

13.2

## Характерные закономерности конденсации слоев никеля на поверхности монокристалла вольфрама

© О.Л. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: O.Golubev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2020 г.

В окончательной редакции 20 апреля 2020 г.

Принято к публикации 20 апреля 2020 г.

С помощью методов полевой эмиссионной микроскопии изучались конденсация и адсорбция Ni от долей моноатомного слоя до нескольких сотен слоев на поверхности монокристаллического W-острия в широком диапазоне изменения температур  $T$  поверхности. Адсорбция Ni на W в отличие от адсорбции Si на W никакой реконструкции поверхности W не вызывает при любых температурах  $T$  подложки, не наблюдается также и явлений объемной диффузии и полевой реконструкции поверхности. При многослойных покрытиях Ni на поверхности W вырастают кристаллиты Ni с собственной структурой и огранкой: при низких  $T$  на плотноупакованных гранях, а при высоких  $T$  — и на рыхлых гранях W. Наличие сильного внешнего электрического поля позволяет удерживать кристаллиты на поверхности W при температурах, гораздо более высоких по сравнению с температурой их растворения в отсутствие внешнего поля.

**Ключевые слова:** никель, вольфрам, конденсация, работа выхода.

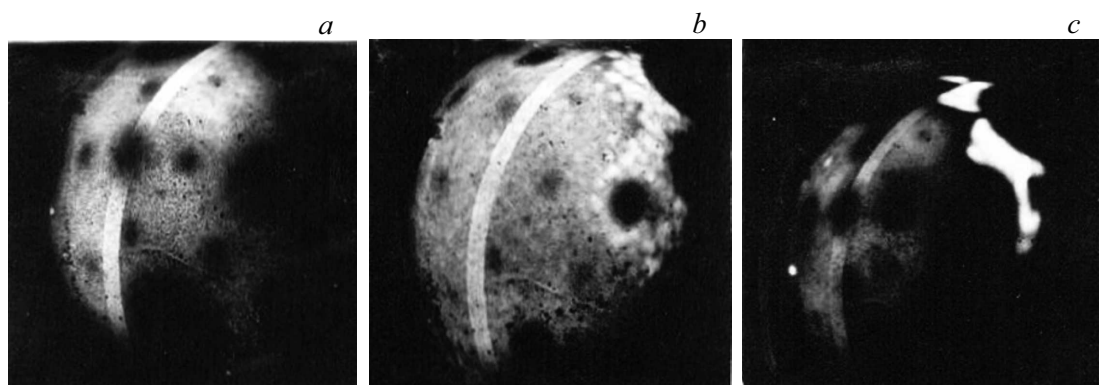
DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49668.18298

Согласно проведенным нами ранее исследованиям конденсации и адсорбции Si на поверхности W и происходящих при этом структурных формоизменений, в процессе конденсации Si на поверхности W формируется низкотемпературный моноатомный слой (монослой), повторяющий структуру W, а при более высоких температурах  $T$  — поверхностный силицид, связанный с реконструкцией поверхности W. Оба типа монослоев характеризуются как разными электронными свойствами, так и разным ориентирующим действием при наращивании новых слоев адсорбата [1,2]. Кроме того, при одновременном воздействии сильных электрических полей  $F$  и высоких температур  $T$  наблюдается явление полевой реконструкции поверхности, когда центральная плоская грань  $\{110\}$  W становится ступенчатой и на ступенях формируются наноразмерные наросты из силицида  $WSi_2$  [3]. Поэтому было интересно проследить наличие (либо отсутствие) подобных явлений в случае, если в качестве адсорбата на том же W классический полупроводник Si заменить на классический металл Ni. С учетом того, что исследования адсорбции и миграции Ni на W были проведены ранее в ряде работ, в том числе с использованием полевых эмиссионных методов [4–8], главное внимание в работе уделяется изучению состояния поверхности в процессе конденсации и результатам одновременного воздействия высоких  $T$  и сильных  $F$  (термополевого воздействия) на монослойные и сверхмонослойные покрытия Ni на поверхности W.

Основные эксперименты, результаты которых представлены в настоящей работе, были выполнены с помощью методов полевой эмиссионной микроскопии. Монокристаллические W-острия с радиусом кривизны в доли микрометров получались методом обычного

электролитического травления в 5% растворе NaOH. В качестве источника атомов Ni использовалась никелевая проволока, длительно прогреваемая в высоком вакууме, а контроль чистоты потока атомов Ni проводился с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Эксперименты выполнялись на универсальной установке, позволявшей совмещать режимы работы полевой электронной, ионной и десорбционной микроскопов [9]. Напряженность электрического поля  $F$  и работа выхода  $\phi$  определялись по наклону эмиссионных характеристик Фаулера–Нордгейма [10].

Для определения количества сконденсированного адсорбата необходимо было получить зависимость работы выхода от числа моноатомных слоев покрытия  $\phi(n)$ , поскольку наличие на этой кривой максимума, который соответствует монослойному покрытию Ni, является доказанным фактом [4–7]. Зависимость  $\phi(n)$  была получена при температуре острия  $T = 500$  К, при которой происходит полное выравнивание слоя Ni, а миграция Ni на W происходит уже даже при  $T \geq 400$  К. На зависимости  $\phi(n)$  (которую мы здесь не приводим) при монослойном покрытии наблюдается максимум  $\phi = 4.82 \pm 0.05$  eV, а в тех случаях, когда  $n \geq 2$ , величина  $\phi$  соответствует уже таковой для чистого W и Ni, поскольку средняя величина  $\phi_W = \phi_{Ni} = 4.5$  eV [11]. Таким образом, Ni ведет себя на поверхности W как электроотрицательный адсорбат, несмотря на равенство их работ выхода. Дело, по-видимому, в том, что атомы Ni по-разному меняют  $\phi$  различных граней W. На грани  $\{110\}$  W, например, Ni может вести себя как электроположительный адсорбат, а на грани  $\{111\}$  W — как электроотрицательный адсорбат. Грань  $\{111\}$  W — одна из самых рыхлых и сильно эмитирующих с  $\phi = 4.4$  eV, близкой к ми-



**Рис. 1.** Полевые электронные изображения поверхности W-эмиттера после конденсации  $n$  монослоев Ni при различных температурах  $T$  подложки.  $a$  — поверхность чистого W;  $b$  — поверхность после конденсации  $n = 50$  монослоев при  $T = 400$  К;  $c$  — после конденсации  $n = 6$  монослоев при  $T = 500$  К.

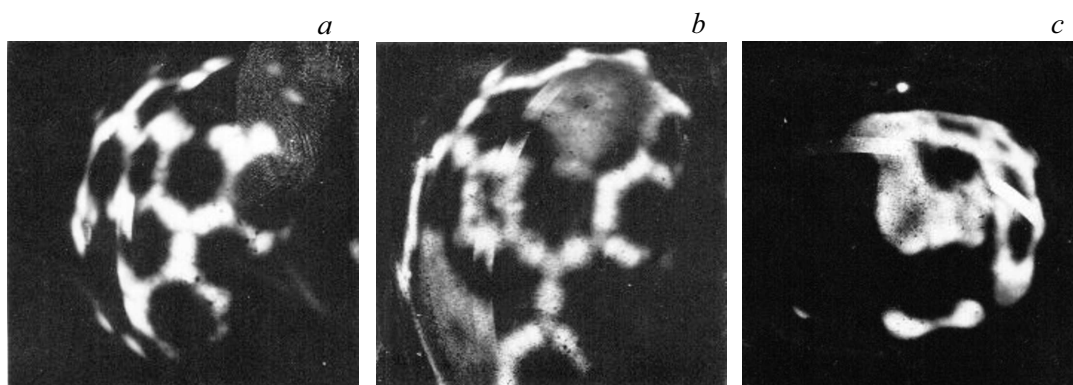
нимальной  $\phi$  для W, а у Ni грань  $\{111\}$  — самая плотноупакованная, имеющая максимальную величину  $\phi = 5.3$  eV. Адсорбированный атом Ni имеет атомный радиус  $r = 0.124$  nm, меньший атомного радиуса W, у которого  $r = 0.143$  nm, и вследствие этого слой Ni может несколько снижать поверхностную шероховатость граней  $\{111\}$  W. Такая зависимость  $\phi(n)$  наблюдается вплоть до температуры подложки  $T = 700$ – $800$  К, при более высоких  $T$  и  $n > 1$  начинают образовываться яркоэмитирующие кольца-выступы вокруг граней  $\{110\}$  W, что может привести к ошибкам в определении  $\phi$  методом Фаулера–Нордгейма.

Длительные (в течение нескольких часов) прогревы слоев Ni на W не давали повода говорить о какой-либо заметной объемной диффузии Ni. Хотя, согласно данным справочника Хансена и Андерко [12], растворение никеля в объеме вольфрама в принципе возможно (растворение составляет  $\sim 0.9$  at.% при эвтектической температуре  $T = 1500$  К); по-видимому, энергия активации объемной диффузии Ni больше теплоты испарения Ni с поверхности W, которая определена как  $Q = 4.5 \pm 0.1$  eV, а сплавы Ni с W получают перемешиванием компонентов в жидком состоянии, чему и соответствуют растворимости, приводимые на равновесных диаграммах состояний.

Адсорбция домонослойных и монослойных покрытий Ni при разных температурах подложки никаких заметных изменений поверхности W не вызывает, за исключением уже отмечавшегося образования на изображении ярких колец вокруг  $\{110\}$  вследствие миграции атомов Ni к краям плоских сеток полюсов, а в основном наблюдается картина квазичистого W. В отличие от кремния Ni не вызывает реконструкцию поверхности W, хотя и ослабляет связи между атомами W, разупорядочивая первый монослой, поскольку при непрерывном поддержании состояния монослоя Ni на поверхности W острый вольфрамовый эмиттер начинает очень быстро тупиться при аномально низких  $T$ . Этот факт замечали и ранее [6], где авторы определили, что

энергия активации миграции атомов W в интервале  $T = 1200$ – $1500$  К падает от  $Q_m = 3.1$  eV для чистого W до  $Q_m = 1.9$  eV при наличии монослоя Ni на поверхности W.

При сверхмонослойных покрытиях Ni и  $T > 450$  К наблюдается рост собственных кристаллитов Ni, главным образом на гранях  $\{110\}$  и их вициналях, а также на  $\{112\}$  и  $\{100\}$  W. На рис. 1 показаны некоторые полевые эмиссионные изображения поверхности после конденсации различных количеств Ni при разных температурах подложки. Рис. 1,  $b$  показывает, что при температуре подложки  $T = 400$  К даже конденсация 50 монослоев Ni не приводит к образованию наростов Ni (на рис. 1,  $a$  приведено изображение исходного чистого W, яркое кольцо на изображениях — проекция изображения кольцевого источника атомов Ni на экран прибора). Но даже рост температуры подложки до 500 К уже вызывает всего при  $n = 6$  монослоях Ni образование крупного кристаллита Ni на грани  $\{110\}$  W вследствие интенсивной поверхностной миграции атомов Ni, симметрия которого указывает на то, что этот кристаллит ориентирован гранью  $\{111\}$  Ni. Эта ситуация показана на рис. 1,  $c$ . Наросты Ni, хотя и небольшие, образуются даже при  $T = 1000$  К в случае конденсации  $n = 100$  монослоев. Интересно, что в этом случае они вырастают не на плотноупакованных, а на рыхлых гранях  $\{111\}$  W, где энергия миграции должна быть выше. Для роста кристаллитов необходимо предварительное формирование двумерных зародышей, которые образуются посредством поверхностной миграции. При низких  $T \leq 400$  К заметной миграции нет и образуется равномерное покрытие Ni с учетом неоднородности падающего потока. Рост температуры подложки вызывает образование плоских зародышей, а затем и трехмерных кристаллитов, прежде всего на плотноупакованных гладких гранях  $\{110\}$ , где энергия миграции  $Q_m$  минимальна. При более высоких  $T$  начинается обратный процесс двумерной сублимации, разрушающий двумерные зародыши. Скорость данного процесса возрастает с ростом  $T$  сильнее, чем скорость



**Рис. 2.** Полевые электронные изображения поверхности W-эмиттера после конденсации различных количеств  $n$  монослоев Ni и последующего воздействия при различных температурах  $T$  подложки и напряженностях поля  $F$ . *a* — после конденсации одного монослоя ( $n = 1$ ) при  $T = 650$  К и последующего воздействия при  $T = 1500$  К и  $F = 5.7$  В/нм; *b* — после конденсации  $n = 7$  монослоев при  $T = 650$  К и последующего воздействия при  $T = 1500$  К и  $F = 6.1$  В/нм; *c* — после конденсации  $n = 100$  монослоев при  $T = 650$  К и последующего воздействия при  $T = 1100$  К и  $F = 15$  В/нм.

миграции, поскольку энергия сублимации  $Q_{sub}$  всегда больше  $Q_m$  [13], вследствие этого и повышается величина покрытия Ni, необходимая для роста кристаллитов. На самых рыхлых гранях типа  $\{111\}$  W, где величина  $Q_m$  максимальна, кристаллиты Ni вырастают лишь при самых высоких  $T$ .

В связи с наблюдаемым в случае термополевого воздействия на адсорбционную систему Si–W явлением полевой реконструкции поверхности [3] было интересно проследить за результатами подобного воздействия в случае адсорбции Ni на W. При монослойном покрытии Ni, а также при покрытии  $n = 7$  монослоев (полученных при температуре подложки  $T = 650$  К) в процессе термополевого воздействия никаких изменений эмиссионной картины не наблюдается при обычных величинах напряженности приложенного поля  $F = 5–8$  В/нм вплоть до  $T = 1300$  К, при которой появляются яркие кольца вокруг  $\{110\}$ , при  $T = 1500$  К уже наблюдается заметная перестройка поверхности W, покрытой монослоем Ni, эмиссионная картина этого состояния показана на рис. 2, *a*. Общий характер процесса тот же, что и для чистого W, — расширение граней  $\{110\}$  и  $\{112\}$ , однако есть и отличия. Наиболее сильно расширяются не грани  $\{110\}$ , а грани  $\{112\}$ , по краям которых формируются острые монокристаллические ребра, другим отличием от перестройки чистого W является отсутствие перестройки поверхности в областях граней куба  $\{100\}$ . Если исходным состоянием является не монослой, а слой Ni с  $n = 7$ , то при этом никаких принципиальных отличий от предыдущего случая не наблюдается. На рис. 2, *b* показана эмиссионная картина состояния поверхности, которая получена после термополевого воздействия при  $T = 1500$  К и  $F = 6.1$  В/нм. Хорошо видно, что области граней куба  $\{100\}$  при этом совершенно не перестроены.

Таким образом, при термополевым воздействии на монослойные и сверхмонослойные покрытия Ni на W никаких явлений, связанных с полевой реконструкцией

поверхности, не наблюдается. Было интересно проследить за результатами термополевого воздействия на большие кристаллиты Ni, выращенные на W. При прогреве в отсутствие приложенного поля они, как указывалось, довольно быстро разрушаются уже при  $T = 800–900$  К. Начальная эмиссионная картина (которая здесь не приведена) показывает исходное состояние поверхности после конденсации  $n = 100$  слоев Ni при  $T = 650$  К, на изображении видно несколько больших кристаллитов Ni, которые выросли в основном на гранях  $\{110\}$ , а также на гранях  $\{100\}$  и  $\{112\}$  W. При этом рис. 2, *c* показывает, что даже после одновременного воздействия на такой слой  $T = 1100$  К и  $F = 15$  В/нм все кристаллиты на поверхности W сохраняются, однако некоторое растворение наростов за счет поверхностной диффузии все же возможно на участках периферии острия, где локальное электрическое поле ниже. Если же, понизив  $T$  до 900 К, повысить при этом поле до  $F = 20$  В/нм, то происходит полевая десорбция всего слоя Ni с поверхности W, однако десорбируются при этом только кристаллиты, а монослой Ni остается на W, десорбируется монослой уже при  $F \sim 25$  В/нм в случае комнатной температуры острия.

В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. В случае адсорбции Ni на поверхности W при любых покрытиях Ni и при любых  $T$  подложки никакой реконструкции поверхности не происходит, сначала образуются псевдоморфные слои, а затем вырастают кристаллиты Ni, главным образом на гранях  $\{110\}$  W, по механизму роста Странского–Крастанова.

2. Ni ведет себя на поверхности W как электроотрицательный адсорбат, слабо повышая среднюю  $\phi$  вольфрама за счет повышения  $\phi$  рыхлых граней W.

3. Объемная диффузия Ni в W не наблюдается ни при каких покрытиях Ni и температурах поверхности W. Кристаллиты Ni на поверхности W при низких  $T$

вырастают на плотноупакованных гранях, при высоких  $T$  — на рыхлых гранях  $W$ , а растворяются при весьма низких  $T = 800\text{--}900\text{ K}$ , что много ниже температуры плавления  $Ni$ , за счет поверхностной диффузии адсорбата с вершины острия.

4. Во внешнем приложенном электрическом поле напряженностью  $F \sim 5\text{--}10\text{ V/nm}$  удается удерживать кристаллиты  $Ni$  на поверхности вплоть до  $T \sim 1200\text{--}1300\text{ K}$ . В случае термополевого воздействия явление полевой реконструкции поверхности  $W$  при покрытиях  $Ni$  (в отличие от случая адсорбции  $Si$ ) также не наблюдается.

### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Голубев О.Л. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 23. С. 9–15.
- [2] Голубев О.Л. // ЖТФ. 2020. Т. 90. В. 3. С. 465–470.
- [3] Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1996. Т. 66. В. 3. С. 88–96.
- [4] Iwasaki H., Nakamura S. // Surf. Sci. 1975. V. 52. N 3. P. 597–614.
- [5] Ishikawa W., Takahashi M., Yoshimura T. // J. Phys. de Coll. 1986. V. 47. C2 Suppl. P. C2-365–C2-370.
- [6] Roux H., Piquet A., Uzan R., Drechsler M. // Surf. Sci. 1976. V. 59. N 1. P. 97–114.
- [7] Smith G.D.W., Anderson J.S. // Surf. Sci. 1971. V. 24. N 2. P. 459–483.
- [8] Smith G.D.W. // Surf. Sci. 1973. V. 35. P. 304–318.
- [9] Голубев О.Л. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 6. С. 113–119.
- [10] Fowler R.H., Nordheim L. // Proc. Roy. Soc. A. 1928. V. 119. N 781. P. 173–181.
- [11] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1981. 338 с.
- [12] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 2. 1486 с.
- [13] Shrednik V.N., Odisharia G.A., Golubev O.L. // J. Cryst. Growth. 1971. V. 11. N 3. P. 249–254.