Формирование цепочек атомов Sr на сингулярной и ступенчатой поверхностях Si(111)

© Р.А. Жачук^{1,2}, С.А. Тийс¹, Б.З. Ольшанецкий¹

 ¹ Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск, Россия
² CICECO, University of Aveiro, Campus Santiago, Aveiro, Portugal

E-mail: olshan@isp.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 18 марта 2010 г. В окончательной редакции 7 мая 2010 г.)

Методом сканирующей туннельной микроскопии исследованы поверхностные структуры 3×2 , 5×2 , 7×2 , 9×2 , формирующиеся на грани Si(111) при адсорбции субмонослойного количества Sr. Полученные экспериментальные данные согласуются с моделями реконструкций поверхности, предложенными ранее для структур, индуцированных адсорбцией атомов двухвалентных металлов. Важным элементом этих структур являются цепочки атомов Sr в направлениях $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. На грани Si(111) формируются три типа доменов поверхностных структур, соответствующих вращательной симметрии C_3 этой поверхности. Понижение симметрии подложки до C_1 путем использования ступенчатой поверхности Si(7710) позволяет сформировать цепочки атомов Sr, ориентированные относительно подложки одинаковым образом.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-02-00199 и 08-02-01101) и FCT Португании (N SFRH/BPD/38291/2007).

1. Введение

Изучение реконструкции поверхности, индуцированной адсорбцией инородных атомов на поверхности кремния, является интересной и важной областью исследований, так как структура поверхности непосредственно влияет на диффузию адатомов, формирование наноструктур и рост тонких пленок [1]. В этой работе мы исследовали влияние адсорбции субмонослойного количества Sr на структуру поверхности Si(111) с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). В частности, была исследована возможность формирования индуцированных атомами Sr одномерных (1 D) структур. Интерес к подобным структурам вызван специфическими физическими явлениями, наблюдаемыми в них, такими как нестабильность Пайерлса [2,3] и переключение между одно- и двумерной проводимостью [4].

Формирование 1 D-структур на поверхности Si(111) при адсорбции атомов металлов исследовали ранее. Так, было найдено, что адсорбция Ag на поверхности Si(111) приводит к формированию 1D-структуры 3×1 [5]. Адсорбция же Ba приводит к формированию ряда 1D-поверхностных структур: 3×2 , 5×2 , 7×2 , 9×2 [6].

В последующих работах было обнаружено, что аналогично Ag и другие одновалентные атомы металлов, такие как Li, Na, K, Rb, Cs, также способны индуцировать формирование структуры 3×1 . Более того, аналогично Ba многие двухвалентные атомы металлов, такие как Mg, Ca, Sm, Eu, Yb, также индуцируют поверхностные структуры 3×2 , 5×2 , 7×2 и 9×2 на поверхности Si(111). Таким образом, конфигурация внешних электронных оболочек адсорбируемых атомов оказалась жестко связана с индуцируемой ими реконструкцией поверхности Si(111) [7,8].

Однако до проведения представленной далее работы в литературе отсутствовали данные СТМ по влиянию адсорбции Sr на структуру поверхности Si(111), а имевшиеся сведения, полученные с помощью дифракции быстрых электронов (ДБЭ) [9], не могут быть интерпретированы однозначно [10]. Поэтому целью настоящей работы было исследование возможности формирования структур 3×2 , 5×2 , 7×2 , 9×2 и, таким образом, выяснение справедливости гипотезы о связи формируемой поверхностной структуры с валентностью адатомов.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на подложках Si(111) и Si(7710) (отклонение 10.0° в направлении $[\bar{1}\bar{1}2]$ от плоскости Si(111)) в сверхвысоковакуумной камере CTM (OMICRON) с давлением остаточных газов $9 \cdot 10^{-11}$ Torr. Были использованы высокоомные образцы кремния *p*-типа с сопротивлением $5-10 \Omega \cdot \text{сm}$ и размерами $15 \times 3 \times 0.3$ mm.

Образцы прогревали прямым пропусканием тока. Калибровку температуры образца осуществляли с помощью оптического пирометра. После стандартной химической обработки образцы прогревали в вакууме при температуре 600°С около 4 h, затем в течение нескольких секунд прогревали при T = 1250°C для удаления защитного окисла. Охлаждение образцов Si(111) и Si(7710) до комнатной температуры проводили по разным сценариям. После короткого отжига при T = 1250°C образцы Si(111) охлаждали со скоростью примерно 50°C/min в диапазоне температур 900–400°C путем ступенчатого уменьшения величины прогревающего тока. Образцы Si(7710) охлаждали по методу,

описанному в [11]. После отжига при $T = 1250^{\circ}$ С температуру образцов Si(7710) быстро понижали до 1060°С и отжигали при этой температуре 30 s. Затем образец быстро охлаждали до 830°С и отжигали при этой температуре 15 min. После этого образец охлаждали со скоростью примерно 50°С/min в диапазоне температур 830–400°С.

Источником Sr служили кусочки стронция, инкапсулированные в прогреваемую Та-трубку. Осаждение Sr проводили в камере СТМ при давлении около 2 · 10⁻¹⁰ Torr со скоростью примерно 0.001 ML/min (ML — монослой). Поток атомов стронция калибровали, подсчитывая количество атомов Sr на CTM-изображениях после напыления на образец Si(111) при комнатной температуре. Отдельные атомы Sr, адсорбированные на поверхности Si(111)-7 × 7, были идентифицированы как яркие пятна на СТМ-изображениях, вызванные их быстрым тепловым движением в пределах половины ячейки 7 × 7 [12]. Бо́льшая часть экспериментов была проведена при напылении Sr на нагретый образец в диапазоне температур 400-800°С. Напыление Sr на образец при комнатной температуре и последующий отжиг приводили к менее упорядоченной поверхности и меньшим размерам доменов поверхностных структур.

Изображения СТМ записывали в режиме постоянного туннельного тока после остывания образцов до комнатной температуры. В качестве зондов СТМ использовали вольфрамовые иглы, полученные электролитическим травлением в растворе щелочи.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены разработанные атомные модели 1D-структур на поверхности Si(111), формирующихся при адсорбции атомов металлов. При их разработке использованы результаты многочисленных исследований, проведенных взаимодополняющими методами. На рис. 1, a, b показаны атомные модели поверхностных структур 3 \times 2 и 2 \times 1 [7,8]. В модели структуры 3 \times 2 атомы Si верхнего слоя образуются шестиугольники в виде пчелинных сот, формирующие цепочки с периодом 1 в направлении [110]. Цепочки отделены друг от друга траншеями, которые заполнены атомами металла с периодом 2 в направлении [110]. Единственное отличие структуры 3×1 от 3×2 , представленной на рис. 1, *a*, состоит в периоде расположения атомов металла в направлении [110], который для этой структуры равен 1. В структуре 2 × 1 атомы Si верхнего слоя образуют так называемые цепочки Сейваца (рис. 1, b). Траншеи между ними заполнены атомами металла с периодом 1 в направлении $[1\bar{1}0]$. Как показано на рис. 1, *c*, элементарные ячейки структур 5 \times 2, 7 \times 2, 9 \times 2 состоят из подъячеек 3 × 2 и 2 × 1. Согласно представленным на рис. 1 моделям, покрытие атомов металлов в них составляет $\Theta_{3\times 2} = 1/6 \text{ ML}, \ \Theta_{3\times 1} = 1/3 \text{ ML}, \ \Theta_{2\times 1} = 1/2 \text{ ML},$ $\Theta_{5\times 2} = 3/10$ ML, $\Theta_{7\times 2} = 5/14$ ML, $\Theta_{9\times 2} = 7/18$ ML.



Рис. 1. Вид сверху (вверху) и сбоку (внизу) на модели структур 3×2 (*a*) и 2×1 (*b*), индуцируемых двухвалентными атомами металлов. Большие серые кружки — атомы металла, черные — атомы Si верхнего слоя, белые — атомы Si нижележащих слоев. Атомы металла образуют цепочки в направлении $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, расположенные в траншеях между атомами Si. *a* — структура 3×2 , $\Theta_{3\times 2} = 1/6$ ML. Атомы Si верхнего слоя образуют шестиугольники в виде пчелиных сот (honeycomb chains). *b* — структура 2×1 , $\Theta_{2\times 1} = 1/2$ ML. Атомы Si верхнего слоя образуют цепочки Сейваца (Seiwatz chains). *c* — схематическое изображение, поясняющее структуру ячеек 5×2 , 7×2 , 9×2 . $\Theta_{5\times 2} = 3/10$ ML, $\Theta_{7\times 2} = 5/14$ ML, $\Theta_{9\times 2} = 7/18$ ML.

В отличие от ожидаемого слоя Sr/Si(111) формирования структур 3×2 , 5×2 , 7×2 и 9×2 имеющиеся в литературе данные, полученные с помощью ДБЭ, свидетельствуют о том, что на поверхности формируются структуры 3×1 , 5×1 , 7×1 , 9×1 [9]. Однако ранее было показано, что в случае формирования на поверхности доменов поверхностных структур возможна ошибочная интерпретация данных дифракции, так как некоторые из дифракционных рефлексов могут отсутствовать из-за того, что часть электронных волн рассеивается на них в противофазе [10]. В частности, было продемонстрировано, что соседние ряды цепочек ярких пятен в структуре

 3×2 -Sr на картинках CTM поверхности Si(111) часто не скоррелированы. Это указывает на формирование ячеек 3 × 2, расположенных в двойниковых положениях (антифазных доменов структуры 3×2). Кроме того, на картинах СТМ часто можно видеть случайно расположенные дефекты структуры 3 × 2 в виде нарушения периодичности 2 вдоль ряда светлых пятен. Обе эти причины приводят к ослаблению рефлекса порядка 1/2 от структур 3 \times 2, 5 \times 2, 7 \times 2, 9 \times 2 при использовании дифракции электронов.

На рис. 2, a показан фрагмент поверхности Si(111) с однослойным островком кремния после осаждения Sr на образец при $T_{ads} = 500^{\circ}$ C. Поверхность островка и вокруг него покрыта индуцированными стронцием 1D-поверхностными структурами. Исходя из размеров ячеек образующихся структур была определена их периодичность: 3×2 , 5×2 , 7×2 , 9×2 . Таким образом, наблюдение последовательности индуцированных Sr поверхностных структур 3×2 , 5×2 , 7×2 , 9×2 свидетельствует в пользу атомных моделей реконструкции поверхности Si(111), представленных на рис. 1. На рис. 2, а можно также заметить несколько ярких пятен на структуре 3×2 -Sr. Это могут быть адсорбированные атомы Sr или Si.

Вторым фактом, свидетельствующим в пользу атомной модели, представленной на рис. 1, а, является определенное с помощью СТМ покрытие Sr в структуре 3 × 2-Sr. Источник Sr калибровали так, как указано выше: на образец при комнатной температуре осаждали примерно 0.001 ML Sr и затем подсчитывали количество ярких пятен на СТМ-изображениях, обусловленных быстрым тепловым движением атомов Sr в пределах половины ячейки 7 × 7 [12]. Далее, на чистую поверхность Si(111) при $T_{ads} = 700 - 800^{\circ}$ С осаждали некоторое количество Sr. При этих температурах структуры 5×2 , 7×2 , 9×2 не формируются. Таким образом, на поверхности присутствовали области со структурой 3 × 2-Sr и области чистой поверхности Si(111) кремния со структурой 7 × 7. Измеряя долю поверхности, занятую доменами структуры 3 × 2-Sr и зная количество напыленного Sr, мы определили, что покрытие Sr в структуре 3×2 -Sr близко к 1/6 ML, т.е. на одну ячейку 3×2 приходится один атом Sr, как в модели на рис. 1, *a*. Небольшие отличия от покрытия 1/6 ML могут быть вызваны дефектами в структуре 3 × 2, связанными с нарушением периодичности в напрвлении $(1\bar{1}0)$. В области дефекта покрытие отличается от 1/6 ML.

В работе [13] показаны смоделированные СТМизображения структуры Si(111)-3 × 2, индуцированной адсорбцией атомов Mg, Ca, Sr, Ba. Изображения, приведенные в работе [13], смоделированы на основе модели структуры 3×2 , представленной на рис. 1, *a*, с применением расчетов на основе теории функционала плотности и приближения Терсофа-Хамана [14,15]. На изображениях структуры 3×2 -Sr ([13], на рис. 2) видно, что при положительной полярности приложенного напряжения яркими пятнами выделяются атомы Sr с периодом 2 в



9×2



۲ Sr honeycomb chains

Рис. 2. *a*) СТМ-изображение $(40 \times 40 \text{ nm})$ доменов поверхностных структур 3 \times 2, 5 \times 2, 7 \times 2, 9 \times 2, сосуществующих на поверхности Si(111). U = +1.4 V, $T_{ads} = 500^{\circ}$ C. b) CTMизображение $(20 \times 20 \text{ nm})$ пустых (вверху, U = +2.8 V) и занятных (внизу, $U = -1.5 \,\mathrm{V}$) электронных состояний поверхности Si(111)–3 × 2-Sr. $T_{ads} = 600^{\circ}$ C.

структуре Si(111)–3 \times 2-Sr будет происходить смещение

электронной плотности от атомов Sr к атомам Si.



Рис. 3. СТМ-изображения (40 × 40 nm) поверхности Si(111) после напыления Sr на образец при комнатной температуре и отжига в течение 20 min при 500°C (*a*) и чистой поверхности Si(7710), U = +1.9 V (*b*). *c*, *d* — СТМ-изображения (40 × 40 и 20 × 20 nm соответственно) поверхности Si(7710) после адсорбции около 0.5 ML стронция. U = +2.2 V, $T_{ads} = 600$ °C.

В результате этого пустые электронные состояния, отображаемые в СТМ при U > 0, будут сосредоточены на атомах Sr, а заполненные (U < 0) на атомах Si верхнего слоя. Аналогичный эффект наблюдался нами ранее при адсорбции Sr в половинках ячеек Si(111)–7 × 7 [17]. Экспериментальные СТМ-изображения структуры 3 × 2-Sr на рис. 2, *b*, полученное при обеих полярностях приложенного напряжения, обладает значительным сходством со смоделированными изображениями, приведенными в работе [13]. А именно при U > 0 (верхняя часть рис. 2, *b*) видны отдельные светлые пятна с периодом 2 в направлении [110], которые можно ассоциировать с

атомами Sr. При U < 0 (нижняя часть рис. 2, b) видны лишь непрерывные светлые полосы в направлении [110]. Эти полосы связаны с атомами Si верхнего слоя с периодом 1 в направлении [110] и являются неразрешенными в СТМ. Следовательно, наблюдаемая зависимость вида СТМ-картин от полярности приложенного напряжения также свидетельствует в пользу модели структуры 3×2 , представленной на рис. 1, a.

При малых покрытиях Sr структура 3×2 преимущественно либо формируется на мождоменных границах структуры Si(111)–7 × 7, либо примыкает к краю ступеней со стороны нижней террасы Si(111) (рис. 3, *a*).

При увеличении покрытия Sr край врехней террасы отступает, освобождая атомы Si, которые в свою очередь встраиваются в структуру 3×2 -Sr нижней террасы, увеличивая площадь, занятую ею. Из-за вращательной C_3 -симметрии поверхности Si(111) при напылении Sr образуются три возможных типа доменов структуры 3×2 , два из которых видны на рис. 3, *а*. Если понизить симметрию поверхности до C_1 , например, используя ступенчатые поверхности и Si(111), то можно ожидать формирования однодоменной структуры 3×2 . Для этого в качестве подложки мы использовали поверхность Si(7710), состоящую из равномерно расположенных террас Si(111) и ступеней высотой в три межплоскостных расстояния $d_{(111)}$ [18,19]. СТМ-изображение чистой поверхности Si(7710) приведено на рис. 3, *b*.

Высокоупорядоченная поверхность кремния, состоящая из равномерно расположенных террас Si(111) и тройных ступеней, была описана Киракосяном в [11]. Сделан вывод, что указанная поверхность имеет ориентацию (557), а край тройной ступени образует плоскость с ориентацией (112). Каждая терраса в составе ступени вмещает ровно одну половину ячейки структуры 7 × 7 в ширину. Позже на основании исследований этой поверхности с помощью высокоразрешающей дифракции медленных электронов и моделирования процесса дифракции было сделано предположение, что край ступени имеет ориентацию (113) [20]. Дальнейшие исследования с применением СТМ привели к разработке атомной модели поверхности с равномерно расположенными ступенями, а также уточнению, что ориентация этой поверхности соответствует (7710), а не (557) [18,19]. Было также показано, что использование этой поверхности в качестве подложки перспективно для формирования наноструктур типа нанопроволок и наноточек [21-24].

На рис. 3, с, d показаны СТМ-изображения поверхности Si(7710) после напыления примерно 0.05 ML стронция на образец при $T_{ads} = 600^{\circ}$ С. Можно видеть, что период расположения ступеней, а следовательно и их высота сохранились. Однако вместо структуры 7 × 7 на террасах Si(111) сформировалась некая другая структура, индуцированная атомами Sr. На СТМ-изображении высокого разрешения, представленном на рис. 3, d, можно видеть, что структура 3 × 2-Sr с периодом 2 вдоль краев ступеней является составным элементом реконструированной под воздействием адсорбции Sr поверхности Si(7710). В соответствии с моделью структуры 3×2 на рис. 1, *а* это означает, что сформировались цепочки атомов Sr вдоль краев ступеней на поверхности Si(7710). Однако разработка детальной модели поверхности Si(7710)-Sr требует ее дальнейшего изучения.

4. Заключение

Методом СТМ исследовано формирование цепочек атомов Sr в составе поверхностных структур 3×2 , 5×2 , 7×2 , 9×2 на грани Si(111), формирующихся при адсорбции стронция. Полученные экспериментальные данные согласуются с атомными моделями поверхностных структур, предложенными ранее. На грани Si(111) формируются три типа доменов поверхностной структуры 3×2 , соответствующие вращательной симметрии третьего порядка этой поверхности. Показано, что на поверхности Si(7710), состоящей из равномерно расположенных террас Si(111) и ступеней высотой в три межплоскостных расстояния $d_{(111)}$, формируются одинаково ориентированные домены структуры 3×2 на террасах, образующие цепочки атомов Sr вдоль краев ступеней.

Список литературы

- F. Bechstedt. Principles of surface physics. Springer, Berlin (2003). 342 p.
- [2] A. Houselt, T. Gnielka, J.M.J.A. Brugh, N. Oncel, D. Kockmann, R. Heid, K.-P. Bohnen, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet. Surf. Sci. 602, 1731 (2008).
- [3] J.R. Ahn, H.W. Yeom, H.S. Yoon, I.-W. Lyo. Phys. Rev. Lett. 91, 196 403 (2003).
- [4] C. Tegenkamp, Z. Kallasy, H. Pfnuer, H.-L. Guenter, V. Zialasek, M. Henzler. Phys. Rev. Lett. 95, 176 804 (2005).
- [5] S.C. Erwin, H.H. Weitering. Phys. Rev. Lett. 81, 2296 (1998).
- [6] G. Lee, S. Hong, H. Kim, D. Shin, J.-Y. Koo, H.-I. Lee, D.W. Moon. Phys. Rev. Lett. 87, 056 104 (2001).
- [7] C. Battaglia, H. Cercellier, C. Monney, L. Despont, M.G. Garnier, P. Aebi. J. Phys. Conf. Ser. 100, 052 078 (2008).
- [8] C. Battaglia, P. Aebi, S.C. Erwin. Phys. Rev. B 78, 075409 (2008).
- [9] F. Shimokoshi, I. Matsuda, S. Hasegawa. e-J. Surf. Sci. Nanotech. 2, 178 (2004).
- [10] S. Teys, B. Olshanetsky, R. Zhachuk, S. Pereira, G. Norga. Appl. Phys. Lett. 93, 161 912 (2008).
- [11] A. Kirakosian, R. Bennewitz, J.N. Crain, Th. Fauster, J.-L. Lin, D.Y. Petrovykh, F.J. Himpsel. Appl. Phys. Lett. 79, 1608 (2001).
- [12] R. Zhachuk, S. Teys, B. Olshanetsky, S. Pereira. Appl. Phys. Lett. 95, 061 901 (2009).
- [13] S. Hong, G. Lee, H. Kim. Surf. Sci. 600, 3606 (2006).
- [14] J. Tersoff, D.R. Hamman. Phys. Rev. Lett. 50, 1998 (1983).
- [15] J. Tersoff, D.R. Hamman. Phys. Rev. B 31, 805 (1985).
- [16] R.G. Pearson. Inorg. Chem. 27, 734 (1988).
- [17] R. Zhachuk, B. Olshanetsky, J. Coutinho, S. Pereira. Phys. Rev. B 81, 165424 (2010).
- [18] S.A. Teys, K.N. Romanyuk, R.A. Zhachuk, B.Z. Olshanetsky. Surf. Sci. 600, 4878 (2006).
- [19] R. Zhachuk, S. Pereira. Phys. Rev. B 79, 077401 (2009).
- [20] M. Henzler, R. Zhachuk. Thin Solid Films 428, 129 (2003).
- [21] R.A. Zhachuk, S.A. Teys, A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky. Surf. Sci. 565, 37 (2004).
- [22] Р.А. Жачук, С.А. Тийс, Б.З. Ольшанецкий. Письма в ЖЭТФ 79, 467 (2004).
- [23] Р.А. Жачук, С.А. Тийс, Б.З. Ольшанецкий. ФТП 41, 580 (2007).
- [24] Р.А. Жачук, К.Н. Романюк, С.А. Тийс, Б.З. Ольшанецкий. ФТТ 51, 189 (2009).