

Эпитаксиальный рост полупроводниковых пленок при взаимодействии металлов с галогенами. Атомная структура CuI на поверхности Cu(110)

Б. В. Андрушечкин¹⁾, К. Н. Ельцов, В. В. Черкез

Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 января 2006 г.

Методом сканирующей туннельной микроскопии исследована атомная структура тонких слоев йодида меди (7–20 Å), формируемых на поверхности Cu(110) в результате химической реакции с молекулярным йодом в условиях сверхвысокого вакуума. Обнаружена сверхструктура с периодом 90–100 Å, состоящая из сдвоенных полос. Предложена структурная модель поверхности йодида меди, учитывающая сжатие решетки CuI и формирование сдвоенных линейных доменных стенок.

PACS: 68.35.-p, 68.35.Bs, 68.65.+g

Рост тонких пленок на поверхности твердых тел является базовым процессом для многих технологий и исследуется достаточно давно. Классифицируя тип роста, обычно разделяют послойный рост (2D), или тип роста по Франку и Ван-дер-Мерве, и островковый (3D), или тип роста по Вольмеру–Веберу. Достаточно часто реализуется промежуточный случай (тип роста по Странскому–Крастанову), для которого на начальной стадии рост происходит послойно, а после заполнения одного или нескольких атомных слоев начинается трехмерный рост [1, 2].

При гетероэпитаксиальном росте на границе раздела между растущей пленкой и подложкой, как правило, возникает напряжение, вызванное несопадением постоянных решеток. Поверхностное напряжение зависит от степени покрытия, что проявляется по мере роста пленки [2, 3]. В случае послойного роста для первых нескольких слоев типичным является наблюдение картин муара (Ag/Cu(111) [4] и Au/Ni(111) [4], Al₂S/Al(111) [5], Fe₂O₃/Pt(111) [6]) и/или дислокаций несоответствия (Ag/Cu(111) [4], Au/Ni(111) [4], Na/Au(111) [7], InAs/GaAs(111) [8], InAs/GaAs(110) [9]). Фундаментальный интерес к исследованию тонких пленок связан именно с этими слоями, так как они формируют интерфейс, определяющий во многом процесс дальнейшего роста пленки.

В эпитаксии полупроводниковых слоев, в которых реализуется тип роста по Странскому–Крастанову (InAs/GaAs(100) [10], Ge/Si(100) [11]), на первой стадии роста происходит формирование “смачивающего” слоя. Задача однозначного определения структуры “смачивающего” слоя по изображениям, получен-

ным в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ), для промышленно важных систем A₃B₅ до сих пор не решена. Насколько нам известно, в настоящее время не существует экспериментального ответа на другой важный вопрос: будет ли структура интерфейса между растущей пленкой и подложкой совпадать со структурой “смачивающего” слоя или нет?

Эпитаксиальный рост пленки галогенида в реакциях галогенирования металлов может быть использован в качестве модельной системы, в которой монослой играет роль “смачивающего” слоя. Данное утверждение базируется на особенности систем галоген/металл, для которых на первой стадии адсорбции происходит формирование монослоя хемосорбированного галогена, а зародышеобразование и рост галогенида металла начинается только после заполнения монослоя [12]. Недавно [13, 14] нами был исследован процесс роста пленки галогенида меди на гранях Cu(111) и Cu(100) при воздействии I₂. Было установлено, что в зависимости от симметрии подложки, СТМ-изображения поверхности CuI демонстрируют различные сверхструктуры типа муара, а также линейные дислокации несоответствия. В этих же работах было обнаружено существование специфического монокристаллического слоя, играющего роль интерфейса между решетками йодида меди и меди. Оказалось, что структура интерфейса соответствует структуре насыщенного монослоя хемосорбированного йода, который формируется на первой стадии реакции.

Для системы I/Cu(110) к настоящему времени была исследована только структура монослойного покрытия йода [15]. В данной работе было установлено, что на начальной стадии адсорбции (степень покрытия $\theta = 0.5$ монослоя (МС)) происходит фор-

¹⁾e-mail: andrush@kapella.gpi.ru

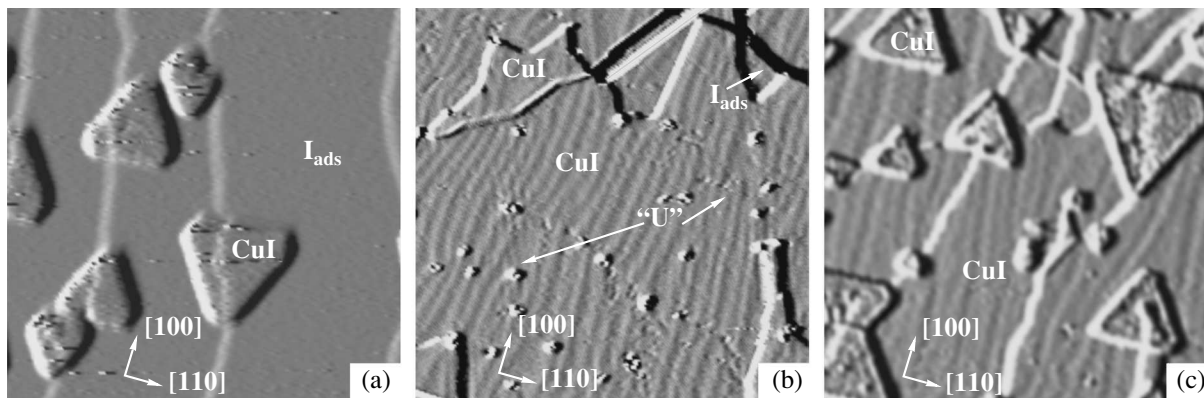


Рис.1. СТМ-изображения $1280 \times 1280 \text{ \AA}$ йодированной поверхности $\text{Cu}(110)$, записанные при последовательном увеличении степени покрытия. (а) Отдельные островки CuI в окружении монослоя хемосорбированного йода. (б) Почти заполненный слой CuI минимальной толщины. Стрелками показана область, где сохраняется монослой йода, а также показаны характерные “U”-образные замыкания полос. (с) Сплошная пленка CuI . Островки треугольной формы имеют высоту 7 \AA и являются частью следующего слоя йодида меди

мирование соразмерной структуры $\text{Cu}(110)\text{-}c(2 \times 2)\text{-I}$. При дальнейшей адсорбции йода происходит одноосное сжатие моноатомного слоя в направлении $[110]$ в виде структурного фазового перехода второго рода типа “соразмерная – несоизмерная фаза”. Результатом данного процесса является формирование насыщенного монослоя хемосорбированного йода ($\theta = 0.63 \text{ MC}$) с одноосносжатой квазигексагональной структурой, которая является частично-соразмерной со структурой подложки $\text{Cu}(110)$ [15].

Целью настоящей работы являлось изучение атомной структуры пленки йодида меди, сформированной на поверхности $\text{Cu}(110)$ в реакции с I_2 , определение природы интерфейсного слоя между пленкой CuI и $\text{Cu}(110)$ и выявление особенностей роста, связанных с сильной анизотропией подложки.

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной установке с остаточным давлением $1 \cdot 10^{-10}$ торр. Установка оснащена электронным анализатором для оже-спектроскопии (RIBER OPC-200), квадрупольным масс-спектрометром (RIBER Q-156), дифрактометром медленных электронов (VG RVL 640) и сканирующим туннельным микроскопом (Сигма Скан GPI-300). Для создания атомно-гладкой и чистой от примесей поверхности $\text{Cu}(110)$ использовались циклы подготовки, включающие в себя травление ионами аргона (Ar^+ , 1 кэВ) и отжиг при температуре 900 K . Напуск молекулярного йода проводился через капилляр непосредственно на поверхность образца. Все опыты проводились при комнатной температуре. Искажения в СТМ-изображениях, вызванные температурным дрейфом, восстанавливались с использованием процедуры,

описанной в статье [16]. Полученные перетравливанием в электрохимической ячейке СТМ-иглы очищались и затачивались в пучке ионов Ag^+ непосредственно в вакуумной установке.

На рис.1 показаны СТМ-изображения, записанные в результате последовательной экспозиции I_2 на поверхность $\text{Cu}(110)$. На рис.1а видны плоские островки треугольной формы, расположенные вблизи атомных ступеней. Мы приписываем появление таких островков формированию йодида меди. Центрами зародышеобразования служат атомные ступени, которые являются естественными дефектами поверхности. Поверхность между островками остается покрытой слоем хемосорбированного йода. При дальнейшей экспозиции йодом островки растут, занимая всю площадь террас. На СТМ-кадре, представленном на рис.1б, практически вся поверхность террас покрыта слоем CuI . На рис.1с показано СТМ-изображение сплошной пленки CuI . Треугольные островки являются частью второго слоя йодида меди и имеют высоту $6.9\text{--}7.0 \text{ \AA}$. Интересной особенностью является наблюдение на поверхности CuI сдвоенных полос. Полный период данной сверхструктуры составляет примерно 95 \AA (рис.1б,с), а среднее ближайшее расстояние между яркими полосами – около 40 \AA . Следует отметить, что полосы приблизительно ориентированы вдоль направления $[100]$ подложки.

Структура локального участка поверхности йодида меди представлена на СТМ-изображении на рис.2а. Видно, что атомная структура имеет гексагональную симметрию. Измеренные межатомные расстояния составили $4.2\text{--}4.3 \text{ \AA}$, что соответствует значениям в плоскости (111) кристалла CuI . Здесь следу-

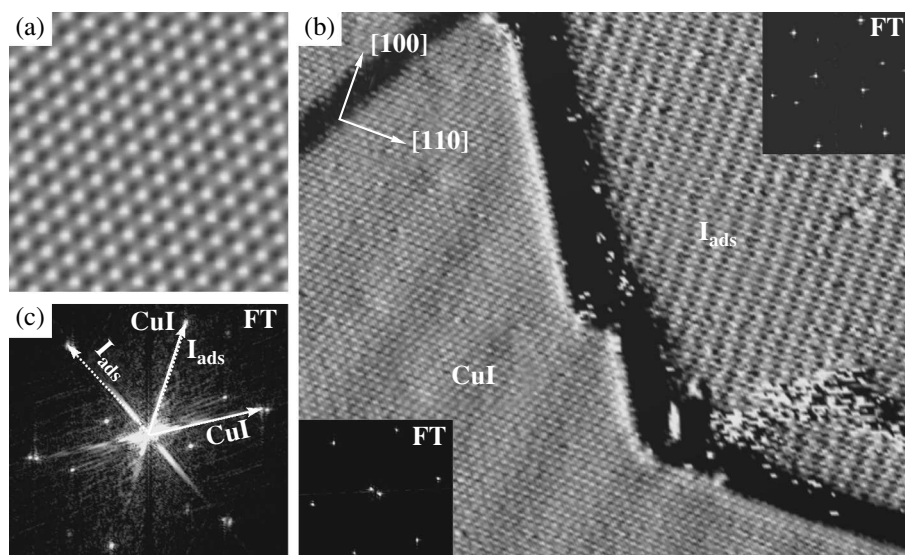


Рис.2. (а) СТМ-изображение $50 \times 50 \text{ \AA}$ поверхности CuI , записанное с высоким разрешением. (б) СТМ-изображение $140 \times 180 \text{ \AA}^2$ области, на которой сосуществует пленка CuI и монослой хемосорбированного йода. В правом верхнем и нижнем левом углах показаны фурье-образы (FT-Fourier transformations) от соответствующих областей. (с) Фурье-образ СТМ-изображения из (б). Векторами показаны обратные решетки CuI и монослоя йода

ет специально сказать об атомной структуре кристалла йодида меди. Известно, что йодид меди может иметь не только структуру цинковой обманки (γ -фаза), но также и более редкую структуру вюрцита (β -фаза) [17]. Структура цинковой обманки в направлении $\langle 111 \rangle$ и структура вюрцита в направлении $\langle 0001 \rangle$ состоят из последовательности чередующихся гексагональных бислоев (I-Cu, высота одного бислоя составляет 3.495 \AA [17]). В случае γ -фазы последовательность бислоев выглядит как ABCABC..., а для β -фазы как ABAВAB... Параметры решетки в плоскости (111) для γ -фазы и в плоскости (0001) для β -фазы совпадают с очень высокой точностью (4.28 \AA , 4.30 \AA) [17], поэтому определение типа структурной фазы путем измерения межатомных расстояний на СТМ-изображениях вызывает затруднения.

Пару атомных плоскостей Cu и I можно рассматривать как пленку CuI минимально возможной толщины и измерять толщину растущей пленки в бислоях. Высота островков CuI , измеренная на СТМ-изображении для покрытия на рис.1а, является функцией напряжения между иглой и образцом и изменяется в пределах $3.5\text{--}8.0 \text{ \AA}$ при изменении напряжения от 0.1 до -2.0 В. Данная зависимость связана с различием в электронной структуре монослоя йода и йодида. Для сплошной пленки CuI , представленной на рис.1с, высота островков равна 7 \AA , что точно соответствует двум бислоям. Если принять, что прирост толщины пленки в каждом новом слое проис-

ходит на одинаковую величину, то логично считать высоту островков на рис.1а также равной двум бислоям.

Обратимся теперь к детальному описанию атомной структуры йодида меди. Мы выбрали СТМ-кадр, содержащий одновременно области поверхности, занятые йодидом меди и хемосорбированным монослоем (рис.2б). На таком кадре оказывается возможным точно восстановить структуру решетки йодида меди, базирываясь на знании параметров решетки хемосорбированного монослоя. Насыщенный монослой хемосорбированного йода описывается квазигексагональной решеткой с параметрами 4.04 , 4.14 и 4.14 \AA [15]. Анализ СТМ-изображения позволил определить, что одно из направлений плотноупакованных рядов CuI оказывается параллельным направлению $[110]$ подложки, а следовательно, плотноупакованному ряду хемосорбированного монослоя. Точное восстановление решетки йодида меди было сделано на основании анализа фурье-образа СТМ-изображения. Фурье-образ поверхности CuI представляет собой гексагон со сдвоенными пятнами в центре, расщепленными в направлении $[110]$. Указанное расщепление центрального пятна соответствует наличию видимых широких полос на СТМ-изображении. Гексагон соответствует атомной решетке CuI . Как показано в [15], внешние пятна в фурье-образе насыщенного монослоя йода на поверхности $\text{Cu}(110)$, образующие гексагон, соответствуют атомной решетке йода на поверхности

Cu(110), а пятна, отщепленные от них внутрь гексагона в направлении [110], и два центральных пятна (также расположенные по [110]) обусловлены наличием периодических полос на СТМ-изображении с периодом примерно 10 \AA . На фурье-образе рис.2с обозначены пятна, соответствующие и решетке CuI, и решетке монослоя. Видно, что в направлении [100] параметр решетки (расстояния между рядами) совпадают для CuI и I_{ads} (3.62 \AA), тогда как в двух других направлениях отчетливо видно различие. В результате мы установили, что йодид меди имеет сжатую квазигексагональную решетку с параметрами 4.22 \AA , 4.19 \AA , 4.19 \AA . Следствием такого сжатия является полное устранение рассогласования между решетками йодида меди и хемосорбированного монослоя в направлении [100].

Как уже было отмечено, помимо атомной модуляции, на СТМ-кадрах CuI отчетливо видны сдвоенные светлые полосы (рис.2b). Отметим, что различие в положении атомов по высоте в темных и светлых полосах составляет около 0.10 \AA . Причина появления сверхструктуры на поверхности CuI связана с взаимодействием решетки йодида и подлежащей несопадающей решетки. Отметим, что сверхструктура не может быть воспроизведена наложением решеток CuI и Cu(110) ввиду большого рассогласования решеток (4.22 \AA против 2.56 \AA) и, следовательно, небольшого периода муара (6.5 \AA). Следовательно, между поверхностью меди и йодидом существует промежуточный (интерфейсный) слой со структурой, отличной как от структуры подложки, так и от йодида меди. Естественно рассмотреть в таком качестве монослой хемосорбированного йода, предполагая, что он сохраняется при росте пленки CuI.

Перейдем к анализу сверхструктуры на поверхности. В первом приближении мы считаем, что монослой йода и йодид меди имеют жесткие решетки с заданными выше параметрами. На рис.3 мы смоделировали сверхструктуру, наложив друг на друга две квазигексагональные решетки (йодида меди и монослоя йода). Совмещение решеток было сделано таким образом, чтобы некоторые атомы йодида меди оказались в центре треугольников, образованных атомами монослоя (положение атома в треугольнике с вершиной вверх обозначим как 1, за центр треугольника выбрана точка, равноудаленная от его вершин). Такой способ наложения решеток соответствует плотной упаковке и исключает попадание атома в заведомо невыгодное положение над атомом подлежащего слоя. Полученная в результате моделирования картина муара содержит сдвоенные светлые полосы с полным периодом 9.5 \AA и расстоянием между ними

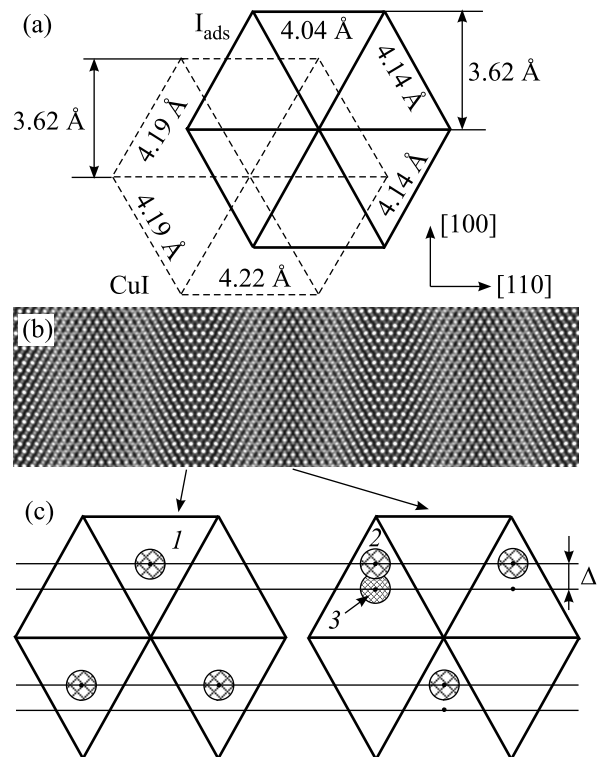


Рис.3. (а) Способ наложения решеток насыщенного монослоя йода и йодида меди. (б) Результат моделирования картины муара для двух жестких решеток с параметрами, указанными в (а). Видны сдвоенные светлые полосы, разделяющие узкие и широкие темные области. (с) Положения атомов йодида над решеткой монослоя йода. Атомы в широких областях занимают симметричные положения 1. В модели жестких решеток атомы в узких областях попадают в положения 2. В модели доменных стенок атомы смещаются в симметричные положения 3, в результате чего атомы в положениях 1 и 3 не лежат на одной прямой и смещены на величину $\Delta \approx 1 \text{ \AA}$

4.3 \AA (см. рис.3b). Таким образом, модель жестких решеток позволяет воспроизвести особенности реальной структуры. Отметим, что небольшой сдвиг во взаимном расположении двух взаимодействующих решеток в направлении [100] приводит к значительным изменениям в распределении полос на картине муара, хотя и оставляет полный период структуры неизменным. Это является дополнительным аргументом в пользу выбранного способа совмещения двух решеток.

Хотя модель жестких недеформируемых решеток позволяет воспроизвести основные параметры сверхструктуры, однако, на наш взгляд, существуют экспериментальные факты, которые невозможно интерпретировать в рамках такой простой модели. На рис.4а показан фрагмент изображения поверхности

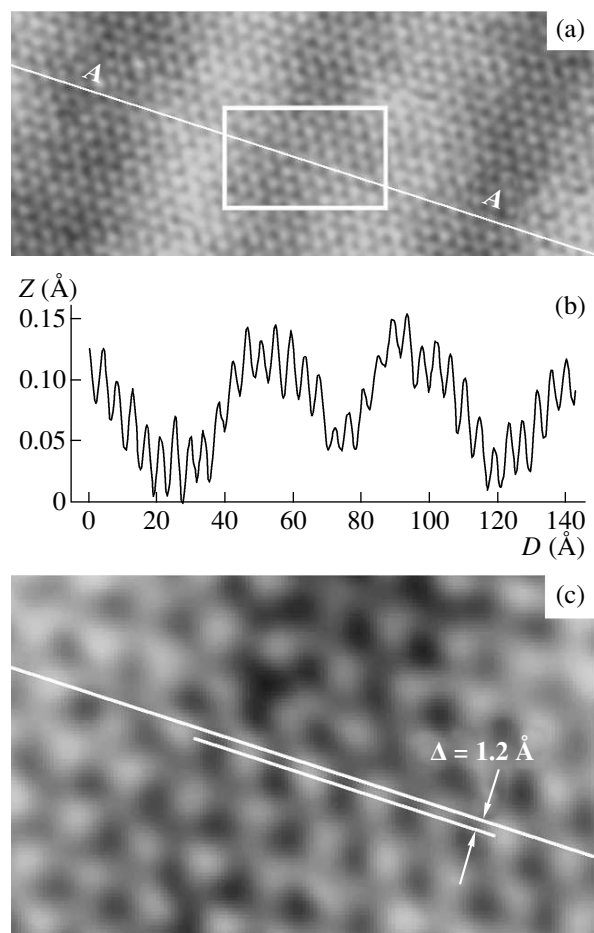


Рис.4. (а) СТМ-изображение поверхности CuI , записанное с атомным разрешением. Линия А-А проведена через центры атомов в широких темных полосах. Видно, что центры атомов в середине узкой темной полосы не лежат на этой прямой. (б) Профиль атомной гофрировки, записанный вдоль направления А-А. (с) Фрагмент СТМ-изображения из (а), показывающий смещение атомов в середине узкой полосы

йодида меди. На этом же рисунке показана линия А-А, проведенная через центры атомов, образующих широкие темные области. Атомная гофрировка вдоль данного направления показана на рис.4б. Фрагмент изображения, показывающий область между светлыми полосами, представлен на рис.4с. Видно, что атомы в строке, параллельной направлению $[110]$, не лежат на одной прямой. Смещение между атомными рядами составляет 1.2 \AA . Отметим, что смещение атомного ряда приводит к тому, что амплитуда атомной гофрировки вдоль направления А-А в области между светлыми полосами падает с 0.05 до 0.02 \AA (см. рис.4б).

Для прояснения ситуации вернемся к рис.3б,с. Видно, что атомы в широкой темной области занимают симметричные позиции 1. В середине узкой темной области атомы оказываются внутри треугольников, развернутых на 180° , однако они попадают не в центры треугольников, а смещены в сторону угла. Такое положение атомов обозначено как 2. Можно предположить, что положения атомов 2 не являются энергетически выгодными, вследствие чего атомы стремятся передвинуться в центры треугольников в симметричные позиции 3, соответствующие потенциальной яме. Атомы, занимающие позиции 1 и 3, не лежат на одной прямой, а вертикальный сдвиг между ними соответствует 1 \AA , что хорошо соответствует величине, измеренной на СТМ-изображении. Таким образом, сверхструктуру можно объяснить чередованием доменов с атомами в позициях 1 и 3. Светлые полосы являются доменными стенками и соответствуют атомам, занимающим в основном мостиковые позиции. Данное объяснение аналогично модели доменных стенок, сформулированной Френкелем и Конторовой в 1938 г. [18] и использованной для объяснения реконструкции $\text{Au}(111)$ [19], $\text{Cu}/\text{Ru}(0001)$ [20] и др. В рамках данной модели решетка в направлении, перпендикулярном полосам, перестает быть однородной, разделяясь на линейные домены с соразмерной структурой и доменные стенки. Фактически это означает, что для системы оказывается энергетически выгодно минимизировать число атомов, занимающих несимметричные положения. Положение атомов в домене и доменной стенке по отношению к атомам подлежащего слоя различно, что обеспечивает контраст на СТМ-изображении. Сложный профиль доменной стенки (сдвоенные полосы) связан с тем, что для поверхностей кристаллов, имеющих гранецентрированную кубическую решетку, существует два типа равноценных положений атомов (Г.Ц.К. и Г.П.У. позиции), имеющих одинаковую симметрию 3-го порядка и близкую энергию. Они аналогичны положениям атомов 1 и 3 на рис.3с и отличаются отсутствием (наличием) атома в ближайшем подлежащем слое. Потенциальные ямы, соответствующие Г.Ц.К. и Г.П.У. позициям, имеют разные глубины, вследствие чего домены с Г.Ц.К. упаковкой имеют большую ширину, чем домены с Г.П.У. упаковкой [21].

В нашем случае положения 1 и 3 эквивалентны по отношению к решетке подложки. Это напрямую должно означать, что для одного бислоя йодида домены должны иметь одинаковую ширину, что не соответствует реально наблюдаемой картине (см. рис.1–3). Как следует из рис.1, минимальный слой

йодида меди соответствует не одному, а двум бислоям (то есть толщина слоя CuI на рис.1b составляет около 7 Å). Присутствие верхнего бислоя вносит различие в окружение атомов, занимающих положения 1 и 3, и, соответственно, различие в энергетическое состояние атомов в этих позициях. В результате появляется асимметрия в заполнении позиций 1 и 3, что и приводит к различной ширине доменов.

Дополнительным аргументом в пользу модели доменных стенок является сильное изменение периода структуры на неоднородностях поверхности и образование замыканий доменных стенок, приводящее к формированию U-образных петель (см. рис.1b).

Таким образом, в работе было установлено следующее:

1) рост йодида меди на грани Cu(110) происходит послойно;

2) решетка йодида меди в плоскости (111) сжата по сравнению с объемным кристаллом CuI и имеет межатомные расстояния 4.22, 4.19 и 4.19 Å. Результатом такого сжатия является устранение рассогласования между решетками йодида меди и хемосорбированного монослоя йода в направлении [100];

3) обнаружена сверхструктура, состоящая из сдвоенных полос, которая интерпретирована в рамках модели доменных стенок;

4) интерфейс между Cu(110) и CuI представляет собой монокатомный слой йода со структурой насыщенного монослоя хемосорбированного йода.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 03-02-16750, # 05-02-22004-НЦНИ) и Федеральным агентством по науке и инновациям (контракт # 02.434.11.2027). Б.В.А. также благодарен Фонду содействия отечественной науке за персональный грант.

1. V. A. Shchukin and D. Bimberg, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1125 (1999).
2. H. Brune, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 121 (1998).
3. H. Ibach, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 193 (1997).
4. F. Besenbacher, L. P. Nielsen, and P. T. Sprunger, in: *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol. 8*, Eds. D. A. King and D. P. Woodruff, Elsevier, 1997, p. 207.
5. T. Wiederhol, H. Brune, J. Wintterlin et al., *Surf. Sci.* **324**, 91 (1995).
6. W. Weiss and W. Ranke, *Prog. Surf. Sci.* **70**, 1 (2002).
7. J. Barth, R. J. Behm, and G. Ertl, *Surf. Sci.* **341**, 62 (1995).
8. B. A. Joyce, J. L. Sudijono, J. G. Belk et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, Part 1, 4111 (1997).
9. J. G. Belk, D. W. Pashley, B. A. Joyce, and T. S. Jones, *Phys. Rev. B* **58**, 16194 (1998).
10. S. Guha, A. Madhukar, and K. C. Rajkumar, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 210 (1990).
11. Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1020 (1990).
12. R. G. Jones, *Prog. Surf. Sci.* **27**, 25 (1988).
13. B. V. Andryushechkin, K. N. Eltsov, and V. M. Shevlyuga, *Surf. Sci.* **566**, 203 (2004).
14. B. V. Andryushechkin, K. N. Eltsov, and V. M. Shevlyuga, *e-J. Surf. Sci. Nanotechn.* **2**, 234 (2004).
15. B. V. Andryushechkin, K. N. Eltsov, and V. M. Shevlyuga, *Surf. Sci.* **584**, 278 (2005).
16. V. Yu. Yurov and A. N. Klimov, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 1551 (1994).
17. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 1, New York, London: Wiley, 1963.
18. Т. А. Конторова и Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **8**, 89 (1938).
19. J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, and R. J. Behm, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).
20. G. O. Potschke and R. J. Behm, *Phys. Rev. B* **44**, 1442 (1991).
21. H. Brune and K. Kern, in: *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol. 8*, Eds. D. A. King and D. P. Woodruff, Elsevier, 1997, p. 149.