

Аномальное низкотемпературное полевое испарение и атомная релаксация поверхности вольфрама

Т. И. Мазилова, И. М. Михайловский, Н. Вандерка*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
Украина, 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1*

** Hahn-Meitner-Institut Berlin, Glinickerstr., 100, D-14109 Berlin, Germany
E-mail: mikhailovskij@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 25 мая 2000 г.

Методами полевой ионной микроскопии исследовано явление аномального низкотемпературного полевого испарения атомных комплексов на грани (211) монокристаллов вольфрама. Показано, что с уменьшением размеров плотноупакованных островков атомов тангенциальная скорость испарения при 21 К возрастает на 2–3 порядка. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для выявления и исследования атомных релаксационных эффектов на ступеньках граней с низкими индексами Миллера. Предложен метод определения субатомных смещений атомов на ступеньках при уменьшении размеров островков. Наблюдаемые релаксационные эффекты могут быть последовательно описаны в рамках модели линейно распределенных поверхностных сил. Обнаруженный размерный релаксационный эффект рассматривается как отклик на повышение энергии упругих напряжений при уменьшении диаметра атомных островков.

Методами полевой іонної мікроскопії досліджено явище аномального низькотемпературного польового випарування атомних комплексів на грані (211) монокристалів вольфраму. Показано, що зі зменшенням розмірів щільноупакованих острівців атомів тангенціальна швидкість випарування при 21 К зростає на 2–3 порядки. Отримані експериментальні результати можуть бути використані для виявлення і дослідження атомних релаксацийних ефектів на сходинках граней із низькими індексами Міллера. Запропоновано метод визначення субатомних зсувів атомів на сходинках при зменшенні розмірів острівців. Ці релаксацийні ефекти можуть бути послідовно описані в рамках моделі лінійно розподілених поверхневих сил. Виявлений розмірний релаксацийний ефект розглядається як відгук на підвищення енергії пружних напруг при зменшенні діаметра атомних острівців.

PACS: 61.16.Fk, 68.35.–p

Введение

Явление низкотемпературного испарения металлов в сильных электрических полях лежит в основе высокоразрешающих методов полевой ионной микроскопии, масс-спектроскопии и ряда перспективных направлений в современной нанотехнологии [1–4]. Измерения пороговой напряженности и скорости испарения при температурах, много ниже дебаевской, позволяют выявить вклад квантовых эффектов в колебания атомов на атомных ступеньках [1,5]. В настоящей работе показано, что обнаруженное ранее аномальное низкотемпературное полевое испарение атомных комплексов [6,7] может быть использовано для выявления и исследования атомных релаксацион-

ных эффектов на ступеньках граней с низкими индексами Миллера. Ступеньки являются важными и наименее изученными элементами морфологии поверхности, оказывающими существенное влияние на протекание химических реакций [8], поверхностную диффузию [9], кинетику десорбции [10], формирование технически интересных поверхностных наноструктур [11] и др.

Методика эксперимента

Изучалась кинетика полевого испарения грани (211) вольфрама в интервале температур 21–78 К. Игольчатые образцы с радиусом кривизны у вершины в интервале 6–50 нм изготавливались электрохимическим травлением из вольфрамовой

проволоки чистотой 99,98 %. Исследования проводились в двухкамерном полевом ионном микроскопе Харьковского физико-технического института с охлаждением образцов жидкими водородом и азотом. При водородном охлаждении давление остаточных газов составляло 10^{-7} Па. Эксперименты при промежуточных температурах проводились в сверхвысоковакуумном полевом ионном микроскопе с атомным зондом в Ган-Майтнер-Институте, Берлин при давлении активных газов ниже 10^{-10} Па. В качестве изображающего газа использовался гелий при давлении $(1-2) \cdot 10^{-3}$ Па. Скорость испарения определялась на основании сопоставления последовательно полученных изображений испаряемой поверхности игольчатых монокристаллов вольфрама.

В процессе испарения напряженность электрического поля поддерживалась постоянной на уровне $(5,6-5,7) \cdot 10^8$ В/см. При экспонировании изображений напряженность поля снижалась до уровня поля лучшего изображения ($4,5 \cdot 10^8$ В/см). При таких напряженностях поля у поверхности создается ионизационный барьер [2], препятствующий попаданию на исследуемую часть образца атомов остаточного газа, характеризующихся относительно низкими значениями потенциалов ионизации. Таким образом, сверхвысоковакуумные условия и наличие полевого ионизационного барьера исключали возможность попадания атомов остаточных газов на исследуемую поверхность. Миграция остаточных газов, адсорбированных на поверхности черенка образца, не защищенной ионизационным барьером, по крайней мере при 21 К была незначительной и также не приводила к загрязнению исследуемой части поверхности.

Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a-d* приведена серия ионно-микроскопических изображений грани (211), полученных при 21 К в процессе полевого испарения одного атомного слоя образца с радиусом кривизны у вершины R , равным 25 нм. Максимальный радиус двумерных атомных комплексов (островков) составлял 2,1 нм (*a*), минимальный — 1,7 нм (*z*). На рис. 2 (кривая 1) приведена экспериментальная зависимость скорости испарения dr/dt от среднего радиуса кривизны атомного комплекса $\langle r \rangle$. По достижении в процессе полевого испарения островком некоторого минимального (критического) радиуса r_c происходило anomальное повышение тангенциальной скорости испарения на 2-3 порядка. Как и в случае anomального низкотемпературного полевого испарения атом-

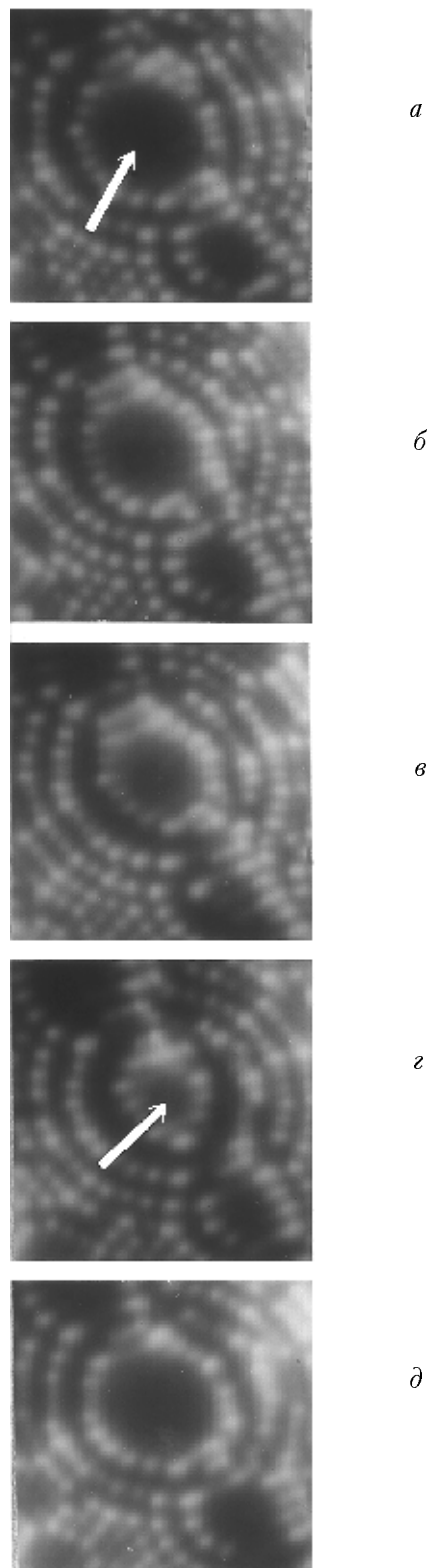


Рис. 1. Ионно-микроскопические изображения атомного островка в центре грани (211) вольфрама, полученные в процессе полевого испарения при 21 К непосредственно после удаления предыдущего атомного слоя (*a*) и по истечении времени, мин: 6 (*б*), 12 (*в*), 18 (*z*) и 24 (*д*). Стрелками отмечены центры атомных комплексов максимальных (*a*) и минимальных (*z*) размеров.

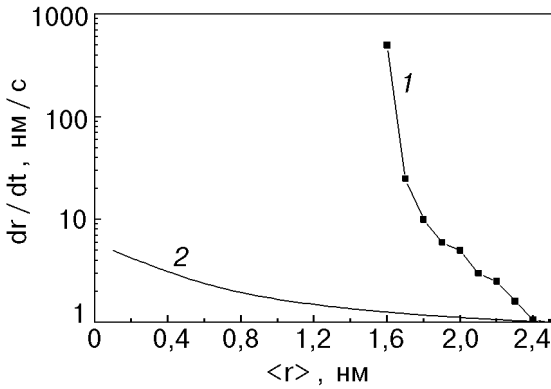


Рис. 2. Зависимость скорости испарения от среднего радиуса атомного островка. 1 – экспериментальная кривая, 2 – расчетная кривая, полученная в приближении жесткой нерелаксированной решетки.

ных комплексов на грани (110) [6], испарение комплексов при $r < r_c$ происходило за время, по порядку величины соответствующее среднему времени жизни одного атома на ступеньке (211) при $r > r_c$. В связи с этим процесс испарения двумерных островков при $r < r_c$ в исследованном интервале температур 21–78 К может рассматриваться как коллективный. Однако в отличие от полевого испарения грани (110), аномальное возрастание скорости испарения островков наблюдалось во всем исследованном интервале радиусов кривизны образцов 6–50 нм.

Несмотря на отсутствие последовательной модели термоактивационных и квантовомеханических процессов, контролирующих испарение металлов в сильных электрических полях, для количественного анализа формирования атомной топографии поверхности в процессе полевого испарения в большинстве случаев применимо геометрическое рассмотрение, в частности «модель оболочки» [1,3]. Предполагается, что изображаемые ионно-микроскопически атомы расположены внутри полусферической оболочки на поверхности образца толщиной 0,05–0,1 параметра решетки. Процесс испарения моделируется как смещение оболочки вдоль оси внутрь образца. «Испаряются» атомы, смещающиеся из оболочки наружу. Геометрическая модель не только удовлетворительно описывает атомную топографию поверхности идеальных кристаллов, но и позволяет анализировать субатомные смещения на ионно-микроскопических изображениях дислокаций, границ зерен, двойников и других дефектов решетки. Точность определения локальных субатомных смещений с помощью одной из модификаций геометрической модели — метода прямо-

го увеличения — в нормальном к поверхности направлении достигает 0,006 нм [12]. На рис. 2 (кривая 2) приведена зависимость тангенциальной скорости испарения от радиуса атомной ступеньки r , рассчитанная методом непрямого увеличения. Согласно этому методу, в приближении жесткой нерелаксированной решетки для атомных островков с $r \ll R$ тангенциальная скорость испарения равна

$$dr/dt = d_{hkl} K_e (R/2r)^{1/2}, \quad (1)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние; K_e — нормальная скорость испарения. В соответствии с данными эксперимента, кривая 2 на рис. 2 рассчитана для $R = 25$ нм, $K_e = 5,5 \cdot 10^{-4}$ атомных слоев (211) в секунду и $d_{hkl} = 0,129$ нм. Как следует из рис. 2, возрастание тангенциальной скорости испарения с уменьшением размеров атомных островков, следующее из геометрической модели без учета релаксации, по сравнению с экспериментально наблюдаемым является существенно более пологим и становится значительным лишь при радиусах островков, много меньших r_c .

Количественное соответствие с данными эксперимента может быть достигнуто в рамках геометрической модели для релаксированной решетки в предположении, что величина смещения атомов на ступеньках в направлении [211] U_z является функцией радиуса r . В этом приближении для атомных островков с $r \ll R$ изменение в процессе испарения релаксационного смещения атомов на ступеньках в нормальном к поверхности направлении выражается соотношением

$$\Delta U_z(r) = d_{hkl} (1 - K_e t) - r^2(t)/(2R), \quad (2)$$

где t — время испарения, отсчитываемое от момента испарения предыдущего комплекса. Этому моменту времени соответствует максимальное значение радиуса атомного комплекса $r = r_0$ (рис. 1,а), и размерно-зависимая часть нормальной к поверхности компоненты смещений определяется как $\Delta U_z(r) = U_z(r) - U_z(r_0)$.

Расчет по формуле (2) размерной зависимости величины нормальной к поверхности компоненты смещений атомов на ступеньках (211) показывает, что уменьшение радиуса атомных островков сопровождается смещением атомов ступенек наружу. Величина смещения, соответствующая критическому радиусу островка $r_c = 1,9$ нм, равна 0,021 нм или 16% межплоскостного расстояния d_{211} . Таким образом, анализ кинетики низкотемпературного испарения грани (211) вольфрама показывает, что уменьшение радиуса островков в

процессе испарения сопровождается увеличением высоты атомных ступенек. В пределах точности метода непрямого увеличения [12] эти значения в исследованном интервале 21–78 К не зависели от температуры. Обнаруженные размерные релаксационные эффекты на атомных ступеньках островков характеризуются высокой воспроизводимостью. Аномальное возрастание скорости низкотемпературного полевого испарения при достижении критического радиуса наблюдалось во всех (более 10^3) проведенных экспериментах. В контрольных экспериментах, выполненных в сверхвысоковакуумном полевым ионным микроскопе с атомным зондом, не было обнаружено каких-либо особенностей кинетики низкотемпературного испарения вольфрама, связанных с изменением вакуумных условий. Это подтверждает вывод об эффективности полевого ионизационного барьера, препятствующего попаданию на исследуемую часть образца атомов остаточного газа. Авторам не удалось найти в литературе данных по измерению релаксаций атомов на ступеньках граней на поверхности металлов. В настоящее время имеются лишь данные о смещении атомов на гранях (террасах) с низкими индексами Миллера [13]. Следует отметить, что величина размерно-зависимой части нормальной к поверхности компоненты смещений атомов на ступеньках $\Delta U_z(r)$, обнаруженных в настоящей работе, по модулю близка к полным значениям атомной релаксации, определенным ранее методами дифракции медленных электронов и компьютерного моделирования [13] для атомов на террасах грани (211), однако знак смещений противоположный.

Таким образом, аномальное возрастание скорости низкотемпературного полевого испарения может быть количественно описано с учетом размерной зависимости релаксационных смещений поверхностных атомов. Нам неизвестны литературные данные об экспериментальных исследованиях размерно-зависимых релаксационных эффектов на поверхности металлов. Вместе с тем они могут быть проанализированы с помощью модели релаксации поверхности, предложенной Марченко и Паршиным [14], удовлетворительно описывающей ряд тонких морфологических эффектов на поверхности широкого класса твердых тел — от криокисталлов [15] до тугоплавких металлов [16]. Авторы [14] показали, что релаксация может рассматриваться как отклик приповерхностных слоев на действие рядов линейно распределенных сил, ориентированных вдоль атомных ступенек. Взаимодействие ступенек на поверхности является результатом суперпозиции

упругих полей напряжений и, следовательно, имеет дальнедействующий характер. Легко показать, что в рамках этой модели энергия круговой ступеньки радиусом r , рассматриваемая как энергия взаимодействия между всеми элементами ступеньки, может быть представлена в виде

$$W_i(r) = (1 - \nu^2)\beta(f_s^2 - f_t^2)/(2rE), \quad (3)$$

где E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона; β — коэффициент порядка единицы; f_s и f_t — линейно распределенные поверхностные силы локального растяжения и нормального давления. Определение величины $W_i(r)$ затруднено из-за отсутствия данных о поверхностных силах f_s . Однако проведенный недавно анализ взаимодействия ступенек на поверхности платины [16] показал, что модуль отношения f_s/f_t больше единицы, и, таким образом, в соответствии с формулой (3) следует ожидать взаимного отталкивания ступенек независимо от их знаков.

Помимо силового взаимодействия ступенек должно иметь место энтропийное отталкивание, связанное с ограничением числа возможных конфигураций ступенек. Конфигурационное отталкивание должно приводить к повышению свободной энергии ступенчатой поверхности. Однако энтропийное отталкивание поверхностных ступенек обычно становится заметным лишь при сравнительно высоких температурах. Смещение атомов на ступеньках при уменьшении размеров островка в рамках модели [14] следует рассматривать как отклик на повышение энергии упругих напряжений. Действительно, природа атомной релаксации и конфигурация полей упругой деформации практически полностью определяются атомными смещениями первого поверхностного слоя [17]. Таким образом, обнаруженный в настоящей работе размерный релаксационный эффект приводит к уменьшению смещения первой атомной плоскости внутрь кристалла, снижая плотность поверхностных сил и компенсируя тем самым возрастание энергии ступенек при уменьшении размеров атомных островков. Этот эффект может играть существенную роль в процессах зарождения и роста кристаллов из газовой фазы, гетерогенного катализа и других процессах на наноструктурированных поверхностях.

Выводы

Применение метода непрямого увеличения в полевой ионной микроскопии, обеспечивающего возможность достижения субатомного разрешения, для анализа атомной морфологии поверхнос-

ти и кинетики низкотемпературного полевого испарения позволило впервые получить экспериментальную информацию о релаксационных процессах на атомных ступеньках плотноупакованных граней.

1. Экспериментально обнаружено аномальное низкотемпературное испарение двумерных атомных островков на грани (211) вольфрама.

2. В рамках геометрической модели формирования атомной топографии поверхности при полевым испарением показано, что аномальное возрастание скорости испарения связано с изменением релаксационного состояния поверхностного слоя.

3. Показано, что уменьшение размеров двумерных островков на поверхности металла сопровождается смещением атомов на ступеньках наружу и увеличением высоты атомных ступенек.

4. Смещение атомов на ступеньках при уменьшении размеров островка в рамках модели линейно распределенных поверхностных сил может рассматриваться как отклик на повышение энергии упругих напряжений.

Обнаруженные релаксационные эффекты могут оказывать существенное влияние на протекание поверхностных химических реакций, кинетику зарождения и роста кристаллов из паровой фазы, поверхностную диффузию и другие процессы, контролируемые взаимодействием атомов со ступеньками плотноупакованных граней.

В заключение авторы выражают признательность С. Abromeit, А. С. Бакаю, М.-Р. Macht, V. Naundorf за обсуждение результатов и полезные советы.

1. R. Forbes, *Appl. Surf. Sci.* **87/88**, 1 (1995).
2. M. K. Miller, L. Cerezo, M. G. Hetherington, and G. D. W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, Clarendon Press, Oxford (1996).
3. И. М. Михайловский, В. А. Ксенофонтов, Т. И. Мазилова, *Письма в ЖЭТФ* **65**, 516 (1997).
4. Т. И. Мазилова, *ФНТ* **24**, 902 (1998).

5. И. М. Михайловский, Ж. И. Дранова, *Письма в ЖЭТФ* **22**, 271 (1975).
6. И. М. Михайловский, Ж. И. Дранова, В. А. Ксенофонтов, В. Б. Кулько, *ЖЭТФ* **76**, 1309 (1979).
7. А. Л. Суворов, *Структура и свойства поверхностных слоев металлов*, Энергоатомиздат, Москва (1989).
8. D. S. Sholl and R. T. Skodje, *Surf. Sci.* **345**, 173 (1996).
9. S. C. Wang and G. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 41 (1993).
10. M. A. Henderson, A. Szabo, and J. T. Yates Jr., *J. Chem. Phys.* **91**, 7245 (1989).
11. S. H. Brongersma, M. R. Castell, D. D. Perovic, and M. Zinke-Allmang, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3795 (1998).
12. И. М. Михайловский, *ФНТ* **24**, 3210 (1982).
13. W. Xu and J. B. Adams, *Surf. Sci.* **319**, 45 (1994).
14. В. И. Марченко, А. Я. Паршин, *ЖЭТФ* **79**, 257 (1980).
15. В. И. Марченко, *ЖЭТФ* **81**, 1140 (1981).
16. K. Swamy, E. Bertel, and I. Vilfan, *Surf. Sci. Lett.* **425**, L369 (1999).
17. D. J. Srolovitz and J. P. Hirth, *Surf. Sci.* **255**, 111 (1991).

Anomalous low-temperature field evaporation and atomic relaxation of tungsten surface

T. I. Mazilova, I. M. Mikhailovskij,
and N. Wanderka

The phenomenon of anomalous low temperature field evaporation of atomic complexes on a (211) face of tungsten single crystals was investigated by field ion microscopic methods. It is shown that with reduction in the sized of close-packed atomic islands the tangential velocity of evaporation at 21 K increases by 2–3 orders of magnitude. The experimental results obtained can be used for revealing and researching the atomic relaxation effects on steps of the faces with low Miller's indices. A method is proposed to determine the subatomic displacements at steps with reducing the island sizes. The observed relaxation effects can be successively described within the framework of the model of linearly distributed surface forces. The relaxation scale-effect is considered as a response to the increase in the energy of elastic stress with decreasing the atomic island diameter.