

Образование nanoостровков при осаждении меди на поверхность Cu(111)-(9×9)-Ag

В. Ю. Юров¹⁾, Б. В. Андрущечкин, К. Н. Ельцов, В. В. Черкез

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 апреля 2007 г.

Методом сканирующей туннельной микроскопии исследован процесс осаждения меди на предварительно структурированную поверхность Cu(111)-(9×9)-Ag, представляющую собой сеть петлевых дислокаций (9×9). Установлено, что при температуре подложки 100 К и степени покрытия медью 0.1÷0.4 монослоя происходит формирование островков размером не более 50 Å в интерфейсе Ag/Cu(111). Островки остаются стабильными при нагреве до комнатной температуры. Форма и границы этих nanoостровков следуют за исходной сверхструктурой поверхности и определяются неоднородностью взаимодействия верхнего слоя серебра с медной подложкой. Механизм формирования островков и причина их стабильности объяснены в рамках механизма обмена между атомами адсорбата и подложки.

PACS: 68.35.-p, 68.37.Ef, 68.43.Fg, 68.55.-a

Естественным развитием наноструктурированных материалов является достижение трехмерного упорядочения nanoобъектов в матрице, что позволит в принципе конструировать новые искусственные суперкристаллы с заданными свойствами: оптическими, электрическими, магнитными и пр. В качестве первого шага в данном направлении можно рассматривать создание двумерно-упорядоченных nanoобъектов на поверхности твердого тела. Одним из способов двумерного упорядочения nanoобъектов в процессах эпитаксиального роста пленок является использование поверхностных периодических сверхструктур в качестве исходного шаблона [1, 2]. Такими периодическими сверхструктурами могут быть реконструированные атомные решетки на поверхности некоторых металлов [1, 2] и полупроводников [3], картины муара, возникающие на поверхности при рассогласовании параметров атомных решеток подложки и напыляемых слоев (случай низких температур) [4, 5], периодические решетки петлевых дислокаций в тех же системах (случай высоких температур) [4, 5], доменные стенки в сжатых адсорбированных монослоях при адсорбции газов [6].

В качестве поверхностного шаблона нами выбрана грань Cu(111) с нанесенным монослоем (МС) серебра. В результате сильного рассогласования параметров решетки ($a_{Cu}=2.56 \text{ \AA}$, $a_{Ag}=2.89 \text{ \AA}$) при температуре 200 К на изображениях поверхности в сканирующем туннельном микроскопе наблюдаются картины муара с периодом 9×9, а при повышении температу-

ры до 300 К происходит формирование сети петлевых дислокаций Cu(111)-(9×9)-Ag. Атомная и электронная структура для данной системы была исследована достаточно подробно методами сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [4, 7–9]. Установлено, что петлевые дислокации образуются за счет удаления части атомов из верхнего слоя подложки и последующего смещения групп атомов меди из положений г.ц.к. в положения г.п.у. В результате формируется сверхструктура в виде треугольников с периодом $\approx 23 \text{ \AA}$, что примерно в 9 раз превышает межатомное расстояние подложки Cu(111).

В данной работе исследовалась возможность создания упорядоченного массива металлических островков с фиксацией их положения при комнатной температуре путем осаждения металла на сверхструктуры в системе Ag/Cu(111): на сеть петлевых дислокаций и структуру муара, используемые в качестве шаблона. В качестве напыляемого на шаблон материала была выбрана медь, поскольку в дальнейшем планируется обработка упорядоченных структур молекулярными галогенами для превращения металлических островков в полупроводниковые (галогенид меди).

Все эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной (СВВ) установке, подробно описанной в [10]. Установка оснащена сканирующим туннельным микроскопом (СТМ), масс-спектрометром, электронным оже-спектрометром (ЭОС), дифрактометром медленных электронов (ДМЭ), ионной пушкой и системой напуска газов. Базовое давление в установке не превышало $8 \cdot 10^{-11}$ торр.

¹⁾e-mail: yurov@kapella.gpi.ru

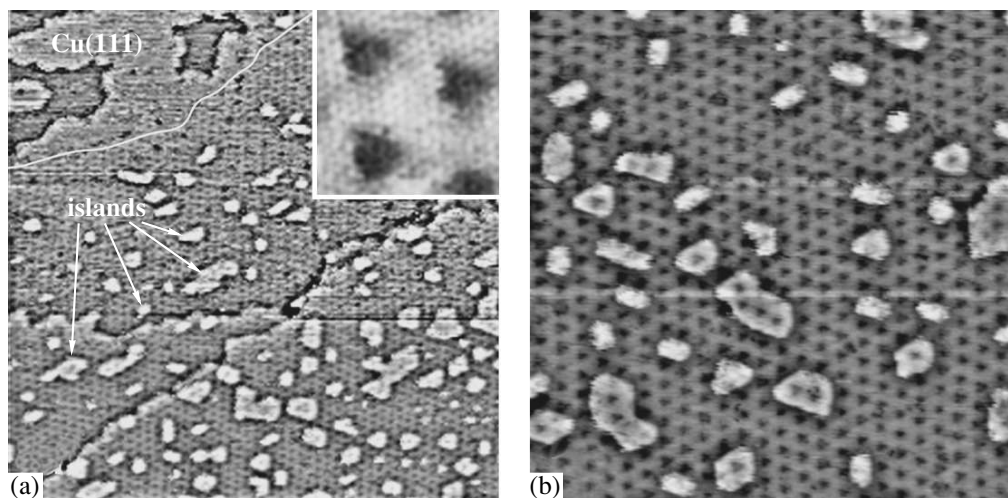


Рис.1. Поверхность Cu(111)-(9×9)-Ag после напыления 0.4 МС меди при 100 К. (а) СТМ-изображение 1300×1300 Å², на котором видны две области поверхности, граница между которыми обозначена белой линией. На террасах, где наблюдается упорядоченная структура (9×9), ясно видны островки. В левом верхнем углу кадра, где находится не покрытая серебром область подложки, островки отсутствуют. На вставке показано СТМ-изображение (70×70 Å²) поверхности, содержащей петлевые дислокации, записанное с атомным разрешением. (б) СТМ-изображение 585×590 Å² террасы с островками. СТМ-изображения обработаны таким образом, чтобы показать одновременно дислокации на террасах и островках

Для подготовки образца Cu(111) размером 6×8×2 мм³ в СВВ использовались повторяющиеся циклы ионного травления (Ar⁺, 1 кэВ) и отжига при температуре 950 К. Вольфрамовые иглы для СТМ затачивались в той же установке путем ионной бомбардировки острия вдоль оси иглы [11]. Для нанесения пленок Cu и Ag использовались напылительные ячейки, в которых испарение металлов происходило за счет накала W спирали при мощности нагрева 1–3 Вт. Скорость напыления составляла около 0.1 МС в минуту, при этом давление в камере не поднималось выше 3·10⁻¹⁰ торр. Температура образца в процессе напыления могла меняться от 100 до 1000 К. Степень покрытия серебра измерялась в монослоях. В данной работе было принято, что 1 МС соответствует слою адсорбата толщиной в один атом, покрывающему всю поверхность подложки. Для измерения степени покрытия использовались данные СТМ и ЭОС. При обработке СТМ-изображений использовалась программа WSxM [12].

На первом этапе исследований был выбран поверхностный шаблон Cu(111)-(9×9)-Ag, представляющий собой сеть петлевых дислокаций. С целью создания данного шаблона на поверхность Cu(111) было напылено 0.8 МС серебра при комнатной температуре. Такая степень покрытия серебра гарантировала отсутствие двухслойных островков серебра на поверхности. Для уменьшения поверхностной диффузии адсорбата напыление меди проводилось при максимально

низкой температуре подложки (≈100 К). Тем не менее, в процессе осаждения меди (0.1÷0.4 МС) каких-либо изменений в соотношении оже-пиков серебра и меди зарегистрировано не было. Данное наблюдение указывает на наличие быстрых диффузионных процессов на поверхности, приводящих к сохранению пропорций между количеством атомов меди и серебра в первых нескольких монослоях, что невозможно при послойном росте островков меди. Такими процессами могут быть либо формирование объемных островков меди на поверхности, либо диффузия меди в приповерхностные слои.

Используемый в работе СТМ не имеет собственной системы охлаждения, поэтому охлажденный до 100 К в аналитической камере образец после напыления меди быстро передавался в камеру СТМ, где через несколько минут начиналось сканирование. СТМ-кадры показывали наличие небольших островков, покрывающих почти всю поверхность образца. Отметим, что морфология поверхности в начале сканирования и после достижения образцом комнатной температуры практически не изменялась.

Типичное СТМ-изображение данной поверхности показано на рис.1а. В левом верхнем углу кадра видна область чистой поверхности Cu(111) с одноатомными ступеньками. Остальная часть поверхности, отделенная на рисунке тонкой белой линией, покрыта монослоем серебра с характерной структурой (9×9). В этой области видны островки различного размера

и формы. На рис.1b представлено СТМ-изображение островков, записанное с лучшим разрешением. На поверхности островков видны треугольные дислокации, аналогичные тем, что присутствуют на окружающей террасе. Это позволяет сделать вывод о том, что строение островков аналогично окружающей террасе, то есть они состоят из двух слоев: нижний слой – медный, верхний – серебряный с ориентацией (111).

Для объяснения наблюдаемой картины необходимо учесть процесс обмена атомами между адсорбатом (медь) и подложкой (монослой серебра) (рис.2). Действительно, если атомы меди попадают на об-

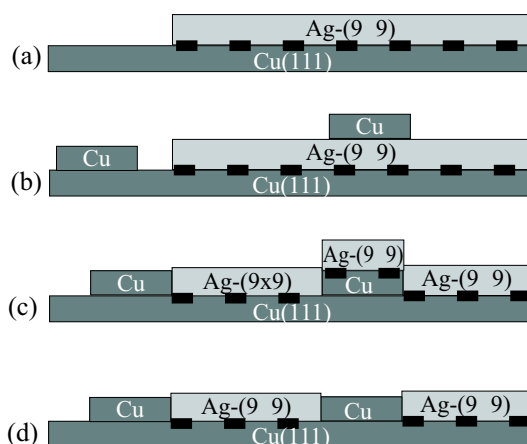


Рис.2. Схема структурных превращений в процессе осаждения меди на поверхность $\text{Cu}(111)$ -(9×9)-Ag. (a) Исходная поверхность, степень покрытия серебром меньше 1 МС. (b) Нанесение меди приводит к появлению медных кластеров на поверхности. (c) Обмен атомами меди и серебра на монослой Ag и миграция осевших атомов меди к ступеням на чистой поверхности $\text{Cu}(111)$. (d) Разрушение островков путем удаления верхнего слоя Ag

ласть, покрытую монослойом серебра, то они проходят под него, вытесняя атомы серебра наверх, что приводит к формированию медных островков, покрытых монослойом серебра. Если же наносимые атомы меди попадают на области, свободные от монослоя серебра, то они диффундируют к краю ступенек серебра или меди, и в этой области наностройки не формируются. Процесс обмена атомами происходит, видимо, быстрее, чем необходимое для оже-анализа время, это объясняет слабое отличие оже-спектров до и после нанесения меди. Наблюдаемый обменный процесс активен уже при температуре 100 К, что свидетельствует о низком энергетическом барьере для согласованного диффузионного движения атомов серебра и меди.

Следует отметить, что процесс обмена между атомами меди и серебра наблюдался ранее в работах [13, 14]. Авторы установили, что при нанесении меди на монокристалл $\text{Ag}(111)$ атомы серебра “всплывают” на поверхность медных островков, образуя петлевые дислокации на поверхности. Необходимо отметить одну особенность обменного процесса в нашей системе $\text{Cu}/\text{Ag}/\text{Cu}(111)$. Обмен атомами на поверхности приводит к прямому контакту атомов нанесенного металла (Cu) с монокристаллом – подложкой из того же металла. Атомы меди, образующие дополнительный слой в основании островка, оказываются зафиксированными окружающим монослойом серебра. В результате поверхностная диффузия в латеральном направлении существенно замедляется, что приводит к стабильности даже небольших островков ($< 50 \text{ \AA}$) в течение десятков часов при температуре 300 К.

Центрами зародышеобразования островков являются петлевые дислокации. Данное утверждение основано на анализе серии СТМ-изображений, которые однозначно показывают, что островки минимального размера расположены точно над петлевыми дислокациями (см. рис.3а). Этот вывод хорошо согласуется с механизмом обменного процесса при адсорбции никеля на $\text{Au}(111)$, предложенным в работе [15]. Авторы показали, что замещение атомов золота атомами никеля происходит только в области естественных дефектов реконструированной поверхности золота, в которых находится пара атомов с нарушенным координационным числом [15]. В нашей системе петлевая дислокация также является дефектом структуры, так как в нижележащем слое меди имеется локальное смещение групп атомов из позиций г.ц.к. в позиции г.п.у.

На рис.3b видно, что на островках присутствуют петлевые дислокации, причем их период и ориентация совпадают с периодом и ориентацией дислокаций на окружающей террасе. Положение дислокаций на островках систематически смещено относительно положения дислокаций на террасе. Согласно модели Безенбахера и др. [4, 5], место образования петлевых дислокаций совпадает с энергетически невыгодным положением атома серебра точно над атомом меди, которое регулярно возникает на поверхности в виде структуры (9×9). При осаждении атомов меди на поверхность $\text{Ag}/\text{Cu}(111)$ в основании островка формируется дополнительный слой меди, образующий единую г.ц.к. решетку с монокристаллом медной подложки. Атомы меди в этом дополнительном слое смещены латерально по сравнению с атомами верхнего слоя меди на окружающей островок террасе. Поэтому положение дислокаций на островках не соответ-

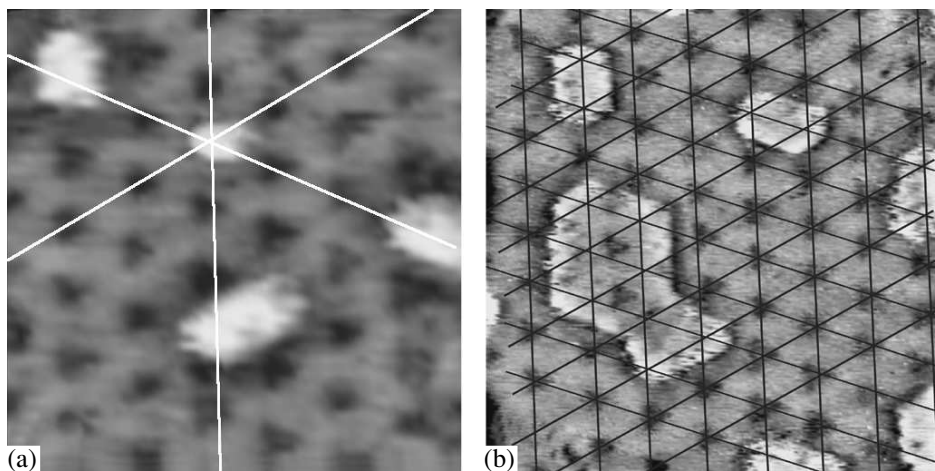


Рис.3. СТМ-изображения поверхности $\text{Cu}(111)\text{-(9}\times\text{9)-Ag}$ после осаждения 0.4 МС меди: (а) область $160\times 140 \text{ \AA}^2$ ($I_t = 0.3 \text{ нА}$, $U_s = -90 \text{ мВ}$) с островком минимального размера в месте расположения петлевой дислокации (точка пересечения белых линий); (б) область $200\times 200 \text{ \AA}^2$ с нанесенной сеткой, узлы которой соответствуют положениям петлевых дислокаций на террасе. Положения дислокаций на островках систематически смещены относительно узлов сетки. Изображение (б) обработано таким образом, чтобы показать одновременно дислокации на террасах и островках

стует сети дислокаций на террасе (черные линии на рис.3б).

Анализ СТМ-изображений позволяет заключить, что размеры и форма островков не произвольны. Границы островков обычно проходят близко к середине между рядами петлевых дислокаций на террасе (рис.3б, 4а). Данное наблюдение требует дополнительного объяснения. Для описания процесса возникновения наноструктур на монослой серебра, следуя модели Безенбахера, мы можем воспользоваться наложением двух сплошных гексагональных решеток меди и серебра со свойственными им параметрами 2.56 и 2.89 \AA , соответственно (рис.4б). На рисунке видна картина муара. Некоторые атомы серебра попадают в положения точно над атомами меди (положения Т на рис.4б). Также отмечены позиции атомов серебра, которые попадают в наиболее глубокие впадины, расположенные симметрично между тремя атомами меди (положения S). Положения Т оказываются энергетически невыгодными и поэтому заменяются петлевыми дислокациями (серые треугольники на рис.4). Известно, что атомы серебра в положениях типа S наиболее сильно связаны с медной подложкой [4, 9].

В рамках нашей модели при росте наноструктур, который начинается от петлевой дислокации, атомы меди проникают под слой серебра, образуя дополнительный слой меди, а точки S служат препятствием для распространения в латеральном направлении этого слоя меди. Островок минимального размера при этом оказывается ограничен с шести сторон точками S, и поэтому имеет форму, близкую к правильно-

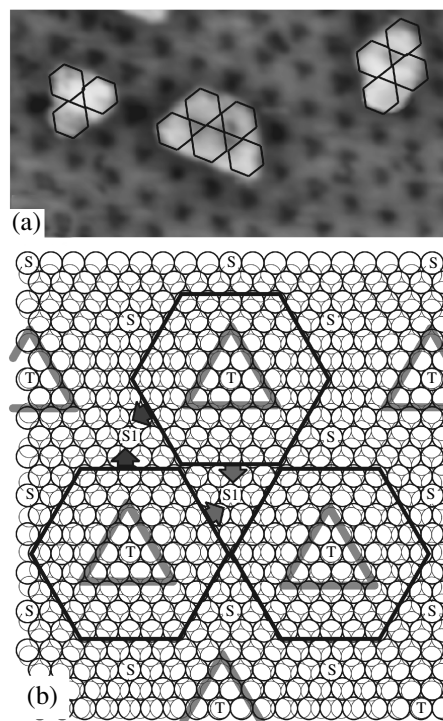


Рис.4. Форма наноструктур. (а) СТМ-изображение поверхности $\text{Cu}(111)\text{-(9}\times\text{9)-Ag}$ ($310\times 130 \text{ \AA}^2$) с наноструктурами меди. (б) Модель наноструктур: схема гексагонального слоя Ag поверх аналогичного слоя Cu. Буквами Т и S обозначены атомы серебра, которые попадают соответственно точно над атомами меди и в наиболее глубокие впадины между тремя атомами меди

му шестиугольнику (например, левый нижний, обозначенный черной линией на рис.4б). Дальнейшее

осаждение атомов меди может привести к формированию соседнего островка и заполнению аналогичного шестиугольника (например, верхний шестиугольник на рис.4b). Две треугольные области между двумя соседними шестиугольниками вокруг точек S1 (рис.4b) заполняются слоем меди под действием давления фронта дополнительного слоя меди сразу по двум направлениям (обозначенным на рис.4b серыми стрелками). Результатом такого процесса является слияние островков, возникающих на соседних дислокационных петлях.

Еще одним подходом к объяснению формы островков может служить рассмотрение вероятности обменного процесса. Возможно, в наиболее сильно связанных точках S высота диффузионного барьера для внедрения атомов меди под слой серебра достаточно велика, что приводит к ограничению размеров островка и приобретению им описанной ранее формы.

Дальнейший рост островков происходит в соответствии с изложенным выше механизмом, и их границы всегда “упираются” в соответствующие позиции S. Поэтому наблюдаемые островки имеют такую специфическую форму (рис.3а и 4а). На рис.4а черными шестиугольниками показаны границы роста наностроек согласно схеме, изображенной на рис.4b. Таким образом, форма островков является следствием неоднородности связи между слоями серебра и меди.

Для того чтобы выяснить, является ли наличие петлевых дислокаций определяющим фактором в формировании наблюдаемых наностроек, мы провели дополнительные исследования. Прежде всего, был изменен первоначальный шаблон и напылен слой серебра со степенью покрытия 1.5 МС при 300 К. При этом поверхность покрыта слоем серебра толщиной 1 и 2 МС в равных долях. СТМ-изображение образца после напыления 0.4 МС меди на такую поверхность при 100 К показано на рис.5, откуда видно, что наностройки образуются в тех областях, где покрытие Ag составляет 1 МС, а в областях, где покрытие серебра составляет 2 МС, они не образуются. Данное наблюдение хорошо согласуется с описанным выше процессом образования островков за счет механизма обмена атомами Cu и Ag. Действительно, скорость обмена атомов меди для 2 МС серебра оказывается меньшей, чем скорость поверхностной диффузии этих атомов, и они скатываются к ближайшей ступеньке Ag. В результате этого образование наностроек на двух монослоях серебра не происходит. По-видимому, это связано с отсутствием явно выраженных дефектов атомной упаковки в верхнем слое

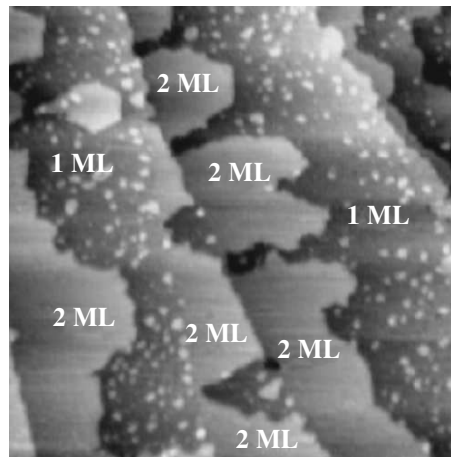


Рис.5. СТМ-изображение ($2100 \times 2100 \text{ \AA}^2$), записанное после напыления меди на шаблон с петлевыми дислокациями $\text{Cu}(111)-(9 \times 9)\text{-Ag}$, содержащий области с однослойным и двухслойным покрытием серебра. Видно, что островки формируются только там, где толщина слоя серебра составляет один атом

двухслойного покрытия серебра на подложке $\text{Cu}(111)$ [4, 7, 8].

Если процесс создания шаблона проводить при температуре 200 К, то при покрытии серебра в 1 МС петлевые дислокации не образуются, а на СТМ-кадрах видна картина муара [4]. Согласно литературным данным [4, 7, 8], такая структура монослоя устойчива при пониженной температуре и переходит в структуру треугольных петлевых дислокаций только при нагреве образца до 300 К. Наши эксперименты показали, что после напыления меди на шаблон со структурой муара при 200 К, независимо от количества осажденной меди или толщины слоя серебра, формирования островков не происходит. Мы считаем, что в этом случае из-за отсутствия петлевых дислокаций процесс обмена между Ag и Cu сильно замедлен. В результате атомы меди быстро диффундируют по поверхности к краям ступенек, и островки не образуются. Таким образом, мы установили, что для появления островков необходимым условием является наличие в системе петлевых дислокаций при толщине слоя Ag в 1 МС.

Через 15 ч после создания покрытия на СТМ-кадрах помимо островков наблюдаются темные пятна. Характерная глубина темного пятна составляет 0.5 \AA . Типичный латеральный размер темных пятен соответствует размеру островков. Мы считаем, что образование темных пятен связано с удалением с поверхности островков верхнего слоя серебра (рис.2d). В результате участок дополнительного слоя

меди, лежащий в основании островка, остается окруженным монослоем серебра, покрывающим всю террасу. Толщина монослоя меди в СТМ-изображении немного меньше, чем толщина монослоя серебра, поэтому участок меди выглядит как небольшое углубление (рис.2d).

Следует также отметить, что хотя в данной работе не удалось создать упорядоченного массива нанобъектов, однако тот факт, что островки возникают точно на треугольных дислокационных петлях, позволяет надеяться, что при определенном подборе параметров (скорость напыления и температура) можно получить наноструктуры на каждой петлевой дислокации сети (9×9).

Таким образом, в работе установлено следующее:

– Напыление меди при 100 К на структурированную поверхность Cu(111)-(9×9)-Ag, представляющую собой сеть треугольных петлевых дислокаций, приводит к формированию стабильных наноструктур с латеральным размером < 50 Å, высотой в один атомный слой.

– Обмен атомами между слоями приводит к тому, что верхняя плоскость островков состоит из атомов серебра, а островки обладают стабильностью во времени даже при комнатной температуре.

– Наличие треугольных петлевых дислокаций при толщине покрытия серебра в один слой является необходимым условием для возникновения островков, при этом сами дислокации являются центрами зародышеобразования.

– Форма и границы этих наноструктур следуют за структурой (9×9) на окружающей террасе и определяются неоднородностью взаимодействия верхнего слоя серебра с медной подложкой.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 05-

02-22004-НЦНИ), Федеральным агентством по науке и инновациям (Государственный контракт 02.435.11.2008).

1. H. Brune, Surf. Sci. Rep. **31**, 121 (1998).
2. H. Brune, in *Single Molecules at Surfaces*, Eds. F. Rosei, P. Grütter, and W. Hofer, Springer, New York, 2006, p. 247.
3. V. G. Kotlyar, A. V. Zotov, A. A. Saranin et al., Phys. Rev. B **66**, 165401 (2002).
4. F. Besenbacher, L. P. Nielsen, and P. T. Sprunger, *Surface Alloying in heteroepitaxial metal-on-metal growth in The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis Vol. 8*, Eds. D. A. King and D. P. Woodruff, Elsevier, 1997.
5. J. Jacobsen, L. P. Nielsen, F. Besenbacher et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 489 (1995).
6. B. V. Andriyushechkin, K. N. Eltsov, and V. M. Shevlyuga, Surf. Sci. **472**, 80 (2001).
7. A. Bendouan, H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat et al., Appl. Surf. Sci. **212-213**, 33 (2003).
8. A. Bendouan, H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat et al., Phys. Rev. B **67**, 165412 (2003).
9. I. Meunier, G. Treglia, J.-M. Gay et al., Phys. Rev. B **59**, 10910 (1999).
10. K. N. Eltsov, A. N. Klimov, S. L. Priadkin et al., Phys. Low Dim. Struct. **7/8**, 115 (1996).
11. K. N. Eltsov, V. M. Shevlyuga, V. Yu. Yurov et al., Phys. Low Dim. Struct. **9/10**, 7 (1996).
12. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez et al., Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).
13. F. Bocquet, C. Maurel, J. M. Roussel et al., Phys. Rev. B **71**, 075405 (2005).
14. C. Maurel, M. Abel, M. Kovdia et al., Surf. Sci. **596**, 45 (2005).
15. J. A. Meyer, I. D. Baikie, E. Kopatzki, and R. J. Behm, Surf. Sci. **365**, L647 (1996).