

PACS numbers: 68.35.bd, 68.37.Ef, 68.47.De, 68.55.jd, 68.55.jm, 68.60.Dv, 81.15.Cd

Одержання та фізичні властивості моно- та багат шарових наноструктур срібла

**В. Х. Касіяненко, В. А. Артемюк, В. Л. Карбівський, М. Т. Когут,
Л. І. Карбівська, Є. А. Бородянський**

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ, Україна*

Методом високороздільної тунельної мікроскопії досліджено наноутворення срібла на поверхні Si(111), яких одержано за допомогою термічного осадження у вакуумі. Встановлено, що срібло на поверхні кремнію може утворювати наноструктури, які складаються з атомарних площин. Металеві наноутворення можуть мати вигляд правильних шестикутників. Для даних структур мінімальна висота росту сходинки складає до 0,23 нм. Досліджено особливості трансформації нанорельєфу при зміні температури зразка. Показано, що при збільшенні температури кількість відкритих шарів зменшується за рахунок поверхневого дрейфу, внаслідок якого відбувається горизонтальне зміщення. Представлено можливість консервації структури поверхні Si(111) 7×7.

The silver nanostructures obtained by thermal vacuum deposition on the Si(111) surface are investigated by high-resolution tunnelling microscopy. As revealed, the silver on the silicon surface can form nanostructures consisting of atomic planes. Metallic nanoformations can take the shape of regular hexagons. For these structures, minimum height of the step growth varies up to 0.23 nm. Specific peculiarities of the nanorelief transformation with the sample-temperature increasing are detected as a result of horizontal displacement due to surface drift. The possibility of preserving of the Si(111) 7×7 structure is presented.

Методом высокоразрешающей туннельной микроскопии исследованы нанообразования серебра на поверхности Si(111), полученные термическим осаждением в вакууме. Установлено, что серебро на поверхности кремния может образовывать наноструктуры, состоящие из атомарных плоскостей. Металлические нанообразования могут иметь вид правильных шестиугольников. Для данных структур минимальная высота роста ступени составляет до 0,23 нм. Исследованы особенности трансформации нанорельефа при повышении температуры образца в результате горизон-

тального смещення за счёт поверхностного дрейфа. Представлена возможность консервации структуры поверхности Si(111) 7×7 .

Ключові слова: нанорельєф поверхні, нанощерсткість, моношар металу (Ag), поверхня Si, термічне напорошення.

(Отримано 12 березня 2015 р.; остаточн. варіант — 6 квітня 2015 р.)

1. ВСТУП

Одержання та дослідження фізичних властивостей металевих моношарових наноструктур є одним з напрямків атомної інженерії поверхні, яка дозволяє одержувати інформацію про процеси самоорганізації і механізми росту нанооб'єктів і створює передумови для синтезу матеріалів із заданими характеристиками [1]. Фізичні властивості таких утворень, зокрема, нанощерсткість, морфологія поверхні, щільність поверхневих електронних станів визначають їх можливе практичне застосування. Експериментальне вивчення особливостей утворення наноструктур шляхетних металів — їх зародження, росту, агломерації, утворення конгломератів відкриває нові можливості в розумінні впливу розмірного ефекту на фізико-хімічні властивості таких матеріалів. Тому дослідження процесів формування наноструктур срібла при термічному нанесенні на монокристалічні поверхні є актуальним не тільки з фундаментальної точки зору, оскільки дає можливість одержувати інформацію щодо принципів організації наноструктур, зокрема, однокомпонентних металевих, а й з практичної точки зору.

Наноструктури срібла використовуються в багатьох споживчих технологіях, які експлуатують їх фізичні властивості, зокрема, оптичні, електропровідні, антибактеріальні та ін. [2–6]. Використання наночастинок срібла ефективно застосовується при конструюванні елементів оптичних приладів, що поглинають світло [7].

В даній роботі досліджуються морфологічні особливості нанорельєфу Ag на поверхні монокристалу Si(111) при термічному нанесенні, що сприяють розумінню процесів формування і перебудови поверхні при температурних змінах, а також показана можливість консервації структури поверхні монокристала кремнію.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Дослідження морфологічних властивостей поверхні виконувалось за допомогою методу високовакуумної високороздільчої тунельної мікроскопії (СТМ) з використанням мікроскопа JSPM-4610 (JEOL).

Нанесення срібла на поверхню монокристала кремнію відбувалося за допомогою термічного способу, у вакуумі 10^{-8} Па. Розпорошу-

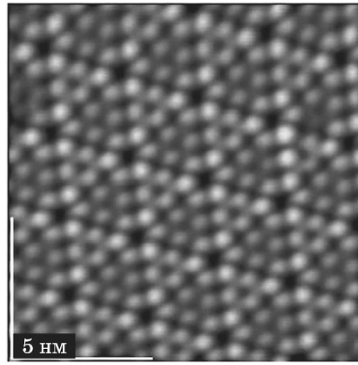


Рис. 1. СТМ-зображення поверхні монокристала кремнію Si(111).

вач металу являв собою вольфрамову кювету з навіскою срібла, яка поміщалась у середину металевого циліндра з отвором діаметром 4 мм для випаровування металу. Відстань від випарника до зразка становила близько 7 см. В якості поверхні для напорошення срібла була обрана поверхня (111) монокристалу Si прямокутної форми розміром $7 \times 2 \times 0,3 \text{ мм}^3$. Підготовка монокристалічної поверхні виконувалася за стандартною методикою. Спочатку через пластину кремнію пропускався струм $\cong 0,2 \text{ А}$ протягом 24 годин. Зразок при цьому нагрівався до температури $\cong 250^\circ\text{C}$. Після цього струм через зразок збільшувався до $3,0 \text{ А}$ і витримувався 30 с, що відповідало температурі зразка близько 950°C . Після охолодження були одержані тунельні знімки поверхні Si(111) (рис. 1) [8]. Мікроскоп працював у режимі топографії поверхні (метод постійного струму).

Після відпалу при кімнатній температурі в камері підготовки зразка впродовж 3 с на його поверхню було здійснено напорошення срібла, при цьому до вольфрамової спіралі була підведена потужність 12 Вт (3 А, 4 В). Після цієї процедури зразок був розміщений безпосередньо в камері мікроскопа, де були одержані СТМ-знімки нанорельєфу поверхні (рис. 2).

Далі зразок був охолоджений до температури рідкого азоту; результати відповідних СТМ-досліджень представлено на рис. 2, б. По википанні азоту в кріостаті (повільний нагрів), зразок нагрівся до кімнатної температури. Коли температура зразка досягала кімнатної, були одержані знімки нанорельєфу поверхні, представлені на рис. 2, в. Наступним кроком було нагрівання зразка резистивним способом до температури $\cong 300^\circ\text{C}$, при цьому через зразок протікав струм $I = 0,2 \text{ А}$ ($V = 14 \text{ В}$). Нагрівання виконувалося протягом двох хвилин. Після охолодження зразка до кімнатної температури були одержані знімки поверхні, наведені на рис. 2, г.

Четвертим етапом було нагрівання зразка протягом двох хвилин до температури 400°C , одночасно до монокристала була прикладена

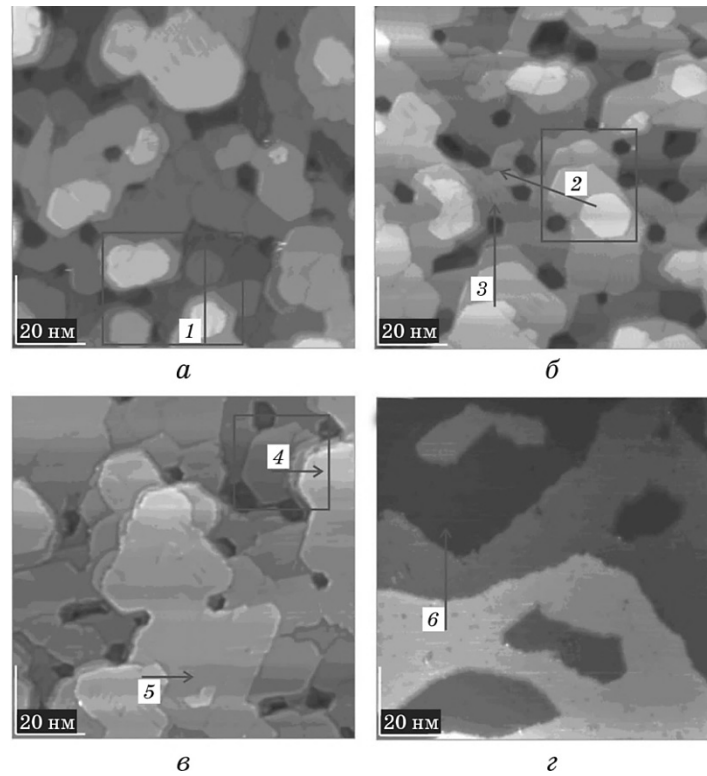


Рис. 2. СТМ-знімки наноструктур Ag, напорошеного на поверхню Si(111): *а* — кімнатна температура (перше напорошення), *б* — температура рідкого азоту, *в* — кімнатна температура (після охолодження), *г* — нагрівання зразка до температури 300°C. Розмір знімків 100×100 нм².

потужність 5 Вт ($I = 0,5$ А, $V = 10$ В). Після охолодження зразка до кімнатної температури були одержані СТМ-знімки, на яких знову спостерігалась реконструйована поверхня кремнію Si(111) 7×7 (рис. 3).

Таким чином, після четвертої стадії нагріву зразка протягом 2 хв. при температурі $T = 400^\circ\text{C}$ відбувається відтворення реконструйованої поверхні монокристалу 7×7, яке свідчить про те, що нанесення срібла не призводить до руйнування поверхні.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Структури у вигляді шарів товщиною в один атом вищезазначеним методом можуть бути одержані лише за певних умов, таких як високий вакуум у ході напорошення та безпосередньо під час СТМ-досліджень, а також важливі локальна однорідність потоку металу,

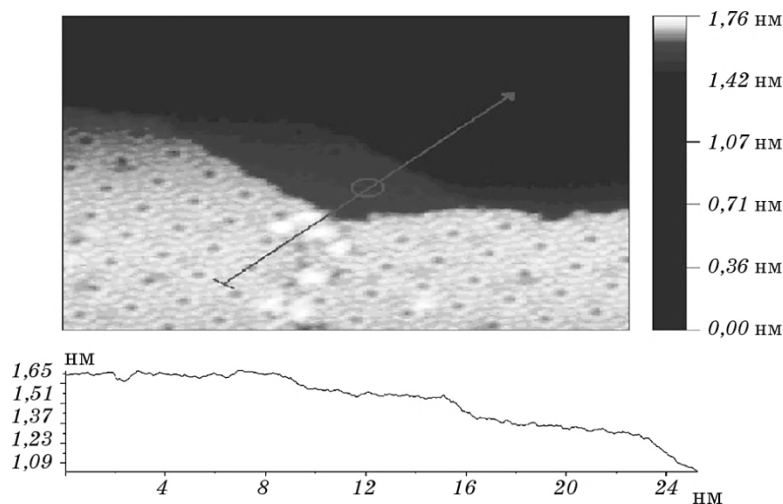


Рис. 3. Поверхня монокристала кремнію зі структурою 7×7 після четвертої стадії нагріву при температурі 400°C .

що напорошується, швидкість осадження речовини, температура і структура самої підкладки та ін. Незначне недодержання даних умов призводить до значної зміни морфології поверхні одержаних наноструктур металів. Важливо відзначити, що потік випаровуваної речовини неоднорідний. Враховуючи макроскопічні розміри зразка (7 мм у довжину), це призводить до того, що характер одержаних поверхневих наноструктур, як правило, істотно відрізняється за довжиною зразка. Підбором параметрів випарника (час напорошення, потужність струму в ланцюзі спіралі, відстань від зразка до випарника) на поверхні монокристала Si можуть бути одержані: поодинокі атоми, кластери, конгломерати наночастинок металу, наноструктури у вигляді шарів, і як один з вищих ступенів самоорганізації самовпорядковані гексагонально-пірамідальні утворення. У нашому випадку ми маємо справу з передостанньою ситуацією.

Всі знімки представлені на рис. 2 мають розмір $100 \times 100 \text{ nm}^2$. Результати наведені на рис. 2, *a–e* практично не відрізняються один від одного. Кардинальна відмінність у топології поверхні спостерігається лише в двох випадках: при нагріванні зразка до температури 300°C (рис. 2, *g*) і при підвищенні температури до 400°C (рис 3), коли було зафіксовано відновлення вихідної структури поверхні кремнію Si(111) 7×7 . На рисунку 2, *a–e* показано наноструктури у вигляді моноатомових шарів. Як видно з профілів поверхні, представлених на рис. 4, крок зростання висоти для таких структур складає $\approx 0,23 \text{ nm}$. Такі пласкоподібні структури мають ≈ 4 відкритих шари. На вершинах наноутворень часто можна побачити правильні шестикутники (рис. 2, *a–e*). Стрілки 1, 2, 4 вказують на такі

фігури та відповідають профілям поверхонь, представленим рис. 4, а-в.

Важливо зазначити, що довжини боків спостережуваних правильних шестикутників різні. Нанотворення у вигляді шестикутників найбільших розмірів розташовані в нижніх шарах. У той же час для верхніх шестикутників довжина ребра складає $\cong 10$ нм (рис. 2, а, б).

Для наноструктур правильної форми часто спостерігається ефект

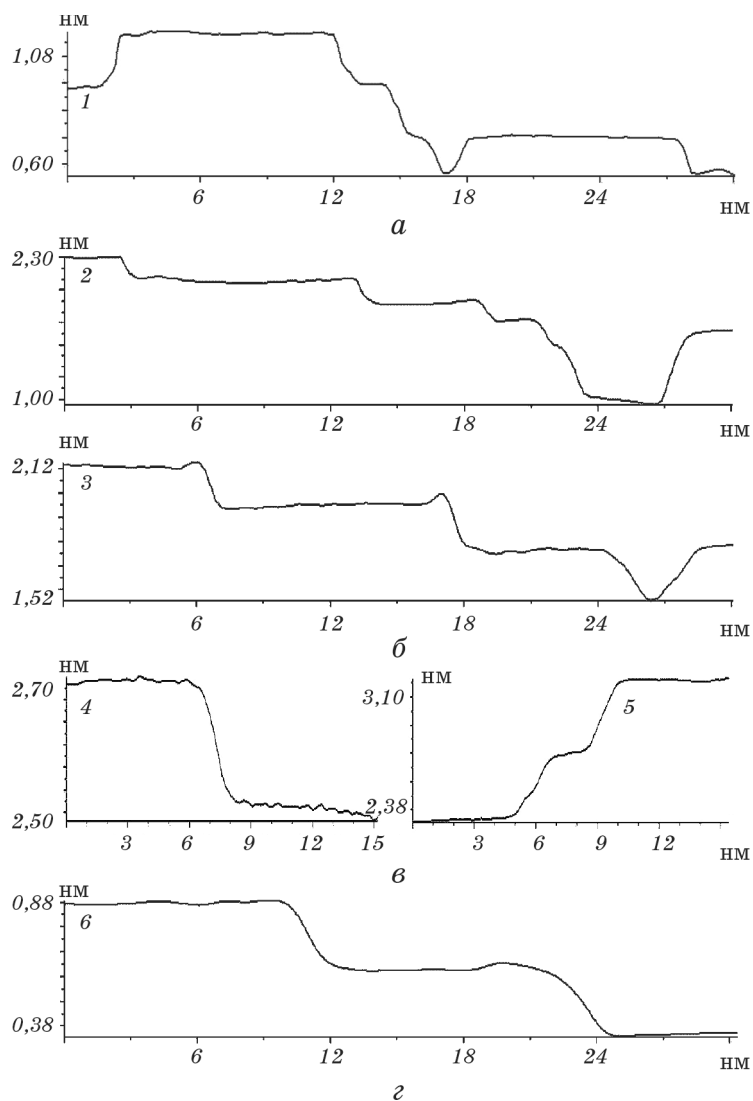


Рис. 4. Профілі поверхні вздовж ліній, представлених на рис. 2.

самовпорядкування. Це можна побачити на рис. 2, б, в, де виділено відповідні області. Звернемо увагу на те, що на рис. 2, а три плоских утворення шестикутної форми мають однакові розміри з довжиною сторони $\cong 10$ нм, і розташовані таким чином, що відповідні сторони трьох різних шестикутників строго паралельні між собою. Можна припустити, що це викликано впливом структури підкладки, яка може суттєво впливати на ріст поверхневих металевих наноструктур [9], навіть у тому випадку, коли на поверхні монокристала утворений тонкий оксидний шар [10].

Треба зауважити, що ці фігури розташовані на різних моношарах срібла, і між собою вони не перекриваються, відстань між цими фігурами близька до їх розмірів. Утворення багатошарових наноострівців шляхетних металів пірамідальної форми, орієнтація ребер яких задається матрицею підложжя, є характерним для таких структур [11].

Три сходинки на профілі поверхні, представлені на рис. 3, а, являють собою похилу грань гексагонально-пірамідально утвореної структури. Висота сходинок дорівнює товщині одного атомарного шару і становить $\cong 0,23$ нм, а довжина полицки також близька до цієї величини. На рисунку 2, б можна спостерігати впорядкування металевих структур. Істотна відмінність між ефектом упорядкування, показаним на рис. 2, а, полягає в тому, що ці структури розташовані на трьох шарах Ag, які знаходяться безпосередньо один над іншим. Два нижніх утворення, являють собою половинчасті шестикутники. Відповідні сторони строго паралельні, а довжина полицки, яка утворюється двома верхніми ребрами шестикутних нашарувань, порівнянна з довжиною сторін самих фігур (рис. 4, б). На профілі поверхні 3 (рис. 2, б) видно особливості у вигляді піків на початку двох верхніх сходинок. Природа цих піків може бути пояснена зростанням густини електронних станів на краю моноатомових площин. Цей ефект при формуванні пірамідально-подібних структур виявляється не завжди. У той же час потрібно зауважити, що бувають випадки, коли краї площин мають особливості як з одного боку, так і за всім периметром тераси.

Цікавою особливістю СТМ-знімків, представлених на рис. 2, а-в, є присутність заглиблень шестикутної форми. Особливо яскраво це виражено на СТМ-знімку, представленому на рис. 2, б, який був одержаний при охолодженні зразка до температури близької до температури кипіння рідкого азоту. Довжина сторони шестикутника складає $\cong 3$ нм. Заглиблення завтовшки з моноатомовий шар (рис. 4, б, профіль 3) можуть формуватися як в одному шарі, так і за участю кількох моноатомових шарів осажденного Ag (рис. 2, б). При цьому найімовірніше поглиблення, що виникло в нижньому шарі, істотно впливає на формування верхнього шару. Осаджені в ході напорощення атоми Ag не заповнюють поглиблення, а формують

наступний шар. Шари срібла, які формуються в ході осадження, як правило, є досить гладкими. На рисунку 5, *a* представлений СТМ-знімок, на якому видно шерсткість наноструктури Ag. На рисунку 5, *б* представлений профіль поверхні у вигляді хвилястої лінії з періодом $\cong 2$ нм і амплітудою $\cong 0,05$ нм. Очевидно такі структури можуть виникати при контакті двох сусідніх площин, що знаходяться на одному рівні (межа двійникування). Аналогічні дефекти структури можуть виникати і в суцільній моноатомовій плівці.

За умови досить сильного зв'язку між плівкою і підложжям в металевій плівці мають спостерігатися напруження, оскільки Ag і підкладка Si мають різні параметри ґратниці (25% невідповідності). Значне напруження в нанесеній плівці, спричинене різною кристалічною структурою цих двох матеріалів, слабшає при утворенні тривимірних острівців [12]. Напруга може бути ефективно знята в околі верхівок тривимірних наноострівцевих утворень [12, 13]. Однак плівки Ag залишаються атомарно пласкими, незважаючи на велику різницю параметрів кристалічної ґратниці підложжя і осадженої плівки. Повну енергію даної системи можна розглядати як суму електронної енергії та енергії деформації ґратниці. Передбачення теорії електронного вирощування, в якій не враховується енергія деформації, досить непогано узгоджуються з результатами експерименту. Можливо, зв'язок між металевою плівкою і напівпровідниковим підложжям в даному випадку достатньо слабкий, що

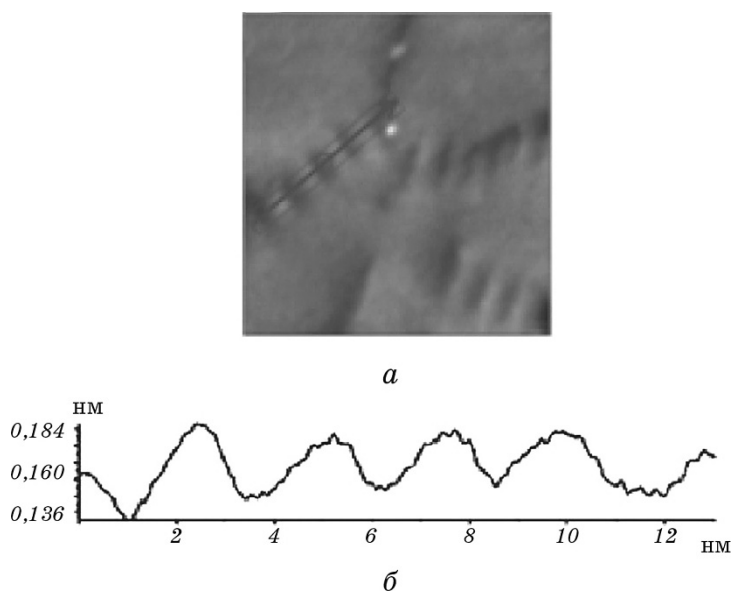


Рис. 5. СТМ-знімок наноструктури Ag на поверхні Si(111) (*a*) та відповідний профіль поверхні (*б*). Розмір знімка 21×21 нм².

дає можливість не враховувати релаксацію плівки Ag як у випадку плівки Ag(111) на підложжі Ni(111) [14]. Іншою можливістю зняття напруги є виникнення дислокацій.

Ключ до відповіді можна знайти в СТМ-дослідженнях, виконаних Маєром і Рідером. Вони досліджували відносно товсті, $y \cong 40$ моношарів (МШ) плівки Ag на підложжях Si(111) 7×7 , які вирощувались двокроковим способом [15]. При цьому спостерігалися часткові дислокації Шоклі. Даний результат підтверджує той факт, що в атомарних плівках Ag спостерігається послаблення енергії напруги невідповідності при виникненні часткових дислокацій. У детальному СТМ-дослідженні [16] повідомлялося, що часткові дислокації з високою густиною з'являються безпосередньо після завершення формування атомарно пласкої плівки Ag. Щільність дислокацій зменшується з товщиною Ag, тоді як згладжування плівки Ag поступово погіршується з утворенням одиничних і багатошарових острівців. Спостережувану залежність густини дислокацій від товщини плівки можна пояснити наступним чином: формування багатошарових острівців призводить до послаблення впливу сил пружності, поява яких пов'язана з відмінностями в кристалічній структурі плівки і підложжя. Альтернативним способом послаблення деформаційної енергії є формування дислокацій в двовимірних плівках. Формування тривимірних острівців з енергетичних міркувань більш ймовірно через утворення дислокацій [12].

Однак у системі Ag/Si механізм росту, що реалізується при електронному вирощуванні, примушує плівку бути атомарно пласкою при критичній товщині. Електронний внесок достатньо сильний, щоб зробити плівку атомарно пласкою, але це призводить до зростання деформаційної енергії. Таким чином, як альтернатива методу утворення багатошарових острівців плівка Ag створює часткові дислокації, щоб послабити деформаційні явища і зберегти пласку морфологію. Проте електронний внесок стає слабкішим для великих покриттів. Таким чином, плівка може знову зменшити енергію деформації за допомогою формування багатошарових острівців, при цьому зменшується густина дислокацій. Атомарно пласкі тонкі металеві плівки схильні утворювати низка металів, зокрема: Ag [17], Au [8, 11], Cu [11], Pb [18].

При підвищенні температури зразка до 300°C було зафіксовано зменшення кількості моношарів металу до трьох (рис. 2, з). При цьому відсутні фігури правильної форми, висота рівня зростання наноструктур зберігається, а срібло повністю покриває поверхню кремнію. При повільному збільшенні температури зразка до 400°C має місце десорбція срібла і відновлення поверхні Si(111) 7×7 . Цей факт свідчить на користь твердження, що зв'язок між підложжям і напорощеним металом слабкий. Срібло в ході осадження при кімнатній температурі не проникає в Si.

4. ВИСНОВОК

Методом високороздільчої тунельної мікроскопії досліджено наноутворення срібла на поверхні Si(111). Срібло, осаджене термічним способом за один цикл напорошення при кімнатній температурі у високому вакуумі, може утворювати атомарно пласкі наноструктури. Наноутворення можуть мати вигляд правильних шестикутників, які складаються з кількох моношарів срібла. При цьому спостерігається самоорганізація наноструктур правильної форми. Зі збільшенням температури зразка до 300°C відбувається зміна морфології поверхні, при цьому кількість відкритих шарів срібла зменшується, а симетричні утворення відсутні. При збільшенні температури до 400°C має місце десорбція срібла і відновлення поверхні Si(111). Модель електронного вирощування частково описує дані процеси, хоча повного уявлення про те, що відбувається не дає. Деталі процесів, що відбуваються при формуванні наноструктур металів і подальшій їх трансформації на напівпровідникових підкладах, на сьогоднішній день до кінця залишаються не з'ясованими і вимагають подальших досліджень.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Y. Zhou, Q.-H. Wu, C. Zhou, H. Zhang, H. Zhan, and J. Kang, *Surf. Sci.*, **602**: 638 (2008).
2. G. Yang, Y. Zhou, H. Long, Y. Li, and Y. Yang, *Thin Solid Films*, **515**, Iss. 20–21: 7926 (2007).
3. M. Rai, A. Yadav, and A. Gade, *Biotechnology Advances*, **27**, Iss. 1: 76 (2009).
4. R. M. Tilaki, A. Irajizad, and S. M. Mahdavi, *Appl. Phys. A*, **84**, Iss. 1–2: 215 (2006).
5. G. Yang, D. Guan, W. Wang, W. Wu, and Z. Chen, *Optical Materials*, **25**, Iss. 4: 439 (2004).
6. H.-J. Lee, S.-Y. Yeo, and S.-H. Jeong, *J. Mat. Sci.* **38**, Iss. 10: 2199 (2003).
7. B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia, *Chemistry—A European Journal*, **11**, Iss. 2: 454 (2005).
8. V. L. Karbivskyy, V. V. Vishniak, and V. H. Kasiyanenko, *J. Adv. Microscopy Res.*, **6**, No. 4: 278 (2011).
9. P. Kocán, P. Sobotík, I. Ošťádal, and M. Kotrla, *Surf. Sci.*, **566–568**, Part 1: 216 (2004).
10. A. Roy, K. Bhattacharjee, J. Ghatak, and B. N. Dev, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, Iss. 7: 2255 (2012).
11. G. Pötschke, J. Schröder, C. Günther, R. Q. Hwang, and R. J. Behm, *Surf. Sci.*, **251–252**: 592 (1991).
12. B. Voigtländer, *Surf. Sci. Rept.*, **43**, Iss. 5–8: 127 (2001).
13. J. Tersoff and F. K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 3570 (1994).
14. S. Nakanishi, K. Umezawa, M. Yoshimura, and K. Ueda, *Phys. Rev. B*, **62**: 13136 (2000).
15. G. Meyer and K. H. Rieder, *Surf. Sci.*, **331–333**, Part A: 600 (1995).

16. M. Miyazaki and H. Hirayama, *Surf. Sci.*, **602**, Iss. 1: 276 (2008).
17. H. Hirayama, *Surf. Sci.*, **603**, Iss. 10–12: 1492 (2009).
18. D. A. Fokin, S. I. Bozhko, V. Dubost, F. Debontridder, A. M. Ionov, T. Cren, and D. Roditchev, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **9**, No. 2: 333 (2011) (in Russian).