

11;12

## Визуализация атомной структуры приповерхностной области твердого тела

© И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Н.С. Фараджев, Д.А. Валдайцев

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

(Поступило в Редакцию 14 января 1999 г.)

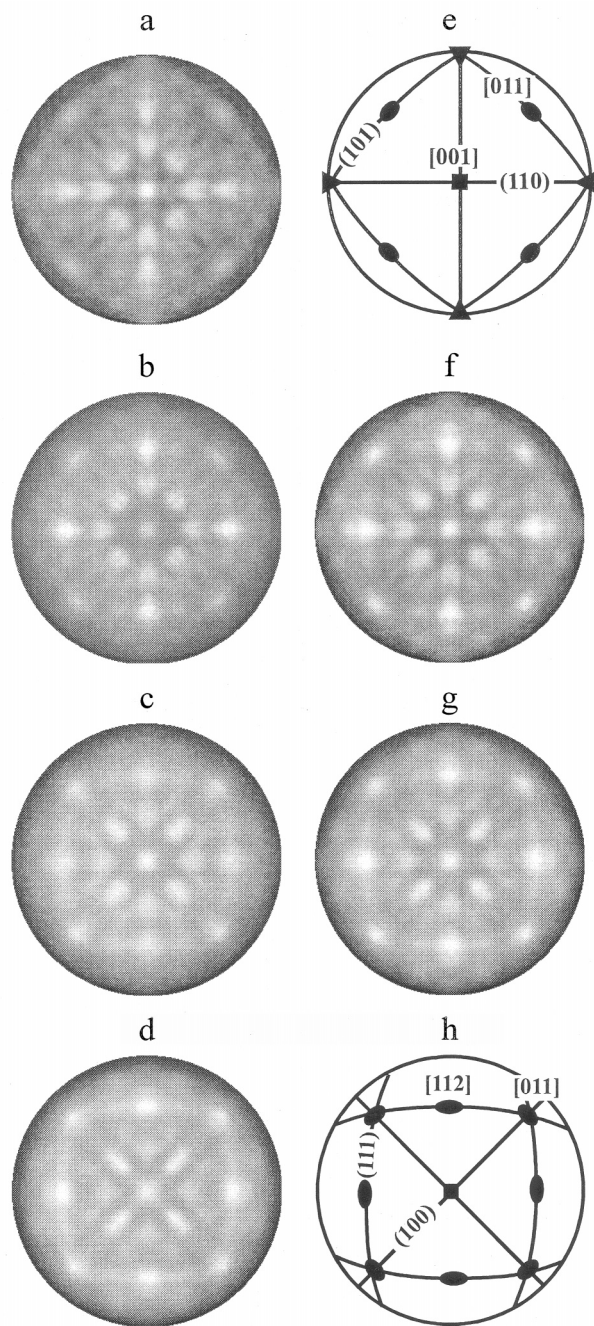
Представлен новый вариант метода визуализации атомного строения приповерхностной области твердого тела, базирующийся на эффекте фокусировки отраженных электронов средней энергии и пригодный для изучения атомных процессов на поверхности в режиме реального времени. Кратко описан разработанный для таких целей оригинальный прибор. Возможности метода проиллюстрированы примерами изучения атомной структуры эпитаксиальных пленок серебра, выращенных на поверхности монокристалла Si(100), а также в приповерхностной области слоистого кристалла VSe<sub>2</sub>(0001).

Разнообразные поверхностные явления, широко используемые в технике, играют огромную роль в современном мире. Процессы, протекающие на поверхности, очень сложны, и для их понимания необходимо иметь информацию на микроскопическом уровне [1]. Основными методами диагностики атомной структуры поверхности сейчас являются дифракция медленных ( $\sim 100$  eV) и быстрых электронов ( $\sim 50$  keV, скользящее падение пучка), а также сканирующая туннельная микроскопия. Без них не обходится практически ни одно исследование адсорбционных систем или начальных стадий роста тонких пленок. В отличие от указанных методов дифракция электронов промежуточного диапазона (средних энергий  $\sim 1$  keV) в структурном анализе поверхности вплоть до последнего времени почти не применялась. Причина этого в недостаточной изученности механизма формирования картин, а также, по-видимому, и в том, что основное внимание в этой области энергий привлекали проблемы количественного элементарного анализа поверхности методами электронной спектроскопии.

Значительный прогресс в понимании механизма дифракционного рассеяния электронов средней энергии был достигнут в связи с развитием методов дифракции рентгеновских фото- и оже-электронов [2–4]. Выяснилось, что важную роль здесь играет эффект фокусировки электронов, испускаемых "внутренними" источниками. Вместе с тем хорошо известно, что при близких кинетических энергиях электронов картины дифракции, создаваемые отраженными электронами, оже- и фото-электронами имеют очень много сходного [5,6]. Поэтому было естественным предположить, что указанный эффект является доминирующим и в случае дифракции отраженных электронов. Для проверки этой гипотезы мы провели широкий круг экспериментов на тест-объектах, результаты которых сопоставлялись с модельными расчетами [7–9]. В итоге оказалось, что эффект не только превалирует в формировании картин дифракции квазиупруго рассеянных электронов, но и сами картины допускают очень простую интерпретацию: основные их максимумы возникают при вылете электронов вдоль

плотнупакованных цепочек атомов. Такая специфика пространственных распределений электронов позволила создать новый метод визуализации атомного строения тонкой приповерхностной области твердого тела, который был успешно апробирован на ряде адсорбционных систем и многокомпонентных соединений [10–12]. Одним из главных его преимуществ является возможность визуализации атомных процессов на поверхности в режиме реального времени. В настоящей работе представлены первые результаты, полученные с помощью оригинального прибора, разработанного нами для таких исследований.

Эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме на образцах с атомно-чистой поверхностью. В отличие от исходного варианта метода [7], в котором регистрация дифракционных картин осуществлялась сканированием всей полусферы отражения электронов узкоапертурным энергоанализатором, здесь применен малогабаритный электронограф, снабженный источником электронов с энергией 1.5–3 keV, падающих на поверхность кристалла под скользящим углом. Облучающие образец электроны интенсивно рассеиваются в приповерхностном слое и частично отражаются, испытывая энергетические потери. Получение контрастной дифракционной картины, формируемой лишь быстрыми отраженными электронами, обеспечивается энергоанализатором тормозящего поля со сферическими сетками. Поток прошедших сквозь них электронов усиливается микроканальной пластиной и вызывает свечение люминофора, наблюдаемое через оптическое окно вакуумной камеры. Электронограф обеспечивает сбор электронов в достаточно широком телесном угле (в конусе с полураствором  $57^\circ$ ). При этом имеется возможность наблюдать важную область вблизи нормали к поверхности образца, недоступную для коммерческих приборов, используемых в дифракции медленных электронов. Дифракционные картины регистрируются видеокамерой, совмещенной с компьютером, что позволяет записывать их на жесткий диск со скоростью до 50 кадров в секунду и далее обрабатывать с помощью стандартных программных приложений.



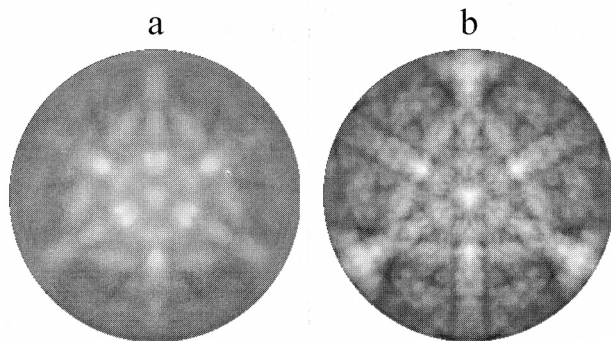
**Рис. 1.** *a-d* — картины дифракции отраженных электронов с энергией 2 keV, наблюдаемые в процессе нанесения серебра на грань Si(100): *a* — кремний с чистой поверхностью; *b-d* — пленки серебра со сплошностью, равной соответственно 20, 40 и 90%; *e, h* — схемы наиболее плотноупакованных плоскостей и направлений граней (001) кристаллов кремния и серебра; *f, g* — результаты численного моделирования картин рис. 1, *b* и *c*.

Возможности нового варианта метода мы проиллюстрируем здесь двумя примерами. Первый из них является дальнейшим развитием исследования взаимодействия серебра с поверхностью кремния. На рис. 1 показано несколько дифракционных картин, полученных в процес-

се напыления серебра на монокристалл Si(100)  $2 \times 1$ , нагретый до температуры 100°C. Данные представлены в виде двумерных карт распределения интенсивности отражения электронов по полярному и азимутальному углам вылета, построенных в стереографической проекции. Светлые области соответствуют максимумам угловых распределений, а черные, наоборот, — минимумам. Как видно из сопоставления рис. 1, *a* и *e*, дифракционная картина от исходного образца кремния с чистой поверхностью обладает симметрией, свойственной грани (100). Основные ее максимумы, действительно, наблюдаются при вылете электронов вдоль самых плотноупакованных цепочек атомов кристалла кремния. Например, яркое пятно в центре картины вызвано фокусировкой электронов, движущихся вдоль направления  $\langle 100 \rangle$ . Четко видны и протяженные области увеличения выхода электронов (кикучи-полосы) вдоль проекций самых плотноупакованных в кремнии плоскостей {110}. Они складываются из многочисленных максимумов фокусировки вдоль межатомных направлений, принадлежащих данным плоскостям [9]. Таким образом, приведенная картина, действительно, отображает в реальном пространстве взаимное положение атомов в приповерхностном слое образца, толщина которого равна средней глубине выхода отраженных электронов и составляет в данном случае примерно 15 Å.

Процесс роста наносимой пленки отчетливо виден в дифракционных картинах (рис. 1, *b-d*). С увеличением степени покрытия в них постепенно нарастают изменения, которые особенно хорошо видны при сопоставлении данных для подложки и сравнительно толстой пленки (рис. 1, *d*) со средней толщиной 20 Å, когда рассеяние электронов уже происходит главным образом в слое конденсированного серебра.<sup>1</sup> Напыление не меняет четырехкратной симметрии картины, но приводит к значительному перераспределению ее интенсивности в разных областях. Так, если для Si(100) наиболее заметны кикучи-полосы вдоль проекций плоскостей {110}, то в картине от напыленной пленки доминируют полосы вдоль плоскостей {100} и {111} (рис. 1, *h*). Поскольку именно эти атомные плоскости являются наиболее плотноупакованными в гранецентрированной кристаллической решетке серебра, то можно сразу сделать вывод о том, что выращенная пленка состоит из кристаллитов гранецентрированной кристаллической структуры, на поверхность которых выходит грань Ag(100). Причем азимутальная ориентация кристаллитов строго согласована с подложкой  $\langle 100 \rangle_{\text{Ag}} \parallel \langle 100 \rangle_{\text{Si}}$ . Правильность этого заключения подтверждается и результатами моделирования картины на рис. 1, *d*, проведенного в кластерном приближении однократного рассеяния [8]. Следует подчеркнуть, что рассмотренная картина качественно отличается от наблюдавшейся нами ранее при визуализации строения пленки серебра, выращенной в тех же условиях

<sup>1</sup> Результаты, полученные методом оже-спектроскопии, показали, что указанная пленка не является сплошной, а занимает около 90% площади подложки.



**Рис. 2.** Дифракционные картины монокристалла  $VSe_2(0001)$ : *a* — эксперимент при  $2\text{ keV}$ ; *b* — расчет, выполненный в кластерном приближении однократного рассеяния при значении межплоскостного расстояния между слоями атомов V и Se, равного  $1.57 \text{ \AA}$ .

на другой грани кремния  $Si(111) 7 \times 7$ . В случае системы  $Ag/Si(111)$  на поверхности сосуществуют два типа доменов  $Ag(111)$ , разориентированных по азимуту на  $180^\circ$  [12]. Таким образом, сопоставление результатов, полученных для двух основных граней кремния, наглядно показывает определяющее влияние атомной геометрии поверхности подложки на характер эпитаксиального роста пленки серебра.

Возвращаясь к картинам, наблюдающимся на промежуточных стадиях напыления (рис. 1, *b, c*), необходимо отметить, что поскольку рост пленки в данной системе протекает в островковой моде [13], то вклад в полученные изображения вносят как подложка, так и отдельные островки серебра. Поэтому каждое из них является суперпозицией картин рис. 1, *a* и *d*, взятых с весовыми множителями, отражающими степень покрытия кремния конденсатом. Правильность такой интерпретации дифракционных картин убедительно подтверждается результатами их компьютерного моделирования, проведенного по методике, сходной с описанной в [14]. Интенсивность отражения электронов в произвольном направлении вычислялась простым суммированием интенсивностей отражения от чистой подложки и толстой пленки серебра. Результаты расчетов приведены на рис. 1, *f* и *g*; видно, что они очень хорошо согласуются с экспериментом. Заметим, что таким способом можно определить, какая часть поверхности подложки покрыта нанесенной пленкой серебра. Для этого достаточно варьировать степень покрытия и минимизировать отклонение расчетной картины от наблюдаемой. Используемая методика, естественно, может быть применена и к другим системам. Поэтому численное моделирование дифракционных картин, измеряемых в режиме реального времени, представляется весьма перспективным способом определения фазового состава островковых пленок.

Второй пример, иллюстрирующий возможности разработанного метода визуализации, связан с исследованием диалкогенидов переходных металлов. Типичным представителем этих соединений является  $VSe_2$ , обладающий

ярко выраженными анизотропными свойствами и представляющий особый интерес с точки зрения понимания их электронного строения [15].

Исходным пунктом при вычислении зонной энергетической структуры вещества является задание взаимного положения атомов в элементарной ячейке кристалла. Величины постоянных решетки кристалла  $VSe_2$  известны, но атомное строение приповерхностной области этого соединения изучено недостаточно. В частности, неизвестным параметром является расстояние между слоями, в которых локализованы атомы V и Se. Для определения искомой величины был проведен простой эксперимент. Монокристаллический образец  $VSe_2(0001)$  был сколот в вакуумной камере прибора, и практически сразу после этого была снята дифракционная картина (рис. 2, *a*). Измерения проводились в тех же условиях, что и для рассмотренных выше пленок серебра на кремнии. Видно, что и в данном случае возникает четкая картина, но обладающая уже трехкратной симметрией, характерной для грани  $(0001)$  кристаллической структуры типа  $CdI_2$ , в которой кристаллизуется  $VSe_2$ . Это еще раз подтверждает, что метод непосредственно визуализует кристаллическое строение приповерхностной области исследуемого вещества.

Далее наблюдаемая картина была сопоставлена с результатами модельных расчетов, выполненных в приближении однократного рассеяния для кластеров  $VSe_2$  с варьируемыми структурными параметрами. Использование аппарата  $R$ -факторов, описывающих отклонение расчетных картин от измеренной, позволило достаточно точно определить искомое расстояние  $d$  между слоями V и Se. Наилучшее согласие результатов моделирования с экспериментом было обнаружено в случае  $d = 1.57 \text{ \AA}$ . Величины постоянных решетки  $a$  и  $c$  составляли при этом, как и в объеме,  $3.35$  и  $6.12 \text{ \AA}$ . Расчетная картина, соответствующая этим значениям параметров, показана на рис. 2, *b*. Она правильно воспроизводит все основные особенности наблюдаемой картины, а величина  $R$ -фактора равна  $0.095$ .

Таким образом, результаты настоящей работы, показывают, что разработанный метод визуализации атомного строения пригоден не только для исследований, проводимых на качественном уровне, но и может быть использован для получения количественной информации об исследуемых объектах. Он позволяет изучать атомные процессы, протекающие в приповерхностной области твердого тела, в масштабе реального времени. Достоинствами метода являются получение данных в прямом пространстве (а не в обратном, как в традиционных методах дифракции быстрых и медленных электронов) и возможность исследования объектов, не обладающих дальним порядком.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-16909) и Российской государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95-1.21).

## Список литературы

- [1] *Duce C.B.* Surface Science: The First Thirty Years. Amsterdam: North Holland, 1994. 1064 p.
- [2] *Egelhoff W.F., Jr.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 1990. Vol. 16. N 3. P. 213–235.
- [3] *Fadley C.S.* Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science. Vol. 1. Techniques/Ed. R.Z. Bachrach, New York: Plenum Press, 1992. Ch. 9. P. 421–518.
- [4] *Chambers S.A.* // Surf. Sci. Rep. 1992. Vol. 16. N 6. P. 261–331.
- [5] *Hilferink H., Lang E., Heinz K.* // Surf. Sci. 1980. Vol. 93. P. 398.
- [6] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И.* // Поверхность. (Физика, химия, механика). 1982. № 7. С. 44–48.
- [7] *Faradzhev N.S., Gomoynova M.V., Pronin I.I.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. N 9. P. 11–20.
- [8] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Фараджев Н.С.* // ЖЭТФ. 1996. Т. 110. Вып. 1(7). С. 311–321.
- [9] *Пронин И.И., Фараджев Н.С., Гомоюнова М.В.* // ФТТ. 1997. Т. 39. Вып. 4. С. 752–757.
- [10] *Erbudak M., Hochstrasser M., Wetli E.* // Modern. Phys. Lett. B. 1994. Vol. 8. N 28. P. 1759–1769.
- [11] *Faradzhev N.S., Gomoynova M.V., Osterwalder J. et al.* // Surf. Sci. 1995. Vol. 331–333. P. 1446–1452.
- [12] *Faradzhev N.S., Gomoynova M.V., Pronin I.I.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1997. Vol. 3/4. P. 93–112.
- [13] *Lifshits V.G. et al.* Surface Phases on Silicon. Preparation, Structure and Properties. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.
- [14] *Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Фараджев Н.С.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 12. С. 62–66.
- [15] *Strocov V.N., Starnberg H.I., Nilsson P.O., Holleboom L.J.* // J. Phys. 1996. Vol. 8. P. 7549–7559.