

К теории динамических изменений поверхности во время высокотемпературного полевого испарения

© В.Н. Шредник, Д.В. Глазанов,¹ Е.Л. Конторович

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

¹ Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,
191186 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: glazanov@itcwin.com

(Поступило в Редакцию 13 февраля 2003 г.)

Рассматривается нагретая поверхность металлического острия, к которой приложено сильное электрическое поле. При температурах, достаточных для активации поверхностной самодиффузии, на поверхности вырастают кристаллические наросты и мелкие микровыступы. Последние в случае приложения к эмиттеру положительного потенциала, оказываются источниками ионных потоков высокотемпературного полевого испарения. Рассматриваются условия существования на поверхности эмиттера большего или меньшего количества микровыступов, относительная устойчивость которых обеспечивается балансом между тремя потоками: диффузионным от вершины, диффузионным к вершине и потоком полевого испарения с вершины. Обсуждаются различные возможности реализации такого баланса.

В десорбционном полевым ионном микроскопе микровыступы, испаряющие ионы, визуализируются как более или менее яркие пятна. На фоне хаотичного движения таких пятен выделяются упорядоченные циклические их перемещения: микровыступы выстраиваются в виде пунктирных колец вдоль контура развитых граней кристаллического эмиттера, а затем эти кольца стремительно „схлопываются“ к центру грани. Впервые построена количественная теория этих циклических процессов, объясняющая „замирание“ кольца перед схлопыванием и лавинно ускоряющийся после этого процесс самого схлопывания. Рассчитывалось распределение напряженности электрического поля вдоль поверхности в случае существования на ней нароста, и анализировались диффузионные потоки на разных стадиях его роста и растворения. Анализ результатов расчетов показал, что высота наростов относительно невелика, а их склоны сравнительно пологие.

Введение

Одновременное воздействие поля и температуры на поверхность металлического острия приводит к сложной совокупности явлений, приводящих к изменению формы его вершины [1]. При любом использовании острых эмиттеров необходимо учитывать такие термополевые формоизменения, нередко носящие характер лавинообразно развивающихся неустойчивостей, так как они отрицательно влияют, прежде всего, на постоянство параметров эмиттера. Соответственно результаты детального рассмотрения различного рода нестабильностей на поверхности электронных и ионных эмиттеров могут составить основу теории функционирования надежных полевых источников электронов и ионов, а также могут быть использованы при разработке технологий их создания.

К числу подобных поверхностных явлений относится, в частности, высокотемпературное полевое испарение [2], которое можно определить как процесс ионного испарения, сопровождающийся интенсивной поверхностной диффузией, ростом микровыступов и других более сложных форм: наростов, ступеней и т.п. Отметим здесь, что процесс высокотемпературного полевого испарения может быть, в частности, сам использован, как принцип работы точечных полевых ионных источников с требуемой геометрией и соответственно с необходи-

мыми эмиссионными свойствами, для технологических применений при создании устройств микро- и нанoeлектроники [3,4].

В зависимости от напряженности поля и температуры на поверхности реализуется большое разнообразие ситуаций: от единичного микровыступа на правильно ограниченном кристалле до многочисленных микровыступов, хаотически расположенных на нерегулярной, „изъязвленной“ поверхности [1,5]. В исключительных случаях форма вершины острия может быть стабилизирована. Однако, как правило, поверхность подвержена динамическим изменениям, связанным с процессами кристаллического роста и растворения, сопровождающимися появлением и исчезновением пятен на эмиссионных изображениях.

Термополевые процессы и возникновение различных поверхностных форм экспериментально исследовались для нескольких тугоплавких металлов и сплавов в широком диапазоне полей и температур. В качестве основного средства наблюдения высокотемпературного полевого испарения использовался полевой десорбционный микроскоп [2,5–7].

Тем не менее несколько фундаментальных вопросов до сих пор остаются без ответа. Среди них такие: чем определяется количество микровыступов, образующихся на вершине острия; являются ли эти выступы динамически стационарными, или же принципиально

равновесным (или близкими к таковым); каковы закономерности движения этих микровыступов на поверхности и соответственно эмиссионных пятен на изображениях, рассмотрению перечисленных проблем посвящена настоящая работа.

Характер и количество наблюдаемых термополевых микровыступов

Микровыступы на большей части поверхности острия относительно стабильны. Они „мерцают“ (флуктуируют), но наблюдаются в течение сравнительно длительного времени. Это, вообще говоря, удивительно, так как так называемые „стационарные“ микровыступы (т.е. микровыступы, существующие благодаря балансу между процессами полевого испарения и полевого притока), по-видимому, должны быть не слишком стабильными.

На рис. 1 показан фрагмент диаграммы в координатах (P, K) — давление–кривизна вершины острия, более подробно проанализированной в [5]. Диагонально идущая прямая давления сил поверхностного натяжения $P_v(K) = \nu K$ (ν — коэффициент поверхностного натяжения) делит область (P, K) на две части. В левой верхней части давление электрического поля $P_F = F^2/8\pi$ превосходит P_v и естественный ход полевого роста (показан на рисунке стрелками) направлен на заострение. В правой нижней части $P_F < P_v$ и естественным является процесс затупления.

На рис. 1 приведены кривые $P_F(K)$ для трех значений напряжения U . При этом линия $P_{F1}(K)$, отвечающая напряжению U_1 , четырежды пересекает диагональную граничную линию $P_v(K)$, образуя точки равновесия, из которых лишь две (точки типа А см. ниже) соответствуют устойчивому равновесию: A_1 , соответствующая форме острого перестроенного острия, и A'_1 , соответствующая микровыступу на вершине многогранника.

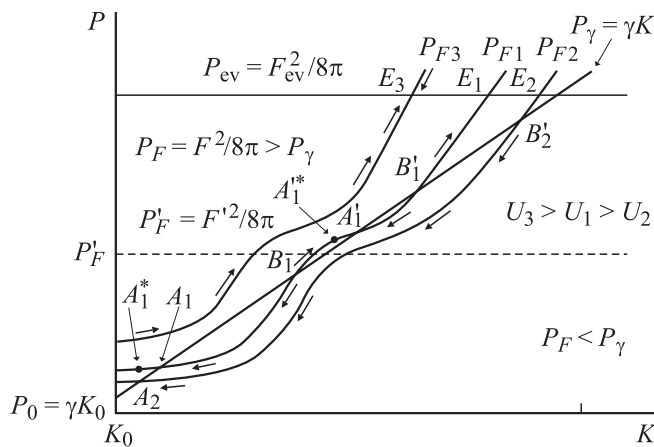


Рис. 1. Диаграмма зависимости полевого давления P_F (отрицательного) на вершине эмиттера от кривизны поверхности K . Кривые — три значения напряжения U ; прямая — давление сил поверхностного натяжения $P_\gamma(K) = \gamma K$; линия P_{ev} — полевого испарения, уравновешивающее полевой рост.

Кривая $P_{F2}(K)$, отвечающая меньшему, чем U_1 , напряжению U_2 , только дважды пересекает линию $P_v(K)$, образуя при этом устойчиво равновесную точку A_2 только в случае перестроенных форм. Кривая $P_{F3}(K)$ ($U_3 > U_1$) вообще не пересекает граничную линию. Единственное стабильное состояние в этом случае соответствует точке E_3 на линии P_{ev} , где потоки диффузии и полевого испарения компенсируют друг друга. Волнообразный ход кривых $P_F(K)$ складывается из участков двух парабол, что детально разъяснено в [5]. Все кривые на рис. 1 соответствуют некоторой постоянной температуре T . С изменением температуры могут измениться значения коэффициента поверхностного натяжения ν и соответственно величины P_v , а также значения P_{ev} .

В соответствии с рис. 1 при больших напряженностях поля F (и соответственно больших P_F) начинается процесс полевого испарения, которое на линии P_{ev} компенсирует приток атомов к вершине в точках типа E -стационарных точках. Флуктуации поля F (которые могут быть вызваны естественной нестабильностью напряжения U) „смещают“ (в терминах рис. 1) микровыступ на близкую соседнюю кривую P_F . При этом случайные повышения F приводят к некоторому затуплению острия, тем не менее стационарный характер микровыступа при этом сохраняется. Однако, случайное флуктуационное понижение F приводит к заострению микровыступа, смещая точку E вправо. Через несколько шагов такой ряд снижений F может сместить точку на диаграмме (P, K) в область ниже линии P_v . Тогда форма острия быстро и необратимо изменится — острие затупится, переходя от случая наличия острого микровыступа к „базовой“ перестроенной форме. Такой „срыв“ соответствует движению по кривой, подобной $P_2(K)$, примерно от точки B'_2 к равновесно устойчивой точке A_2 . Стационарные микровыступы, которым соответствуют точки типа E , по этой причине не должны быть долговечными. В то же время они должны обеспечивать наиболее высокие плотности ионного тока при высокотемпературном полевым испарении.

Множество относительно долгоживущих микровыступов, наблюдаемых на эмиссионной картине десорбционного полевого микроскопа, являются, по-видимому, не стационарными, а приравновесными микровыступами. Равновесный микровыступ (отвечающий точкам A') не должен испарять материал. Тем не менее в зависимости от температуры и материала острия может реализовываться ситуация, когда поле F достаточно велико для того, чтобы полевого испарения включилось в процесс на уровне точки A' (или даже на уровне точки A). Разумеется, состояние взаимной компенсации притока атомов к вершине и оттока от нее (за счет поверхностной диффузии в поле) при этом будет нарушено. Поток полевого испарения добавится к оттоку, обусловленному P_v . Острие при этом будет соответственно затупляться. Однако по мере этого затупления разность $(P_F - P_v)$, которая определяет приток атомов к вершине, будет возрастать, а поток полевого испарения — снижаться вместе со снижением F . Это будет происходить

до тех пор, пока приток атомов к вершине за счет поля не станет равным сумме оттоков, затупляющих выступ: оттока, обусловленного P_v , и оттока за счет полевого испарения. Новая точка стабильности будет тогда располагаться на кривой P_F несколько левее точки A' (или точки A) и будет отвечать весьма стабильному, хотя и слабому потоку полевого испарения при сохраняющейся (самоподдерживающейся) форме эмиттера. Именно такую ситуацию мы и характеризуем как соответствующую приравновесному микровыступу (точка типа A'^*) или приравновесной вершине (точка типа A^*). В этом случае флуктуации напряжения и соответственно поля F не приводят к лавинообразной гибели микровыступа. Кривизна вершины микровыступа (как и для точки типа A) следует изменениям F : при росте F растет и K , а при снижении поля снижается и кривизна. При флуктуативном изменении формы эмиттера (т. е. изменении K) геометрия поверхности возвращается к точке A'^* или A^* , как это характерно для точек A и A' при отсутствии испарения.

Для образования термополевых микровыступов в зависимости от материала и температуры эмиттера, по-видимому, существует некоторое пороговое поле F' [8]. В зависимости от приложенного напряжения и формы поверхности острия это значение F' может быть достигнуто в одной точке или в малом числе точек на поверхности. В этом случае мы получим небольшое количество микровыступов. В противоположной ситуации, при достижении F' во множестве мест, будет наблюдаться множество микровыступов, что отвечает изъязвленной эродированной форме поверхности с выступами или наростами. Очевидно, что первые термополевые микровыступы будут возникать на поверхности перестроенного острия в области ребер и вершин, образованных пересечением кристаллографических граней. Если при этом участки поверхности с наивысшими значениями K испаряют ионы, то множество микровыступов может состоять или из приравновесных выступов (точки типа A'^*) или же из стационарных (точки типа E) образований. Это будет зависеть от положения кривой $P_F(K)$ по отношению к линии P_v и от того, в каком именно месте кривой $P_F(K)$ будет находиться точка P'_F , соответствующая значению F' . При движении изображающей точки по кривой $P_F(K)$ направо из точки (P'_F, K') эта точка, соответствующая растущей форме эмиттера, попадает либо в точку типа A'^* (например, на кривой P_{F1}), либо (если точки типа A нет) сразу в точку типа E (как на кривой P_{F3}).

Макронаросты и динамика их роста и растворения

При достаточных температурах и полях на крупных плотноупакованных гранях вырастают так называемые „макронаросты“ [1]. Их поперечные размеры сравнимы с размерами грани и зависят от радиуса кривизны базового острия, составляя величины порядка 1000 Å. По

форме эти макронаросты представляют собой усеченные конусы или пирамиды. Их высота до сих пор точно неизвестна. Оценка данной величины составляет одну из задач настоящей работы. Как было отмечено в [6,9], процесс роста макронаростов соответствует медленной стадии образования яркого кольца из пятен-микровыступов, окаймляющего вершину по ее верхнему краю.

В работах [6,7] наблюдалось так называемое быстрое „схлопывание колец“ при высокотемпературном поле-вом испарении, соответствующее лавинному процессу „сужения“ макронароста. Кольца наблюдались в поле-вом десорбционном режиме в лучах ионов испаряюще-го материала для таких веществ, как Ir, Pt и др. [6,7,10]. Кольца (на самом деле „пунктирные“) состоят из отдельных пятен, соответствующих термополевым микровы-ступам (рис. 2). Кольца обрамляют плотноупакованные грани базисного острия. Для Ir и Pt это грани {111} и {100}.

Флуктуирующие, возникающие и исчезающие микро-выступы в том случае, когда они локализируются на краю плотноупакованной грани, создают условия для послыного роста этой грани, являясь „генераторами“ зарождения нового слоя [11]. По-видимому, нескольких отдельных микровыступов на контуре плотноупакован-ной грани еще недостаточно для ее быстрого роста. Когда количество микровыступов становится достаточно большим (на изображении они окаймляют всю грань в виде пунктирного кольца), реализуются условия для направленного, стабильного послыного роста. Пока высота макронароста составляет 1–2 моноатомных слоя, поле в области внешнего угла у основания конуса (где кривизна поверхности отрицательна), хотя и начинает понижаться, тем не менее остается достаточно боль-шим, чтобы процесс полевого „затягивания“ атомов в области роста продолжался. По мере роста поле во внешнем углу продолжает понижаться и в конечном счете достигает уровня, который существенно ограни-чивает приток атомов к вершине за счет понижения градиента химического потенциала [12]. Видимо, это и соответствует ситуации, когда кольцо как бы замирает на время от десятков секунд до нескольких минут [6]. В этой стадии поле на верхнем контуре конуса усилено и способствует активному полевому испарению. В этих условиях притока материала для дальнейшего роста уже недостаточно. Приток материала теперь обеспечивается главным образом за счет атомов боковой поверхности конуса, что приводит к его уменьшению в поперечном размере, уменьшению диаметра его основания. Поле на контуре вершины возрастает, что приводит к уси-лению испарения и дальнейшему уменьшению конуса в поперечнике и соответственно увеличению поля на верхней кромке. В результате развивается лавинообраз-ный процесс испарения макронароста, выражающийся в схлопывании колец на изображении.

Эта физическая картина схлопывания колец из микро-выступов была изложена в [9]. Конусы микровыступов на схеме [9] изображались для наглядности довольно

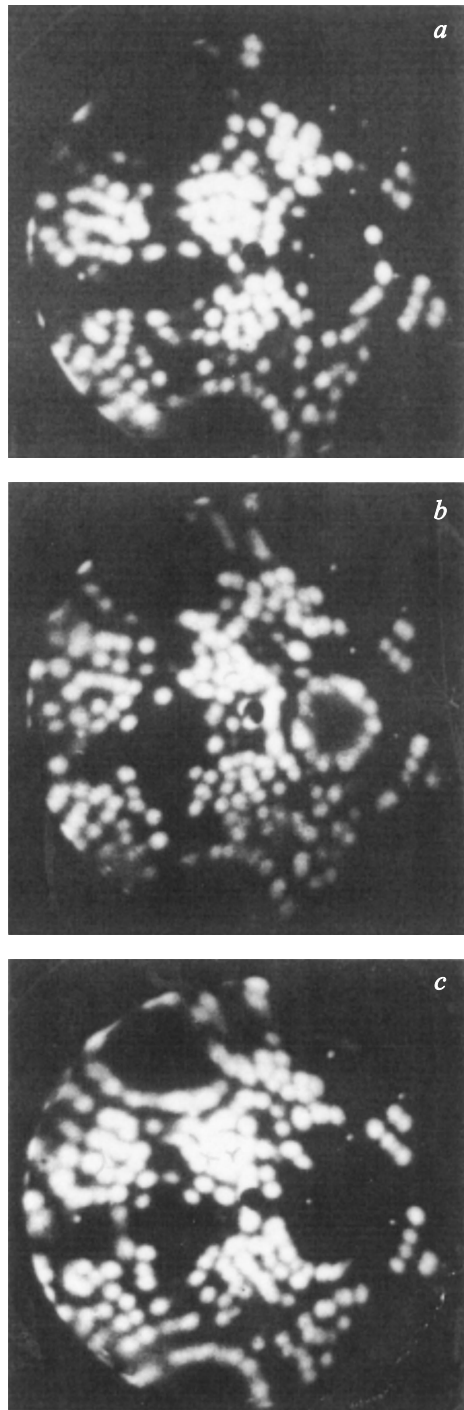


Рис. 2. Стадии высокотемпературного полевого испарения монокристалла иридия при наличии множественных микровыступов (из работы [6]). Значение напряжения $U = 9.9$ кВ температура $T = 1340$ К. Микровыступы, отвечающие отдельным пятнам, изображаются в полевым десорбционном микроскопе за счет потоков ионов I_g , испаряемых с их поверхности. В процессе наблюдения пятна — микровыступы мерцают и движутся. *a* — пятна начинают выстраиваться в кольцо вокруг граней типа $\{111\}$ (справа и внизу), *b* — кольцо на грани $\{111\}$ справа сформировалось и готово к „схлопыванию“, *c* — оно уже исчезло — стадия после „схлопывания“. При этом хорошо видны кольца, образующиеся верхней и нижней граней $\{111\}$.

высокими и с крутыми склонами. Отметим, что количественный анализ предложенной модели проведен не был.

Результаты расчетов распределения напряженности поля по поверхности острия

С целью проверить и уточнить эту картину численными методами было рассчитано распределение напряженности электрического поля по поверхности острия, на которой расположен макронарост. В качестве расчетной модели форма макронароста аппроксимировалась усеченным конусом. Так как радиус кривизны поверхности базовых острий в экспериментах [6,7], составлял величину порядка $1 \mu\text{m}$, то использовалось приближение, в котором эта поверхность считалась плоской. Исследовалась зависимость распределения поля от двух параметров: угла при основании макронароста α и отношения R/H — радиуса верхней площадки выступа к его высоте.

Уравнение Лапласа для потенциала в межэлектродном промежутке решалось итерационным методом конечных разностей на неравномерной сетке с использованием последовательной верхней релаксации. Для расчета распределения напряженности электрического поля по поверхности макронароста и окружающей его исходной поверхности острия использовалась аппроксимация значений потенциала двумерным кубическим сплайном, так как непосредственный конечно-разностный подход к расчету градиента потенциала не обеспечивает требуемой гладкости. Предполагалось также, что углы сечения конуса вертикальной плоскостью не закруглены. С точки зрения расчета это означает, что реальные радиусы кривизны существующих ребер меньше, чем характерный размер ячейки расчетной сетки, что в нашем случае справедливо для атомарно-острых (или близких к таковым) ребер и вершин макронароста.

Очевидно, что существуют две экстремальные линии: край верхней поверхности макронароста, где величина поля максимальна (F_{\max}), и его граница основания, где поле минимально (F_{\min}). На рис. 3 представлено распределение по поверхности величины поля F , отнесенной к F_0 — полю вдали от макронароста. Расчеты показали, что полевой контраст $\delta = F_{\max}/F_{\min}$ сильно зависит от величины угла α при основании конуса (рис. 4). При этом δ практически не зависит от величины отношения высоты конуса H к его поперечным размерам, например к радиусу верхнего основания R . Данное утверждение справедливо для „невысоких“ наростов, т. е. если $R \gg H$. Однако для не слишком малых углов α ($\alpha > \sim 5^\circ$) при уменьшении R до значений порядка (тем меньших) H величина δ начинает резко возрастать (рис. 5). Характер данной зависимости убедительно обосновывает „лавинный“ механизм схлопывания кольца, обнаруженный в [6].

Однако причины, по которым рост макронароста затормаживает и даже останавливается перед резким

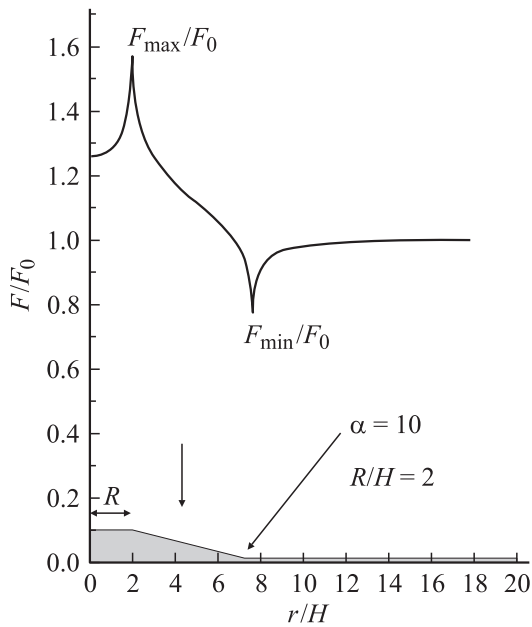


Рис. 3. Распределение поля по поверхности нароста.

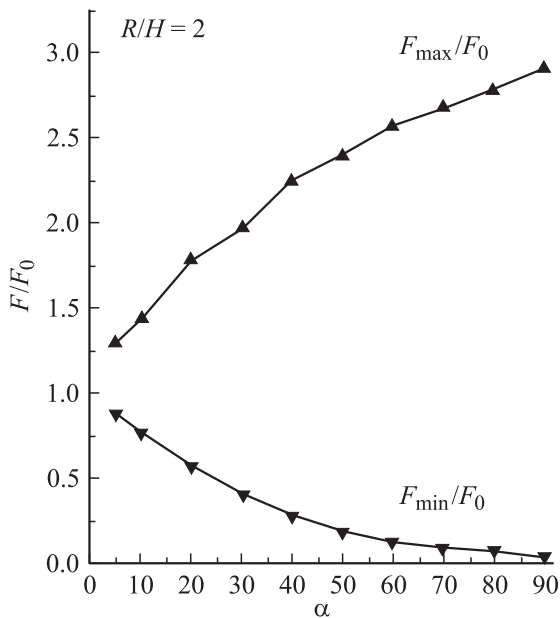


Рис. 4. Значения напряженности поля на верхней кромке нароста и у его основания в зависимости от угла при его основании. Величины F отнесены к F_0 — значению поля на поверхности вдали от макронароста.

схлопыванием кольца, требуют отдельного анализа. Согласно [12], поток диффундирующих по поверхности атомов пропорционален градиенту химического потенциала $\nabla\mu = \nabla(\gamma K - F^2/8\pi)$ и направлен противоположно этому градиенту, т.е. в область увеличения поля F и уменьшения кривизны поверхности K . При приближении к подножию нароста поле уменьшается (рис. 3) и соответствующее этому уменьшению F слагаемое

$(\nabla\mu)_1$ в градиенте μ препятствует потоку в направлении к макронаросту. Следует, однако, учесть, что область, прилегающая к основанию нароста (которая в наших расчетах считалась плоской), на самом деле является частью поверхности базового острия с заметной положительной кривизной. Вблизи основания она переходит в поверхность с отрицательной (исходно — нулевой, соответствующей верхней грани острия) кривизной. Такая геометрия и соответствующее распределение напряженности поля определяют некоторое исходное значение $(\nabla\mu)_0$. Когда $(\nabla\mu)_1$ в точке минимума поля сравняется с $(\nabla\mu)_0$, поток атомов с поверхности острия на боковую поверхность макронароста прекратится. Однако поскольку поле F_{\max} и высокая температура стимулируют активное полевое испарение с верхней кромки нароста, то оно будет продолжаться за счет его собственного материала с боковой поверхности, что приводит к уменьшению его поперечного размера и развитию „схлопывания кольца“.

Отметим также, что из результатов расчетов полей следует, что значения полевого контраста $\delta > 2$ достигаются уже для не очень больших α и отношений H/R . В то же время для наблюдаемых на опыте эффектов, таких как приостановление диффузионного притока с основной поверхности острия (выражающееся в задержке роста макронароста, в стабилизации „кольца“) или же резкое усиление (возникновение) полевого испарения, было бы достаточно, видимо, уже значения $\delta \sim 2$, поскольку скорости процессов диффузии и испарения экспоненциально зависят от поля F . Зависимости F_{\max} и F_{\min} от угла при основании макронароста α представлены на рис. 4.

Из этого следует, в частности, что боковые склоны формирующихся макронаростов должны оказываться пологими (α не более 10–15°, рис. 4), а их высота —

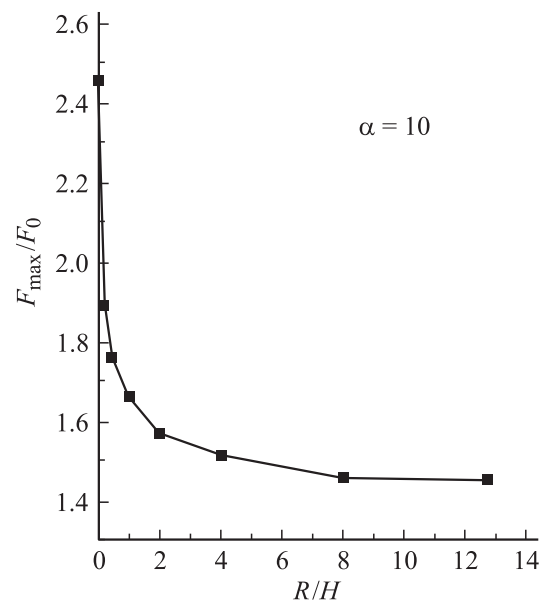


Рис. 5. Напряженность поля на верхней кромке нароста в зависимости от отношения основания нароста к его высоте. Величина F отнесена к F_0 — значению поля на поверхности вдали от макронароста.

небольшой (порядка нескольких атомных слоев), так как при увеличении высоты H величина F_{\max} растет (рис. 5), что приводит к интенсификации испарения материала. Вышесказанное относится к наростам, для которых наблюдается схлопывание колец.

Анализ экспериментальных данных [6,7] подтверждает данный вывод: микровыступы в кольце перед его схлопыванием не отличаются на эмиссионных изображениях от множества других, одновременно наблюдаемых вне кольца. Если же, например, $\alpha \approx 60^\circ$, то значения δ столь велики, что процесс роста макронароста должен затормозиться уже в самом начале. Этот вывод расходится со схемой, приведенной в [9], количественно, но подтверждает механизм, лежащий в ее основе.

Наблюдения в полевом ионном режиме [1] в самом деле подтверждают вывод о „пологой“ форме макронаростов, когда в исходном состоянии на поверхности наблюдалось множество микровыступов. Если бы макронаросты были достаточно высоки, микровыступы (сгруппированные в кольца) наблюдались бы только по контуру макронароста. Однако во время лавинообразного схлопывания колец эмиссионная картина в лучах ионов Ig или Pt [6,7] была существенно ярче, что говорит о заметно повышенной скорости испарения, о большей плотности ионного тока, что соответствует испарению стационарных микровыступов (точки типа E на рис. 1). Отношение значений поля в верхнем углу и в нижнем углу (до 100 раз) для высокого выступа было бы значительно больше величины, необходимой для прекращения роста и перехода к стадии интенсивного испарения макронароста — стадии „схлопывания колец“.

Выводы

1. Число термополевых микровыступов определяется главным образом степенью „изъявленности“ формы поверхности, что в свою очередь обусловлено предысторией термополевой обработки и действующими величинами температуры и поля, а также зависит от материала эмиттера.

2. Наблюдаемые обычно *in situ* в десорбционном режиме термополевые микровыступы по своему характеру, скорее всего, приравновесные, а не стационарные.

3. Кинетика „схлопывания“ колец из микровыступов, растущих по контуру верхней грани макронароста, связана с механизмом запирающего притока атомов по мере роста макронароста и соответственно снижения напряженности поля в области края его основания.

4. Расчеты показывают, что „схлопывание“ колец при высокотемпературном полевым испарении отвечает „растворению“ относительно невысоких макронаростов (несколько атомных слоев) с пологими склонами ($10-15^\circ$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-17803) и МПНТ в рамках программы „Атомные структуры“ (проект № 4.12.99).

Список литературы

- [1] Шредник В.Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 68–79.
- [2] Власов Ю.А., Павлов В.Г., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 9. С. 548–552.
- [3] Shrednik V.N. // 7th Intern. Vac Microel. Conf. Rev. „Le vide les Couches Minces“. 1994. Supplement on N 271. P. 420–421.
- [4] Шредник В.Н. // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. Вып. 2. С. 97–101.
- [5] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Шредник В.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. Вып. 8. С. 1538–1543.
- [6] Бутенко В.Г., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 8. С. 86–91.
- [7] Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 3. С. 97–106.
- [8] Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 2. С. 405–409.
- [9] Golubev O.L., Shrednik V.N. // Proc. XVI Inter. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. 1994. P. 473–476.
- [10] Логинов М.В., Шредник В.Н. // ЖТФ. Т. 67. Вып. 8. С. 102–109.
- [11] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Шредник В.Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1991. Т. 19. С. 5–21.
- [12] Herring C. // Structure and Properties of Solid Surfaces. Chicago: University Press, 1953. P. 5–81.