 1993. Vol. 291. N 2. P. 381–394.
- [6] *Erbudak M., Hochstrasser M., Schulthess T.* et al. // Phil. Mag. Lett. 1993. Vol. 68. N 3. P. 179–184.
- [7] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Фараджев Н.С.* и др. // ФТТ. 1994. Т. 36. Вып. 8. С. 2295–2301.
- [8] *Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V.* Surface Phases on Silicon. Preparation, Structure and Properties. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 454 p.
- [9] *Yasegawa S., Daimon H., Ino S.* // Surf. Sci. 1987. Vol. 186. P. 138–162.
- [10] *Endo A., Ino S.* // Surf. Sci. 1993. Vol. 293. P. 165–182.
- [11] *Farajev N.S., Gomoynova M.V., Osterwalder J.* et al. // Surf. Sci. 1995. Vol. 331–333. P. 1446–1452.
- [12] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Фараджев Н.С.* // ЖЭТФ. 1996. Vol. 110. Вып. 7(11). С. 311–321.
- [13] *Пронин И.И., Гомоюнова М.В., Бернацкий Д.П.* и др. // ПТЭ. 1982. № 1. С. 175–179.
- [14] *Пронин И.И., Гомоюнова М.В., Фараджев Н.С.* // Поверхность. 1996. № 12.
- [15] *Van Hove M.A., Weinberg W.H., Chan C.-M.* Low-Energy Electron Diffraction. Springer Series in Surface Sciences. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1986. 603 p.