

11;12

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РЕКОНСТРУКЦИЮ ПОВЕРХНОСТИ

© О.Л.Голубев, Е.Л.Конторович, В.Н.Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 11 января 1994 г.)

Методами полевой электронной и ионной микроскопии исследовалось влияние сильного электрического поля на процессы, протекающие в бинарных системах адсорбат-адсорбент: Si-W, Be-W, Ni-W и Si-Ir. В случае Si-W, Be-W, Si-Ir зарегистрировано влияние поля порядка 10^7 В/см (при нагреве, достаточном для активной поверхностной диффузии адсорбата) на реконструкцию поверхности подложки, начальные стадии кристаллического роста и (особенно в случае Si-Ir) химическую реакцию в твердой фазе. Наиболее подробно изучена система Si-W, где по величине испаряющего поля определено участие Si в растущих кристаллических образованиях, а по ионным изображениям с атомным разрешением выявлена структура этих образований, типичная для чистого вольфрама. Основное отличие процессов, протекающих в присутствии поля, от случая, когда поле отсутствует, состоит в том, что атомы подложки — тугоплавкого металла активно участвуют в процессе объемного кристаллического роста. При этом для Si-W и Be-W показано, что реконструируются плоские сетки и грани типа {110} наиболее плотноупакованные и обычно наиболее устойчивые, а в случае системы Si-Ir реконструируются относительно рыхлые грани типа {113}. Тем самым на разнообразных системах выявлено существенное влияние внешнего электрического поля на межатомные связи в приповерхностных областях.

Введение

Если сравнить баланс межатомных сил на какой-либо поверхностной грани и внутри соответствующей ей плоской сетки в объеме кристалла, то очевидным отличием оказывается асимметрия этих сил на поверхности. Эта асимметрия нередко приводит к изменению структуры грани сравнительно со структурой плоской сетки в объеме. Этот эффект называют реконструкцией грани.

Изменению положения атомов на грани (т.е. изменению ее структуры) может способствовать наличие на грани адсорбата, сильно взаимодействующего с атомами грани-подложки. Ряд примеров такого рода приведен в [1, с. 156–159]. Эти примеры относятся главным образом к адсорбции на тугоплавких металлах химически активных газов, таких

как кислород, причем реконструкция затрагивает не наиболее плотноупакованные грани. Реконструкцию в случае адсорбции было бы справедливо связывать с поверхностной химической реакцией,¹ однако термин реконструкция (без оговорок) применяется и в этом случае достаточно широко. Следует отметить, что активное взаимодействие атомов адсорбата с атомами подложки может иметь место и при сохранении последними своих классических решеточных положений. В этом случае нет оснований говорить о реконструкции.

Сильное электрическое поле напряженностью 10^7 – 10^8 В/см, сравнимое с межатомными полями и естественным электрическим полем в двойном слое у поверхности (поле порядка 10^8 В/см, обеспечивающее удержание электронов внутри проводника), безусловно изменяет существующий баланс сил. Вполне оправданно ожидать его влияния на реконструкцию поверхностных граней. Методы полевой электронной и особенно ионной микроскопии используют такие сильные внешние поля. В литературе имеются редкие упоминания о наблюдении измененных поверхностных структур (в случае чистых металлов) методами полевой ионной микроскопии [^{1–3}].

Более богатый материал касается наблюдений полевыми эмиссионными методами реконструкции при наличии адсорбата [^{1,4–6}]. Как правило, в этих случаях наиболее плотноупакованные грани подложки оказываются устойчивыми и сохраняют свою первоначальную структуру. Измененные же структуры, наблюдавшиеся, например, в работе [⁵], соответствовали результатам, полученным на микроскопических гранях методами дифракции медленных электронов (ДМЭ). Иными словами, в этом случае рассматривались структурные изменения, типичные для взаимодействия адсорбата и подложки в отсутствие поля. Отметим, что наиболее часто используемый при изучении реконструкции поверхности метод ДМЭ вряд ли пригоден для исследования этого явления в достаточно сильных полях, так как их трудно создать у макроскопической поверхности кристалла. Применение техники сканирующей туннельной микроскопии допускает создание таких полей локально в отдельных точках плоского образца. Однако в этом случае значительные трудности вызовут проблемы вакуумной чистоты и нагрева образца (для необходимой активации).

Адекватной задаче определения влияния электрического поля на реконструкцию поверхности является методика полевой эмиссионной микроскопии. У поверхности тонких острий легко создаются поля 10^7 – 10^8 В/см. Эта техника допускает нагрев образца и оперирует в условиях идеальной вакуумной чистоты.

В задачу работы входил поиск таких структурных перестроек поверхности, связанных с изменением положений атомов грани, которые не имели место в отсутствие сильного электрического поля. Исследовались монокристаллы тугоплавких металлов, покрытые адсорбатом. Наиболее подробно была исследована система кремний на вольфраме. Кроме Si–W опыты проведены также с Be на W, Ni на W и Si на Ir. Главное внимание во всех случаях обращалось на наиболее плотноупакованные грани как на образования, наиболее прочные и, как правило, стабильные по отношению к воздействию перечисленных адсорбатов.

¹ Это замечание было сделано профессором И. Блоком на семинаре в институте им. Ф. Габера (Берлин).

Выбор адсорбатов определялся следующими причинами: кремний отличается от металлов иным характером в собственной решетке, соответственно связь кремний–металл должна быть химической, типичной для связи в силицидах; бериллий, металл непереходный, мог в принципе образовывать с вольфрамом связь Ве–W, по характеру несколько отличную от металлической; никель, металл переходный, но, как Si и Ве с малым атомным радиусом, был выбран для сравнения.

Техника эксперимента

Использовалась методика полевой электронной и ионной микроскопии [7,8]. В первом случае применялись как обычные отпаянные стеклянные приборы, так и полевой эмиссионный микроскоп с микроканальным усилителем яркости, присоединенный к вакуумной установке и допускающий напуск изображающего газа (например, неона). Этот микроскоп использовался и в ионном режиме. Вольфрамовые и иридиевые острия с радиусом закругления 10^{-5} – 10^{-6} см получали электролитическим травлением. Кремний напылялся из источника в виде прогреваемого штабика, расположенного сбоку от острия. Так же расположенный источник никеля представлял собой прогреваемую током проволоку, бериллий напылялся из кристалла металла, помещенного в вольфрамовую спираль. Количество осадка калибровалось по работе выхода φ на основе известных работ [9] для Si, [10] для Ве и [11] для Ni. Напряженность электрического поля F при известной φ определялась по наклону вольт-амперных характеристик Фаулера–Нордгейма ($\lg I/V^2 = f(1/V)$, где I — ток эмиссии, V — напряжение). При неизменном форм-факторе $\alpha = F/V$ для исходного острия те же характеристики позволяли определять φ поверхности, покрытой адсорбатов. Температура острия определялась оптическим пирометрированием с экстраполяцией к низким температурам по сопротивлению дужки, поддерживающей острие. Давление остаточных газов, адсорбируемых при комнатной температуре на поверхности, в электронном режиме было ниже 10^{-10} Тор.

Повторяя эксперимент на одном и том же образце в том же самом температурно-временном режиме, но с адсорбатов и без адсорбата, в присутствии поля или же без поля, требовалось выявить принципиальные особенности опыта с адсорбатов в присутствии поля и доказать, что эти особенности связаны с реконструкцией подложки, которая не наблюдается в других вариантах опыта (без адсорбата или без поля).

Система кремний–вольфрам

а) Наблюдение термополевых микровыступов на грани (110) вольфрама. При нагреве вольфрамового монокристаллического острия до температур, достаточных для активной поверхностной диффузии атомов в умеренно сильных электрических полях (2 – $5 \cdot 10^7$ В/см), происходит так называемая перестройка поверхности в электрическом поле [12]. Она проявляется, в частности, в разрастании плоских граней {112}, {100} и {110}, которые, однако, остаются идеально гладкими. Если поле F превышает некоторые пороговые значения [13], то в рыхлых областях кристалла вырастают так называемые

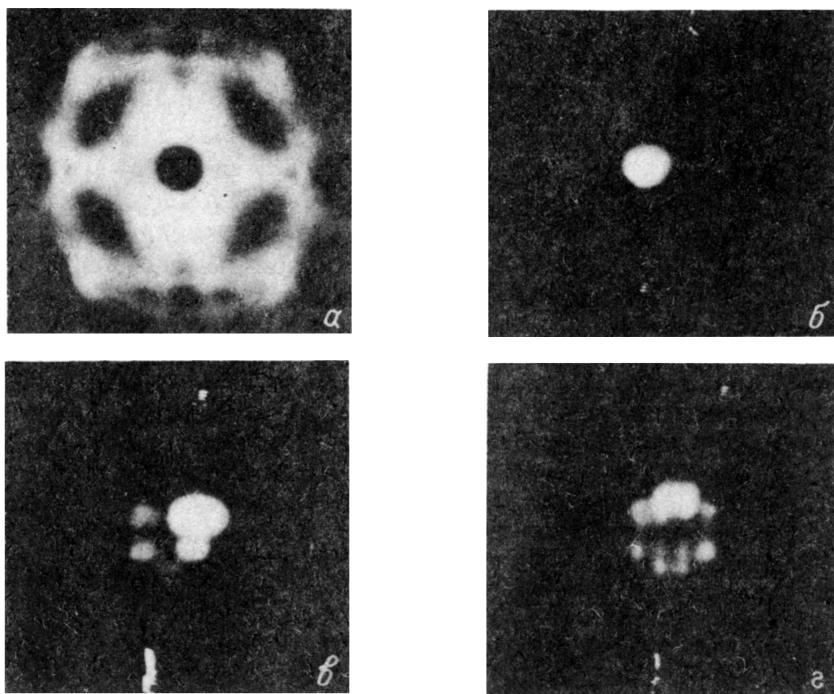


Рис. 1. К образованию термополевых микровыступов на грани $\{110\}$ вольфрама, с адсорбированным на ней кремнием (автоэлектронные эмиссионные изображения) *a* — исходная поверхность, примерно моноатомный слой Si на W, получен напылением соответствующего слоя при комнатной температуре и прогревом при $T \cong 1300$ К в отсутствие поля; *b* — микровыступ, выросший после прогрева поверхности типа рис. 1, *a* при 1150 К в присутствии поля $3.5 \cdot 10^7$ В/см; *v* — после прогрева при $T \cong 1000$ К без поля микровыступ (рис. 1, *b*) затупился и стали видны другие микровыступы, выросшие на грани $\{110\}$; *z* — прогрев при $T = 1200$ К без поля сгладил микровыступы и выявил крупные ступени на грани $\{110\}$.

термополевые микровыступы — пирамидальные образования с острой вершиной и размером 100–300 Å у основания. На чистом вольфраме никогда не наблюдался рост микровыступов на гранях $\{110\}$ — наиболее плотноупакованных гранях ОЦК-решетки вольфрама.

При напылении на вольфрам примерно моноатомного слоя Si и прогреве острия в отсутствие поля до $T \cong 1300$ К образуется ограниченно-скругленная форма (рис. 1, *a*), характеризующаяся, так же как и форма отжига чистого вольфрама, плоскими атомно гладкими гранями $\{110\}$. В частности, круглая грань $\{110\}$ в центре эмиссионной картины рис. 1, *a* (на вершине острия) не обнаруживает шероховатости, которая была бы заметна уже в автоэлектронном режиме. Однако если кристалл W с моноатомным слоем Si (типа рис. 1) прогреть до температур 1150–1300 К в полях $3-5 \cdot 10^7$ В/см, то острые микровыступы вырастают прямо на этой плоской грани. На рис. 1, *b* виден из них — самый острый. Легкое сглаживание прогревом в отсутствие поля обнаруживает и другие микровыступы на этой грани (рис. 1, *v*), а более интенсивное сглаживание демонстрирует крупные ступени (рис. 1, *z*) на прежде гладкой подложке. Такие микровыступы образуются при удивительно низких температурах и полях. Это следует из рис. 2, по-

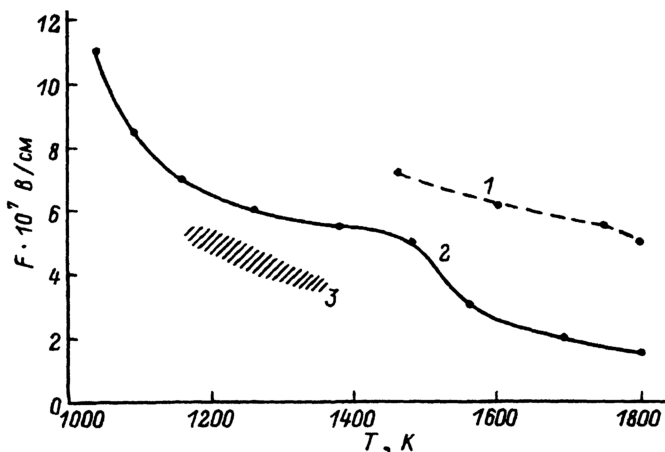


Рис. 2. Кривые характеризующие пороговые напряженности электрического поля F , необходимые для появления термополевых микровыступов при определенной температуре T для чистого вольфрама (1), чистого кремния (2) и в случае моноатомного слоя Si на грани (110) вольфрама (3).

казывающего пороги возникновения термополевых микровыступов (в координатах T, F) для чистого вольфрама (вблизи граней {110}), для толстых слоев кремния и в рассматриваемом здесь случае (во всех случаях прогрев производился в поле, тормозящем электроны).

Визуализация атомной структуры обсуждаемых микровыступов в ионном режиме (с неонem в качестве изображающего газа) выявила большое сходство их с микрорекристаллами чистого вольфрама (рис. 3). В то же время немногие известные из литературы ионные изображения силицида вольфрама [14] и чистого кремния [15] не обнаруживали такого сходства. Для проблемы реконструкции важно выяснить, каков хотя бы примерный состав выросших микровыступов. Если микровыступы построены из атомов кремния, то мы имеем дело с эпитаксиальным ростом, возможно, на неизменно гладкой исходной грани вольфрама. Если же они содержат преимущественно атомы вольфрама, это означает, что грань {110} W становится неустойчивой, достаточно шероховатой, чтобы на ней стали возможны зарождение и рост вольфрамовых микровыступов. Опыты по выращиванию микровыступов типа рис. 1 и 3 многократно повторялись.

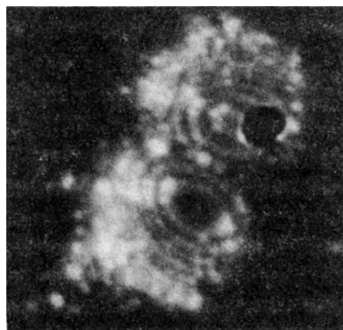


Рис. 3. Ионное эмиссионное изображение двух термополевых микровыступов, выросших на грани {100} вольфрама в присутствии моноатомного слоя кремния (после некоторого полевого испарения).

Кристаллы ориентированы, как и исходная грань, по (110), видны некоторые боковые грани, типичные для соответствующих ионных изображений вольфрама. Изображающий газ — неон, $T = 8$ К.

Приведенные рисунки отражают наиболее характерные результаты. Рост микровыступов тесно связан не просто с воздействием электрического поля, но также с его достаточной напряженностью. Они наблюдались лишь на верхней грани типа $\{110\}$, где напряженность поля наиболее высока, и не росли на четырех боковых гранях $\{110\}$. В отличие от случая чистого вольфрама или чистого кремния (в толстых слоях) микровыступы не наблюдались в скругленных ступенчатых областях острия, а также на иных имеющихся гранях ($\{112\}$, $\{100\}$). Грань $\{110\}$, следовательно, предоставляла в этом случае лучшие условия для зарождения и роста. Ионные изображения типа рис. 3 свидетельствовали, что эта грань росла по нормали, автоэпитаксиально, сохраняя структуру и ориентацию, характерную для исходного состояния.

б) Определение испаряющего поля для термополевых микровыступов. Величина испаряющего поля связана с межатомными силами сцепления и может косвенно характеризовать состав кристалла. Испаряющие поля F_v были измерены при комнатной температуре для трех видов термополевых микровыступов примерно одинаковых размеров: для микровыступов из чистого W, из чистого Si, т.е. выращенных на толстых покрытиях (сотни моноатомных слоев Si), и для рассматриваемых микровыступов на гранях $\{110\}$ W. Применялся метод определения F_v , основанный на регистрации самого начального затупления микровыступа по убыванию форм-фактора $\alpha = F/V$ при наращивании напряжения V от опыта к опыту. Для определения α строились характеристики Фаулера-Нордгейма. Измерения проводились в высоком вакууме в полевом электронном микроскопе. В качестве примера на рис. 4 показан один из графиков $\alpha(V)$ для испытаний на полевой испарение микровыступа из массивного кремния. Подобные кривые были получены много раз для каждого из трех сортов микровыступов. Для вычисления F_v использовалось последнее перед резким снижением значение α . Результаты измерений сведены в таблицу

Вид микровыступов	Интервал $F_v \cdot 10^{-8}$ В/см
Чистый вольфрам	4.6–5.1
Чистый кремний	2.6–2.8
Исследуемые микровыступы на грани (110) вольфрама	2.9–3.4

Значения F_v , полученные для вольфрама, меньше, чем известные данные ($5.4-5.7 \cdot 10^8$ В/см), определявшиеся ^[16,17] для обычного острия. Уменьшение F_v для поверхности с крайне высокой кривизной (размерный эффект) неудивительно и обсуждалось, например, в ^[16]. Из наших измерений следует, что выросшие на грани (110) W микровыступы прочнее, чем кристаллы Si, но по значению F_v оказались существенно ближе к последним, чем к таковым из чистого вольфрама. Однако структурно они более соответствовали решетке вольфрама (рис. 3). По-видимому, обсуждаемые микровыступы содержат некоторое количество растворенного Si.² Для заметного уменьшения

² Химический состав обсуждаемых микровыступов предполагается исследовать в подготавливаемых опытах с атомным зондом.

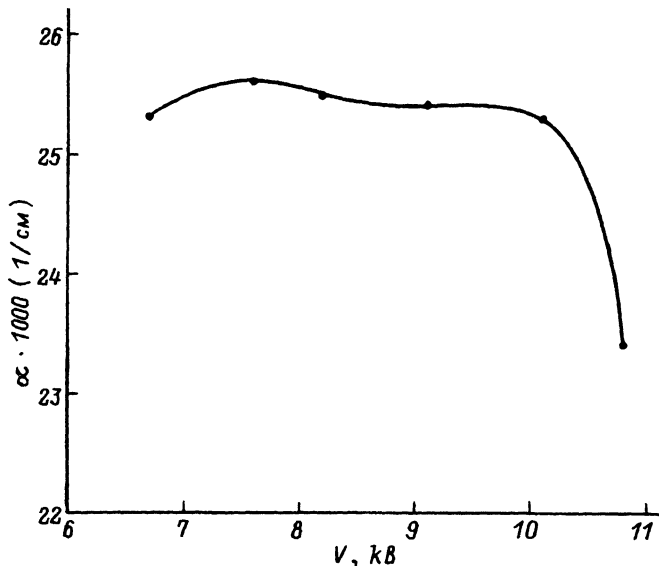


Рис. 4. Кривая, характеризующая сначала постоянство, а затем резкое снижение формфактора α (за счет полевого испарения) по мере приложениия к острию с микровыступом из кремния все большего и большего напряжения V .

межатомной связи оно может быть не слишком велико и не обязательно должно достигать концентрации, присущей силициду. Но даже если бы микровыступы были осторожны из силицида, то их образование на гладкой грани $\{110\}$ -W было бы не менее интересно. Это при всех обстоятельствах требует существенной реконструкции грани-подложки, чтобы зарождение и кристаллический рост на ней стали возможными. При этом надежно показано, что такой процесс осуществляется при нагреве лишь в достаточно сильном поле.

Системы кремний-иридий, никель-вольфрам и бериллий-вольфрам

Опыты с перечисленными бинарными системами проведены в полевом электронном микроскопе (в отпаянных стеклянных колбах). Во всех случаях проводился поиск структур, возникающих при нагреве в электрическом поле, которые сравнивались с тем, что наблюдалось, когда та же обработка повторялась в отсутствие поля. а) Be-W. Бериллий в количестве от долей моноатомного слоя до нескольких таких слоев осаждался на монокристалл вольфрама. При прогреве острия в интервале температур 900–1100 К в отсутствие электрического поля поведение адсорбата не отличалось от ранее изученного и описанного в [10]. Никаких объемных наростов или микровыступов бериллий при этом не образовывал. Однако если нагрев при этих же температурах проводился в присутствии электрического поля порядка 10^7 В/см, то начиная с некоторого порогового значения наросты вырастали. Контрольные опыты с дополнительным напылением [18] бериллия доказали их трехмерный характер. Эти наросты возникали не везде, а лишь в областях $\langle 222 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, включая грани $\{112\}$ и $\{110\}$. Далее их можно было разрушить нагревом без поля. Трудность этого разрушения до-

казывала, что в составе микровыступов несомненно содержался вольфрам. Кристаллы из чистого бериллия, которые нетрудно получить в низкотемпературном осадке, растворялись заметно легче. Наросты не образовывались на и вокруг граней $\{100\}$. Эти последние области формируются плоскими сетками $\{100\}$ и их ступенями. Области же, где наросты возникали, формируются ступенями плоских сеток $\{110\}$ или самой этой сеткой на грани $\{110\}$. Как и в случае Si-W, эффект определялся величиной поля и проявлялся максимально сильно на вершине острия.

Есть все основания считать, что зарождение наростов связано с реконструкцией именно плоских сеток $\{110\}$ при взаимодействии W с Be в присутствии поля. Однако в этом случае (в отличие от Si-W) центров зарождения и роста было множество и высокие микровыступы не росли. С определенным своеобразием эксперименты с полевыми наростами в системе Be-W согласуется с тем, что наблюдалось для Si на W.

б) Ni-W. Система Ni-W была исследована в широком интервале одновременно действующих температур и полей [19]. Однако явлений, похожих на обнаруженные в системах Si-W, Be-W в этом случае не наблюдалось. Адсорбат как в тонком (около моноатомного), так и в толстых слоях к росту каких-либо образований не приводил. Даже в толстом слое (практически чистый никель) термополевые микровыступы вырастить не удалось. Не были выявлены и какие-либо кристаллические образования, выросшие с участием вольфрама. В случае Ni на W реконструкция при прогреве в поле, очевидно, не имела места.

в) Si-Ir. Эффект появления микровыступов при термополевой обработке слоев Si на Ir, таких, которые не образуются на чистом Ir (т.е. отличающихся и по кристаллографической области их роста, и по прочности), имел место. Однако в отличие от системы Si-W он проявлялся лишь при значительных толщинах осажденного Ir: 9-10 моноатомных слоев вместо одного в случае Si-W. Эти микровыступы вырастали при относительно высокой температуре (T) 1450 K в области граней $\{113\}$. Их количество на грани было невелико, чаще всего это был один микровыступ. Удалить их прогревом без поля трудно. Даже при $T = 1800$ K еще оставались их следы. Что касается тонких покрытий Si на Ir, приблизительно моноатомных, то при нагреве в поле они сказывались лишь на температуре, но не форме перестройки. Эта температура, соответствующая разрастанию основных плоских граней за оптимальные времена (порядка минут), при напылении Si повышалась от 920 до 1150 K.

Таким образом, система Si-Ir обнаружила некоторые эффекты, похожие на те, что наблюдались в случаях Si-W и Be-W, но вместе с тем проявляла и значительную индивидуальность. Поскольку характерные эффекты, происходящие в присутствии электрического поля в этом случае, требуют значительного количества адсорбата, речь может идти не просто об изначальной реконструкции грани $\{113\}$ (это необходимо для появления зародышей роста), но и о продвинутой химической реакции (образовании одного из силицидов), стимулированной электрическим полем. Отметим, что нагрев 10 моноатомных слоев Si на Ir при 1450 K, но в отсутствие поля приводил, разумеется, к появлению приповерхностной корки некоторого иного силицида, который однако, при 1800 K легко разрушался (растворялся, испарялся), обнажая чистый иридий.

Таким образом, четыре исследованные бинарные системы продемонстрировали различную реакцию на прогрев в электрическом поле. Три из них (Si-W, Si-Ir, Be-W) обнаружили несомненное влияние поля на реконструкцию определенных кристаллографических граней, последующий процесс кристаллического роста и, по-видимому, на протекающую, может быть, не во всех случаях поверхностную химическую реакцию. Поскольку эксперименты выявили существенную индивидуальность поведения изученных систем, то формулировать общие закономерности пока рано. Тем не менее очевидно, что влияние поля на изменение структуры обычно весьма прочных граней проявляется тогда, когда взаимодействие адсорбата с подложкой предполагает большее или меньшее изменение характера межатомной связи.

Работа выполнена в соответствии с программой № 94-02-06053 российского фонда фундаментальных исследований. Авторы признательны фонду за поддержку. Они благодарны также В.Г. Бутенко и Т.И. Судаковой за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевой испарение. М.: Наука, 1980.
- [2] Muller E.W. // 15 FESymposium. Bonn, 1968.
- [3] Brenner S.S. // 16 FESymposium. Pittsburg, 1969.
- [4] Tsong T.T. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 417.
- [5] Rendulic K.D. // Surf Sci. 1970. Vol. 21. P. 401.
- [6] Nishikawa O. Utsumi T. // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44. P. 945.
- [7] Muller E.W. // Ergebn. d. Exakt. Naturwiss. 1959. Bd 27. S. 290.
- [8] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. // Автоионная микроскопия (принципы и применения). М.: Металлургия, 1974.
- [9] Зубенко Ю.В., Маринова П.С. // Bulg. J. Phys. 1974 Vol. 1. N 1. P. 70-79.
- [10] Комар А.П., Саеченко В.П., Шредник В.Н. // РиЭ. 1960. № 5. с. 1211.
- [11] Jones I.P. // Nature. 1966. Vol. 211. N 5048. P. T41-T43.
- [12] Сокольская И.Л. // ЖТФ. 1956. Т. 26. Вып. 6. С. 1177.
- [13] Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 2. С. 405.
- [14] Tsong T.T. // Analytical Technique for Thin Films / Ed. R. Rosenberg, K.N. Ku. 1988. New York: Academic Press. P. 449.
- [15] Tsong T.T. // Surf. Sci. Rep. 1988. Vol. 8. N 314. P. 127.
- [16] Muller E.W., Young R.D. // J. Appl. Phys. 1961. Vol. 32. P. 2425.
- [17] Sakurai T., Muller E.W. // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48. P. 2618.
- [18] Шредник В.Н. // ФТТ. 1959. Т. 1. Вып. 7. С. 1134.
- [19] Golubev O.L., Kontorovich E.L., Shrednik V.N. // 41 IFESymposium. Rouen, 1994.