



<https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.052>

**Л.И. КАРБОВСКАЯ, Е.Я. КУЗНЕЦОВА,
В.Л. КАРБОВСКИЙ, С.С. СМОЛЯК, В.А. АРТЕМЮК**

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36, 03142 Киев, Украина

КВАНТОВАЯ ПРИРОДА МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР Ag НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Обозревается «квантовая инженерия» по созданию новых форм вещества, выращенных на поверхности полупроводниковых кристаллов. Анализируются механизмы роста металлических плёнок на полупроводниковых подложках. Рассматривается влияние подложки полупроводников III–V группы на морфологию роста серебряных плёнок. Описывается влияние температуры на морфологию плёнок. Установлены условия стабильности низкотемпературного роста плёнок Ag на поверхностях Si(001)2×1 и Si(111)7×7. Сделан вывод о том, что квантовые эффекты играют решающую роль в конструировании атомарно плоских металлических слоёв серебра на ряде монокристаллических плоскостей.

Ключевые слова: монокристаллические полупроводниковые поверхности, плёнки серебра, морфология плёнок.

1. Введение

Исследование роста металлов на полупроводниковых подложках является одним из главных исследовательских направлений для учёных, занимающихся изучением поверхности материалов и процессов роста различных тонких плёнок, по ряду причин, в частности, из-за того, что граница раздела между металлом и полупроводником является необходимой компонентой использования многих приборов, начиная от транзисторов с металлической базой и заканчивая разнообразными контактами. Несмотря на многие годы интенсивных исследований, фундаментальные изучения в этой области всё ещё привлекают огромное внимание благодаря интересным эффектам. И серебряные плёнки на полупроводниковых подложках как раз обладают такими эффектами.

© Л.И. КАРБОВСКАЯ, Е.Я. КУЗНЕЦОВА, В.Л. КАРБОВСКИЙ,
С.С. СМОЛЯК, В.А. АРТЕМЮК, 2019

2. Методы роста плёнок и наноструктур

Как известно, существует три основных метода роста тонких плёнок на подложках: двумерный (2D) метод или послойный рост (метод Франка ван дер Мерве); послойный рост с последующим 3D-ростом островков (метод Странского–Крастанова) и 3D-рост островков (метод Вольмера–Вебера). Процесс роста металла на полупроводниковой подложке является гетероэпитаксиальным. Долгое время было принято, что процессы такого роста, наблюдаемые в большинстве экспериментальных работ по гетероэпитаксии металл/полупроводник, не выходят за рамки трёх упомянутых выше методов. Однако, в 1996 году вышла работа Смита [1] по росту серебра на поверхности GaAs (110), в которой рассмотрен новый подход заключающийся в критической толщине плёнки. Тоньше этой критической толщины плёнки являются неровными, а толще — очень гладкими. Более того, атомарная плёнка на поверхности GaAs(110) демонстрирует квазипериодические образования (111) серебряных плоскостей. До появления подобного механизма роста плёнки серебра считалось, что метод Вольмера–Вебера есть доминирующим на поверхности GaAs(110). Таким образом, работа [1], в которой был использован предложенный ранее подход Эванса [2] для выращивания серебра на поверхности GaAs (110) при низких температурах (≈ 135 К) с дальнейшим отжигом при комнатных температурах, открыла новый метод, качественно отличный от трёх классических методов роста. Было показано, что, когда система прогревается до комнатных температур, начальная неровная плёнка Ag, состоящая из наноразмерных 3D-кластеров, самоорганизовывается в атомарно плоскую плёнку. Такой переход от неровностей к гладкости наблюдается в случае, когда общее покрытие серебром составляет не меньше шести монослоёв (МС) [1].

Попытки определить физическую природу этого нового вида критической толщины роста привели к возникновению модели «электронного выращивания» [3]. В атомарно плоских и тонких плёнках валентные электроны заключены в наноразмерную область и квантуются вдоль направления поверхностной нормали. Некоторые из этих электронов рассеиваются на границе раздела плёнка/подложка. Жанг с соавторами [3] теоретически рассмотрели зависимости электронной энергии и электростатического потенциала от толщины плёнки. Существование двойного электрического слоя с рассеянными электронами на границе раздела и осцилляций Фриделя вдоль направления поверхностной нормали определяют специфическую толщину, при которой полная электронная энергия падает в локальный минимум. Если учесть эффект зарядового рассеяния как фазовый сдвиг, то зависимость от толщины электронных состояний хорошо описывается с помощью фазового ограничения, а именно $2k_{\perp}d + \Phi = 2\pi n$, где k_{\perp} —

волновой вектор вдоль направления нормали к границе раздела, d — толщина плёнки, Φ — фазовый сдвиг и n — главное квантовое число [4]. В металлической плёнке увеличение толщины d вызывает уменьшение энергии квантованного состояния из-за уменьшения k_{\perp} . Однако, в процессе увеличения толщины новые квантованные состояния одно за другим опускаются ниже уровня Ферми. Это приводит к колебательному поведению полной электронной энергии по отношению к толщине [5, 6].

Колебательное поведение есть значительным для такого металла как Pb, для которого длина волны Ферми λ_F сопоставима с толщиной плёнки. Длина волны Ферми для Pb λ_F удовлетворяет уравнению $2d = 3 \times (\lambda_F/2)$, где d — толщина монослоя Pb(111) [7]. Это приводит к понижению нового квантованного электронного состояния ниже уровня Ферми при каждом увеличении толщины на два монослоя. Данный результат является энергетически предпочтительным для морфологии, связанной с чётностью слоёв, и бислойным ростом атомарно плоских плёнок Pb(111) [5, 7–9]. В случае In в качестве промежуточного слоя на границе раздела в системе Pb/Si(111) более энергетически выгодной становится морфология, связанная с нечётностью слоёв [6].

В отличие от плёнок Pb в плёнках Ag толщина монослоя не имеет соответствующей зависимости от длины волны Ферми. Поэтому зависимое от толщины колебательное поведение не является существенным в системе плёнка Ag/полупроводниковая подложка. В работе [3] Жанг с соавторами теоретически определили зависимые от толщины величины — энергию замкнутых электронов и потенциал, вызванный дипольным слоем, а также показали, что полная электронная энергия имеет локальный минимум при критической толщине около 5 МС при учёте двух факторов. Существование такой критической толщины плёнки серебра подтверждается экспериментально на подложках GaAs(110) и Si(111) [1, 10, 11, 12].

С точки зрения того, что колебательное поведение типа Фриделя не является существенным для системы Ag/полупроводник, существование критической толщины в такой системе можно объяснить, используя работу Жанга [3]. Суть подхода грубо моделируется следующим феноменологическим образом. Так как дно субзоны выражается как $E_n = (\hbar^2/2m)(n\pi/d)^2$, то зависимость от толщины энергии электронов может быть описана как $E_{\text{qws}} \propto 1/d^2$ [13]. Одновременно замкнутые электроны рассеиваются на границе раздела с конечным ограничивающим потенциалом. Рассеяние электронов вызывает электростатический дипольный слой на границе раздела плёнка/подложка, где положительный (отрицательный) заряд распределён внутри (снаружи) тонкой плёнки. Этот дипольный слой понижает электростатический потенциал электронов в тонкой плёнке. Зависимость по-

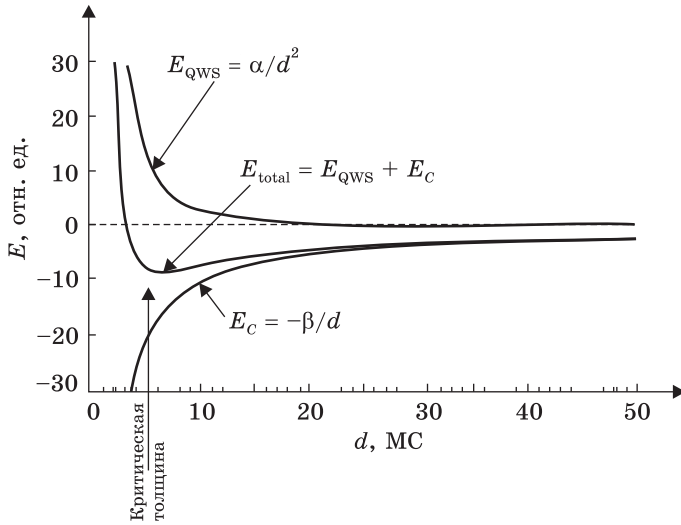


Рис. 1. Зависимость энергии квантованных состояний E_{QWS} , электростатической потенциальной энергии E_C , вызванной дипольным слоем на границе раздела, и общей электронной энергии E_{total} от толщины плёнки (выражаемой в количестве монослоёв — МС) [14]. Энергия E_{total} достигает локального минимума при критической толщине d_{crit}

Fig. 1. Dependence of the quantized state energy E_{QWS} , interface dipole-induced electrostatic potential energy E_C , and total electronic energy E_{total} on the film thickness (expressed in the monolayer numbers). The total energy reached the local minimum at the critical thickness d_{crit} [14]

нижающего потенциала, вызванного рассеянием электронов, от толщины плёнки, не является простой, хотя предполагается, что рассеяние количественно уменьшается с увеличением ограничивающего пространства (толщины d). Однако рассчитанный Жангом понижающий потенциал E_C , вызванный дипольным слоем, хорошо соответствует выражению $E_C \propto -1/d$. Таким образом, полная электронная энергия может быть грубо описана с помощью формулы

$$E_{\text{total}} = E_{\text{QWS}} + E_C = \alpha/d^2 - \beta/d, \quad (1)$$

где α и β являются положительными коэффициентами, как функции от толщины плёнки d . Легко устанавливается, что E_{total} имеет локальный минимум (рис. 1) при критической толщине.

$$d_{\text{crit}} = 2\alpha/\beta. \quad (2)$$

Оценивая E_{total} как величину, зависимую от толщины d , предполагается, что плёнка Ag внезапно получает атомарно плоскую морфологию при критической толщине d_{crit} , а затем сглаженность постепенно ухудшается с увеличением d .

Во время осаждения крайне важным является сохранение низких температур, так как осаждение при комнатной температуре при-

водит в результате к 3D-росту, который характеризуется формированием больших гранёных островков [1, 15, 16]. Это объясняется тем, что слишком большая подвижность в месте роста приводит к начальной конфигурации, которая слишком далеко находится в конфигурационном пространстве от атомарно плоской конфигурации.

Хунбинь с соавторами [17] продолжили исследования системы Ag/GaAs(110). Выяснилось, что после отжига при комнатных температурах эта система является метастабильной. Те плёнки, которые содержат полости без серебра (несмачиваемая структура), стремятся к образованию холмов и 3D-островков. А плёнки, не содержащие таких полостей (смачиваемая структура), наоборот, со временем образуют все более плоскую поверхность. Определён кинетический барьер, который начальная система должна преодолеть для того, чтобы перейти от смачиваемой к несмачиваемой морфологии. При сравнении с существующими теоретическими моделями показано, что метастабильная конфигурация нанесенного слоя Ag определяется ограниченным в пространстве движением электронов проводимости внутри слоя. Метастабильные конфигурации комплексных систем привлекают много внимания, так как обладают уникальными свойствами, которые могут привести к инновационным технологическим улучшениям [18].

3. Влияние подложек полупроводников III–V групп на морфологию роста плёнок Ag

Чао и соавторы [19] изучали рост плёнки на различных (110) подложках полупроводников III–V групп, содержащих индий и галлий (таблица). Экспериментальные результаты показывают, что серебряные плёнки на галлий-содержащих составных полупроводниках являются значительно лучше упорядоченными (то есть наблюдаются критические толщины), чем те, которые выращены на индий-содержащих полупроводниках. Неупорядоченность последних указывает на отсутствие критических толщин плёнок, выращенных на таких подложках. Также отмечено, что критические толщины на галлий-содержащих полупроводниках уменьшаются с увеличением постоянной решётки. В конце концов, подложки из III-фосфидов и III-арсенидов приводят к возникновению двойной суперструктуры, в то время как III-антимониды вызывают тройную структуру в методе дифракции медленных электронов (ДМЭ).

Формирование серебряной плёнки на поверхностях GaAs(110) объясняется механизмом «электронного выращивания» [3]. Возникающие квантово-механические состояния электронного газа в серебряных плёнках возможны только при существовании удерживающего барьера на границе раздела серебро–полупроводник. Очевидно, такой же барьер наблюдается и на разделе серебро–вакуум. Внешний

вид этого барьера оценивается с помощью правила Шоттки–Мотта [20, 21]. Барьер в зоне проводимости полупроводника возникает (в случае одномерной модели), как разность между средством полупроводника χ_s ($\chi_s = I - E_G$, где I — энергия ионизации, E_G — ширина запрещённой зоны) и работой выхода металла ϕ . Но с правилом Шоттки–Мотта до сих пор возникают проблемы при применении его к большинству металлических плёнок, покрывающих полупроводники III–V группы [22]. Причина заключается в том, что правило Шоттки–Мотта не рассматривает существование особых состояний границы раздела в запрещённой зоне, таких как дефектные или металлически-индуцированные состояния, и поэтому нанесённый металлический слой формируется как идеальная двумерная атомарно плоская плёнка. Однако, для большинства металлических покрытий полупроводников III–V группы существуют особые состояния границы раздела и, кроме того, металлические плёнки образуются не двумерными, а с достаточно выраженной трёхмерной морфологией. Тем не менее, авторы работы [19] использовали правило Шоттки–Мотта в своём анализе экспериментальных данных потому как в случае Ag на поверхности GaAs(110) возникает достаточно хороший удерживающий барьер величиной в 0,33 эВ и плёнка формируется истинно плоской, обуславливая на границе раздела серебро-полупроводник морфологию, близкую к идеальной. Используя данное правило, как мы видим в табл., высота удерживающего энергетического барьера для

Сравнение критической толщины и суперструктуры плёнок Ag на разных полупроводниковых поверхностях III–V-типа с разными постоянными решётки, средствами подложки и барьерами на границе раздела Ag/полупроводник, рассчитанными с использованием правила Шоттки–Мотта [19]

Comparison of the critical thickness and symmetry of the Ag films on different III–V semiconductor substrates with the substrate lattice constants, the substrate affinity, and the barrier at the semiconductor/Ag interface estimated using the Schottky–Mott rule [19]

Полупроводниковые поверхности	Постоянная решётки, нм	Критическая толщина, нм	Симметрия по данным дифракции низкоэнергетических электронов	Средство χ_s при комнатной температуре, эВ	$\phi_{Ag} - \chi_s$, эВ
GaP	0,545	1,7	Двумерный	3,74	0,72
GaAs	0,565	1,5	"	4,13	0,33
GaSb	0,610	0,6	Трёхмерный (два домена)	4,12	0,34
InP	0,587	Неупорядоченный	Двумерный	4,50	–0,04
InAs	0,605	То же	"	5,02	–0,56
InSb	0,648	То же	Слабый трёхмерный	4,70	–0,24

плёнки на поверхности галлий-содержащих полупроводников положительная, а для подложек с индий-содержащих полупроводников — отрицательная. Поэтому для случая последних имеется высокая степень неупорядоченности плёнки, в отличие от структуры, возникающей при напылении серебром галлий-содержащих составных полупроводников V группы. Ещё один интересный факт связан с подложками InP(110). При низких температурах удерживающий барьер был маленьким, но положительным, однако из-за температурной зависимости ширины запрещённой зоны он пропадает при комнатных температурах.

Хотя «электронное выращивание» хорошо описывает поведение роста плоских серебряных плёнок на полупроводниках, существуют дополнительные свойства, связанные с решёткой подложки и возможными химическими эффектами. В работе [19] показано уменьшение критической толщины плёнок Ag с увеличением постоянной решётки от GaP до GaSb. Таким образом, материал подложки влияет на электронные свойства тонких плёнок.

Высоты барьера из таблицы указывают, что GaAs и GaSb должны иметь достаточно близкие критические толщины. Однако, это не так, следовательно, должны быть дополнительные эффекты, которые следует учитывать при формировании серебряных плёнок. В связи с этим граница раздела может изменять эффективный удерживающий потенциал. Кроме того, внешний вид двойной суперструктуры плёнки на арсенидах и фосфидах, а также тройная структура на антимонидах указывают на тот факт, что химические эффекты играют важную роль в поверхностной реконструкции и формировании структуры серебряных плёнок. Постоянные решётки для GaSb и InAs приблизительно равны друг другу, но эти материалы имеют разный ближний порядок. Поэтому авторы работы [19] показали, что атомная и зонная структура границы раздела серебро/полупроводник нуждается в дополнительном описании.

4. Выращенные при комнатной температуре на поверхностях Si(001)2×1 и Si(111)758×7 плёнки серебра

Динамику роста серебряных кластеров и островков на полупроводниковой поверхности при комнатной температуре изучила группа исследователей под руководством П. Кокан [23] с помощью метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). В данной работе использован метод исследования во время осаждения серебра на кремниевые подложки.

Выяснилось, что при осаждении атомов Ag на поверхность Si(100)2×1, частицы достаточно быстро диффундируют по поверхности и ищут сначала пригодные места для образования структур с увеличенной адсорбционной энергией (рис. 2). Такими местами явля-

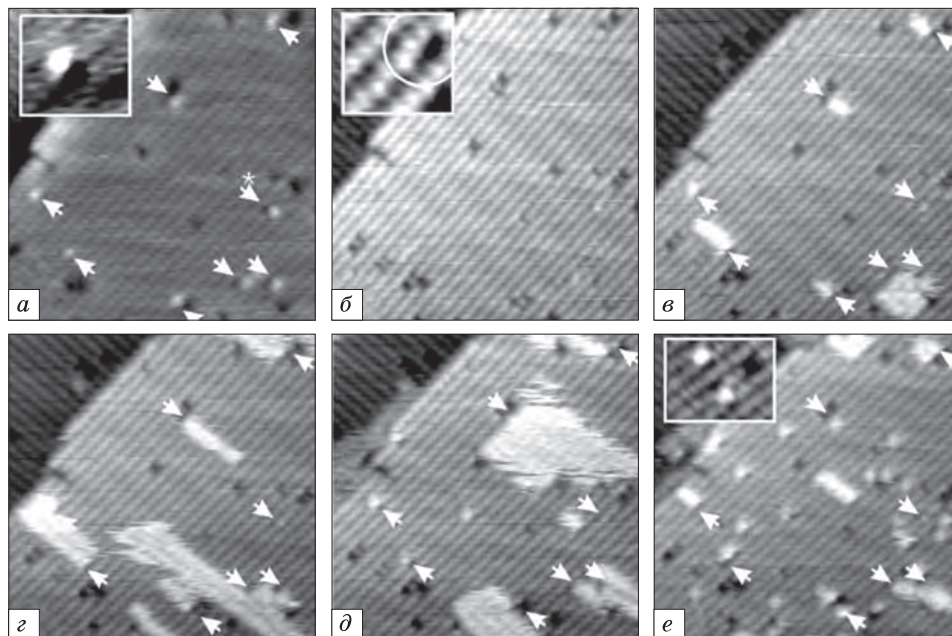


Рис. 2. Снимок с незанятыми состояниями (+2 В) поверхности Si(100) 2×1 перед осаждением (а). Снимок с занятыми состояниями (-2 В) той же площадки. Вставки на снимках (а) и (б) детально показывают дефект С-типа (б). Эволюция поверхности во время осаждения Ag после 3, 11 и 28 минут соответственно (в-д). Ситуация после 20 минут от момента завершения осаждения, вставка показывает дефекты С-типа с захваченными атомами Ag (е). Стрелки отмечают положения дефектов С-типа, которые появляются в виде светлых пятен рядом с углублениями на снимке (а) и представляют стабильные окончания цепочек на снимках (в-е). Размер снимков: 20×20 нм² [23]

Fig. 2. Unoccupied states (+2.0 V) image of the Si(100) 2×1 surface before deposition (a). Occupied states (-2.0 V) image of the same area. Insets in (a) and (b) show details of a C-type defect (b). Evolution of the surface during Ag deposition after 3, 11 and 28 min, respectively (c-d). Situation 20 min. after end of the deposition, the inset shows C-type defects with trapped Ag atoms (e). Arrows mark positions of C-type defects appearing as bright spots next to depressions in (a) and representing stable chain terminations in (c-e). Image size is 20×20 нм² [23]

ются края различных выступов, уже сформированных островков серебра и дефекты С-типа. Такой дефект возникает вследствие адсорбции диссоциированной молекулы воды двумя атомами Si от прилегающих соседних димеров [24, 25]. При дальнейшем осаждении дефекты С-типа играют роль стабильных окончаний димерных цепочек Ag. Другой конец цепочки нестабильный, и частицы постоянно присоединяются и отсоединяются от него. Также обнаружилось, что островки со стабильными окончаниями возникают со временем не только в местах первоначальных дефектов С-типа. Эти новые дефек-

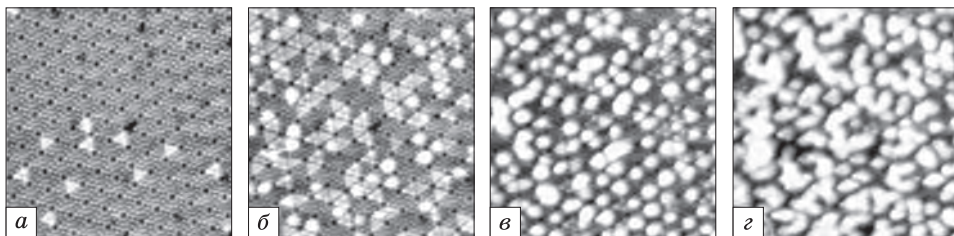


Рис. 3. СТМ снимки (размером $30 \times 30 \text{ нм}^2$) одной и той же области поверхности Si(111) 7×7 , сделанные во время осаждения Ag после: а — 1 мин, б — 5 мин, в — 25 мин и г — 55 мин выращивания [23]

Fig. 3. Images of the same area of the Si(111) 7×7 surface taken during Ag deposition after: а — 1 min, б — 5 min, в — 25 min, and г — 55 min from the beginning of growth. Image size is $30 \times 30 \text{ nm}^2$ [23]

ты С-типа формируются в результате загрязнений поверхности остаточным газом вакуумной системы. В конце концов, при релаксации системы после процесса осаждения вышесказанные цепочки димеров разрушаются до нульмерных (0D) объектов (димеров или мономеров серебра), находящихся в дефектах С-типа, а остаток атомов захватывается краями выступов.

Этими же авторами [23] была изучена динамика процесса напыления Ag на поверхность Si(111) 7×7 (рис. 3). Более ранние исследования указывают на то, что атомы серебра произвольно захватываются и удерживаются половинками элементарных ячеек (ПЭЯ), из которых состоит реконструированная поверхность Si(111) 7×7 , причём быстрая диффузия наблюдается внутри этих ПЭЯ [26, 27], однако межячеечные прыжки происходят очень редко, что подтверждается большими временами жизни частиц внутри ПЭЯ [28]. Экспериментальные данные [23] показали, что никакие межячеечные переходы не совершаются, пока заполненность частицами серебра ПЭЯ составляет меньше 0,5. Заполненность ПЭЯ определяется как отношение

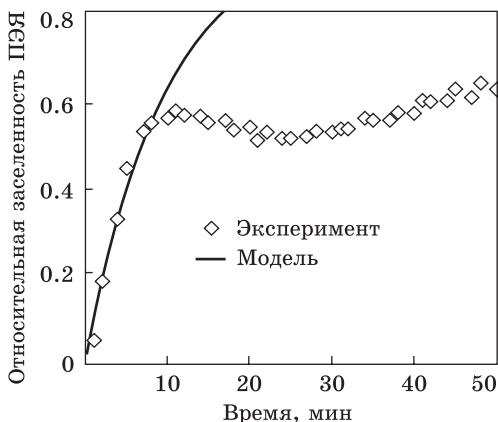


Рис. 4. Эволюция заселённости половинок элементарных ячеек (ПЭЯ) атомами серебра во время их осаждения на поверхности Si(111) 7×7 [23]

Fig. 4. Evolution of relative argentum occupancy of the half-unit-cells (HUC) during Ag-deposition on the Si(111) 7×7 surface [23]

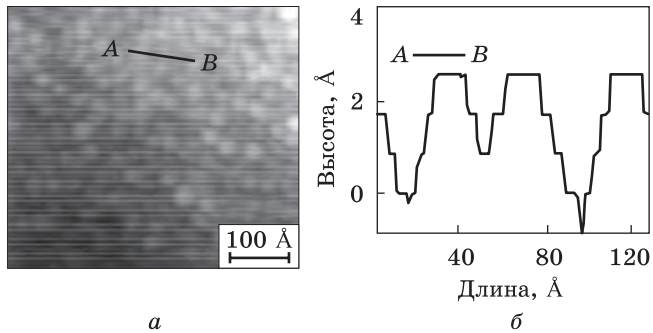
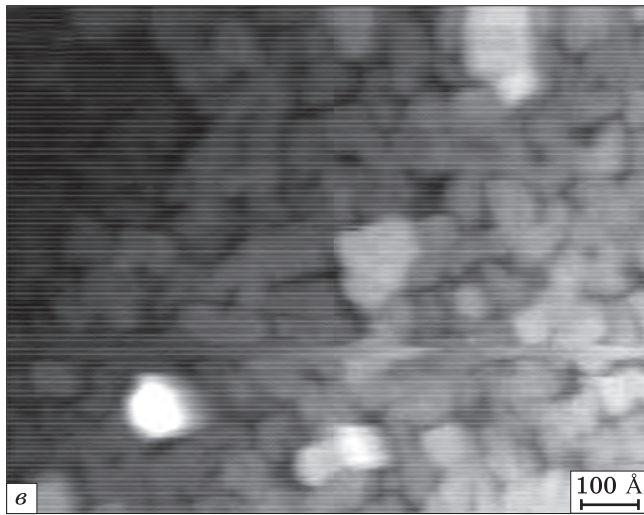


Рис. 5. Серебряная плёнка толщиной в 2,5 МС, осаждённая на подложке Si(001)2×1 при 65 К (а); б — профиль линии А–В на (а); в — плёнка после отжига при 300 К на протяжении 1 часа [30]

Fig. 5. STM image for 2.5 monolayers (ML) of Ag deposited on the Si(001)2×1 surface at 65 K (a); б — line profile of A–B in (a); в — STM image for the same surface after annealing at 300 K for 1 hour [30]



числа ПЭЯ, содержащих серебро, к полному числу всех ячеек. Когда заполнение достигает значения 0,5, межячеечные переходы начинают влиять на процессы роста. На этом этапе заполнение незначительно падает. Внутри ПЭЯ атомы серебра могут содержаться в виде мономеров, димеров и больших кластеров, причём димеры располагаются на месте трёх центральных адатомов кремния, а количество частиц в кластере точно нельзя определить при комнатной температуре [29]. Чаще всего происходят прыжки мономеров в сторону ПЭЯ, заполненных димерами и кластерами. Очень редко наблюдается переход мономера к мономеру (рис. 4).

Были зафиксированы случаи, когда димер двигался в сторону ПЭЯ с мономером, причём этот процесс нельзя рассматривать как последовательные прыжки отдельных атомов димера. При дальнейшем осаждении предельная ёмкость ПЭЯ содержания атомов Ag влияет на образование новых кластеров. Островки, покрывающие более одной ПЭЯ, в большинстве случаев растут с помощью объединения границ ПЭЯ, содержащие кластеры.

5. Метастабильные плёнки Ag, выращенные при низких температурах на поверхностях Si(001)2×1 и Si(111)7×7

Мацуда с соавторами [30] при исследовании метастабильных плёнок Ag, выращенных на поверхностях Si(001)2×1 и Si(111)7×7 при низких температурах, показали, что морфология роста плёнок с низкой степенью покрытия не согласуется с общепринятой моделью электронного выращивания. Такие исследования проводились с помощью СТМ и фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭ-СУР), используя синхротронное излучение. Подложки напылялись при температуре ≈100 К. Толщины плёнок были двух типов — 2,5 и 5 МС. Было выяснено, что в первом случае плёнка состоит с 2D-нанокластеров (имеют плоские вершины с острыми краями) в виде однородной квазипослойной плёнки толщиной в 2–3 МС (рис. 5, а, б).

Во втором случае плёнка состоит с 3D-нанокластеров (имеют острые вершины и нет никаких дискретных краёв) (рис. 6, а, б).

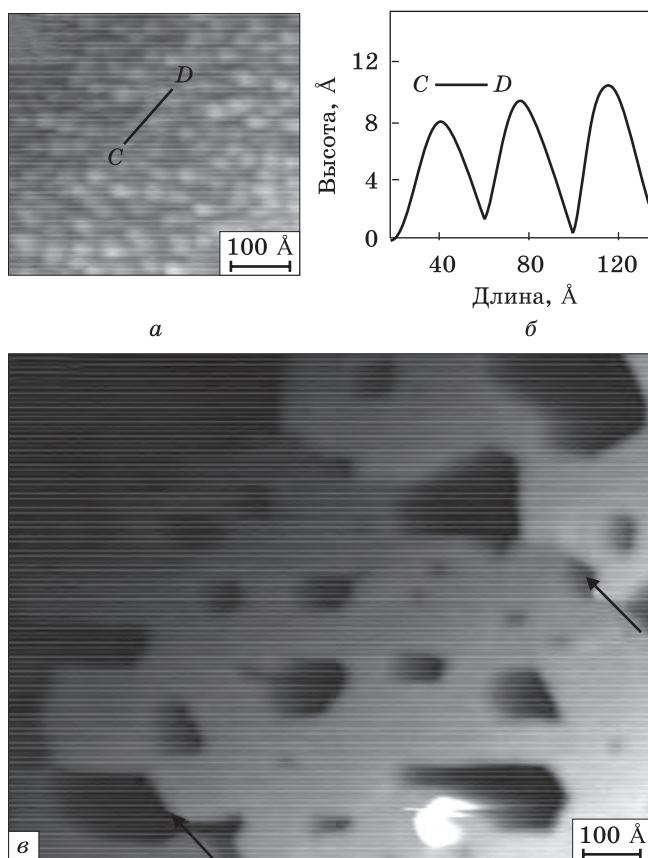


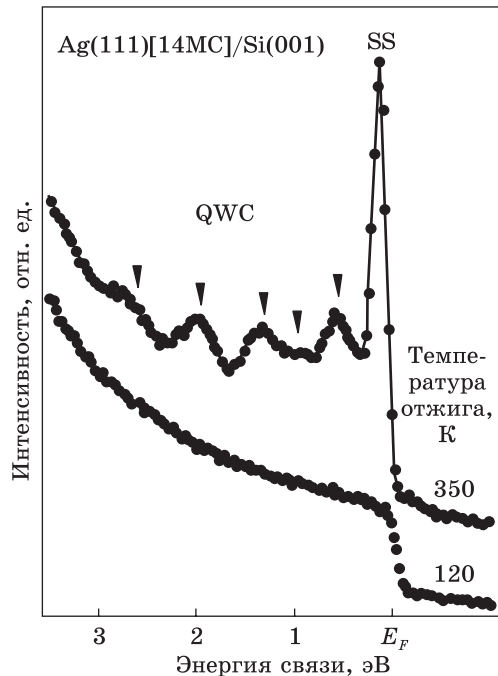
Рис. 6. Серебряная плёнка толщиной в 2,5 МС, осаждённая на подложке Si(001)2×1 при 65 К (а); б — профиль линии А-В на (а); в — плёнка после отжига при 300 К на протяжении 1 часа [30], но для 5 МС [30]

Fig. 6. STM image for 2.5 monolayers (ML) of Ag deposited on the Si(001)2×1 surface at 65 K (a); б — line profile of A-B in (a); в — STM image for the same surface after annealing at 300 K for 5 ML [30]

Рис. 7. ФЭСУР-спектр плёнки до и после отжига [30]

Fig. 7. ARPES spectra of the film before and after annealing [30]

Кластеры обладают однородным распределением по размеру в 20–30 и 30–40 Å при толщине 2,5 и 5 МС соответственно. Такая морфология резко изменяется при дальнейшем отжиге при 300–450 К на две типично разные структуры. Перколяционная сетка, состоящая из 2D-плоских островков размерами в ≈ 100 Å формируется при толщине 2,5 МС с более неупорядоченными высотами: с одним, двумя, тремя и даже четырьмя атомными слоями. Приблизительно 60% островков имеют высоты в два или три атомных слоя (рис. 5, в). Напротив, атомарно плоские эпитаксиальные плёнки Ag(111) формируются при номинальном покрытии большем, чем 5 МС. Они состоят из ступенек толщиной в 6 МС, равномерно покрывающих террасы подложки, и углублений в виде ям, которые вполне вероятно доходят до подложки (рис. 6, в). Несомненно, результаты напыления с низкой степенью покрытия не соответствуют модели электронного выра-



щивания. ФЭСУР-спектры показывают резкую перемену в строении плёнки при отжиге. Спектры снимались для плёнки Ag толщиной 14 МС, осаждённой на поверхность Si(001)2×1. Без отжига спектральная форма валентной зоны около E_F является невыразительной (указана при 120 К на рис. 7). Эта спектральная форма такая же, как и для Ag, осаждённого на Si(001)2×1 при комнатной температуре с покрытием, больше чем 3 МС, указывая на формирование достаточно разупорядоченных кластеров Ag [31]. ФЭСУР спектр после отжига показывает интенсивную структуру чуть ниже E_F (обозначена SS на рис. 7) и острые пики для E_B в диапазоне 0,3–3 эВ. Сравнивая изучения ФЭСУР для чистой поверхности Ag(111) [32] с эпитаксиальными плёнками Ag(111) [33, 34, 35], SS можно однозначно приписать к поверхностному состоянию поверхностного слоя Ag(111). Острые пики (помеченные треугольниками) при E_B в диапазоне 0,3–3 эВ определяются как состояния квантовой ямы (СКЯ), также сравниваются с предыду-

ФЭСУР-спектры показывают резкую перемену в строении плёнки при отжиге. Спектры снимались для плёнки Ag толщиной 14 МС, осаждённой на поверхность Si(001)2×1. Без отжига спектральная форма валентной зоны около E_F является невыразительной (указана при 120 К на рис. 7). Эта спектральная форма такая же, как и для Ag, осаждённого на Si(001)2×1 при комнатной температуре с покрытием, больше чем 3 МС, указывая на формирование достаточно разупорядоченных кластеров Ag [31]. ФЭСУР спектр после отжига показывает интенсивную структуру чуть ниже E_F (обозначена SS на рис. 7) и острые пики для E_B в диапазоне 0,3–3 эВ. Сравнивая изучения ФЭСУР для чистой поверхности Ag(111) [32] с эпитаксиальными плёнками Ag(111) [33, 34, 35], SS можно однозначно приписать к поверхностному состоянию поверхностного слоя Ag(111). Острые пики (помеченные треугольниками) при E_B в диапазоне 0,3–3 эВ определяются как состояния квантовой ямы (СКЯ), также сравниваются с предыду-

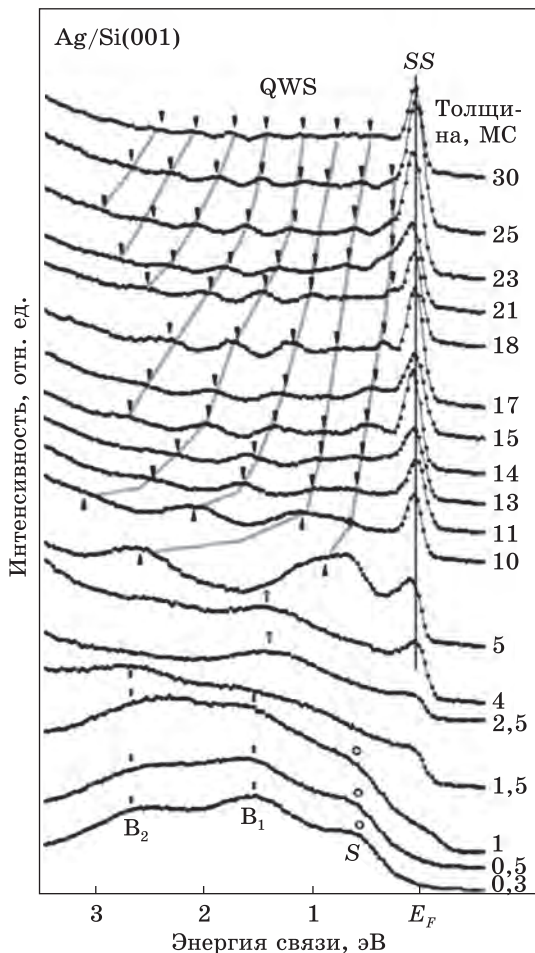


Рис. 8. ФЭСУР-спектры при эмиссии по нормали для плёнок Ag разной толщины на подложке Si(001)2×1, которые сформированы осаждением при 120 К и последующим отжигом до 300–400 К [30]

Fig. 8. Normal-emission ARPES spectra for Ag films on Si(001)2×1 substrate. The films have a varying thickness and are formed via deposition at 120 K and subsequent annealing at 300–400 K [30]

щими ФЭСУР исследованиями тонких плёнок Ag(111) [33, 34, 35, 36] (рис. 7).

С оптимальным отжигом при 300–400 К эпитаксиальные плёнки Ag(111) толщиной 6–30 МС формируются с чётко определённым СКЯ Ag 5s зоны с энергиями связи 0,3–3,0 эВ вместе с поверхностным состоянием Ag(111).

Никакого такого строго очерченного СКЯ не наблюдалось для плёнок с покрытием меньшим, чем ≈5 МС, что, вероятнее всего, связа-

но с различной морфологией при низкой степени покрытия, которая наблюдалась с помощью СТМ (рис. 8). Состояния квантовой ямы (СКЯ), возникающей вследствие замкнутости движения электронов в плёнке, согласованно проанализированы в рамках модели «квантования фазового сдвига» волновых функций электронов. После теоретического расчета, выяснилось, что фазовый сдвиг СКЯ при E_F на границе раздела Ag/Si равен значению, близкому к π , указывая на гораздо более улучшенное отражение блоховских волновых функций, чем на границе раздела Ag/металл [30].

6. Влияние температуры на морфологию плёнок Ag

Хираяма [14] пересмотрел все результаты исследований в области напыления тонких серебряных плёнок на полупроводниковые поверхности и попытался ответить на некоторые слабо изученные вопросы. До какой

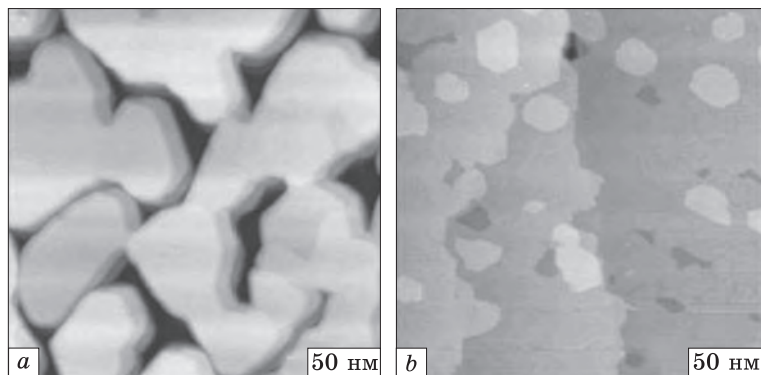


Рис. 9. СТМ-снимки плёнок Ag, выращенных на подложке Si(111)7×7. Толщина плёнок Ag: 6,4 МС. Размер съёмки снимка: 200×200 нм². Здесь $V_s = 2$ В, а $I_t = 0,2$ нА; а — плёнка, выращенная при комнатной температуре осаждение Ag (6,4 МС) при 300 К; б — плёнка, осаждённая при 80 К и затем отожжённая до комнатной температуры осаждение Ag (6,4 МС) при 80 К + отжиг при 300 К [14]

Fig. 9. Typical STM images of the Ag films grown on the Si(111)7×7 substrate. The Ag-films thickness: 6.4 ML. The imaging size: 200×200 nm². Here, $V_s = 2.0$ V and $I_t = 0.2$ nA; a — Ag-film grown at a room temperature; б — Ag-film deposited at 80 K and subsequently annealed to the room temperature overnight [14]

температуры осаждения эффективен метод двухшагового роста, чтобы получать атомарно плоские плёнки? Почему электронно-выращенная плоская плёнка Ag имеет большую энергию несоответствия между плёнкой и подложкой? Вдобавок он затронул в своей работе [14] возможность электронного роста с помощью управления критической толщины.

Огромная разница в морфологии роста плёнок в зависимости от температуры осаждения показана на рис. 9. В отличие от метода двухшагового роста, при обычном осаждении при комнатной температуре (КТ) никакие атомарно ровные плёнки Ag не могли быть получены даже при критической толщине. Несмотря на то, что поверхность плёнки была локально плоская, каждая плоская область разделялась канавками глубиной в смачивающий слой. Толщина локально плоской области была распределена по нескольким монослоям [10, 37]. Этот тип морфологии характерен для плёнок Ag, выращенных на подложках GaAs(110) при КТ [1]. Было показано, что атомарно плоская плёнка Ag не может быть получена на полупроводниковой подложке с помощью обычного выращивания при КТ.

Хираяма с соавторами [10] провели серию экспериментов, систематически изменяя температуру осаждения и количество осажденных атомов Ag, и выяснили влияние температуры осаждения на морфологию плёнки Ag. Результаты, представленные на рис. 10 указывают на то, что плёнки с критической толщиной сохраняют атомарно

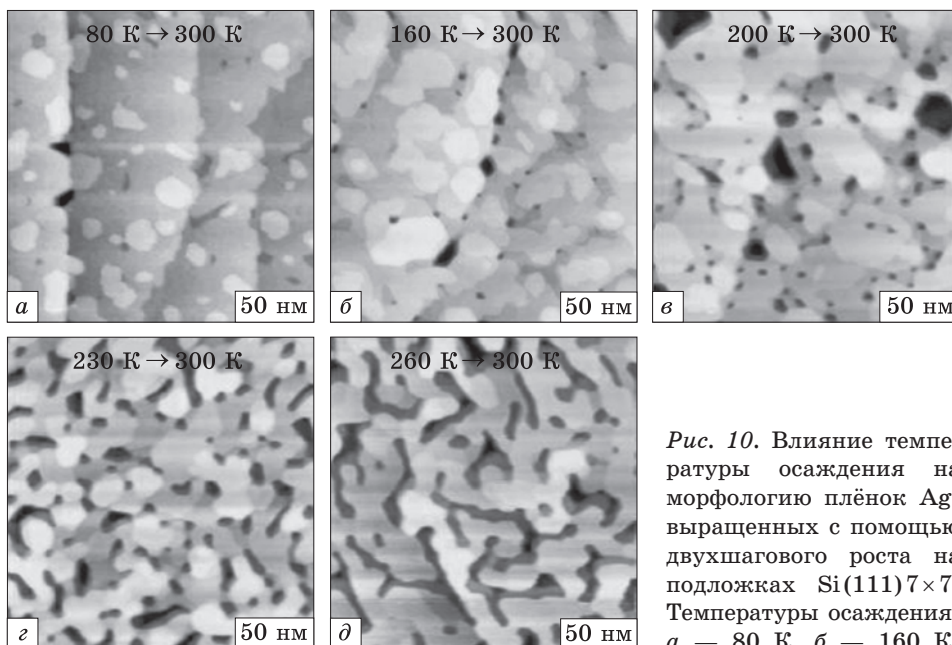


Рис. 10. Влияние температуры осаждения на морфологию плёнок Ag, выращенных с помощью двухшагового роста на подложках Si(111)7×7. Температуры осаждения: а — 80 К, б — 160 К, в — 200 К, г — 230 К и д — 260 К. Толщина плёнки — 6.4 МС (критическая). Площадь съёмки снимков — 300×300 нм². $V_s = -2$ В, $I_t = 0,2$ нА [14]

а — 80 К, б — 160 К, в — 200 К, г — 230 К и д — 260 К. Толщина плёнки — 6.4 МС (критическая). Площадь съёмки снимков — 300×300 нм². $V_s = -2$ В, $I_t = 0,2$ нА [14]

Fig. 10. Deposition-temperature effect on the morphology of the two-step-grown Ag films on the Si(111)7×7 substrates. The deposition temperature: а — 80 К, б — 160 К, в — 200 К, г — 230 К, and д — 260 К. The film thickness: 6.4 ML. The imaging size: 300×300 nm². $V = 2$ V, $I = 0.2$ nA [14]

плоскую морфологию в двухшаговом росте при $T < 200$ К, хотя плотность отверстий увеличивается с температурой осаждения: чем выше температура, тем больше плотность углублений. Углубления начинают укрупняться, объединяться в проходы, разделять плёнку Ag на небольшие плато разных высот при двухшаговом росте с температурой осаждения $T > 230$ К [10].

Было определено, что границы раздела Ag/Si являются атомарно неровными и нет никакой силицидной фазы даже при КТ [38]. Таким образом, разумно предположить, что увеличение температуры осаждения ухудшает сглаженность плёнки Ag вследствие термоактивированного образования центров кристаллизации и процессов роста на подложке Si(111). Предполагается, что двухшаговый рост подавляет обычный процесс роста и помогает системе придерживаться необычного процесса роста, при котором понижение электронной энергии плёнки является основной движущей силой.

Исследование с помощью дифракции медленных электронов (ПАП-ДМЭ) показывает, что плёнки Ag являются (111)-ориентированными, но состоят из множества малых (1,5 нм) зёрен непосред-

ственно после осаждения при 100 К [39]. Зёрненная структура также наблюдается с помощью СТМ для плёнок Ag, осаждённых при 80–100 К [40, 41]. Указывается, что эти зёрненные структуры возникают в результате ограниченной поверхностной диффузии и они являются метастабильными [12].

Оба исследования, — ПАП-ДМЭ и СТМ, — показывают, что зёрненная структура изменяется на атомарно плоскую морфологию после отжига. Структурное изменение после отжига очень интересно с научной и технологической точек зрения. Однако никаких подробностей не выявлено в системе Ag/Si, несмотря на то, что изучение с помощью рентгеновской дифракции [42] показывает существование множества метастабильных структур в системе Pb/Si(111), в которой является преобладающей бислойная стабильность, вызванная осцилляциями Фриделя.

Так как между плёнками Ag и подложками Si существует несоответствие решёток в 25%, то эпитаксиально выращенная атомарно плоская кристаллическая плёнка Ag(111) однородной толщины вызвала бы огромную энергию несоответствия на подложках Si(111), если бы связь между плёнкой и подложкой была достаточно сильной. Большое напряжение несоответствия ослабевает при образовании трёхмерных островков в обычной гетероэпитаксиальной системе [43]. Напряжение несоответствия может быть эффективно снято около вершук трѳхмерных островков [43, 44]. Однако плѳнки Ag, выращенные с помощью двухшагового метода, сохраняют атомарно плоскую морфологию, несмотря на большое решѳточное несоответствие.

Возможно, связь плѳнка-подложка достаточно слабая, чтобы полностью учитывать релаксацию плѳнки Ag, как, например, в случае плѳнки Ag(111) на подложке Ni(111) [45]. Другой возможностью является введение дислокаций. Так на, выполненных Мейер и Райдер, СТМ снимках относительно толстой (40 МС) плѳнки Ag на подложках Si(111) 7×7 , выращенной с помощью двухшаговых процессов наблюдались частичные дислокации Шокли [40]. Данный результат подтверждает тот факт, что атомарно плоские плѳнки Ag понижают энергию напряжения несоответствия, вводя частичные дислокации. В детальном СТМ исследовании [10] сообщалось, что частичные дислокации с высокой плотностью появляются непосредственно после завершения морфологии атомарно плоской плѳнки Ag (то есть при критической толщине). Типичный СТМ-снимок представлен на рис. 11, а. Плотность дислокаций уменьшается с толщиной Ag, тогда как сглаженность плѳнки Ag постепенно ухудшается с образованием единичных и многослойных островков в верхней части поверхности (рис. 11, б).

Наблюдаемое изменение плотности дислокаций в зависимости от толщины объясняется следующим образом. Формирование многослойных островков эффективно для ослабления большого напряжения не-

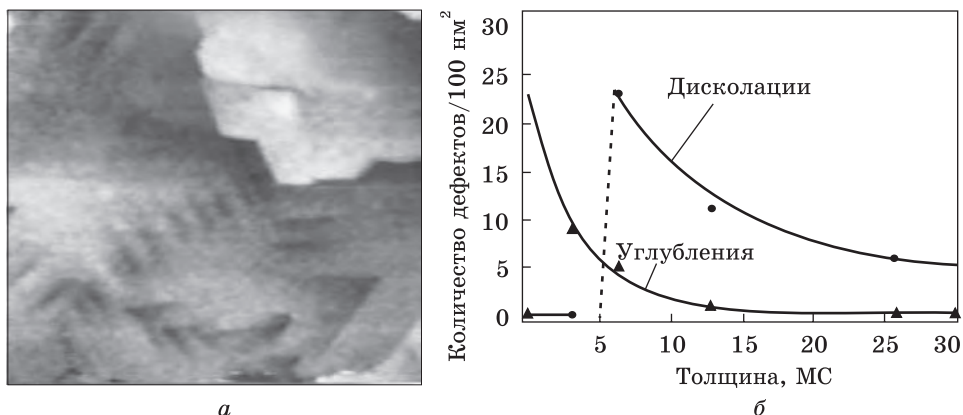


Рис. 11. СТМ-снимок высокого разрешения плёнки Ag критической толщины (6,4 МС): выращенной с помощью двухшагового метода. Температура осаждения: 80 К. $V_s = -0,03$ В, $I_t = 0,2$ нА. Размер съёмки снимка: 20×20 нм² (а). Зависимость количества дефектов (дислокаций и углублений) от толщины плёнки Ag, выращенной с помощью двухшагового метода [14] (б)

Fig. 11. A high-resolution STM image of the two-step grown Ag films of the critical thickness (6.4 ML) (a). Deposition temperature: 80 K. Imaging size: 20×20 nm². $V_s = -0.03$ V, $I_t = 0.2$ nA. Number of defects (dislocations and pits) vs. the thickness of the two-step grown Ag film [14] (b)

соответствия ε . Альтернативный способ ослабления деформационной энергии включает формирование дислокаций в двумерных плёнках. Судя по барьеру для кинетической энергии [43], формирование трёхмерных островков предпочтительно над введением дислокаций.

Однако в системе Ag/Si механизм электронного выращивания принуждает плёнку быть атомарно плоской при критической толщине. Электронный вклад достаточно сильный, чтобы сделать плёнку атомарно плоской, но это приводит к возрастанию деформационной энергии. Таким образом, в качестве альтернативы методу образования многослойных островков плёнка Ag вводит частичные дислокации, чтобы ослабить деформационную энергию и сохранить атомно плоскую морфологию. Однако электронный вклад становится слабее для больших покрытий. Таким образом, плёнка может вновь уменьшить деформационную энергию посредством формирования многослойных островков. В противовес уменьшается плотность дислокаций.

Контроль критической толщины весьма желательный, например, с точки зрения её промышленного применения. Как описано выше в системе Ag/Si(111) критическая толщина $d_{\text{crit}} = 2\alpha/\beta$ определяется с помощью зависящего от толщины баланса между квантовым ограничением и рассеянием валентных электронов в плёнке Ag. Квантованные валентные электроны ограничены конечными потенциальными стенками на поверхности плёнки Ag и на границе раздела плёнка

Ag/подложка Si. Рассматривается ограничивающий потенциал (измеренный относительно дна валентной зоны) порядка энергии Ферми (5 эВ [46]) на границе раздела [42, 47]. Высота ограничивающего потенциала отражена в сдвиге квантованных состояний и в степени рассеяния замкнутых электронов на границе раздела. В этом смысле имеется возможность в лабораторных условиях сдвинуть критическую толщину, модифицируя ограничивающий потенциал на границе раздела. Эта модификация изменяет коэффициенты α и β в выражении для электронной энергии $E_{el} = E_{QWS} + E_C = \alpha/d^2 - \beta/d$ и приводит в результате к сдвигу критической толщины $d_{crit} = 2\alpha/\beta$. С помощью простого вычисления увеличение ограничивающего потенциала с 5 до 6 эВ вызывает сдвиг вниз квантованных состояний только на несколько процентов, хотя длина затухания K рассеянных электронов увеличивается на 10% [48]. Таким образом, изменение потенциала на границе раздела вызывает сдвиг $d_{crit} = 2\alpha/\beta$ главным образом через изменение β .

Изменение потенциала на границе раздела осуществлялось с помощью загонки примеси Al [49] и H [50] на подложки Si(111) перед двухшаговым выращиванием плёнок Ag. Танг с коллегами [49] осадили монослой Al на поверхность Si(111) 7×7 . Затем они выращивали плёнки Ag на такой подложке Al(111)/Si(111) с помощью двухшагового метода. С использованием СТМ было выяснено, что критическая толщина уменьшается с 6 до 2 МС с загонкой примесного слоя Al. Слой Al мог внести вклад в сдвиг критической толщины при изменении деформации и электронного состояния на границе раздела. Однако постоянные решетки для Al и Ag приблизительно равны. Таким образом, изменение деформации считалось незначительным. Базируясь на результатах, выполненных с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), было предположено, что слой Al увеличивал рассеяние заряда на границе раздела [49]. В простой модели «электронного выращивания», все это отразилось в увеличении β . Таким образом, сдвиг вниз d_{crit} является допустимым при введении слоя Al. Однако не было рассмотрено, были ли валентные электроны в плёнке Ag замкнутыми вследствие границ раздела Ag/Al или Al/Si. Обе границы раздела Ag/Al и Al/Si могли вести себя как ограничивающие потенциалы из-за несовпадения их зон [51]. Несмотря на это, критическая толщина уменьшалась, даже если электрон был ограничен не по Ag/Al, а по Al/Si границу раздела. Это уменьшение было приписано увеличению электронного рассеяния на границе раздела.

Показано, что критическая толщина увеличивается при введении H в границы раздела Ag/Si(111) [50]. Мюллер и Нинхаус [50] изготовили покрытые H подложки Si(111) с помощью химической обработки жидкостью. Плёнки Ag осаждались на покрытые H подложки при

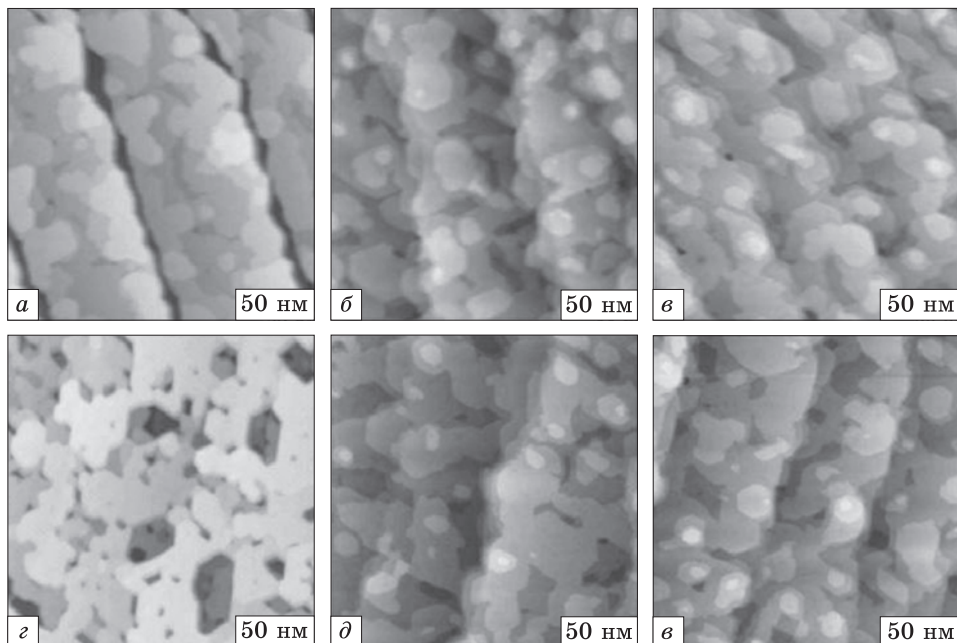


Рис. 12. СТМ-снимки плёнок Ag, выращенных с помощью двухшагового роста на чистых (а–с) и на Н-адсорбированных (д–е) поверхностях Si(111)7×7. Толщина плёнок Ag: 6,4 МС (а, д), 9,6 МС (б, е), 12,8 МС (в, е). $V_s = 2,0$ В, $I_t = 0,2$ нА. Площадь снимков: 300×300 нм² [14]

Fig. 12. STM images of the two-step grown Ag films on the clean (a–c) and H-adsorbed (d–e) Si(111)7×7 surfaces. The Ag film thickness: 6.4 ML (a, d), 9.6 ML (b, e), and 12.8 ML (c, e). $V_s = 2.0$ V, $I_t = 0.2$ nA. Imaging size: 300×300 nm² [14]

210 К и затем отжигались до 300 К на протяжении 8 часов. Полученные плёнки были проанализированы с помощью оже-электронной спектроскопии (ОЭС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно силовой микроскопии (АСМ) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и установлено, что критическая толщина во время формирования непрерывной плёнки была 30 МС. Однако АСМ снимок плёнки Ag, толщиной 34 МС, все ещё показывал атомарно шероховатую морфологию.

Хираяма с соавторами [14] также провели двухшаговое выращивание плёнок Ag на адсорбированных Н подложках Si(111)7×7. В их исследовании атомы Н подавались на поверхности подложки Si(111)7×7 при комнатной температуре. Атомы Н получались путём разрушения молекул с помощью нагрева W нити в камере со сверхвысоким вакуумом. На СТМ снимках поверхностей Si(111)7×7 покрытая Н поверхность является на 40% изменённой [52]. Плёнки Ag осаждались на Н-адсорбированных подложках Si(111) при 110 К и были

потом прогреты до комнатной температуры. СТМ снимки полученных плёнок представлены на рис. 12, *з–е*.

Сравнивая с СТМ снимками плёнок Ag, выращенных двухшаговым методом на чистых подложках Si(111)7×7 и изображённых на приведённом рисунке, установлено, что покрытие сдвигается с 6 МС для чистых подложек Si(111) в сторону больших толщин для Н-адсорбированных подложек Si(111). Критическая толщина составляет 8–9 МС для Н-адсорбированной подложки. По данным УФЭС исследований Н увеличивает заселенность электронных состояний на границах раздела Ag/Si(111) [53]. Предполагается, что атомы Н уменьшают β и увеличивают критическую толщину $d_{\text{crit}} = 2\alpha/\beta$. Этот результат согласовался с СТМ наблюдениями Хираямы [14]. Таким образом, результаты по введению Al и Н демонстрируют, что критическая толщина плоских металлических плёнок может контролироваться в лабораторных условиях с помощью конструирования границы раздела.

7. Заключение

Рассмотрена «квантовая инженерия» по созданию новых форм вещества, выращенных на поверхности полупроводниковых кристаллов. Анализируются механизмы роста металлических плёнок на полупроводниковых подложках. Рассмотрено влияние подложки полупроводников III–V группы на морфологию роста серебряных плёнок.

Описано влияние температуры на морфологию плёнок. Установлены условия стабильности плёнок Ag, выращенных при низких температурах на поверхностях Si(001)2×1 и Si(111)7×7.

Можно сделать вывод, что квантовые эффекты играют решающую роль в конструировании атомарно плоских металлических слоёв серебра на ряде монокристаллических плоскостей.

Благодарность. Работа выполнена в рамках целевой программы научных исследований Отделения физики и астрономии НАН Украины «Изучение фундаментальных физических и астрономических процессов и перспективы их практического применения» КПКВК 6541230-1А.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. A.R. Smith, K.-J. Chao, Q. Niu, and C.-K. Shih, *Science*, **273**: 226 (1996). <https://doi.org/10.1126/science.273.5272.226>
2. D.A. Evans, M. Alonso, R. Cimino, and K. Horn, *Phys. Rev. Lett.*, **70**: 3483 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.3483>
3. Z.Y. Zhang, Q. Niu, and C.-K. Shih, *Phys. Rev. Lett.*, **80**: 5381 (1998). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.5381>
4. D.-A. Luh, T. Miller, J.J. Paggel, M.Y. Chou, and T.-C. Chiang, *Science*, **292**: 1131 (2001). <https://doi.org/10.1126/science.292.5519.1131>

5. M.H. Upton, C.M. Wei, M.Y. Chou, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 026802 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.026802>
6. D.A. Ricci, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **95**: 266101 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.266101>
7. W.B. Su, S.H. Chang, W.B. Jian, C.S. Chang, L.J. Chen, and T.T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 5116 (2001). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.5116>
8. M. Hupalo and M.C. Tringides, *Phys. Rev. B*, **65**: 115406 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.115406>
9. H. Hong, L. Basile, P. Czoschke, A. Gray, and T.-C. Chiang, *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 051911 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2435615>
10. M. Miyazaki and H. Hirayama, *Surf. Sci.*, **602**: 276 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.10.028>
11. G. Neuhold, L. Bartels, J.J. Paggel, and K. Horn, *Surf. Sci.*, **376**: 1 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)01393-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)01393-3)
12. L. Huang, S.J. Chey, and J.H. Weaver, *Surf. Sci.*, **416**: L1101 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00627-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00627-X)
13. J.H. Davis, *The Physics of Low-Dimensional Semiconductors* (Cambridge: Cambridge University Press: 1998).
14. H. Hirayama, *Surf. Sci.*, **603**: 1492 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.09.057>
15. H. Liu, Y.F. Zhang, D.Y. Wang, M.H. Pan, J.F. Jia, and Q.K. Xue, *Surf. Sci.*, **571**: 5 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.08.011>
16. B.M. Trafas, Y.N. Yang, R.L. Siefert, and J.H. Weaver, *Phys. Rev. B*, **43**: 14107 (1991). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.14107>
17. H. Yu, C.S. Jiang, Ph. Ebert, X.D. Wang, J.M. White, Q. Niu, Z. Zhang, and C.-K. Shih, *Phys. Rev. Lett.*, **88**: 016102 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.016102>
18. A. Pimpinelli and J. Villain, *Physics of Crystal Growth* (Cambridge: Cambridge University Press: 1998). <https://doi.org/10.1017/CBO9780511622526>
19. K.-J. Chao, Zhenyu Zhang, Ph. Ebert, and C.-K. Shih, *Phys. Rev. B*, **60**: 4988 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.4988>
20. W. Schottky, *Phys. Z.*, **41**: 570 (1940).
21. N.F. Mott, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **34**: 568 (1938). <https://doi.org/10.1017/S0305004100020570>
22. W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces, Springer Series in Surface Science* (Eds. G. Ertl, R. Gomer, and D. L. Mills) (Berlin, Heidelberg: Springer: 1993), Vol. 26, p. 1. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04459-9_1
23. P. Kocán, I. Ošťádal, and P. Sobotík, *Surf. Sci.*, **600**: 3928 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.103>
24. M. Hossain, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu, *Phys. Rev. B*, **67**: 153307 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.153307>
25. S. Okano and A. Oshiyama, *Surf. Sci.*, **554**: 272 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.02.015>
26. C. Zhang, G. Chen, K. Wang, H. Yang, T. Su, C.T. Chan, M.M.T. Loy, and Xudong Xiao, *Phys. Rev. Lett.*, **94**: 176104 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.176104>
27. K. Wang, C. Zhang, M. Loy, and X. Xiao, *Phys. Rev. Lett.*, **94**: 036103 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.036103>
28. P. Sobotík, P. Kocán, I. Ošťádal, *Surf. Sci.*, **537**: L442 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00608-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00608-3)
29. T. Jarolímek, P. Sobotík, I. Ošťádal, and J. Mysliveček, *Surf. Sci.*, **482**: 386 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)01039-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)01039-6)

30. I. Matsuda and H.W. Yeom, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **126**: 101 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(02\)00145-7](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00145-7)
31. I. Matsuda, H.W. Yeom, and K. Tono, and T. Ohta, *Surf. Sci.*, **438**: 231 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00574-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00574-9)
32. H. Wern, R. Courths, G. Leschik, and S. Hufner, *Z. Phys. B*, **60**: 293 (1985). <https://doi.org/10.1007/BF01304449>
33. F. Patthey and W.-D. Schneider, *Phys. Rev. B*, **50**: 17560 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17560>
34. M.A. Miller, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. B*, **41**: 5214 (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.5214>
35. T. Miller, A. Samsavar, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. B*, **50**: 17686 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17686>
36. G. Neuhold and K. Horn, *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 1327 (1997). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1327>
37. M. Watai and H. Hirayama, *Phys. Rev. B*, **72**: 085435 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085435>
38. E.J. Leonen, M. Iwami, R.M. Tromp, and J.F. van der Veen, *Surf. Sci.*, **137**: 1 (1984). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90673-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90673-3)
39. F. Moresco, M. Rocca, T. Hildebrandt, and M. Henzler, *Surf. Sci.*, **463**: 22 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00536-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00536-7)
40. G. Meyer and K.H. Rieder, *Appl. Phys. Lett.*, **64**: 3560 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.111197>
41. G. Meyer and K.H. Rieder, *Surf. Sci.*, **331–333**: 600 (1995). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00325-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00325-8)
42. P. Czoschke, H. Hong, L. Basile, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. B*, **72**: 075402 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.075402>
43. B. Voigtlander, *Surf. Sci. Rept.*, **43**: 127 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00012-7)
44. J. Tersoff and F.K. Le Gouze, *Phys. Rev. Lett.*, **72**: 3570 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3570>
45. S. Nakanishi, K. Umezawa, M. Yoshimura, and K. Ueda, *Phys. Rev. B*, **62**: 13136 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.13136>
46. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston: 1976).
47. T.G. Pedersen, K. Pedersen, and T.B. Kristensen, *Phys. Rev. B*, **60**: R13997 (1999). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.4880>
48. M. Miyzaki, *Master Thesis* (Tokyo: Tokyo Institute of Technology: 2008).
49. Z. Tang, J. Teng, Y. Jiang, J. Jia, J. Guo, and K. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **102**: 053504 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2773630>
50. T. Muller, H. Niehaus, *J. Appl. Phys.*, **93**: 924 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1530714>
51. T.-C. Chiang, *Surf. Sci. Rept.*, **39**: 181 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(00)00006-6)
52. J.J. Boland, *Adv. Phys.*, **42**: 129 (1993). <https://doi.org/10.1080/00018739300101474>
53. A. Arranz, J.F. Sanchez-Royo, J. Avila, V. Perez-Dieste, P. Dumas, and M.C. Asensio, *Phys. Rev. B*, **65**: 195410 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.195410>

Получено 10 января 2019 г.;
окончательный вариант — 15 января 2019 г.

*Л.І. Карбівська, О.Я. Кузнецова,
В.Л. Карбівський, С.С. Смоляк, В.А. Артемюк*

Институт металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

КВАНТОВА ПРИРОДА МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ МОНОШАРОВИХ СТРУКТУР Ag НА МОНОКРИСТАЛІЧНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПОВЕРХНЯХ

Оглянуто «квантову інженерію» зі створення нових форм речовини, вирощених на поверхні напівпровідникових кристалів. Проаналізовано механізми росту металевих плівок на напівпровідникових підкладках. Розглянуто вплив підкладки напівпровідників III–V групи на морфологію росту срібних плівок. Описано вплив температури на морфологію плівок. Встановлено умови стабільності низькотемпературного росту плівок Ag на поверхнях Si(001)2×1 і Si(111)7×7. Зроблено висновок про те, що квантові ефекти відіграють вирішальну роль у конструюванні атомарно плоских металевих шарів срібла на ряді монокристалічних площин.

Ключові слова: монокристалічні напівпровідникові поверхні, плівки срібла, морфологія плівок.

*L.I. Karbivska, O.Ya. Kuznetsova,
V.L. Karbivskyy, S.S. Smolyak, and V.A. Artemyuk*

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

THE QUANTUM NATURE OF THE FORMATION MECHANISMS OF Ag MONOLAYER STRUCTURES ON THE MONOCRYSTALLINE SEMICONDUCTOR SURFACES

The ‘quantum engineering’ of creation of the new forms of matter grown on the surface of semiconductor crystals is reviewed. The growth mechanisms for metal films on the semiconductor substrates are analyzed. The effects of a semiconductor substrate of III–V group on the morphology of the silver-films’ growth are considered. An influence of temperature on the morphology of films is described. The stability conditions for a low-temperature growth of Ag films on the Si(001)2×1 and Si(111)7×7 surfaces are revealed. As concluded, the quantum effects play a crucial role in the design of atomically flat metallic silver layers on the series of single crystal planes.

Keywords: single crystal semiconductor surfaces, silver films, morphology of films.