

Механизм низкотемпературной поверхностной самодиффузии, активированной ионной бомбардировкой

Т. И. Мазилова, И. М. Михайловский, Е. В. Саданов

Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”, 61108 Харьков, Украина

Поступила в редакцию 14 марта 2001 г.

На атомном уровне исследованы элементарные акты эрозии поверхности при низких температурах под действием бомбардировки ускоренными атомами и ионами гелия. Установлено, что нарушение регулярности расположения поверхностных атомов связано с выделением энергии образования междоузельных атомов при выходе их на поверхность, часть которой расходуется на образование поверхностных дефектов, находящихся в возбужденном состоянии. Экспериментально определена энергия возбуждения адатомов, обеспечивающая возможность протекания диффузионных процессов ближнего порядка.

PACS: 68.35.Bs

В последние годы, благодаря быстрому развитию нанотехнологий, существенно повысился интерес к радиационно-индуцированным явлениям на поверхности твердых тел. Исследования поверхностной самодиффузии, активированной ионной бомбардировкой, первоначально были инициированы решением проблем высоковольтного вакуумного разряда и радиационной стойкости аутоэлектронных эмиттеров [1, 2]. В настоящее время это явление все шире используется при разработке методов создания химически чистых поверхностей с минимальной шероховатостью, при анализе эволюции микротопографии поверхности стенок термоядерных устройств, подвергающихся воздействию низкоэнергетичной ионной бомбардировки, активации химических реакций на поверхности и создании различных систем с локализованной полевой ионной и электронной эмиссией [3–5]. Известно, что в результате ионной бомбардировки первоначально идеально гладкая поверхность приобретает атомную шероховатость, которая может быть устранена в процессе низкотемпературного отжига. Снижение температуры отжига связано с повышенной подвижностью адатомов радиационного происхождения [5, 6]. Настоящая работа посвящена исследованию механизма образования адатомов и природы их высокой подвижности при низких температурах.

Эксперименты выполнялись с помощью полевого ионного микроскопа с охлаждением образцов до 21–80 К. В качестве изображающего газа использовался гелий при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па. Игольчатые образцы с радиусами кривизны 20–100 нм изготавливались электрохимическим травлением из вольфрамовой проволоки чистотой 99.98%. После установ-

ки в микроскоп образцы подвергались низкотемпературному полевому испарению до сформирования атомно-гладкой поверхности. Напряженность поля, необходимая для работы микроскопа, создавалась одновременной подачей на образец постоянного напряжения 3–25 кВ и переменного напряжения 4–15 кВ. Амплитуда переменного напряжения выбиралась таким образом, чтобы обеспечить плотность автоэлектронного тока в интервале 10^8 – 10^{10} А/м². Общий ток, проходящий через вершины игольчатых образцов, составлял 10^{-7} – 10^{-6} А.

Вершины образцов бомбардировались ионами гелия, образующимися при прохождении потока электронов через изображающий газ. Интенсивность ионной бомбардировки определялась с помощью соотношений, полученных в работе [7]. Ионы, образованные на расстоянии, меньшем 5 радиусов кривизны вершины острия R_0 , попадали на эмитирующую поверхность из конической области. При больших расстояниях бомбардировка осуществлялась из цилиндрической области, соосной с образцом. Форма распределения ионов по энергиям была близкой к максвелловской со средним значением энергии eER_0 , где e – заряд электрона. Электрическое поле в процессе ионной бомбардировки составляло $(3–5) \cdot 10^9$ В/м. Напряженность электрического поля определялась из отношения рабочего напряжения к пороговому напряжению испарения грани {110} вольфрама при 21 К, соответствующему напряженности электрического поля $5.8 \cdot 10^{10}$ В/м. Среднее значение энергии потока ионов, бомбардирующих исследуемую часть образца, лежало в интервале 150–500 эВ; флюенс изменялся в пределах 10^8 – 10^{20} ион/м².

Рис.1. Фотография участка исследуемой пленки толщиной $h = 5$ мкм. (а) – фотография структуры пленки; (b) – вид ДС на том же участке (фазовый контраст); (с) – ДС исследуемой пленки (амплитудный контраст) в сравнении с ДС (фрагмент в верхнем углу) ненапряженной ФГ пленки

Рис.1. Полевые ионно-микроскопические изображения поверхности вольфрамовых микрокристаллов до (а) и после (b) облучения ионами гелия со средней энергией 180 эВ флюенсом $2 \cdot 10^{19}$ ион/м²

Метод полевой ионной микроскопии позволяет выявлять характер дефектной структуры, формируемой в процессе ионной бомбардировки. Использование явления контролируемого низкотемпературного полевого испарения обеспечивает возможность послойного анализа распределения дефектов по глубине образца. Положение точечных дефектов обычно определяется по нарушению регулярности расположения поверхностных атомов, либо возникновению точек повышенной яркости [8]. Однако в большинстве случаев не удается отличить контрасты, создаваемые приповерхностными точечными дефектами и адатомами. Таким образом, обычная методика интерпретации точечных дефектов на полевых ионных изображениях не может быть применена к поверхностям микрокристаллов, подвергнутых интенсивной ионной бомбардировке. С целью минимизации неопределенности в интерпретации поверхностных точечных дефектов часть экспериментов выполнялась с помощью двухкамерного полевого ионного микроскопа, снабженного источником моноэнергетических атомов гелия. Образцы подвергались бомбардировке нейтральными атомами гелия с энергией 2–7 кэВ флюенсом $(5–20) \cdot 10^{15}$ атом/м²·с. Бомбардировка осуществлялась в направлении, перпендикулярном оси $\langle 110 \rangle$, совпадавшей в большинстве случаев с осью образцов. По завершении облучения в течение 1–5 мин наблюдалось появление новых эмис-

сионных центров на участках поверхности образцов, не подвергавшихся ионной бомбардировке.

На рис.1 приведены ионно-микроскопические изображения поверхности вольфрамовых микрокристаллов до и после облучения ионами гелия со средней энергией 180 эВ флюенсом $2 \cdot 10^{19}$ ион/м² при температуре 70 К. На поверхности в результате ионной бомбардировки нарушается регулярность расположения атомов, дающих вклад в формирование полевого эмиссионного изображения. При этом изменяется конфигурация атомных ступенек граней с низкими индексами Миллера. В частности, существенно изменилась форма центральной грани $\{110\}$ на рис.1: концентрические ступеньки (а) приобрели в результате облучения спиралевидную форму (b). Во всем исследованном интервале температур 21–80 К удаление монослоя контролируемым полевым испарением практически полностью восстанавливало регулярность атомной структуры. Прямые наблюдения в полевом ионном микроскопе показывают, что поверхностные атомы на всех гранях при столь низких температурах в отсутствие ионной бомбардировки являются неподвижными. В связи с этим характер наблюдавшихся изменений микрофотографии позволял предположить, что основной вклад в изменение формы вносит низкотемпературная радиационно-стимулированная поверхностная миграция.

Рис.2. Полевые ионно-микроскопические изображения грани {211} микрокристалла до (а) и после (б) облучения атомами гелия с энергией 7 кэВ флюенсом $3 \cdot 10^{16}$ атом/м². Стрелками отмечены поверхностные точечные дефекты

С целью выяснения атомного механизма радиационно-стимулированной поверхностной самодиффузии был использован источник ускоренных атомов гелия. Нейтральные атомы не испытывают отклонения в электрическом поле образцов, в связи с чем имеется возможность проследить за элементарными актами эрозии поверхности. На рис.2 приведены ионно-микроскопические изображения не облучавшегося (теневого) участка поверхности микрокристалла до (а) и после (б) облучения атомами гелия с энергией 7 кэВ флюенсом $3 \cdot 10^{16}$ атом/м² в электрическом поле напряженностью $3 \cdot 10^{10}$ В/м. Анализ радиационно-индуцированных изменений морфологии поверхности показывает, что в нарушение регулярности расположения поверхностных атомов помимо образования единичных адатомов существенный вклад вносят комплексы дефектов – поверхностная вакансия – пара адатомов. Так на рис.2б расстояние между образовавшейся в процессе облучения поверхностной вакансией и адатомом (отмеченными стрелками) составляет 2.6 и 2.8 нм. При визуальном контроле образование такой группы точечных дефектов на поверхности воспринимается как одновременное. Расстояния между коррелированными поверхностными радиационными точечными дефектами не зависели от энергии бомбардировавших атомов гелия и лежали в интервале 2–6 нм. Образование отдельных адатомов и коррелированных пар регистрировалось непосредственно в процессе наблюдения в полевом ионном микроскопе как при облучении, так и после выключения источника ускоренных атомов гелия в течение 1–5 мин. Это указывает на нединамический харак-

тер формирования поверхностных повреждений. В исследованной области температур диффузионно подвижными дефектами радиационного происхождения являются лишь собственные междоузельные атомы вольфрама [9]. Таким образом, можно сделать вывод, что образование адатомов и коррелированных пар после выключения источника ускоренных атомов является результатом диффузионного выхода на поверхность междоузельных атомов радиационного происхождения.

Количество новых точечных эмиссионных центров, образующихся в процессе облучения, существенно зависит от напряженности электрического поля на образце. При напряженности поля ниже $4.9 \cdot 10^{10}$ В/м плотность эмиссионных центров была приблизительно равна плотности в отсутствие поля. При увеличении напряженности поля в окрестности грани {211} в интервале $(4.9–5.3) \cdot 10^{10}$ В/м поверхностная плотность вновь образованных эмиссионных центров в процессе облучения и непосредственно после выключения источника ускоренных атомов гелия падает на два порядка. Эти значения напряженности электрического поля существенно ниже пороговой напряженности поля испарения поверхностных атомов ($6.38 \cdot 10^{10}$ В/м), находящихся при 21 К в основном состоянии на грани {211}. Это указывает на то, что выделение энергии образования междоузельного атома в процессе его выхода на поверхность сопровождается образованием поверхностных дефектов, находящихся в возбужденном состоянии.

Существует различие между напряженностями десорбирующих полей F для атомов, находящихся в возбужденном состоянии непосредственно после пре-

одоления барьера, и атомов, находящихся в основном состоянии на тех же участках поверхности после протекания процессов релаксации. Для определения пороговой напряженности испарения поверхностных атомов из основного состояния облучения нейтральными атомами гелия проводилось при $F = 0$, после чего положительный потенциал повышался до удаления эмиссионных центров повышенной яркости. Оказалось, что для удаления атомов из основного состояния на грани {211} требуются большие напряженности поля: $F = (5.5-5.9) \cdot 10^{10}$ В/м.

Различие между пороговыми значениями напряженностей испаряющих полей для атомов, находящихся в возбужденном, F_e , и основном, F_0 , состояниях, наблюдалось не только в процессе бомбардировки, но и после выключения источника ионов. Это указывает, в частности, на то, что смещения поверхностных атомов имели нединамический характер. В исследованном диапазоне температур 21–80 К единственным типом диффузионно-подвижных радиационных нарушений являются собственные междоузельные атомы. По мере диффузионного перемещения к поверхности междоузельного атома энергия образования E_i^f уменьшается на величину, определяемую действием сил изображения. Однако это значение по порядку величины близко к энергии миграции междоузельных атомов E_i^m [10] и, таким образом, существенно ниже E_i^f . В связи с этим следует сделать вывод, что при выходе междоузельных атомов на поверхность выделяется энергия, близкая к полной энергии образования E_i^f . Энергия образования собственного междоузельного атома в вольфраме равна 4.7–4.9 эВ [9, 10], что существенно выше энергии, необходимой для смещения поверхностного атома в адсорбированное состояние. В результате смещенный поверхностный атом может оказаться в возбужденном состоянии, что и приводит к снижению напряженности поля, необходимой для его десорбции. Энергия возбуждения смещенного атома на поверхности может быть определена в рамках модели сил изображения [8] по разности напряженностей испаряющих полей атомов в основном и возбужденном состояниях:

$$\Delta E_e = (ne)^{3/2}(F_0^{1/2} - F_e^{1/2}).$$

Здесь n – кратность заряда испаряемого иона. При низких температурах вольфрам испаряется в ви-

де трех- и четырехкратно ионизированных атомов. Наибольшая высота барьера сил изображения соответствует четырехкратным ионам. Принимая для определения максимальной энергии возбуждения смещенного поверхностного атома $n = 4$, получим $\Delta E_e = 3.9$ эВ. Таким образом, существование различия напряженностей поля испарения атомов непосредственно в процессе их перехода в адсорбированное состояние и после завершения процесса релаксации указывает на наличие избытка энергии у атома, переходящего в адсорбированное состояние. При этом время жизни атома в возбужденном состоянии сопоставимо с характерными временами его безактивного полевого испарения. Наличие избыточной энергии адатомов в этом состоянии обеспечивает возможность протекания поверхностных диффузионных процессов ближнего порядка с характерными миграционными длинами, соответствующими расстоянию между точечными дефектами в коррелированных парах.

В заключение авторы выражают благодарность А. С. Бакаю и В. И. Герасименко за обсуждение результатов и Е. И. Луговской за помощь в проведении экспериментов.

1. Ж. И. Дранова, И. М. Михайловский, ФТТ **31**, 1108 (1971).
2. J. Y. Cavaille and M. Drechsler, Surf. Sci. **75**, 342 (1978).
3. Т. И. Мазилова, ЖТФ **70**, 102 (2000).
4. S. N. Magonov and M. H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, Berlin: Springer Verlag, 1996.
5. A. Knoblauch, Ch. Miller, and S. Kalbitzer, Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. **B139**, 20 (1998).
6. В. И. Герасименко, Ж. И. Дранова, И. М. Михайловский, ФТТ **25**, 2456 (1983).
7. П. А. Березняк, В. В. Слезов, Радиотехника и электроника **2**, 354 (1972).
8. M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, and G. D. W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Oxford: Clarendon press, 1996.
9. В. В. Кирсанов, А. Л. Суворов, Ю. В. Трушин, *Процессы образования радиационных дефектов в металлах*, М.: Энергоатомиздат, 1985.
10. В. И. Герасименко, Т. И. Мазилова, И. М. Михайловский, Е. В. Саданов, Письма в ЖЭТФ **59**, 323 (1994).