

K. Oura V. G. Lifshitz
A.V. Zotov M. Katayama

Surface Science

An Introduction

With 372 Figures and 16 Tables



К. Оура В.Г. Лифшиц А.А. Саранин
А.В. Зотов М. Катаяма

Введение в физику поверхности



МОСКВА НАУКА 2006

Издание осуществляется при поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 06-02-30006-д.

Ответственный редактор
академик РАН В.И. СЕРГИЕНКО

Рецензенты:

доктор физико-математических наук Н.Г. ГАЛКИН
кандидат физико-математических наук К.Н. ЕЛЬЦОВ

Оура К.

Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма ; [отв. ред. В.И. Сергиенко] ; Ин-т автоматизации и процессов упр. ДВО РАН. – М. : Наука, 2006. – 490 с. – ISBN 5-02-034355-2 (в пер.).

Книга посвящена физике поверхности. Она дает необходимую вводную информацию для исследователей, которые только начинают работать в данной области. Книга содержит все наиболее важные аспекты современной науки о поверхности от экспериментальной базы и основ кристаллографии до современных аналитических методов и их использования в изучении тонких пленок и наноструктур.

Для специалистов в области физики поверхности, аспирантов, студентов старших курсов инженерных и физических специальностей.

Темплан 2006-1-183

ISBN 5-02-034355-2

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003
© Зотов А.В., Саранин А.А., перевод на рус. яз., 2006
© Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, 2006
© Редакционно-издательское оформление. Издательство «Наука», 2006

Оглавление

Введение	13
Глава 1. Основы двумерной кристаллографии	16
1.1. Двумерные решетки	16
1.1.1. Решетка, базис и кристаллическая структура (трехмерный случай)	16
1.1.2. Концепция двумерной (2D) решетки	17
1.1.3. Двумерные решетки Браве	18
1.2. Индексы Миллера плоскостей кристалла	18
1.2.1. Определение индексов Миллера	18
1.2.2. Низкоиндексные плоскости некоторых важных кристаллов	21
1.2.3. Высокоиндексные ступенчатые поверхности	22
1.3. Индексы направлений	24
1.4. Запись для описания структуры поверхности	25
1.4.1. Матричная запись	25
1.4.2. Запись Вуда	25
1.4.3. Некоторые примеры	26
1.5. Двумерная обратная решетка	28
1.6. Зона Бриллюэна	30
Задачи	32
Дополнительная литература	32
Глава 2. Экспериментальные условия	33
2.1. Почему нужен сверхвысокий вакуум?	33
2.2. Основные понятия вакуумной техники	35
2.3. Техника сверхвысокого вакуума	37

2.3.1. СВВ материалы	40
2.3.2. СВВ система откачки	49
2.3.3. Сверхвысоковакуумное оборудование	52
2.4. Приготовление атомарно чистой поверхности	52
2.4.1. Скол	54
2.4.2. Прогрев	54
2.4.3. Химическая обработка	55
2.4.4. Ионное распыление и отжиг	56
2.5. Техника напыления в вакууме	56
2.5.1. Основные понятия	59
2.5.2. Источники напыления	62
2.5.3. Кварцевый измеритель толщины пленок	63
2.5.4. Экспозиция образцов в газах	64
Задачи	66
Дополнительная литература	66
Глава 3. Методы анализа поверхности I.	67
Дифракция	
3.1. Дифракция медленных электронов (ДМЭ)	68
3.1.1. Построение Эвальда для ДМЭ	68
3.1.2. Аппаратура ДМЭ	69
3.1.3. Интерпретация картины ДМЭ	71
3.2. Дифракция быстрых электронов (ДБЭ)	80
3.2.1. Построение Эвальда для ДБЭ	80
3.2.2. Аппаратура ДБЭ	81
3.2.3. ДБЭ анализ	82
3.3. Рентгеновская дифракция под скользкими углами (РДСУ)	87
3.3.1. Преломление рентгеновских лучей при скользющем падении	87
3.3.2. Построение Эвальда для РДСУ и основы кинематической теории дифракции	89
3.3.3. Экспериментальное оборудование для РДСУ	91
3.3.4. Структурный анализ с помощью РДСУ	91
3.4. Другие дифракционные методы	95
3.4.1. Просвечивающая электронная дифракция	95
3.4.2. Атомное рассеяние	96
3.4.3. Фотозлектронная дифракция и электронная оже-дифракция	97

Задачи	97
Дополнительная литература	98
Глава 4. Методы анализа поверхности II.	99
Электронная спектроскопия	
4.1. Общие замечания	99
4.1.1. Чувствительность к поверхности	99
4.1.2. Спектр вторичных электронов	100
4.1.3. Анализаторы энергии электронов	101
4.2. Электронная оже-спектроскопия (ЭОС)	105
4.2.1. Физические принципы	105
4.2.2. Экспериментальное оборудование для ЭОС	107
4.2.3. Оже-анализ	109
4.3. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ)	114
4.3.1. СХПЭЭ глубоких уровней	115
4.3.2. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами	116
4.3.3. СХПЭЭ высокого разрешения	120
4.4. Фотозлектронная спектроскопия (ФЭС)	123
4.4.1. Фотозлектрический эффект	123
4.4.2. Экспериментальное оборудование ФЭС	124
4.4.3. Анализ с помощью метода ФЭС	126
Задачи	134
Дополнительная литература	134
Глава 5. Методы анализа поверхности III.	136
Зондирование ионами	
5.1. Основные принципы	136
5.1.1. Классическое соударение двух частиц	136
5.1.2. Сечение рассеяния	140
5.1.3. Затенение и блокировка	141
5.1.4. Каналирование	144
5.1.5. Распыление	145
5.1.6. Ионно-стимулированные электронные процессы	148
5.2. Спектроскопия рассеяния медленных ионов	152
5.2.1. Общие замечания: достоинства и проблемы	152

5.2.2. Рассеяние ионов щелочных металлов и времяпролетный анализ	153
5.2.3. Количественный структурный анализ в геометрии прямого столкновения	156
5.3. Спектроскопия резерфордского обратного рассеяния и спектроскопия рассеяния ионов средних энергий	159
5.3.1. Общие замечания	159
5.3.2. Поверхностный пик	160
5.3.3. Анализ тонких пленок	166
5.4. Анализ частиц упругой отдачи	167
5.5. Вторичная ионная масс-спектрометрия	170
Задачи	173
Дополнительная литература	174
Глава 6. Методы анализа IV. Микроскопия	175
6.1. Полевая эмиссионная микроскопия	175
6.2. Полевая ионная микроскопия	177
6.3. Просвечивающая электронная микроскопия	180
6.4. Отражательная электронная микроскопия	183
6.5. Микроскопия медленных электронов	185
6.6. Сканирующая электронная микроскопия	187
6.7. Сканирующая туннельная микроскопия	191
6.8. Атомно-силовая микроскопия	196
Задачи	201
Дополнительная литература	201
Глава 7. Атомная структура чистых поверхностей	203
7.1. Релаксация и реконструкция	203
7.2. Релаксированные поверхности металлов	206
7.2.1. Al(110)	206
7.2.2. Fe(211)	207
7.3. Реконструированные поверхности металлов	209
7.3.1. Pt(100)	209
7.3.2. Pt(110)	210
7.3.3. W(100)	212
7.4. Поверхность графита	213
7.5. Поверхности элементарных полупроводников	214
7.5.1. Si(100)	214

7.5.2. Si(111)	216
7.5.3. Ge(111)	221
7.6. Поверхности сложных полупроводников типа A ^{III} B ^V	223
7.6.1. GaAs(110)	223
7.6.2. GaAs(111) и GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	224
Задачи	227
Дополнительная литература	228

Глава 8. Атомная структура поверхностей с адсорбатами

8.1. Поверхностные фазы в субмонослойных системах адсорбат/подложка	229
8.2. Состав поверхностных фаз	231
8.2.1. Покрытие адсорбата	231
8.2.2. Покрытие атомов подложки	232
8.2.3. Экспериментальное определение состава	234
8.3. Фазовая диаграмма	240
8.4. Поверхности металлов с адсорбатами	246
8.4.1. Семейство структур $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на поверхности (111) металлов с г.ц.к. решеткой	246
8.4.2. Ni(110)2 \times 1-CO	249
8.4.3. Структуры $n\times 1$ в системах Pb/Cu(110), Bi/Cu(110), Li/Cu(110) и S/Ni(110)	250
8.5. Поверхности полупроводников с адсорбатами	253
8.5.1. Семейство структур $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на Si(111) и Ge(111)	253
8.5.2. Фазы 2 \times 1, 1 \times 1 и 3 \times 1 в системе H/Si(100)	258
Задачи	261
Дополнительная литература	262

Глава 9. Структурные дефекты поверхности

9.1. Общее рассмотрение с использованием модели ТСИ	263
9.1.1. Точечные дефекты	264
9.1.2. Ступени, сингулярные и вицинальные поверхности, фасетки	267
9.2. Некоторые реальные примеры	272
9.2.1. Адаптомы	272
9.2.2. Вакансии	275
9.2.3. Дефекты замещения	279

10	280
9.2.4. Дислокации	283
9.2.5. Доменичные границы	288
9.2.6. Ступени	293
9.2.7. Фасетирование	295
Задачи	296
Дополнительная литература	
Глава 10. Электронные свойства поверхности	297
10.1. Основы теории функционала плотности	297
10.2. Модель желе	300
10.3. Поверхностные состояния	303
10.4. Электронная структура некоторых поверхностей	309
10.4.1. Si(111)2×1	310
10.4.2. Si(111)7×7	311
10.4.3. Si(111)1×1-As	313
10.4.4. Si(111)√3×√3-In	314
10.5. Поверхностная проводимость	315
10.6. Работа выхода	321
10.6.1. Работа выхода металлов	321
10.6.2. Работа выхода полупроводников	323
10.6.3. Измерения работы выхода	324
Задачи	330
Дополнительная литература	331
Глава 11. Элементарные процессы на поверхности I. Адсорбция и десорбция	332
11.1. Кинетика адсорбции	332
11.1.1. Зависимость от покрытия	333
11.1.2. Зависимость от температуры	339
11.1.3. Зависимость от угла и кинетической энергии	342
11.2. Термическая десорбция	343
11.2.1. Кинетика десорбции	343
11.2.2. Десорбционная спектроскопия	347
11.3. Изотермы адсорбции	353
11.4. Нетермическая десорбция	357
Задачи	361
Дополнительная литература	362

Глава 12. Элементарные процессы на поверхности II. Диффузия	
12.1. Основные уравнения	363
12.1.1. Случайное блуждание	363
12.1.2. Законы Фика	363
12.2. Диффузия отдельного атома и химическая диффузия	365
12.3. Собственная диффузия и диффузия массопереноса	369
12.4. Анизотропия поверхностной диффузии	370
12.5. Атомные механизмы поверхностной диффузии	372
12.5.1. Прыжковый механизм	375
12.5.2. Механизм атомного обмена	375
12.5.3. Механизм туннелирования	377
12.5.4. Вакансионный механизм	378
12.5.5. Вакансионный механизм	379
12.6. Поверхностная диффузия кластеров	381
12.7. Поверхностная диффузия и формирование фаз	385
12.8. Поверхностная электромиграция	387
12.9. Экспериментальное изучение поверхностной диффузии	389
12.9.1. Прямое наблюдение за атомами	389
12.9.2. Метод изменения профиля	390
12.9.3. Капиллярные методы	393
12.9.4. Метод островков	393
Задачи	395
Дополнительная литература	396
Глава 13. Рост тонких пленок	398
13.1. Механизмы роста	398
13.2. Зарождение и рост островков	401
13.2.1. Поверхностная концентрация островков	401
13.2.2. Форма островков	406
13.2.3. Распределение островков по размеру	410
13.2.4. Островки вакансий	416
13.3. Кинетические эффекты в гомоэпитаксии	418
13.4. Эффекты механических напряжений при гетероэпитаксии	421
13.5. Методы роста тонких пленок	423
13.5.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия	423
13.5.2. Твердофазная эпитаксия	425
13.5.3. Химическая лучевая эпитаксия	426
13.6. Рост в присутствии сурфактантов	428
Задачи	431

Дополнительная литература	431
Глава 14. Атомные манипуляции и формирование наноструктур	433
14.1. Объекты нанометрового масштаба и пониженной размерности	433
14.2. Атомные манипуляции с помощью СТМ	437
14.2.1. Перемещение атомов вдоль поверхности	438
14.2.2. Удаление атомов	445
14.2.3. Осаждение атомов	448
14.3. Самоорганизация	450
14.4. Фуллерены и углеродные нанотрубки	455
Дополнительная литература	462
Литература	464
Предметный указатель	482

Введение

Начало развития современной физики поверхности, как и появление собственно термина *физика поверхности* (*surface science*), датируется началом 60-х годов прошлого столетия, хотя исследования явлений на поверхности твердых тел начались задолго до этого, а многие базовые теоретические понятия к тому моменту уже были достаточно хорошо разработаны (подробное обсуждение исторического аспекта прогресса физики поверхности можно найти в книгах [В.1, В.2]). Прорыв в этой области стал возможным благодаря сочетанию целого ряда факторов, таких как прогресс сверхвысоковакуумной техники, развитие методов анализа поверхности и появление быстродействующих компьютеров. С того времени началось бурное развитие физики поверхности, которое продолжается до сих пор. Основные этапы и достижения в этой области наиболее наглядно представлены в сборниках обзорных статей в юбилейных томах журнала *Surface Science*, озаглавленных *Физика поверхности: Первые тридцать лет* [В.3] и *Передовые рубежи физики поверхности и границы раздела* [В.4].

Основная отличительная черта современной физики поверхности состоит в том, что она имеет дело с поверхностями кристаллов, структура и состав которых хорошо определены. Другими словами, эти поверхности представляют собой либо чистые на атомарном уровне поверхности монокристаллов, либо чистые поверхности, которые содержат атомы адсорбата, предварительно нанесенные на эти поверхности в количествах, контролируемых на атомарном уровне. Поэтому большинство экспериментов в физике поверхности проводится в сверхвысоком вакууме, так как это единственная среда, где такие контролируемые поверхности можно сформировать и поддерживать. В итоге большинство результатов современной физики поверхности относится к границам раздела твердое тело-вакуум и твердое тело-пар.

Когда говорят о поверхности твердого тела, то обычно имеют в виду несколько самых верхних атомных слоев кристалла, то есть область толщиной $\sim 10 \text{ \AA}$, атомная и электронная структура которой существенно отличается от таковых в объеме кристалла. Заметим, одна-

ко, что наличие поверхности может оказывать влияние на свойства и более глубоко лежащих слоев (например, толщина приповерхностной области пространственного заряда в полупроводниках может достигать нескольких микрометров).

Книга охватывает наиболее важные области современной физики поверхности, причем каждая тема представлена в краткой и ясной форме, наиболее приемлемой для начинающего читателя. Основное содержание включает следующие темы. В главе 1 дается краткое представление об основах двумерной кристаллографии, другими словами, она знакомит читателя с обозначениями, принятыми для описания структуры поверхности. Главу 2 можно рассматривать как своего рода экскурсию в экспериментальную лабораторию, где читатель получит представление о технике сверхвысокого вакуума, ее функционировании, а также о ряде методик, которые обычно используют для приготовления образцов.

Главы 3-6 посвящены экспериментальным методам анализа поверхности. В них рассмотрены методы дифракции, электронной спектроскопии, ионного рассеяния и микроскопии. Все главы имеют следующее построение. Сначала рассматривается физическое явление, лежащее в основе метода. Затем дается описание экспериментально-оборудования, необходимого для реализации метода. В завершение детализируется, какого рода информация может быть получена с помощью данного метода.

Цель главы 7 состоит в том, чтобы дать читателю представление о том, как устроены монокристаллические поверхности чистых граней монокристаллов. В главе 8 приведены примеры структуры граней монокристаллов, на которых адсорбированы субмонослойные пленки (то есть пленки с толщиной менее одного атомного слоя). В ней же рассмотрены формирование упорядоченных двумерных поверхностных фаз, фазовые переходы и фазовые диаграммы.

Очевидно, что совершенный кристалл без дефектов является идеализацией. На самом деле на поверхности кристалла всегда присутствует определенное количество дефектов, например таких, как атомы, вакансии, ступени и так далее, обсуждению которых посвящена глава 9. Особое внимание уделено атомным ступеням на поверхности. Это обусловлено тем, что с их обсуждением связаны такие важные темы, как стабильность поверхности, морфология поверхности, равновесная форма кристалла.

Электронная структура и электронные свойства поверхности рассмотрены в главе 10. Главы 11 и 12 посвящены элементарным процессам на поверхности твердого тела, таким как адсорбция, десорбция и диффузия. В главе 13 рассмотрены явления на поверхности, проис-

ходящие при росте пленок (с толщинами, превышающими один монокристаллический слой), и влияние этих явлений на механизм роста, структуру и морфологию пленок. Глава 14 отражает самые современные тенденции в развитии физики поверхности. В ней описано формирование структур нанометрового масштаба (наноструктур) с помощью управляемого перемещения отдельных атомов, а также при использовании процессов самоорганизации.

Глава 1. Основы двумерной кристаллографии

В этой главе вводится номенклатура, используемая для описания структуры поверхности кристаллов. Понимание и свободное владение этой номенклатурой очень важны, так как она будет постоянно использоваться на протяжении всех последующих глав учебника. Следует, однако, отметить, что в настоящей главе будут представлены только формальные определения и концепции.

1.1. Двумерные решетки

1.1.1. Решетка, базис и кристаллическая структура (трехмерный случай)

Для начала напомним основные концепции, существующие в объемной кристаллографии. Структура идеального кристалла обычно описывается в терминах кристаллической решетки. Для объемного трехмерного (3D) кристалла решетка определяется с помощью трех векторов основных (или примитивных) трансляций a , b , c , таких что расположение атомов в кристалле при рассмотрении из произвольной точки r выглядит абсолютно идентично, что и при рассмотрении из точки

$$r' = r + na + mb + kc, \quad (1.1)$$

где n , m , k – целые числа ($0, \pm 1, \pm 2, \dots$).

Таким образом, решетка может быть представлена как совокупность точек r' , удовлетворяющих условию (1.1). Отметим, что решетка – это геометрическая абстракция. Кристаллическая структура (то есть физический объект) образуется только тогда, когда с каждой точкой решетки связан атом или группа атомов, называемых *базисом*. При этом базис строго идентичен с точки зрения состава, расположения атомов и ориентации для всех точек решетки (рис. 1.1). Таким образом, можно записать:

$$\text{решетка} + \text{базис} = \text{кристаллическая структура}. \quad (1.2)$$

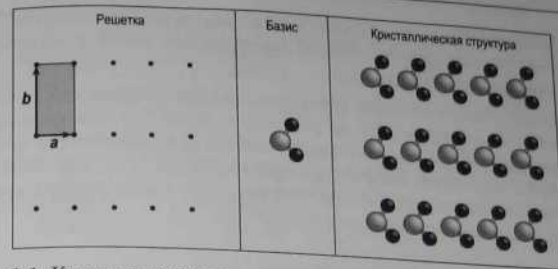


Рис. 1.1. Кристаллическая структура образуется, если присоединить базис к каждой точке решетки

1.1.2. Концепция двумерной (2D) решетки

Что касается поверхностей кристалла и границ раздела, то это по существу двумерные (2D) объекты. Хотя и поверхности, и границы раздела всегда имеют определенную конечную толщину и, строго говоря, являются трехмерными объектами, все их свойства, определяемые симметрией кристалла, двумерные, так как поверхность периодична только в двух направлениях.

Таким образом, кристаллография поверхности двумерная, и для описания решетки поверхности достаточно двух векторов трансляций a и b , и соотношение (1.1) можно переписать в виде

$$r' = r + na + mb. \quad (1.3)$$

Параллелограмм со сторонами a и b называют *элементарной ячейкой*. Элементарную ячейку, имеющую минимальную площадь, называют *примитивной ячейкой*.

Существует и другой тип примитивной ячейки. Это *ячейка Вигнера-Зейтца*, которая строится следующим образом (см. рис. 1.2):

- соединить произвольную точку решетки прямыми линиями со всеми соседними точками;
- через середины этих линий провести перпендикулярные линии (в 3D случае провести плоскости);

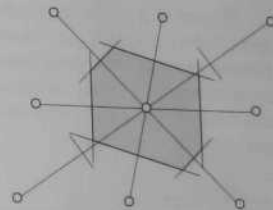


Рис. 1.2. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая построение примитивной ячейки Вигнера-Зейтца

- ограниченная таким образом ячейка минимальной площади (в 3D случае минимального объема) представляет собой примитивную ячейку Вигнера-Зейтца.

Для полного описания структуры данной поверхности кристалла необходимо определить ее решетку и базис (то есть расположение атомов внутри элементарной ячейки). Это аналогично концепции, представленной логическим соотношением (1.2) для объемных кристаллов. Более того, можно заметить, что схематический пример на рис. 1.1 относится именно к 2D случаю.

1.1.3. Двумерные решетки Браве

Все многообразие двумерных решеток описывается пятью основными типами решеток, называемых *решетками Браве* (напомним, что для объемных кристаллов существуют 14 решеток Браве). Двумерные решетки Браве показаны на рис. 1.3. Это

- косоугольная решетка
- прямоугольная решетка
- прямоугольная центрированная решетка
- квадратная решетка
- гексагональная решетка

$$\begin{aligned} |a| &\neq |b|, \gamma \neq 90^\circ, \\ |a| &\neq |b|, \gamma = 90^\circ, \\ |a| &\neq |b|, \gamma = 90^\circ, \\ |a| &= |b|, \gamma = 90^\circ, \\ |a| &= |b|, \gamma = 120^\circ. \end{aligned}$$

На рис. 1.3 для центрированной прямоугольной решетки показаны два типа элементарных ячеек. Легко видеть, что в этом случае примитивная ячейка непрямоугольная, а прямоугольная (центрированная) элементарная ячейка не является примитивной. Все же на практике для большей наглядности часто используют именно центрированную прямоугольную ячейку.

1.2. Индексы Миллера плоскостей кристалла

1.2.1. Определение индексов Миллера

До того как описывать определенную поверхностную структуру, необходимо указать, какую плоскость (грань) кристалла мы рассматриваем. Ориентацию плоскости кристалла принято описывать с помощью индексов Миллера, которые определяются следующим образом:

- найти точки пересечения данной плоскости с осями координат; результат записать в единицах постоянной решетки a , b , c (которые могут соответствовать как примитивной, так и непримитивной элементарной ячейке);

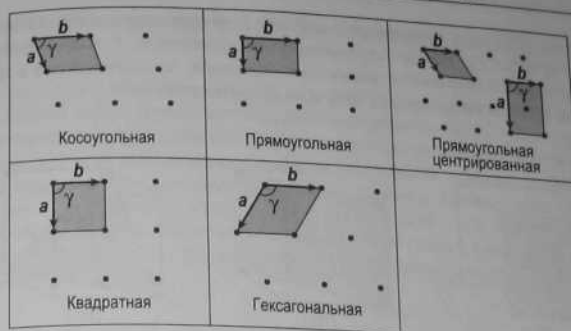


Рис. 1.3. Пять двумерных решеток Браве. Векторы a и b – векторы основных трансляций. Элементарные ячейки закрашены

- взять обратные значения полученных чисел;
- привести их к наименьшему целому, кратному каждому из чисел.

Результат, заключенный в круглые скобки (hkl), и представляет собой *индексы Миллера* данной плоскости кристалла.

Например, если плоскость пересекает оси в точках с координатами

$$1, 2, 3$$

(рис. 1.4), то обратные числа тогда будут

$$1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3},$$

а наименьшие целые числа, имеющие те же отношения, соответственно

$$6, 3, 2,$$

то есть индексы Миллера для этой плоскости (632). Если плоскость параллельна одной из осей, то точка пересечения с этой осью принимается за бесконечность, а соответствующий индекс – за ноль. Если плоскость пересекает ось в области отрицательных значений, то соответствующий индекс будет отрицательным. Для указания этого над индексом помещается минус: ($\bar{h}kl$). В качестве примеров на рис. 1.5 показаны

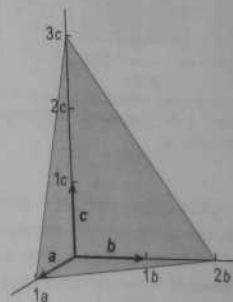


Рис. 1.4. Заштрихованная плоскость пересекает оси a , b , c в точках $1a$, $2b$, $3c$. Индексы Миллера этой плоскости (632) (см. текст)

индексами Миллера некоторых наиболее важных плоскостей кубического кристалла. Набор плоскостей, эквивалентных с точки зрения симметрии, обозначаются индексами Миллера, заключенными в фигурные скобки (например, $\{100\}$ для граней куба).

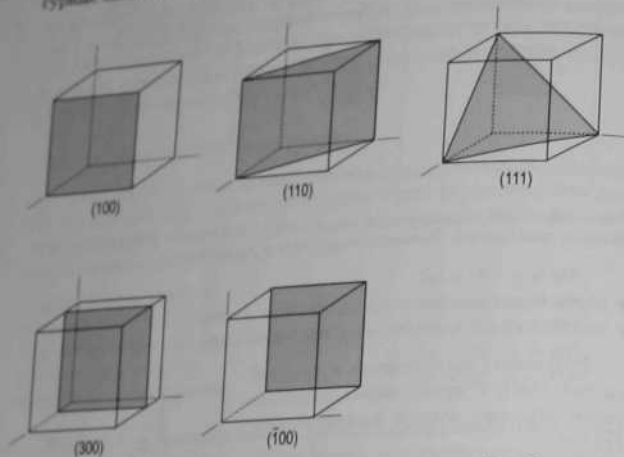


Рис. 1.5. Индексы Миллера нескольких важных плоскостей кубического кристалла

Для описания г.п.у. (гексагональной плотноупакованной) решетки обычно используют четыре оси: три одинаковой длины a расположенные в базовой плоскости под углом 120° друг к другу, и четвертая с длиной c перпендикулярна этой плоскости. Как следствие этого, для плоскостей г.п.у. кристаллов используется четырехиндексная запись. Можно видеть, что трехиндексная запись (hkl) соответствует четырехиндексной записи $(h, k, -h-k, l)$, то есть при переводе четырехиндексной записи в трехиндексную достаточно опустить третий индекс. Чтобы воспользоваться этим правилом, необходимо, чтобы угол между осями, выбранными для трехиндексной записи, составлял 120° . Если выбраны оси, образующие угол 60° , то соответствующая четырехиндексная запись будет $(h, k-h, -k, l)$.

1.2.2. Низкоиндексные плоскости некоторых важных кристаллов

На рис. 1.6–1.9 показано атомное строение основных низкоиндексных плоскостей г.ц.к. (гранецентрированного кубического), г.п.у. (гексагонального плотноупакованного) кристаллов и кристалла со структурой алмаза. Атомы самого верхнего слоя показаны белыми кружками; атомы более глубоких слоев – серыми кружками; чем глубже слой, тем темнее серый цвет. Номера слоев, отсчитанные от верхнего слоя, указаны на соответствующих атомах. Элементарные ячейки поверхностей обведены пунктирной линией.

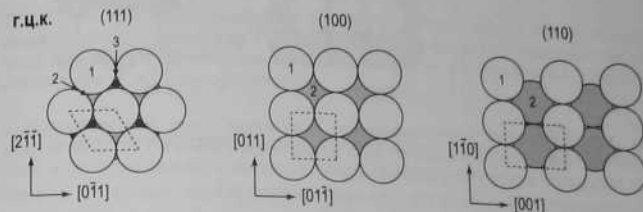


Рис. 1.6. Основные низкоиндексные плоскости г.ц.к. (гранецентрированного кубического) кристалла

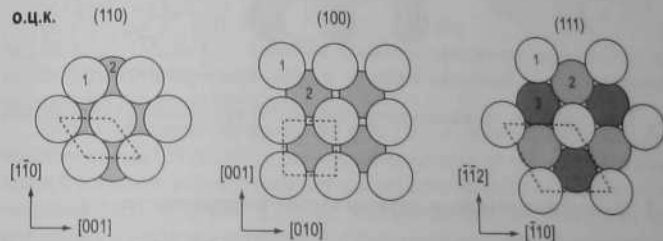


Рис. 1.7. Основные низкоиндексные плоскости о.ц.к. (объемноцентрированного кубического) кристалла

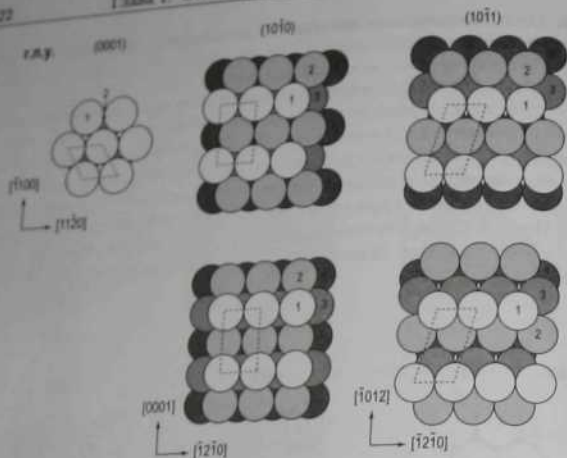


Рис. 1.8. Основные низкоиндексные плоскости г.п.у. (гексагонального плотноупакованного) кристалла. Для плоскостей $(10\bar{1}0)$ и $(10\bar{1}1)$ показаны два возможных типа поверхности

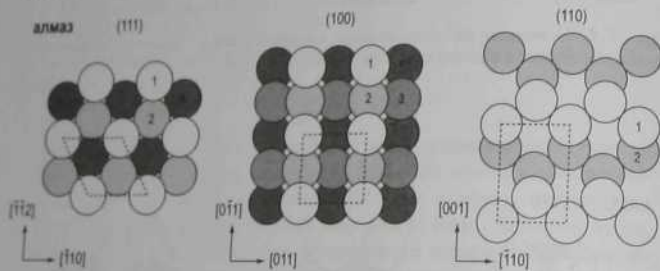


Рис. 1.9. Основные низкоиндексные плоскости кристалла со структурой алмаза

1.2.3. Высокоиндексные ступенчатые поверхности

Если плоскость кристалла отклонена от некоторой низкоиндексной плоскости (разориентирована относительно этой плоскости) на небольшой угол, то она может быть описана комбинацией трех параметров: угла наклона, азимута наклона и зоны наклона. Зона наклона задает

ось, вокруг которой осуществляется поворот от базовой плоскости к рассматриваемой плоскости; азимут определяет направление вращения, а угол наклона дает величину поворота (рис. 1.10).

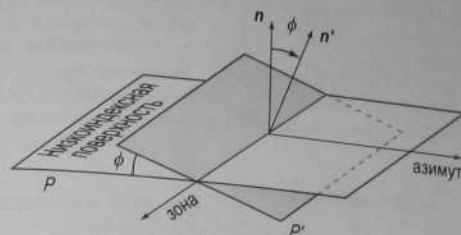


Рис. 1.10. Разориентированная плоскость P' получается путем поворота низкоиндексной плоскости P вокруг оси зоны в сторону направления азимута на угол разориентации ϕ . Векторами n и n' обозначены нормали к плоскостям P и P' соответственно

На атомном масштабе такая поверхность, называемая *ступенчатой* или *вициальной*, состоит обычно из узких террас, разделенных ступенями монокатомной высоты (причем ступени могут содержать изломы) (рис. 1.11). Хотя подобная плоскость может быть описана соответствующими индексами Миллера (например, (755) для рис. 1.11, а), такая запись явно не отражает атомного строения этой плоскости. Более наглядная запись, предложенная Лэнгом, Джойнером и Соморджем (Lang, Joyner, Somorjai) [1.1], описывает структуру ступенчатой поверхности в виде

$$n(h_t k_t l_t) \times (h_s k_s l_s),$$

где $(h_t k_t l_t)$ и $(h_s k_s l_s)$ – индексы Миллера плоскости террасы и плоскости ступени соответственно, n – число атомных рядов на террасе, параллельных краю ступени.

Таким образом, поверхность (755) г.д.к. кристалла может быть описана как $6(111) \times (100)$, так как она состоит из террас (111) шириной в 6 атомных рядов, разделенных монокатомными ступенями с ориентацией (100) (см. рис. 1.11, а). Ступенчатая поверхность, на которой ступени сами представляют собой высокоиндексные поверхности, является поверхностью с изломанными ступенями (*kinked surface*). Примером такой поверхности служит поверхность $(10\ 8\ 7)$ (то есть $7(111) \times (310)$) г.д.к. кристалла (см. рис. 1.11, б).

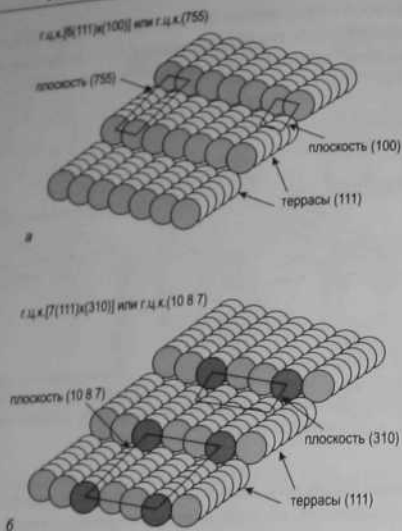


Рис. 1.11. Ступенчатые поверхности г.ц.к. кристалла, $a - (755)$; $b - (10\ 8\ 7)$. Атомные ступени поверхности (755) прямые, в то время как ступени поверхности $(10\ 8\ 7)$ содержат изломы

1.3. Индексы направлений

Для обозначения определенного направления в кристалле или на какой-либо его поверхности указываются индексы соответствующего вектора, которые заключаются в квадратные скобки: $[hkl]$. Величины h, k, l — это набор наименьших целых чисел, выражающих компоненты вектора данного направления в системе координат, связанной с основными осями кристалла. Таким образом, направление осей записывается в виде $[100]$, $[010]$ и $[001]$. Для указания отрицательной компоненты вектора направления над соответствующим индексом помещается минус: $[\bar{h}kl]$. Полный набор эквивалентных направлений обозначается индексами в угловых скобках: $\langle hkl \rangle$. В кубических кристаллах направление $[hkl]$ перпендикулярно к плоскости (hkl) . Заметим, однако, что это не является общим правилом для кристаллов других типов.

1.4. Запись для описания структуры поверхности

Структура поверхностного слоя может сильно отличаться от структуры нижележащих объемных слоев кристалла, причем это имеет место даже для атомарно чистых поверхностей в отсутствие каких-либо посторонних адсорбатов. Для обозначения специфической структуры верхнего атомного слоя (или нескольких слоев) принято использовать термин *суперструктура*. Запись для описания суперструктуры связывает ее двумерную решетку с решеткой идеальной плоскости подложки. Обычно это делается с помощью одного из двух способов, представленных ниже.

1.4.1. Матричная запись

Запись, предложенная Парком и Мадденом (Park, Madden) [1.2], заключается в определении матрицы, которая устанавливает связь между векторами примитивных трансляций поверхности и векторами примитивных трансляций идеальной плоскости подложки. То есть если a_s, b_s и a, b — векторы трансляций соответственно суперструктуры и плоскости подложки, то они могут быть описаны соотношениями

$$\begin{aligned} a_s &= G_{11}a + G_{12}b, \\ b_s &= G_{21}a + G_{22}b, \end{aligned} \quad (1.4)$$

и суперструктура может быть представлена в виде матрицы

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

Элементы матрицы G_{ij} показывают, является ли структура поверхности *соразмерной* или *несоразмерной* по отношению к подложке. Соразмерность означает, что соотношения между векторами a_s, b_s и a, b могут быть выражены рациональными числами. Если же соотношения между векторами выражаются иррациональными числами, то суперструктура несоответственна подложке. Другими словами, несоответственная суперструктура не связана когерентно с решеткой нижележащей подложки.

1.4.2. Запись Вуда

Более наглядная, но менее универсальная запись была предложена Вудом (Wood) [1.3]. В этой записи указывается отношение длин векторов примитивных трансляций суперструктуры и плоскости подложки

ка. А если необходимо, то еще указывается и угол, на который следует повернуть элементарную ячейку поверхности, чтобы ее оси совпали с векторами примитивных трансляций подложки. Таким образом, если на поверхности подложки $X(hkl)$ образовалась суперструктура с векторами примитивных трансляций

$$|a_s| = n|a|, \quad |a_s| = n|b| \quad (1.6)$$

и углом поворота φ° , то эта структура поверхности описывается в виде

$$X(hkl)m \times n \cdot R \varphi^\circ. \quad (1.7)$$

Если оси элементарной ячейки совпадают с осями подложки, то есть $\varphi = 0$, то нулевой угол поворота не указывается (например, $\text{Si}(111)7 \times 7$). Для обозначения центрированной решетки используется буква c (например, $\text{Si}(100)c(4 \times 2)$). Если образование суперструктуры вызвано адсорбтом, то в конце записи указывается химический символ этого адсорбата (например, $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$). Иногда указывают число атомов адсорбата на элементарную ячейку (например, $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-}R30^\circ\text{-}3\text{Bi}$).

Отметим, что запись Вуда применима только в тех случаях, когда внутренние углы элементарных ячеек суперструктуры и подложки совпадают. Это условие выполняется, когда обе решетки принадлежат к одному типу решеток Браве или когда одна решетка квадратная, а другая прямоугольная. В общем случае решеток с различной симметрией эта запись неприменима, и тогда следует использовать матричную запись. Всё же иногда в литературе используют запись Вуда даже в тех случаях, когда она, строго говоря, неприменима. Тогда эту запись помещают в кавычки, которые указывают, что она не дает строго точного соотношения. Примером этому может служить атомарно чистая поверхность $\text{Si}(110)$. Корректно структура этой поверхности описывается в матричной форме как $\text{Si}(110) \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 17 & 1 \end{pmatrix}$. Однако часто ее обозначают как $\text{Si}(110)''2 \times 16''$, и кавычки указывают здесь на то, что элементарная ячейка структуры $''2 \times 16''$ непрямоугольная в отличие от прямоугольной ячейки (1×1) идеальной плоскости $\text{Si}(110)$.

1.4.3. Некоторые примеры

В заключение этого раздела рассмотрим несколько простых примеров применения описанных выше обозначений. На рис. 1.12 и 1.13 показаны несколько суперрешеток соответственно на гексагональной и квадратной решетках. Узлы двумерной решетки подложки показаны

черными точками, узлы решетки суперструктуры – белыми кружками. Обратите внимание, что здесь рассматриваются только решетки, а не кристаллические структуры (см. раздел 1.1.).

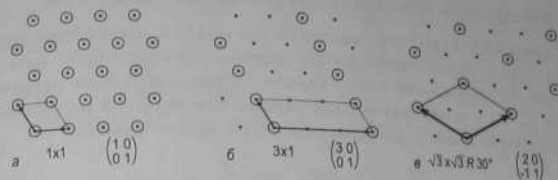


Рис. 1.12. Примеры записи Вуда и матричной записи для некоторых суперрешеток на гексагональной двумерной решетке

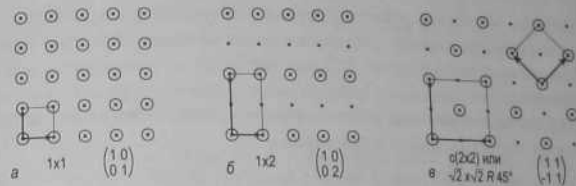


Рис. 1.13. Примеры записи Вуда и матричной записи для некоторых суперрешеток на квадратной двумерной решетке

Когда элементарная ячейка суперструктуры имеет тот же размер и ту же ориентацию, что и элементарная ячейка подложки, то есть обе решетки совпадают (см. рис. 1.12, а, рис. 1.13, а), то такая суперструктура описывается как

$$1 \times 1 \text{ или } \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Если элементарная ячейка суперструктуры в 3 раза длиннее ячейки подложки вдоль одной оси и имеет ту же длину вдоль другой оси (см. рис. 1.12, б), то запись для этой суперструктуры будет

$$3 \times 1 \text{ или } \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Качественно аналогичный случай представляет собой суперрешетка 1×2 или $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$, показанная на рис. 1.13, б.

На рис. 1.12, *в* показана суперрешетка $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - $R30^\circ$, в которой векторы примитивных трансляций в $\sqrt{3}$ раз длиннее векторов примитивных трансляций подложки, а угол поворота составляет 30° . В матричной записи эта суперрешетка описывается как $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$.

Суперструктура, показанная на рис. 1.13, *в*, может быть описана тремя различными способами. Во-первых, она может быть записана в виде $c(2 \times 2)$, так как ее элементарная ячейка может быть представлена как (2×2) с дополнительным узлом в центре. Если рассматривать примитивную ячейку, то суперструктуру можно записать как

$$\sqrt{2} \times \sqrt{2}$$
- $R45^\circ$ или $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$.

1.5. Двумерная обратная решетка

Концепция обратной решетки играет ключевую роль для структурного анализа с помощью дифракционных методов. Эта тема будет подробно рассмотрена в главе 3. Здесь же будут введены лишь основные определения.

Двумерная обратная решетка определяется как набор точек, координаты которых даются векторами

$$\mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*, \quad (1.8)$$

где h, k – целые числа $(0, \pm 1, \pm 2, \dots)$, а векторы примитивных трансляций \mathbf{a}^* и \mathbf{b}^* связаны с векторами примитивных трансляций решетки в прямом (реальном) пространстве соотношениями

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}}{|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|}, \quad (1.9)$$

где \mathbf{n} – вектор единичной длины, перпендикулярный поверхности.

На основе соотношения (1.9) можно легко выявить следующие свойства векторов $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$:

- векторы $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ лежат в той же плоскости поверхности, что и векторы \mathbf{a}, \mathbf{b} в реальном пространстве;
- вектор \mathbf{a}^* перпендикулярен вектору \mathbf{b} ; вектор \mathbf{b}^* перпендикулярен вектору \mathbf{a} .
- длины векторов $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ равны

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{2\pi}{a \cdot \sin \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b})},$$

$$|\mathbf{b}^*| = \frac{2\pi}{b \cdot \sin \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b})}.$$

Отметим, что в то время как в прямом пространстве векторы \mathbf{a}, \mathbf{b} имеют размерность длины (например, нм), то векторы обратной решетки $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ имеют размерность обратной длины (1/нм).

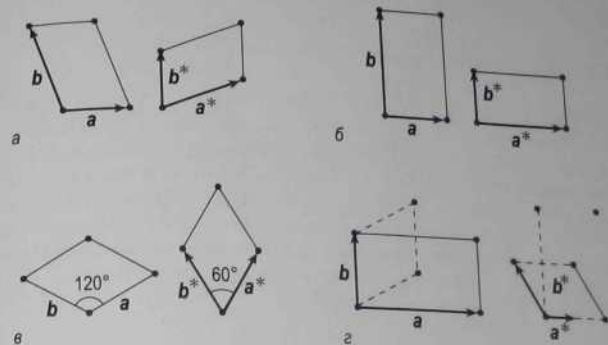


Рис. 1.14. Векторы основных трансляций и элементарные ячейки двумерных решеток Браве в прямом пространстве и соответствующих им обратных решеток,

a – косоугольная решетка; *б* – прямоугольная решетка (квадратная решетка – это по существу частный случай прямоугольной решетки, когда $|a| = |b|$); *в* – гексагональная решетка; *г* – прямоугольная центрированная решетка

На рис. 1.14 показаны обратные решетки для двумерных решеток Браве в прямом пространстве. Здесь опущена только квадратная решетка, которая может быть рассмотрена как простой частный случай прямоугольной решетки, когда $|a| = |b|$. Из анализа рис. 1.14 можно вывести две основные закономерности.

- Каждая пара, включающая в себя прямую и соответствующую ей обратную решетки, принадлежит к одному и тому же типу решеток Браве (то есть если, например, прямая решетка гексагональная, то и обратная для нее решетка тоже гексагональная; если прямая решетка прямоугольная центрированная, то и обратная решетка тоже прямоугольная центрированная и т. д.).
- Угол между векторами обратной решетки $\angle(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ связан с углом между векторами решетки в прямом пространстве $\angle(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ соотношением

$$\angle(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*) = 180^\circ - \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b}). \quad (1.10)$$

Таким образом, для прямоугольной и квадратной решеток этот угол один и тот же (90°). А в случае гексагональной решетки, если угол для решетки в прямом пространстве 120° , то для обратной решетки он будет 60° (и наоборот).

1.6. Зона Бриллюэна

Примитивная ячейка Вигнера-Зейтца (см. рис. 1.2) для обратной решетки называется первой зоной Бриллюэна. Концепция зон Бриллюэна чрезвычайно важна для анализа структуры электронных зон в кристаллах. На рис. 1.15–1.17 показаны двумерные зоны Бриллюэна основных граней соответственно г.д.к., о.д.к. и г.п.у. кристаллов и наглядно показана их связь с соответствующими объемными зонами Бриллюэна. Точки и направления с высокой симметрией указаны с использованием записи Боукерта–Смолюховского-Вигнера (БСВ) (Bouckaert-Smoluchowski-Wigner) [1.4].

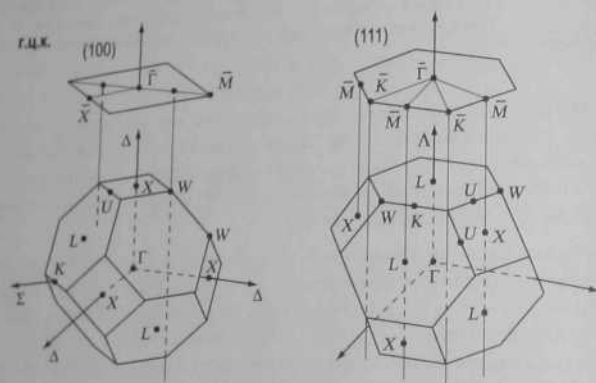


Рис. 1.15. Связь между двумерными зонами Бриллюэна плоскостей (100) и (111) г.д.к. кристалла и объемной зоной Бриллюэна. Отметим, что обратной решеткой для г.д.к. решетки служит о.д.к. решетка

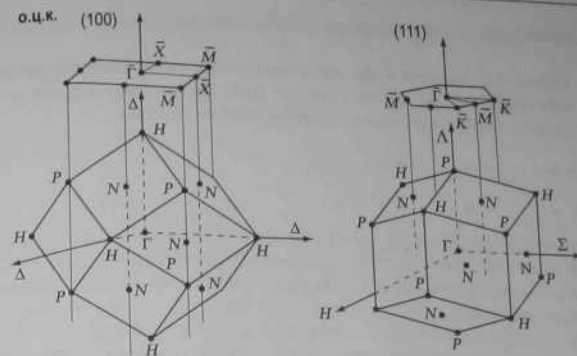


Рис. 1.16. Связь между двумерными зонами Бриллюэна плоскостей (100) и (111) о.д.к. кристалла и объемной зоной Бриллюэна. Отметим, что обратной решеткой для о.д.к. решетки служит г.д.к. решетка

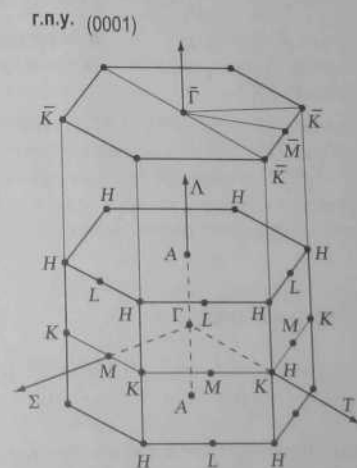


Рис. 1.17. Связь между двумерной зоной Бриллюэна плоскости (0001) г.п.у. кристалла и объемной зоной Бриллюэна

Задачи

1.1. Образуют ли точки на представленном ниже рисунке двумерную решетку? Если «да», то укажите ее векторы примитивных трансляций. Если «нет», то обоснуйте свой ответ.



- 1.2. Постройте плоскости $(13\bar{3})$, $(3\bar{3}\bar{1})$ и $(11\bar{3})$ простого кубического кристалла. Являются ли эти плоскости эквивалентными?
- 1.3. Укажите тип решетки Браве плоскости (111) г.ц.к. (границированного кубического) кристалла. Какой период имеет эта решетка, если сторона границированного куба равна a ?
- 1.4. Покажите, что суперструктура $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ в матричной записи описывается как $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$, если угол между векторами примитивных трансляций составляет 120° . Как изменится матричная запись, если выбрать векторы примитивных трансляций, которые образуют угол 60° ?
- 1.5. Адсорбция никеля на поверхности Si(111), имеющей гексагональную решетку, приводит к образованию соразмерной суперструктуры $\sqrt{7} \times \sqrt{7} - R\varphi^\circ$. Определите величину угла φ° и постройте двумерную решетку суперструктуры, наложенную на решетку 1×1 . Приведите матричную запись этой суперструктуры.

Дополнительная литература

- Kittel Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. А. А. Гусева и А. В. Пахнеева; Под ред. А. А. Гусева. М.: Наука, 1978. 792 с. Гл. 1.
- Somorjai G. A. Introduction to surface chemistry and catalysis. N. Y.: Wiley, 1994. 667 p. Chap. 2.

Глава 2. Экспериментальные условия

Цель этой главы – познакомить читателя с экспериментальными условиями, в которых обычно проводятся исследования в области физики поверхности. Сначала в ней будет обоснована необходимость использования сверхвысокого вакуума. Затем будут кратко представлены основные понятия, принятые в технике сверхвысокого вакуума. В заключение будут рассмотрены методы получения атомарно чистых поверхностей и контролируемого осаждения на них материалов.

2.1. Почему нужен сверхвысокий вакуум?

Для исследования поверхности твердого тела на атомарном уровне совершенно необходимо, чтобы на протяжении эксперимента ее состав оставался практически неизменным. Это означает, что поток молекул из окружающей газовой среды на поверхность должен быть очень мал, иными словами, эксперименты должны проводиться в вакууме. Для представления концепции вакуума обычно используют такие термины, как *концентрация молекул*, *средняя длина пробега* и *время образования монослоя*. Согласно кинетической теории газов поток молекул I , падающий на поверхность из окружающей среды, дается выражением

$$I = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.1)$$

Здесь p – это давление, m – масса молекулы, k_B – константа Больцмана, а T – температура. Легко показать, что

$$n = \frac{p}{k_B T}, \quad \text{концентрация молекул,} \quad (2.2)$$

$$\lambda = \frac{f}{n\sigma^2}, \quad \text{длина свободного пробега,} \quad (2.3)$$

$$\tau = \frac{n_0}{I} = \frac{n_0 \sqrt{2\pi m k_B T}}{p}, \quad \text{время образования монослоя,} \quad (2.4)$$

где σ^2 – сечение молекулы, а n_0 – число молекул (атомов) в монослое.

В таблице 2.1 проиллюстрировано, как эти величины меняются с давлением. Какой же можно сделать вывод о том, какие вакуумные условия необходимы для исследования поверхности? Давайте примем в качестве разумного критерия то, что число атомов или молекул, адсорбированных на поверхности за один час (типичный масштаб времени для проведения эксперимента), не должно превышать нескольких процентов от монослоя (типичная точность большинства современных методов анализа поверхности). Видно, что для того, чтобы удовлетворять этому критерию, необходим вакуум 10^{-10} Торр или лучше. Хотя в нашей оценке мы рассматривали самый неблагоприятный случай, когда коэффициент прилипания молекул равен единице, многие газы, когда коэффициент прилипания молекул равен единице, многие газы, представляющие интерес, в самом деле удовлетворяют этим условиям.

Таблица 2.1. Концентрация n , поток на поверхность I , средняя длина пробега λ и время образования одного монослоя τ для молекул азота при комнатной температуре ($T \approx 293$ К). Коэффициент прилипания принят равным единице. Поверхностная концентрация одного монослоя принята равной $n_0 = 10^{15}$ см $^{-2}$ (что в самом деле близко к реальным значениям для поверхностей твердых тел)

Давление p , Торр	Концентрация молекул, n , см $^{-3}$	Поток молекул на поверхность, I , см $^{-2}$ с $^{-1}$	Длина свободного пробега, λ	Время образования монослоя, τ
760	2×10^{19}	3×10^{23}	700 Å	3 нс
1	3×10^{16}	4×10^{20}	50 мкм	2 мс
10^{-3}	3×10^{13}	4×10^{17}	5 см	2 мс
10^{-6}	3×10^{10}	4×10^{14}	50 м	2 с
10^{-9}	3×10^7	4×10^{11}	50 км	1 час

Можно сделать следующие сопутствующие замечания. Даже в сверхвысоком вакууме¹ концентрация молекул все еще достаточно велика и в объеме вакуумной камеры все еще очень много молекул газа. С другой стороны, длина свободного пробега молекул значительно превышает характерные размеры вакуумной камеры, что означает, что молекула газа будет многократно сталкиваться со стенками каме-

¹ Вакуум лучше, чем 10^{-9} Торр, обычно определяют как сверхвысокий вакуум (СВВ).

ры или элементами ее внутренней конструкции, прежде чем встретит другую молекулу газа.

В заключение отметим, что существует несколько единиц для измерения давления. Наиболее распространенные – это Торр (или миллиметр ртутного столба, ммНг), Паскаль (единица СИ, $1 \text{ Па} = 1 \text{ н/м}^2$) и миллибар ($1 \text{ мбар} = 100 \text{ Па}$). Связь между этими единицами показана в таблице 2.2

Таблица 2.2. Таблица преобразования для наиболее распространенных единиц давления

Перевести	в	Умножить на
мбар	Па	100
мбар	Торр	0,75
Па	мбар	0,01
Па	Торр	$7,5 \times 10^{-3}$
Торр	мбар	1,33
Торр	Па	133

2.2. Основные понятия вакуумной техники

Чтобы ввести основные понятия вакуумной техники, рассмотрим простую модель откачной системы с вакуумной камерой, соединенной с насосом трубой цилиндрической формы (рис. 2.1). Во время откачки газ перетекает из камеры в насос под действием разности давлений на концах трубы. Проходя через трубу, небольшой объем газа на входе будет расширяться и займет больший объем на выходе трубы. *Проводимость (пропускная способность) Q* определяется как:

$$Q = p \frac{dV}{dt} \quad [\text{Торр л с}^{-1}], \quad (2.5)$$

а *скорость откачки S* как:

$$S = \frac{Q}{p} \quad [\text{л с}^{-1}]. \quad (2.6)$$

Скорость откачки в вакуумных системах всегда ограничена конечной проводимостью труб, через которые откачивается газ. По аналогии с электрической проводимостью *проводимость C* вакуумного

элемента, скажем трубы, характеризует насколько легко газ протекает через этот элемент:

$$C = \frac{Q}{\Delta p} \quad [\text{лс}^{-1}], \quad (2.7)$$

где Δp - разность давлений на входе и выходе вакуумного элемента. Также по аналогии с электричеством, а именно законами Кирхгофа,

- две трубы, соединенные параллельно, имеют проводимость: $C_{\text{total}} = C_1 + C_2$;
- две трубы, соединенные последовательно, имеют проводимость: $\frac{1}{C_{\text{total}}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$.

Полезны также выражения для проводимости *отверстия* площадью A :

$$C_{\text{aperture}} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} A \quad (2.8)$$

и для проводимости *цилиндрической трубы* с диаметром D и длиной L :

$$C_{\text{tube}} = \frac{D^3 \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}}{1 + \frac{4D}{3L}}. \quad (2.9)$$

Оба выражения справедливы при условиях *молекулярного течения* (то есть когда длина свободного пробега молекул газа превышает геометрические размеры вакуумного элемента; для обычных вакуумных систем это выполняется при $p < 10^{-3}$ Торр).

Очевидно, что, для того чтобы иметь более высокую проводимость, надо использовать более короткие и широкие трубы. Прямые

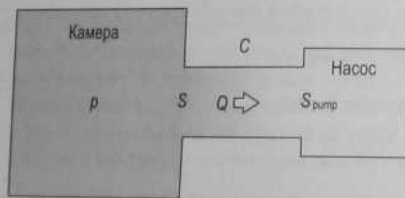


Рис. 2.1. Вакуумная камера и насос, соединенные трубой

трубы предпочтительнее (так, например, проводимость трубы, согнутой на 90° , примерно вдвое меньше, чем у прямой).

Для насоса, соединенного с камерой трубой с проводимостью C (рис. 2.1), эффективная скорость откачки на входе трубы равна

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_{\text{пumpt}}} + \frac{1}{C}, \quad (2.10)$$

где $S_{\text{пumpt}}$ - скорость откачки изолированного насоса.

Уравнение баланса, описывающее изменение количества газа в камере, обычно называют *уравнением откачки*, которое записывается в виде:

$$-V \frac{dp}{dt} = Sp - Q_T, \quad (2.11)$$

где V - объем камеры, p - давление, произведение Sp дает количество газа, удаляемое насосом, а Q_T - суммарная нагрузка газа.

В установившемся режиме система достигает *базового давления*, которое равно:

$$p_{\text{base}} = \frac{Q_T}{S}. \quad (2.12)$$

Нагрузка газа (gas load) Q_T содержит две основные компоненты:

- Во-первых, *течи* за счет газов атмосферы, приходящих извне камеры (*реальные течи*), или за счет газов, захваченных в каких-либо полостях внутри вакуумной системы и постепенно освобождающихся из них (*виртуальные течи*).
- Во-вторых, *дегазация*, то есть десорбцию газов с внутренних поверхностей вакуумной системы.

После контакта с атмосферным воздухом поверхности внутренних стенок и элементов конструкции вакуумной камеры покрываются пленкой молекул воды, кислорода и других газов атмосферы. Когда ведется откачка системы, десорбция адсорбированных газов затрудняет достижение желаемого вакуума. *Прогрев* системы используется для ускорения десорбции и, следовательно, для уменьшения поверхностной концентрации газов. В результате после последующего охлаждения вакуумной системы до комнатной температуры скорость десорбции уменьшается, и можно получить более низкие давления.

2.3. Техника сверхвысокого вакуума

Проведение экспериментов в сверхвысоком вакууме (СВВ) требует использования специального оборудования. Любая СВВ установка для

экспериментов в области физики поверхности включает в себя камеру (или несколько камер), систему откачки, вентили, оборудование для работы с образцом (такое как системы загрузки и перемещения образцов, нагреватели и испарители), вспомогательное оборудование (такое как система электрического питания и управления), а также оборудование для анализа поверхности. В качестве примера, на рис. 2.2 приведена фотография сверхвысоковакуумной системы, разработанной для исследования поверхности с помощью метода ионного рассеяния.

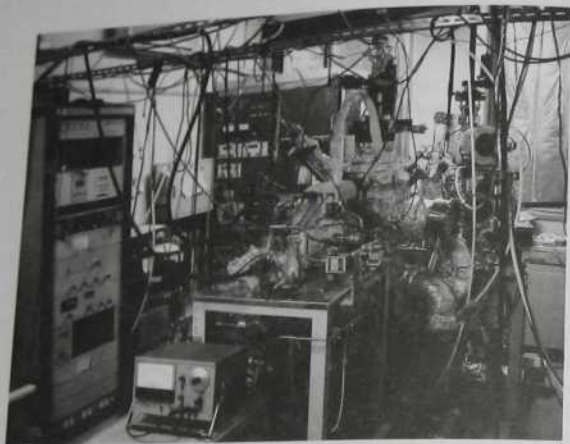


Рис. 2.2. Пример сверхвысоковакуумной установки для анализа поверхности. В этой конкретной установке для анализа поверхности используется метод ионного рассеяния

2.3.1. СВВ материалы

Основные требования, которые налагаются на материалы для изготовления СВВ систем, – это низкое давление собственных паров и способность выдерживать прогрев. Желательно также, чтобы СВВ материалы не были магнитными. Это требование проистекает из того, что во многих методах анализа поверхности используются пучки медленных электронов.

Наиболее распространенный материал для изготовления вакуумных камер и связанных с ними компонент – это *нержавеющая сталь 304 (12X18H10T)*. Эта сталь является подходящим вакуумным материалом благодаря низкой проницаемости для газов, высокой сопротивляемости коррозии и возможности тонкой полировки. Другие широко используемые металлы – это *медь, алюминий* и тугоплавкие металлы, такие как *тантал, вольфрам* и *молибден*. Последние используются для конструирования испарителей и держателей образцов. Чтобы избежать влияния магнитных полей, для изготовления магнитных экранов используется μ -металл (*пермаллой*).

Стекло – это тоже широко используемый СВВ материал, так как многие типы стекол имеют низкую проницаемость для газов (за исключением гелия) и хорошие вакуумные характеристики. Его недостаток – хрупкость, что требует очень аккуратного обращения. Для электрической изоляции внутри СВВ камеры используются различные типы *керамики*.

Большинство пластиков и резин имеют плохие вакуумные характеристики и не совместимы со сверхвысоким вакуумом. Они пригодны для использования только в форвакуумных линиях откачки. Существуют, однако, несколько типов высокотемпературных пластиков, которые можно использовать в СВВ, например *тефлон* (для электрической изоляции проводов), *витон* и *силикон* (для уплотняющих прокладок). Они могут выдерживать непродолжительный прогрев до температур 200–250°C. Однако в течение длительной высокотемпературной обработки силикон может затвердеть и приклеиться к поверхности металла, после чего уплотняющую прокладку будет трудно сменить.

Хотя максимальная температура, до которой можно нагревать компоненты из нержавеющей стали, составляет 450°C, на практике для прогрева систем используются значительно более низкие температуры. Обычно это около 200°C при продолжительности прогрева 12–24 часа. Однако некоторые СВВ системы могут содержать такие материалы, как пьезокерамики или высокотемпературные пластики, которые чувствительны к определенной температуре прогрева, скажем, между 150 и 250°C.

В заключение следует отметить, что многие материалы не рекомендуется использовать в СВВ системах, и следует быть очень осторожным при использовании произвольно взятого материала. Например, ни в коем случае нельзя использовать стали, покрытые цинком или кадмием из-за сильного газоотделения. Проблемы могут возникнуть даже при использовании винтов, покрытых кадмием.

2.3.2. СВВ система откачки

Цель системы откачки – это получение и поддержание вакуума в камере. Основные элементы системы откачки – это насосы, вакуумные лампы и вентили.

Насосы. Переход от атмосферного давления (760 Торр) до сверхвысокого вакуума (10^{-10} – 10^{-11} Торр) означает изменение давления на ~ 13 –14 порядков величины, что не может обеспечить ни один насос. Поэтому, чтобы пройти весь этот путь, необходимо два или более насосов. Для предварительной откачки наиболее часто используются ротационные. Для предварительной откачки наиболее часто используются ротационные насосы, а для достижения ионные насосы и цеолитовые криогенные насосы, а для достижения уровня сверхвысокого вакуума ионные насосы и турбомолекулярные насосы вместе со вспомогательными титановыми сублимационными насосами.

Ротационные лопастные насосы (рис. 2.3). Эти насосы широко используются для откачки систем от атмосферного давления до $\sim 10^{-3}$ Торр. Они также используются как вспомогательные насосы для турбомолекулярных насосов. Принцип работы ротационного насоса проиллюстрирован на рис. 2.3, б.



Рис. 2.3. а – Фотография ротационного лопастного насоса фирмы «Alcatel»; б – схематическая диаграмма, иллюстрирующая его принцип действия. Ротор вращается по часовой стрелке

Газ попадает во входной порт и оказывается захваченным в объеме между пластинами ротора и статором. В результате вращения эксцентрически установленного ротора газ сжимается, а затем выталкивается в атмосферу через выпускной клапан. В насосе для уплотнения и смазки используется специальное вакуумное масло. Чтобы избежать обратного выброса паров масла, на входном порту может быть установлена ловушка, охлаждаемая жидким азотом.

Криогенные цеолитовые (или сорбционные) насосы. Их обычное применение – предварительная откачка СВВ систем с ионными насосами, в которых давление редко поднимается до атмосферного. Они откачивают систему от атмосферы до $\sim 10^{-4}$ Торр. Цеолитовый насос содержит гранулы цеолита в замкнутом объеме (рис. 2.4). Значительное увеличение сорбционной способности цеолита при охлаждении стенок насоса жидким азотом составляет принцип откачки. Для удобства работы обычно используют два насоса один за другим (предварительная откачка с помощью первого насоса и откачка до предельных давлений с помощью второго). После завершения цикла откачки цеолит восстанавливают простым прогревом, при этом абсорбированные газы выпускаются в атмосферу через выпускной клапан.

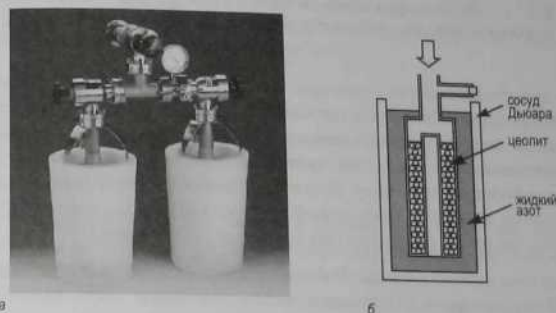


Рис. 2.4. а – Фотография двух цеолитовых насосов, закрепленных на линии предварительной откачки (MDC Vacuum Product Corporation); б – схематическая диаграмма, показывающая внутреннее устройство цеолитового насоса

Ионные насосы. Это наиболее популярные СВВ насосы. Они начинают работать при давлении порядка 10^{-3} Торр и позволяют достигать уровня 10^{-11} Торр. Базовая конфигурация ионного насоса (рис. 2.5) включает в себя две пластины (катод), сделанные из титана и расположенные близко от открытых концов коротких трубок (анода) из нержавеющей стали. Параллельно осям трубок приложено сильное магнитное поле. Принцип откачки следующий. Электроны испускаются с катодных пластин и движутся по винтовым траекториям внутри анодных трубок, вызывая ионизацию молекул газа. Ионизованные молекулы ускоряются электрическим полем (~ 5 –7 кВ) и распыляют

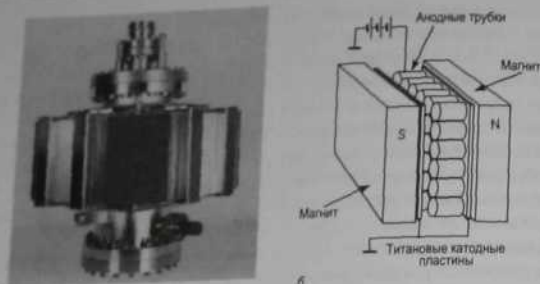


Рис. 2.5. а - Фотография ионного насоса (Thermionics Vacuum Products) и б - схематическая диаграмма его устройства

титан при столкновении с катодом. Распыленный титан покрывает поверхности трубок, катода и стенок насоса. В результате химической реакции молекулы газа связываются поверхностью. Основные достоинства ионных насосов - это чистота, возможность откачки разных газов, стойкость к прогреву, отсутствие вибраций при работе, низкое потребление энергии, длительный срок службы и, наконец, возможность определения давления (по величине тока насоса).

Турбомолекулярные насосы. Работая в диапазоне давлений от 10^{-4} до 10^{-10} Торр, эти насосы содержат набор роторов с многочисленными лопастями, которые вращаются с очень большой скоростью (50 000-100 000 оборотов/мин) и сметают молекулы газа в направлении выпуска, соединенного с линией предварительной откачки (рис. 2.6). Степень сжатия может достигать 10^8 для N_2 , но может быть и много меньше ($\sim 10^4$) для таких газов, как H_2 и He. На выходе турбомолекулярный насос обычно откачивается с помощью ротационного насоса, а иногда даже с помощью дополнительного небольшого турбомолекулярного насоса в сочетании с ротационным (если требуется предельный вакуум). Турбомолекулярные насосы чисты и надежны. Их недостаток - вибрация при работе, что не позволяет использовать их в системах с точным позиционированием, таких как для микроскопии и микроанализа.

Титановые сублимационные насосы. Эти насосы используются время от времени в дополнение к основному СВВ насосу, например ионному. Титан распыляется (сублимирует) с покрытой титаном спирали, нагреваемой пропусканием через нее электрического тока. Активные

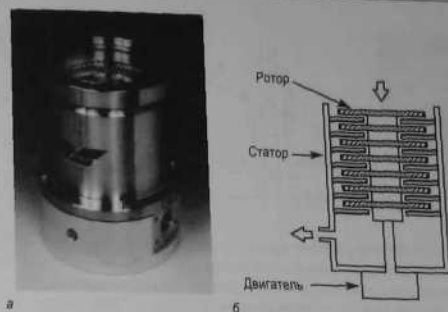


Рис. 2.6. а - Фотография турбомолекулярного насоса (Osaka Vac Ltd.) и б - схематическая диаграмма его устройства

газы (например, N_2 , O_2 и H_2) реагируют со свежей пленкой титана с образованием нелетучих соединений. Охлаждение поверхностей, покрытых титаном, жидким азотом увеличивает эффективность откачки.

Вакуумные манометры. Как и в случае с насосами, не существует универсального манометра, который был бы способен работать во всем диапазоне от атмосферного давления до сверхвысокого вакуума. В зависимости от давления используются разные приборы. *Механические манометры* обычно работают в диапазоне давлений от атмосферы до 1-10 Торр. Их обычно используют тогда, когда надо просто убедиться есть ли вакуум или нет, скорее чем точно его измерить. Термопарные манометры и манометры Пирани измеряют вакуум в диапазоне 10^{-10} - 10^{-3} Торр, а ионизационные манометры покрывают диапазон давлений ниже 10^{-4} Торр.

Термопарные манометры и манометры Пирани. Общий принцип работы этих манометров заключается в определении давления по интенсивности переноса газом тепла от горячей спирали к холодной поверхности (обычно внешним стенкам трубки манометра). Термопарная лампа содержит нагретую спираль с термопарой для измерения температуры спирали, которая определяется давлением газа (рис. 2.7, б). Спираль нагревается током постоянной величины. При большом давлении больше молекул сталкиваются со спиралью и уносят больше ее тепла, приводя к уменьшению ее температуры, отражающимся в уменьшении напряжения на термопаре.

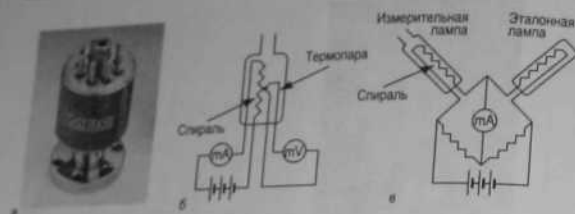


Рис. 2.7. а - Фотография манометра Пирани (MDC Vacuum Product Corporation). Температурный манометр имеет аналогичный внешний вид. Схематические диаграммы, иллюстрирующие принципы действия: б - термодатного манометра; в - манометра Пирани. Оба манометра измеряют теплоперенос газа в системе, который зависит от давления газа, и эффективны в диапазоне от 10 до 10^{-3} Торр

В манометре Пирани (рис. 2.7, в), предложенном М. Пирани (M. Pirani) в 1906 году, давление определяется по изменению сопротивления спирали, которая обычно сделана из платины. Сопротивление измеряется с помощью мостовой схемы Уинстона, где эталонная спираль помещена в постоянно откачанный объем, а измерительная спираль подвергается воздействию газа системы. Обе спирали прогреваются постоянным током через мостовую схему. Температура эталонной спирали обычно поддерживается между 100°C и 200°C . Если давление в объеме системы совпадает с давлением на эталонной спирали, то ток между двумя плечами мостовой схемы равен нулю. Чем выше давление в объеме системы, тем меньше температура и сопротивление измерительной спирали и, следовательно, выше значение тока между плечами моста. Манометры Пирани работают примерно в том же диапазоне давлений, что и термодатные манометры, и широко используются для измерения давления в линиях предварительной откачки.

Ионизационные манометры. Основным прибором для измерения давлений ниже 10^{-3} Торр - это ионизационный манометр. Действие всех ионизационных манометров основано на ионизации молекул газа системы. Так как скорость ионизации, а следовательно, и ионный ток прямо зависят от давления газа, то по величине измеренного ионного тока можно определить давление. Существуют различные типы ионизационных манометров: лампы с горячим катодом, известные также как лампы Байбарда-Альперта (Bayard-Alpert), и лампы с холодным катодом, называемые также лампами Пеннинга (Penning). В манометрах первого типа используется термоэлектронная эмиссия элект-

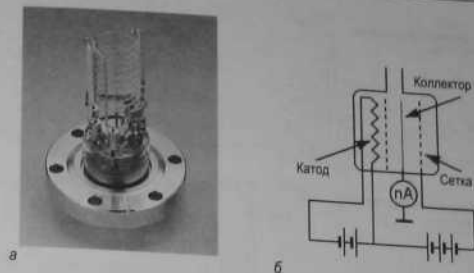


Рис. 2.8. а - Фотография манометра Байбарда-Альперта (MDC Vacuum Product Corporation) и б - схематическая диаграмма, иллюстрирующая его принцип работы. Он работает при давлениях ниже 10^{-3} Торр и имеет нижний предел измерений примерно 10^{-11} Торр

тронов с горячей спирали, тогда как в манометрах второго типа используются электроны, генерируемые в тлеющем разряде или плазме. В манометре Байбарда-Альперта (рис. 2.8, б) электроны со спирали ускоряются в направлении сетки, которая находится под потенциалом примерно $+150$ В по отношению к спирали. Эти электроны на своем пути ионизируют атомы и молекулы, которые затем притягиваются к заземленному коллектору из тонкой проволоки, расположенному в центре манометра. Далее ток коллектора преобразуется в показания давления. Нижний предел измерений ($\sim 10^{-11}$ Торр), достижимый с этим манометром, обусловлен возбуждением рентгеновских лучей при бомбардировке сетки электронами. Показания ионизационных манометров в большой степени зависят от состава газа. Обычно они прокалиброваны для азота.

Состав остаточных газов. Знание о составе газа в вакуумной системе весьма желательно во многих случаях. Его можно узнать с помощью компактного квадрупольного масс-спектрометра, известного как *анализатор остаточных газов*. Часто анализатор остаточных газов используется просто как детектор для течеискателя, и он оказывается очень удобным инструментом для отладки вакуумной системы и поддержания ее в рабочем состоянии.

Типичная атмосфера остаточных газов тщательно прогретой вакуумной системы состоит в основном из смеси H_2 , CO , CO_2 и небольшого количества H_2O . Полезно записать такой спектр в качестве «стандарта». В случае возникновения проблемы с вакуумной системой

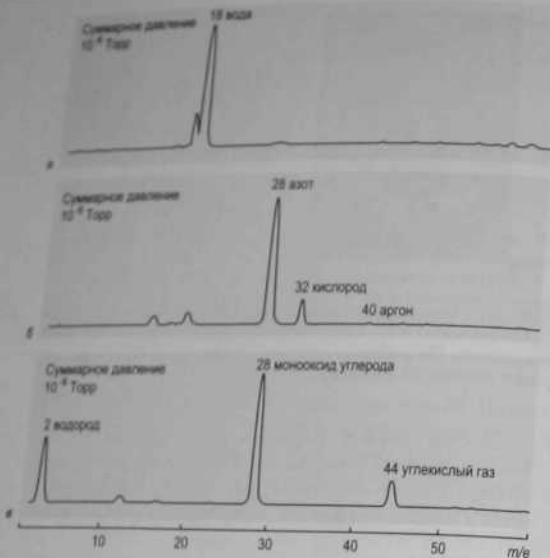


Рис. 2.9. Примеры типичных масс-спектров остаточных газов для, а – только что откаченной системы (без прогрева) (суммарное давление 10^{-6} Торр); б – системы с воздушной течью (суммарное давление 10^{-5} Торр); в – хорошо прогретой системы (суммарное давление 10^{-9} Торр). Обратите внимание, что абсолютная высота пиков различная для каждого спектра

имеет смысл записать текущий спектр и посмотреть отличается ли он от «стандарта», особенно в плане появления новых пиков. Например, присутствие увеличенного пика воды с массой 18 указывает на недостаточный прогрев системы (как проиллюстрировано на рис. 2.9), а воздушная течь в системе проявляется появлением пика кислорода с массой 32. При наличии воздушной течи можно настроить анализатор на гелий и последовательно обдувать снаружи элементы системы гелием до тех пор, пока течь не будет локализована.

Вентили. При работе с откачной системой иногда необходимо изолировать одну часть вакуумной системы от другой. Для этой цели служат вентили. Основной компонент любого вентиля – это клапан, то есть некоторая подвижная часть, которая прижимается к корпусу

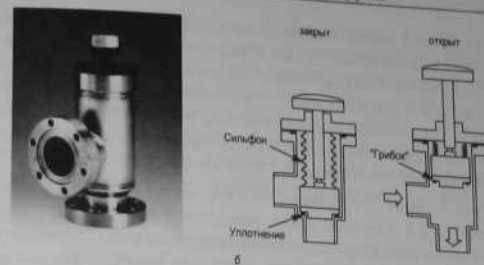


Рис. 2.10. Угловой вентиль, а – фотография (MDC Vacuum Product Corporation); б – схематическая диаграмма, показывающая вентиль в закрытом и открытом положениях. Такие вентили широко используются в линиях предварительной откачки и в качестве сверхвысоковакуумных отсечных вентиляей

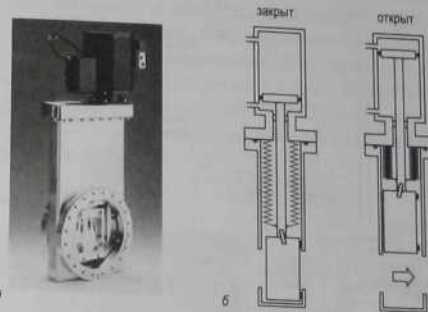


Рис. 2.11. Шлюзовой вентиль, а – фотография (MDC Vacuum Product Corporation); б – схематическая диаграмма, показывающая вентиль в закрытом и открытом положениях. Шлюзовой вентиль используется, когда необходимо получить широкое свободное отверстие с большой пропускной способностью. Их основное назначение – отсекают камеру от насоса, скажем, на время напуска воздуха в камеру или служить для передачи образцов или излучения из одной части вакуумной системы в другую. Шлюзовой вентиль, показанный на рисунке, работает под действием сжатого воздуха, впрочем ручные шлюзовые вентили тоже достаточно широко используются в вакуумных системах

су вентиля и отсекает выход вентиля от его входа (рис. 2.10–2.11). В СВВ вентилях наиболее широко используемые материалы для уплотнения – это витон и медь. Однако при использовании витона следует

иметь в виду, что витоновая прокладка может выдерживать прогрев до 200°C, когда вентиль открыт, и только около 120°C, когда вентиль закрыт. В случае же, когда острый ножевидный край из нержавеющей стали врезается в мягкую медь (уплотнение «металл-металл»), никаких предосторожностей подобного типа не требуется. Передаточный механизм вентиля также должен быть изолирован от атмосферы, для чего используются сильфоны.

Пример откачной системы. Насосы, вентили и манометры, соединенные трубами с камерой (или камерами) и друг с другом, составляют откачную систему. На рис. 2.12 представлен пример обычной откачной системы. В ней используются две камеры. Большая камера является основной и служит для экспериментов и анализа, а меньшая является загрузочной (шлюзовой) камерой и служит для смены образцов.

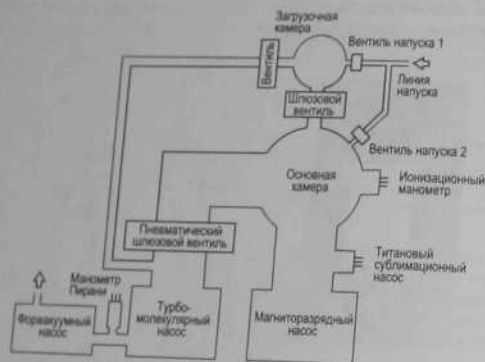


Рис. 2.12. Схематическая диаграмма конструкции стандартной сверхвысоковакуумной откачной системы

В установке задействовано четыре насоса: турбомолекулярный насос в комбинации с ротационным насосом, ионный насос и вспомогательный титановый сублиматор. Турбомолекулярный и ротационный насосы используются для откачки системы от атмосферного давления до сверхвысокого вакуума. Ионный насос служит для поддержания СВВ условий в ходе эксперимента. Так как ионный насос при работе не создает вибраций, он позволяет использование микрозондовых методов для анализа поверхности. Для измерения давления в основной камере установлен ионизационный манометр, а на выходе турбомолекулярного насоса манометр Пирани. В системе есть несколько вен-

тилей, каждый из которых имеет свое назначение. Большой пневматический шлюзовой вентиль служит для отсекивания основной камеры от турбомолекулярного насоса. Небольшой ручной шлюзовой вентиль открывает и закрывает канал между основной камерой и камерой загрузки образцов. Два напускных вентиля позволяют независимо напускать воздух из атмосферы в основную камеру и камеру загрузки образцов. Еще один вентиль служит для того, чтобы управлять соединением между камерой загрузки и турбомолекулярным насосом.

2.3.3. Сверхвысоковакуумное оборудование

Камера и фланцы. Аналитическая камера – это обычно центральная часть вакуумной системы, именно то место, где проводятся сверхвысоковакуумные эксперименты. Она обычно сделана из нержавеющей стали и имеет несколько портов различного размера для присоединения других камер (например, камер подготовки или загрузки образцов), аналитических приборов (например, систем напыления, манипуляторов образцов, окон и так далее. Обычно камера разрабатывается специально под определенное применение. Каждый порт имеет фланец, который также сделан из нержавеющей стали. Для вакуумного уплотнения фланцев используют прокладки из мягкого металла (обычно из меди), которые зажимают между двумя идентичными фланцами, как показано на рис. 2.13.

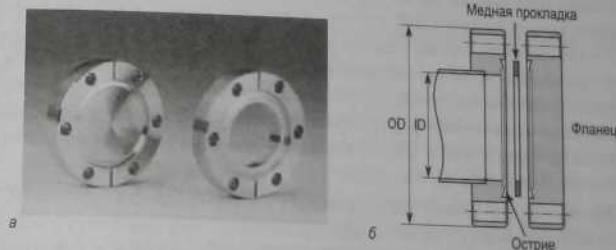


Рис. 2.13. а – Фотографии пустого и полного фланцев типа Conflat (CF) (MDC Vacuum Product Corporation). б – Поперечное сечение соединения двух CF фланцев, используемое в СВВ оборудовании. Уплотнение осуществляется за счет крепления болтами двух идентичных фланцев с плоской металлической кольцеобразной прокладкой между ними. Кольцевое острие на фланцах выдавливает круговую канавку с каждой стороны медной прокладки, заполняя все пустоты и дефекты и производя таким образом надежное уплотнение без каких-либо течей

Стандартные медные прокладки изготавливают из бескислородной меди высокой чистоты, и, как правило, они предназначены для однократного использования. Такой тип фланцев, обычно называемый Конфлат (Conflat (CF)) (название введено фирмой «Varian»), получил наиболее широкое распространение. Фланцы имеют набор стандартных размеров внешнего диаметра (outside diameters (OD)) в диапазоне от 34 до 419 мм. Наиболее популярные размеры приведены в таблице 2.3 в мм и дюймах.

Таблица 2.3. Наиболее часто используемые размеры фланцев типа Conflat. Внешний (outside) (OD) и внутренний (inside) (ID) диаметры фланцев указаны в мм и дюймах

OD		ID		OD		ID	
мм	дюймы	мм	дюймы	мм	дюймы	мм	дюймы
34	1,33	19	0,75	150	6	100	4
70	2,75	38	1,5	200	8	150	6
114	4,5	63	2,5	250	10	200	8

Внутренние размеры полых фланцев также указаны. Механизм уплотнения таких фланцев обеспечивает их успешное функционирование в диапазоне давлений от атмосферного до 10^{-13} Торр. Фланцы можно прогревать до 450°C и охлаждать до -200°C . Модульный принцип конструкции СВВ систем и совместимость СВВ компонент дают возможность легко заменять различные компоненты систем и гибко проводить усовершенствование систем. Кроме того, старые или поврежденные части тоже могут быть легко заменены. Существует достаточное количество фирм, производящих различные СВВ компоненты на фланцах типа CF. В качестве примера, некоторые из этих компонент показаны на рис. 2.14.

Смотровые окна. Окна, закрепленные на CF-фланцах (рис. 2.14, а) позволяют оператору видеть, что происходит внутри вакуумной камеры. Обычно они прозрачны в области видимого света и сделаны из стекла. Впрочем, для специальных приложений существуют и окна, прозрачные в ультрафиолетовой или инфракрасной областях. Стекло в смотровых окнах припаяно к фланцу с помощью сплава Fe/Ni/Co, известного как ковар, который обладает малым коэффициентом теплового расширения. Несмотря на это, окна остаются достаточно чувствительными к резким перепадам температуры или большим температурным градиентам. Для уменьшения температурных градиентов



Рис. 2.14. Фотографии типичных СВВ компонент на CF-фланцах (MDC Vacuum Product Corporation),
а – смотровые окна; б – электрические токовводы; в – трехкоординатный (XYZ) манипулятор перемещения; з – вводы вращения

на время прогрева системы фланцы со смотровыми окнами обычно оборачивают алюминиевой фольгой.

Электрические токовводы. Токовводы служат для передачи электроэнергии с внешней стороны вовнутрь вакуумной системы. Обычный электрический ввод (рис. 2.14, б) имеет один или несколько проводников, которые проходят через вакуумную стенку. Каждый проводник изолирован от фланца спаем металл-керамика (в качестве последней обычно используется окись алюминия). Токовводы различного исполнения обеспечивают возможность использования в СВВ камере электрических напряжений и токов в широком диапазоне значений.

Манипуляторы образца. Едва ли какой эксперимент в СВВ камере возможен без использования манипулятора образца. Например, они необходимы для того, чтобы переместить образец из загрузочной камеры в аналитическую камеру, передать образец из транспортера в трехкоординатный (XYZ) манипулятор, поместить образец в нужное место по отношению к исследовательскому прибору и изучить

требуемый участок образца. При этом все это должно быть проведено без нарушения вакуумных условий. Устройства для перемещения образца в трех ортогональных направлениях называются *трехкоординатными (XYZ) манипуляторами* (рис. 2.14, в). Перемещение в них обеспечивается за счет использования гибких сварных сильфонов. Обычно высокоточные XYZ-манипуляторы оснащаются также *водными приводами* (рис. 2.14, з), которые обеспечивают вращение образца вокруг одной или двух осей. При напылении материалов водные вращения также используют для управления заслонками, что позволяет начинать или прерывать процесс осаждения материала на образец. *Воды движения* с большим диапазоном перемещения служат для передачи образцов из камеры загрузки в основную камеру. Относительно простые действия с образцом можно производить с помощью «*вакуумного пинцета*» (*wobble stick*).

2.4. Подготовка атомарно чистой поверхности

Когда сверхвысоковакуумные условия обеспечены, можно приступать к экспериментам. Первое, что надо сделать, это приготовить чистую поверхность образца. Перед помещением внутрь СВВ камеры образец обычно проходит несколько стадий очистки, таких как механическая полировка, химическое травление, кипячение в органических растворителях, полоскание в деионизованной воде и так далее. Однако все эти процедуры обеспечивают только предварительную очистку образца, так как финальная подготовка атомарно чистой поверхности (то есть такой поверхности, которая содержит посторонние примеси в количестве нескольких процентов монослоя (а желательно и меньше)) может быть проведена только внутри СВВ камеры. В большинстве случаев очень желательно, чтобы поверхность была хорошо упорядочена на атомарном уровне. Наиболее часто используемые методы получения атомарно чистой поверхности – это (рис. 2.15):

- скол;
- прогрев;
- химическая обработка;
- ионное распыление.

2.4.1. Скол

Скол в сверхвысоком вакууме, пожалуй, самый прямой и самоочевидный способ получения свежей чистой поверхности. Он применим к таким хрупким материалам, как оксиды (например, ZnO , TiO_2 ,

2.4. Подготовка атомарно чистой поверхности

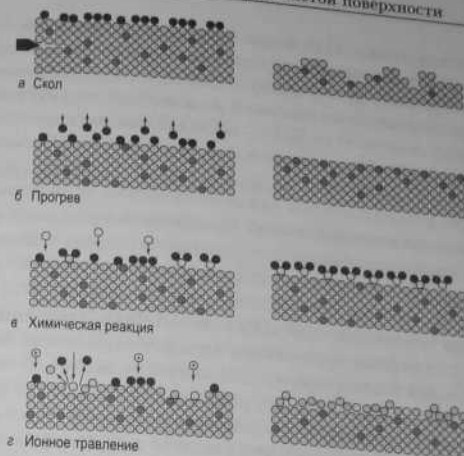


Рис. 2.15. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая основные методы очистки образца внутри СВВ камеры, а – скол; б – прогрев; в – химическая реакция; г – ионная бомбардировка. Атомы материала образца показаны светло-серыми кружками. Темно-серыми кружками показаны атомы примеси в объеме образца, а черными кружками – поверхностные загрязнения. Молекулы химически активного газа на рис. в и падающие ионы на рис. г показаны белыми кружками

SnO_2), галлоиды щелочных металлов (например, $NaCl$, KCl), элементарные полупроводники (Si и Ge) и сложные полупроводники (например, $GaAs$, InP , GaP). Типичное приспособление для скола включает в себя брусок из материала образца с пропиленными зарубками и клин, управляемый извне камеры механически, электрически или с помощью магнита.

Поверхности, получаемые сколом, естественно, чистые, а в случае сложных полупроводников чаще всего и стехиометрические. Следует, однако, упомянуть и некоторые недостатки метода. Во-первых, скол годится только для хрупких материалов. Во-вторых, сколотая поверхность неплоская и характеризуется высокой плотностью ступеней. Более того, плотность ступеней может сильно меняться для разных сколов, что отражается в случайном разбросе свойств получаемых сколом поверхностей. В-третьих, скол возможен только вдоль определенных кристаллографических направлений. Например, для Si

и Ge плоскость скола (111), а для полупроводников типа $A^{III}B^V$ это плоскость (110). Поверхности с другими ориентациями с помощью скола не могут быть получены. В-четвертых, сколотая поверхность в общем случае может и не обладать равновесной структурой. Например, сколотые поверхности Si(111) и Ge(111) имеют структуру 2×1 , в то время как равновесные поверхности Si(111) и Ge(111) имеют структуру 7×7 и $c(2 \times 8)$ соответственно. С другой стороны, это свойство скола можно рассматривать и как преимущество, если исследователя и интересуют эти метастабильные поверхности.

2.4.2. Прогрев

Поверхности некоторых кристаллов могут быть очищены простым прогревом с помощью пропускания электрического тока через образец, электронной бомбардировки или лазерного отжига. Основное требование состоит в том, чтобы адсорбированные примеси и/или поверхностные оксиды испарились при температурах ниже точки плавления исследуемого материала. Это выполняется для вольфрама и аналогичных тугоплавких металлов, а также для Si. Однако даже для этих материалов тепловая обработка имеет следующие недостатки. Отжиг может приводить к перераспределению примесей в объеме образца или даже к их сегрегации на поверхность. Некоторые примеси (например, углерод) могут образовывать очень прочные соединения с материалом образца и, следовательно, с трудом могут быть полностью удалены с поверхности.

2.4.3. Химическая обработка

Для облегчения термической очистки иногда применяется химическая обработка поверхности образца как снаружи (*ex situ*), так и внутри (*in situ*) вакуумной камеры. Предварительная химическая обработка *ex situ* заключается в образовании относительно тонкого защитного слоя, который может быть удален *in situ* прогревом при невысоких температурах. Примером может служить процедура RCA обработки пластины Si, разработанная В. Керном (Kern) [2.1.] во время его работы в компании RCA (Radio Corporation of America), откуда, собственно, и произошло название процедуры.

Химическая обработка *in situ*, как правило, следующая. Активный газ напускается в вакуумную камеру при низких давлениях (обычно, около 10^{-6} Торр или ниже), и после чего проводится отжиг образца в этой газовой среде. Газ реагирует с примесями на поверхности

с образованием летучих или слабо связанных с поверхностью соединений. Например, чтобы освободиться от углерода, поверхность соединяют в кислороде при $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$. В результате, вольфрам отжигается в CO, который может быть затем удален с поверхности W прогревом в вакууме при 2000°C .

2.4.4. Ионное распыление и отжиг

Поверхностные загрязнения могут быть распылены вместе с верхним слоем образца с помощью бомбардировки поверхности ионами инертных газов (обычно для этой цели используется Ar^+). Для того чтобы получить пучок ионов, газ напускается через накатательный вентиль либо внутрь ионной пушки (рис. 2.16), либо во всю камеру целиком. Ионизация атомов газа проводится электронным ударом в ионизаторе ионной пушки. Электроны излучаются с катода, ионы вытягиваются из ионизатора, ускоряются до желаемой энергии (обычно $0,5\text{--}5,0$ кэВ) и направляются на образец.

Ионное распыление — очень эффективный метод очистки. Однако он имеет побочный эффект: ионная бомбардировка разрушает структуру поверхности. Поэтому после бомбардировки необходим отжиг, для того чтобы восстановить кристаллическую структуру поверхности и удалить атомы Ag, внедренные в объем и адсорбированные на поверхности. С отжигом связаны проблемы, описанные в разделе 2.4.2., но, к счастью, температуры отжига, необходимые для восстановления кристаллической структуры, обычно заметно ниже, чем для

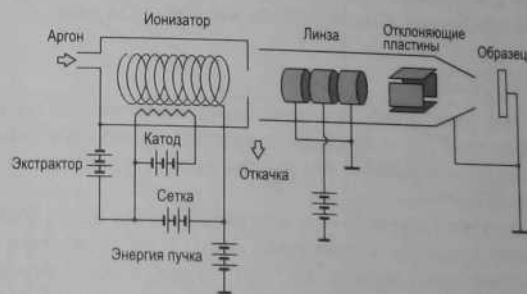


Рис. 2.16. Схематическая диаграмма, показывающая устройство обычной ионной пушки для очистки образца. Такая пушка может применяться также для профилирования образцов по глубине, вторичной ионной масс-спектрометрии и спектроскопии ионного рассеяния

испарения адсорбированных примесей и поверхностных оксидов. На практике для получения хорошо упорядоченной атомарно чистой поверхности обычно требуется несколько циклов ионной бомбардировки и отжига.

В заключение следует отметить, что не существует универсальной процедуры очистки. Для каждого материала требуется индивидуальная методика с определенными параметрами (или даже комбинация нескольких методик). Иногда методика очистки может быть достаточно сложной и включать дополнительные процедуры. Например, прогрев или ионная бомбардировка сложных полупроводников может приводить к нарушению стехиометрии поверхности из-за преимущественной десорбции (или распыления) одной из компонент. Возможное решение – это наращивание на очищенной поверхности эпитаксиального слоя.

2.5. Техника напыления в вакууме

2.5.1. Основные понятия

В большинстве методов напыления в вакууме используют термическое испарение или сублимацию материалов. Если вещество нагреть до достаточно высокой температуры, некоторые атомы или молекулы приобретают достаточно энергии для того, чтобы разорвать химические связи и покинуть вещество. Жидкости испаряются, а твердые вещества сублимируют. Используя соотношение (2.1), можно записать выражение для потока I атомов или молекул на подложку, расположенную на расстоянии L от источника напыления, в виде:

$$I = \frac{p(T)A}{\pi L^2 \sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (2.13)$$

где $p(T)$ – это равновесное давление паров напыляемого материала при температуре T , A – площадь, с которой происходит испарение или сублимация, а остальные параметры имеют тот же смысл, что и в выражении (2.1).

Чтобы получить обычные скорости напыления от 0,1 до 1 МС/мин. на расстоянии $L = 10$ см и с площади $A = 0,5$ см², требуется равновесное давление паров порядка 10^{-5} – 10^{-4} Торр. Какая должна быть температура источника, чтобы иметь такое давление паров, можно оценить по графикам равновесных давлений паров (рис. 2.17). Таблицы температур для данных давлений паров тоже достаточно полезны. В таблице 2.4 представлены данные для давлений паров 10^{-8} , 10^{-6} и 10^{-4} Торр.

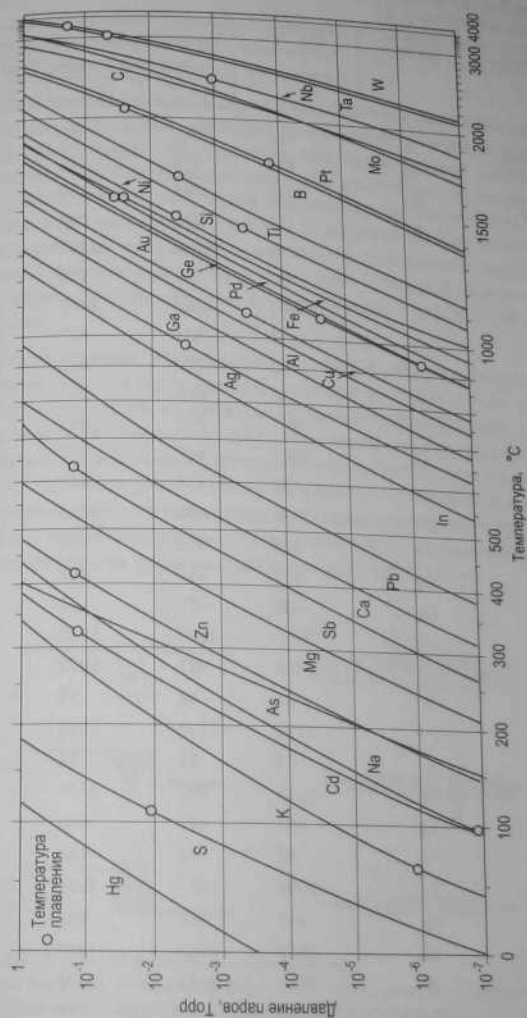


Рис. 2.17. Равновесное давление паров некоторых элементов как функция температуры

Таблица 2.4. Точка плавления (ТП) и температуры для данных давлений некоторых элементов [2.2]

Материал	Элемент	ТП, °С	Температура °С для данного давления паров Торр		
			10^{-8}	10^{-5}	10^{-4}
Алюминий	Al	660	685	812	972
Сурьма	Sb	630	279	345	425
Мышьяк	As	817	104	150	204
Висмут	Bi	271	347	409	517
Бор	B	2300	1282	1467	1707
Кадмий	Cd	321	74	119	177
Углерод	C	3652	1657	1867	2137
Хром	Cr	1857	837	977	1157
Медь	Cu	1083	722	852	1027
Галлий	Ga	30	619	742	907
Германий	Ge	937	812	947	1137
Золото	Au	1064	807	947	1132
Индий	In	157	488	597	742
Железо	Fe	1535	892	1032	1227
Свинец	Pb	328	342	429	547
Магний	Mg	649	185	246	327
Ртуть	Hg	-39	-72	-44	7
Молибден	Mo	2610	1592	1822	2117
Никель	Ni	1455	927	1072	1262
Фосфор	P	44	54	88	129
Платина	Pt	1772	1292	1492	1747
Калий	K	63	21	65	123
Кремний	Si	1410	992	1147	1337
Серебро	Ag	962	547	685	832
Натрий	Na	98	74	123	193
Тантал	Ta	2996	1957	2237	2587
Олово	Sn	232	682	807	997
Титан	Ti	1660	1062	1227	1442
Вольфрам	W	3410	2117	2407	2757
Цинк	Zn	420	127	177	250

2.5.2. Источники напыления

В зависимости от конструкции экспериментальной установки используются различные источники напыления. Здесь мы представим наиболее распространенные типы источников.

Простые термические источники. Простые термические источники составляют группу источников, имеющих простое устройство, и обычно самодельных. По существу, они представляют собой открытые нагреватели без радиационных или изолирующих экранов и без каких-либо средств уменьшения температурных градиентов. Они изготавливаются из фольги (*лодочки* и *трубки*) или проволоки (*спирали* и *корзинки*) тугоплавких металлов и нагреваются прямым пропусканием электрического тока через них. Основной недостаток этих источников — это то, что они не обеспечивают стабильной скорости напыления.

Спираль и корзинки. Они делаются из одной или нескольких скрученных вольфрамовых проволок. Обычно они выгнуты в виде латинской буквы «V» (рис. 2.18, а). Небольшой кусочек напыляемого материала наплавляется на проволоку. Для увеличения количества напыляемого материала, а следовательно, и времени работы источника используются источники в форме корзинки (рис. 2.18, б). Материал, испаряемый из спирали или корзинки, должен смачивать вольфрамовую проволоку, но не реагировать с ней. В противном случае используют керамический тигель, на который навита проволоочная спираль (рис. 2.18, в).

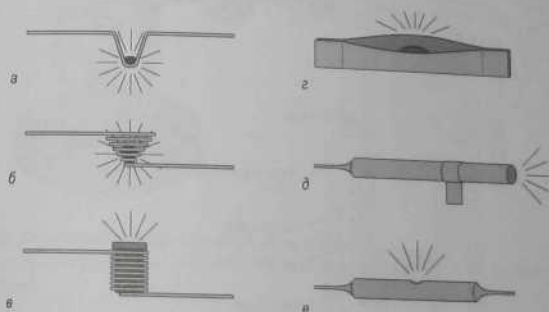


Рис. 2.18. Простые источники напыления, а — спираль «V»-образной формы; б — корзинка; в — корзинка с тиглем; г — лодочка; д — открытая и е — закрытая трубочки

Лодочки и трубки. Вольфрамовые, танталовые и молибденовые фольги – тоже подходящий материал для изготовления простых термических источников. Наиболее распространенные формы – лодочки (рис. 2.18, *а*) и трубки. У трубок один конец может быть открытым (рис. 2.18, *б*) либо оба конца закрыты, а напыление ведется из небольшого отверстия в середине трубки (рис. 2.18, *в*). Очевидно, что трубки дают более направленный пучок по сравнению с лодочками.

Сублимационные источники. Некоторые материалы вроде Fe и Si имеют достаточно высокое давление паров при температурах заметно ниже точки плавления и могут сублимироваться. В этом случае проволоку или брусок, сделанные из этих материалов, можно нагревать, пропуская через них электрический ток.

Ячейки Кнудсена. В тех случаях, когда необходим высоко стабильный пучок, применяют ячейки Кнудсена. В них используется принцип молекулярной эффузии, впервые продемонстрированной Кнудсеном в 1909 году. Ячейка содержит тигель (из вольфрама в классической ячейке Кнудсена или оксида алюминия, пиролитического нитрида бора или графита в современных ячейках), окруженный нагревателем и несколькими радиационными экранами (рис. 2.19).

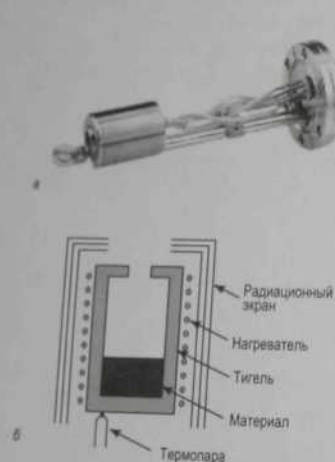


Рис. 2.19. Ячейка Кнудсена, *а* – фотография (Maxtex, Inc.); *б* – схематическая диаграмма

Материал напыляется из отверстия, причем поток имеет косинусоидальное распределение, если отверстие достаточно мало. Скорость напыления очень стабильна, и ее величина задается температурой пелки, которая контролируется с помощью термопары. Для начала и прерывания напыления служит подвижная заслонка, расположенная около выходного отверстия ячейки.

Простые термические источники и ячейки Кнудсена хорошо подходят для напыления материалов, которые имеют относительно высокое давление паров и относительно низкую температуру плавления (например, Al, Ag, As, Bi, Sb, Cu, Ga, In, Mg).

Электронно-лучевые испарители. В электронно-лучевых испарителях твердые материалы в виде порошка или гранул помещаются в тигель, где нагреваются мощным электронным пучком. Электроны излучаются с горячей спирали, расположенной под тиглем, и с помощью постоянных электромагнитов фокусируются на поверхности материала (рис. 2.20). В результате локального плавления образуется область жидкой фазы, из которой происходит испарение материала. Так как расплав окружен твердым материалом того же вещества, электронно-лучевые испарители менее подвержены загрязнениям по сравнению с другими типами термических источников.

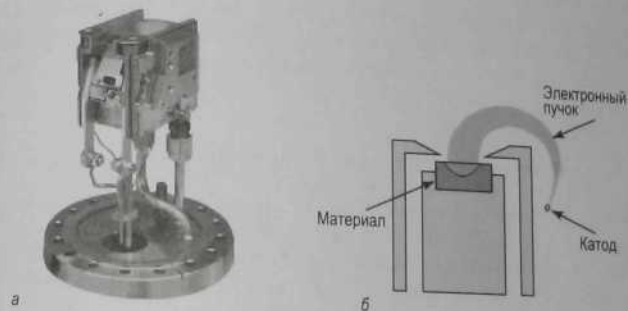


Рис. 2.20. Электронно-лучевой испаритель, *а* – фотография (Omicron Vakuumphysik GmbH); *б* – схематическая диаграмма

Благодаря высокой скорости напыления и большой емкости, электронно-лучевые испарители применимы в установках промышленного

масштаба. Они годятся для напыления материалов с относительно низким давлением паров, таких как Mo, Nb, Si, Ta, W и Zr.

SAES-геттеры. Щелочные металлы обладают свойствами, которые делают их очень неудобными для напыления в сверхвысоком вакууме. Во-первых, они очень активно реагируют с парами воды, присутствующими в воздухе, что сильно затрудняет загрузку источника материалами. Во-вторых, они имеют очень высокое давление паров уже при температурах, используемых при прогреве вакуумной системы. К счастью, разработан и имеется в продаже специальный тип источников, называемый SAES-геттером, позволяющий проводить напыление щелочных (Li, K, Na, Cs) и щелочно-земельных (Ba, Sr) металлов. Обычно в таких источниках используется смесь хромата металла и восстановитель. Хромат – это соль хромовой кислоты, имеющая формулу Me_2CrO_4 , где символ Me обозначает щелочной металл. В качестве восстановителя используется пористый геттер St101 (Zr 84% – Al 16%). Кроме восстановительного действия сплав St101 обладает способностью необратимо сорбировать практически все химически активные газы, возникающие в ходе восстановительной реакции, что позволяет получать чистый поток атомов металла. Смесь хромата и восстановителя помещена в металлический контейнер с щелью, через которую и ведется напыление. Действие источника вызывается нагревом до соответствующей температуры (температура лежит в диапазоне от 550 до 850°С и зависит от типа металла). Нагрев инициирует реакцию восстановления и последующее испарение высвобождающихся в реакции атомов щелочного металла.

2.5.3. Кварцевый измеритель толщины пленок

Скорость напыления и толщина напыленной пленки – самые важные параметры для любого процесса напыления. Кварцевый датчик толщины – это основной инструмент для измерения этих характеристик. Он состоит из кристалла кварца, собственная частота колебаний которого f_0 зависит от толщины d_q кристалла как

$$f_0 = N/d_q, \quad (2.14)$$

где $N = 1,67 \cdot 10^6$ Гц мм.

Эта частота (обычно ~ 5–10 МГц) стабильна при фиксированной температуре до тех пор, пока масса кристалла остается постоянной.

Если поместить кварцевый датчик рядом с подложкой, то напыляемый материал увеличит массу кварца на величину Δm и уменьшит его резонансную частоту на величину Δf :

$$\Delta f = \frac{K f_0^2 \Delta m}{\rho_q N A} = \frac{K N \Delta m}{\rho_q d_q^2 A}, \quad (2.15)$$

где ρ_q – плотность кварца (2,65 г/см³), A – площадь кристалла кварца, а K – константа, обычно близкая к единице, которая зависит от распределения напыленного материала по площади кристалла.

Отметим, что если только часть площади A кристалла покрыта электродами, используемыми для возбуждения колебаний, только площадь электродов должна рассматриваться как A в выражении (2.15), так как вне этой области колебания кристалла пренебрежимо малы.

На практике несколько факторов следует принять во внимание при использовании выражения (2.15) для определения толщины напыленной пленки.

- Во-первых, линейная зависимость между Δf и Δm выполняется только тогда, когда толщина пленки материала много меньше толщины кристалла кварца.
- Во-вторых, датчик не получает точно такую же дозу, что и подложка. Поправочный коэффициент должен быть рассчитан, исходя из геометрии системы.
- В-третьих, следует убедиться, что коэффициент прилипания напыляемых атомов или молекул в самом деле равен единице для данной температуры подложки.
- В-четвертых, важно, чтобы температура датчика не менялась в ходе измерений, так как собственная частота кварца зависит от температуры. Для AT-среза величина коэффициента пропорциональности между частотой и температурой близка к нулю при 30°С и остается меньше $\pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при температурах в диапазоне $\pm 30^\circ\text{C}$.

Если все предосторожности предприняты, то кварцевый датчик толщины обеспечивает точность определения толщины до долей монослоя.

2.5.4. Экспозиция образцов в газах

Экспозиция образцов в газах высокой чистоты – это другой способ контролируемого получения покрытий в условиях сверхвысокого вакуума. Взаимодействие поверхностей твердых тел с молекулами и

атомами газов представляет большой интерес для науки и техники. Многочисленные экспериментальные исследования активно ведутся в этой области. В экспериментах такого типа газ напускают из баллона в СВВ камеру через *натекательный вентиль*. Задача натекательного вентиля пропускать небольшие порции газа с управляемой скоростью. Пропускная способность натекательного вентиля даже в открытом состоянии очень мала.

При экспериментах с газами надо иметь в виду, что состояние газа (скажем, в молекулярном ли он состоянии или атомарном) очень важно. Например, атомарный водород активно реагирует с поверхностью кремния при комнатной температуре, тогда как молекулярный водород с ней практически не реагирует. Для разложения молекул водорода перед поверхностью образца помещают раскаленную вольфрамовую спираль. Действие некоторых СВВ устройств (например, ионных насосов, ионизационных манометров, электронных пушек) может приводить к возбуждению молекул и атомов газа, что также может влиять на их химическую активность.

Задачи

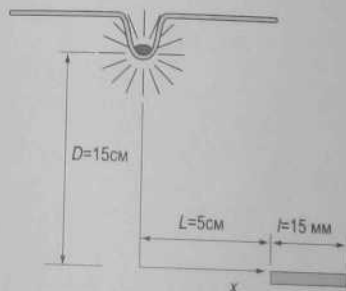
- 1.1. Рассчитайте время, необходимое для того, чтобы молекула N_2 прошла расстояние, равное средней длине ее пробега в вакууме 10^{-10} Торр при 300 К.
- 2.2. В вакуумную камеру объемом 50 л напушен молекулярный водород при температуре 300 К и давлении 10^{-6} Торр. Какой объем займет это количество водорода при нормальных условиях (1 Атм., 300 К)?
- 2.3. Используя схему откачной системы на рис. 2.12, рассмотрите последовательность действий с насосами и вентилями, необходимую:
 - (а) для смены образца без нарушения СВВ условий в основной камере;
 - (б) для напуска атмосферного воздуха в основную камеру;
 - (в) для откачки системы от атмосферы до сверхвысокого вакуума (включая прогрев вакуумной системы).
 Для ответов заполните приведенную таблицу. В качестве начального состояния рассмотрите состояние откачной системы со сверхвысоким вакуумом в основной камере.

Насосы			Вентили				
Ион.	Турб.	Рот.	Пневм. плюз	Ручн. плюз	Напуск. 1	Напуск. 2	Вент. 3
ВКЛ	ВЫКЛ	ВЫКЛ	ОТКР.	ЗАКР.	ЗАКР.	ЗАКР.	ЗАКР.

- 2.4. После напыления пленки Al собственная частота кварцевого датчика толщины (10 МГц) изменилась на 10 Гц. Рассчитайте количество напыленного Al. Ответ дайте в единицах толщины (Å). Плотность пленки Al считайте равной плотности объемного металлического Al ($2,70 \text{ г/см}^3$).
- 2.5. Покажите, что изменение толщины $d(x)$ металлической пленки, напыленной из проволочного источника описывается следующим выражением:

$$d(x) = \frac{d(0)}{1 + \left(\frac{x}{D}\right)^2},$$

где D – расстояние вдоль нормали к образцу, а x – расстояние от образца до нормали между образцом и источником.



Оцените перепад толщин вдоль образца в %, если $D = 15 \text{ см}$, $L = 5 \text{ см}$, а длина образца $l = 15 \text{ мм}$.

Дополнительная литература

- Грешковский Я. Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975. 622 с.
- Джиман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964. 715 с.
- Лекс Дж. Измерение давления в вакуумных системах. М.: Мир, 1966. 208 с.
- Foundations of vacuum science and technology / Ed. by J.M. Lafferty. N. Y.: Wiley, 1998. 728 p.
- Harris N. Modern vacuum practice. N. Y.: McGraw-Hill, 1989. 304 p.
- Lüth H. Surfaces and interfaces of solid materials. 3rd ed. B.; Heidelberg: Springer, 1995. 495 p. (Panel 1 and Chap. 2).
- O'Hanlon J.F. A Users's guide to vacuum technology. N. Y.: Wiley, 1989. 512 p.
- Roth A. Vacuum technology. Amsterdam: Elsevier, 1990. 554 p.

Глава 3. Методы анализа поверхности I.
Дифракция

Дифракция электронов и рентгеновских квантов широко используется для исследования структуры поверхности. Информация о структуре поверхности обычно получают, анализируя электроны (или кванты) упруго рассеянные кристаллом. Интенсивность дифракционных пучков содержит информацию о расположении атомов внутри элементарной ячейки. Распределение дифракционных пучков в пространстве дает информацию о решетке кристалла. Решетка прямо определяется из картины дифракции, так как эта картина однозначно связана с обратной решеткой кристалла соотношением:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_{hkl} \quad (3.1)$$

Здесь \mathbf{k}_0 – это вектор падающей волны, \mathbf{k} – вектор рассеянной волны, а \mathbf{G}_{hkl} – вектор обратной решетки (см. раздел 1.5.).
Так как рассеяние упругое, то

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| \quad (3.2)$$

Легко видеть, что соотношения (3.1) и (3.2) выражают собой законы сохранения импульса и энергии соответственно.

Графически дифракция может быть представлена с помощью построения Эвальда, которое проводится следующим образом (рис. 3.1).

- Построить обратную решетку кристалла.
- Нарисовать вектор падающей волны \mathbf{k}_0 , выбрав его начало таким образом, чтобы конец этого вектора упирался в узел обратной решетки.
- Провести сферу радиуса $k_0 = 2\pi/\lambda$ с центром в начале вектора \mathbf{k}_0 (точка O на рис. 3.1)
- Найти узлы обратной решетки, лежащие на поверхности сферы, и провести в эти точки векторы рассеянной волны.

Легко видеть, что векторы рассеянных волн \mathbf{k} , полученные таким способом, удовлетворяют условиям (3.1) и (3.2).

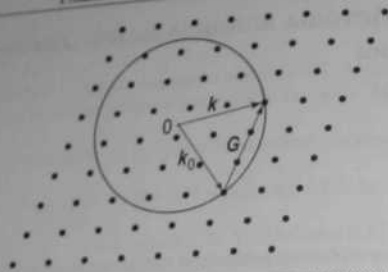


Рис. 3.1. Построение Эвальда для дифракции на трехмерной решетке

3.1. Дифракция медленных электронов (ДМЭ)

3.1.1. Построение Эвальда для ДМЭ

Рассмотрим случай дифракции электронов низких энергий. Использование для анализа поверхности электронов именно низких энергий объясняется двумя основными причинами.

- Во-первых, так как длина волны де-Бройля для электронов дается выражением

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad \lambda[\text{Å}] = \sqrt{\frac{150}{E[\text{эВ}]}} \quad (3.3)$$

то для типичных значений энергии электронов, используемых в ДМЭ (30–200 эВ), длина волны электрона составляет $\sim 1\text{--}2 \text{ Å}$, что удовлетворяет условию дифракции на атомных структурах, а именно длина волны равна или меньше межатомных расстояний.

- Во-вторых, средняя длина пробега таких низкоэнергетических электронов мала и составляет несколько атомных слоев. Поэтому большинство упругих рассеяний происходит в самых верхних атомных слоях образца.

В результате ДМЭ дает информацию в основном о двумерной структуре поверхности образца.

В случае дифракции на двумерной поверхности периодичность кристалла в направлении, нормальном поверхности, отсутствует, и (3.1) становится

$$k^{\parallel} - k_0^{\parallel} = G_{hk} \quad (3.4)$$

То есть закон сохранения импульса касается только компонент волновых векторов, параллельных поверхности, а именно компоненты волнового вектора рассеяния, параллельные поверхности, $(k^{\parallel} - k_0^{\parallel})$ должны быть равны вектору двумерной обратной решетки G_{hk} . Отметим, что нормальная составляющая волнового вектора в этом процессе не сохраняется.

Построение Эвальда, модифицированное для случая дифракции на двумерной решетке, показано на рис. 3.2. В отличие от узлов трехмерной обратной решетки, здесь мы имеем дело со *стержнями обратной решетки*, которые проведены перпендикулярно поверхности через каждую точку двумерной обратной решетки. (Двумерную решетку можно представить себе как трехмерную решетку, у которой период в направлении, нормальном поверхности, равен бесконечности: $|c| \rightarrow \infty$. Следствием этого будет то, что $|c^*| \rightarrow 0$, то есть узлы обратной решетки в нормальном направлении будут на бесконечно малом расстоянии друг от друга, иными словами, образуют стержни.) Конец волнового вектора k_0 упирается в стержень обратной решетки. Пересечения стержней со сферой Эвальда определяют волновые векторы дифракционных пучков k .

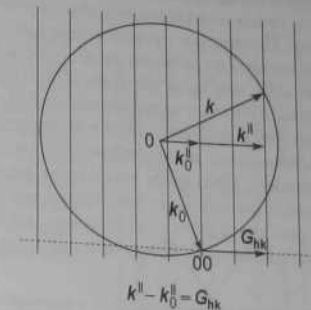


Рис. 3.2. Построение Эвальда для дифракции на двумерной решетке поверхности

3.1.2. Аппаратура ДМЭ

Схема стандартной экспериментальной установки для прямого наблюдения картин ДМЭ показана на рис. 3.3. Основные элементы установки – это

- *электронная пушка*, генерирующая коллимированный пучок электронов низких энергий;
- *держатель образца* с исследуемым образцом;
- *полусферический флуоресцентный экран* с набором из *четырёх сектор* для наблюдения картины дифракции упруго рассеянных электронов. Отметим, что образец помещается в центре кривизны сеток и экрана.

наблюдается картина ДМЭ с яркими четкими рефлексами и низким уровнем фона. Присутствие структурных дефектов приводит к тому, что рефлексы становятся менее интенсивными и более размытыми, а уровень фона возрастает. Отсутствие каких либо рефлексов на картине ДМЭ указывает на то, что поверхность разупорядоченная (аморфная или мелкодисперсная поликристаллическая).

Геометрия картины ДМЭ. Следующий шаг заключается в рассмотрении геометрического расположения рефлексов. Для иллюстрации, какого рода информация может быть при этом получена, рассмотрим несколько наглядных примеров. Цель этих примеров проиллюстрировать связь между двумерными решетками поверхности и наблюдаемыми картинами ДМЭ. В общем случае, чтобы представить вид картины ДМЭ для данной поверхности, надо воспользоваться соотношениями (1.8) и (1.9) для построения обратной решетки.

Картина ДМЭ 1×1 представляет наиболее простой случай. Очевидно, что поверхность, имеющая структуру нижележащих плоскостей подложки, дала бы такую картину, но это не единственный возможный случай. Перпендикулярное смещение поверхностного слоя от его идеального объема не изменит периодичность 1×1 поверхности. Не изменит ее и изменения состава или расположения атомов в пределах двумерной элементарной ячейки 1×1 . Некоторые атомарно чистые поверхности металлов (например, Ni(110), Pd(111), Rh(111), W(110) и так далее) дают примеры поверхностей со структурой 1×1 .

В некоторых случаях говорят о *видимой (apparent) картине* 1×1 , которая относится к поверхностям, которые хотя и дают картину ДМЭ 1×1 , но на самом деле не имеют дальнего порядка (как, например, высокотемпературная поверхность Si(111) 1×1 со случайно мигрирующими атомами или гетерогенная поверхность Si(111) 1×1 после облучения импульсным лазером). Чтобы указать, что эта картина не соответствует поверхности с истинной периодичностью 1×1 , видимая картина 1×1 иногда записывают в кавычках: " 1×1 ".

Если на поверхности образуется суперструктура, то на картине ДМЭ появляются новые рефлексы. Эти рефлексы называют *суперрефлексами*, чтобы отличать их от рефлексов картины 1×1 , которые называют *основными рефлексами*. На рис. 3.5 схематически показаны картины ДМЭ от некоторых типичных суперрешеток (2×1 , 2×2 , $c(4 \times 2)$), образовавшихся на поверхности подложки с квадратной решеткой, а на рис. 3.6 показаны картины ДМЭ от суперрешеток (2×1 , 2×2 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) на подложке с гексагональной решеткой. В частности, можно видеть, что удвоение периода в реальном пространстве приводит к появлению рефлексов половинного порядка (то есть располо-

женных посередине между основными рефлексами). В общем случае, чем длиннее период суперструктуры, тем плотнее располагаются суперрефлексы.

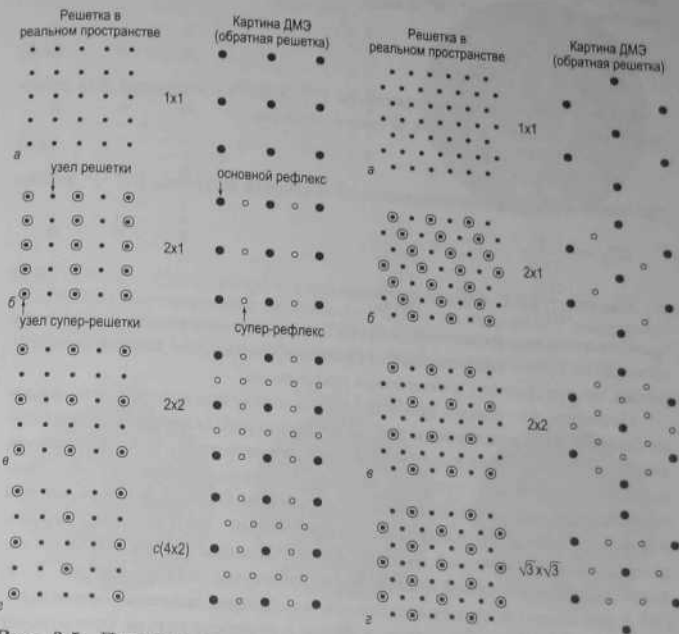


Рис. 3.5. Примеры суперрешеток на подложке с квадратной решеткой поверхности и соответствующих им картин ДМЭ, а — 1×1 ; б — 2×1 ; в — 2×2 ; г — $c(4 \times 2)$. В реальном пространстве узлы решетки подложки показаны черными точками, а узлы суперрешетки белыми кружками. На картинах ДМЭ основные рефлексы показаны большими черными кружками, а суперрефлексы маленькими белыми кружками

Рис. 3.6. Примеры суперрешеток на подложке с гексагональной решеткой поверхности и соответствующих им картин ДМЭ, а — 1×1 ; б — 2×1 ; в — 2×2 ; г — $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$. В реальном пространстве узлы решетки подложки показаны черными точками, а узлы суперрешетки белыми кружками. На картинах ДМЭ основные рефлексы показаны большими черными кружками, а суперрефлексы маленькими белыми кружками

По аналогии с (1.4) и (1.5) для решеток в реальном пространстве векторы примитивных трансляций обратной решетки суперструктуры a_2^* , b_2^* могут быть выражены через векторы трансляций обратной решетки подложки a^* , b^* в виде

$$\begin{aligned} a_2^* &= G_{11}^* a^* + G_{12}^* b^*, \\ b_2^* &= G_{21}^* a^* + G_{22}^* b^*. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Матрица для обратных решеток G^* связана с матрицей для решеток в прямом пространстве G соотношением

$$G^* = (G^{-1})^T, \quad (3.6)$$

где компоненты транспонированной обратной матрицы $(G^{-1})^T$ равны

$$\begin{aligned} G_{11}^* &= \frac{G_{22}}{\det G}, & G_{12}^* &= \frac{G_{21}}{\det G}, \\ G_{21}^* &= \frac{G_{12}}{\det G}, & G_{22}^* &= \frac{G_{11}}{\det G}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

С помощью выражений (3.5)–(3.7) можно предсказать, где на картине ДМЭ будут располагаться суперрефлексы для данной суперрешетки по отношению к основным рефлексам.

Отметим, что совсем необязательно, чтобы вся поверхность образца была занята единственной суперструктурой (как это предполагалось в рассмотренных выше примерах). Во многих случаях симметрия подложки позволяет существование нескольких симметрично эквивалентных доменов. Например, на подложке с квадратной решеткой возможны два ортогональных домена (см. рис. 3.7), а на подложке с прямоугольной решеткой два зеркальных домена. На подложке с гексагональной симметрией линейчатые структуры (например, 2×1 , 3×1 , 4×1 и так далее) могут существовать в виде трех доменов, ориентированных под 120° друг к другу, а когда в суперструктуре отсутствует зеркальная симметрия по отношению к основным осям (как, например, в 5×2), то число эквивалентных доменов уже шесть. Возможно сосуществование доменов с совершенно различной суперструктурой (например, 2×2 и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, как показано на рис. 3.8).

Отметим, что рассеянные волны интерферируют и дают картину дифракции только в том случае, если они сформировались на одном и том же участке поверхности, размер которого меньше длины когерентности. В этом случае можно считать, что на атомах рассеивается простая плоская волна. Когда волны рассеиваются в точках поверхности, удаленных друг от друга на расстояние больше длины когерентности, то складываются интенсивности этих волн, а не амплитуды. Если размер доменов суперструктуры больше длины когерентности,

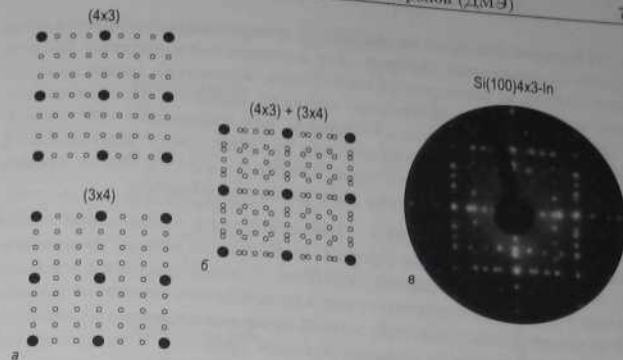


Рис. 3.7. а – Схематическое изображение картины ДМЭ (обратной решетки) для ортогональных доменов 4×3 и 3×4 на подложке с квадратной решеткой; б – суперпозиция картин 4×3 и 3×4 ; в – экспериментальная картина ДМЭ ($E_p = 54$ эВ) от двухдоменной поверхности $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$

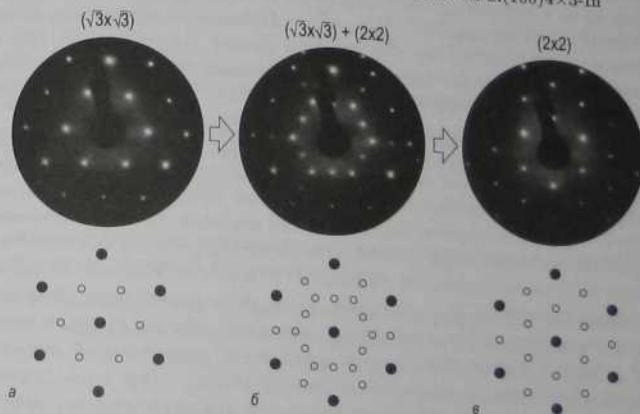


Рис. 3.8. При осаждении In на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-In}$ при комнатной температуре исходная структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$, а – переходит в структуру 2×2 (рис. в). На промежуточной стадии осаждения домены обеих структур сосуществуют (рис. б). На рисунке показаны схемы картин ДМЭ и картины ДМЭ, наблюдаемые в эксперименте ($E_p = 54$ эВ)

то на картине ДМЭ мы видим просто суперпозицию дифракционных картин от различных доменов. Для интерпретации картины ДМЭ от многодоменной поверхности необходимо определить вклад каждого домена. Иногда это достаточно просто, а иногда это даже невозможно сделать однозначно. Например, для подложки с гексагональной решеткой трехдоменная картина 2×1 совпадает с картиной 2×2 . Другой пример – это суперпозиция картины $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30° и трехдоменной картины 3×1 , которая дает картину 3×3 .

Профиль рефлекса ДМЭ. Дополнительная информация может быть получена из анализа *профиля рефлекса*, то есть из распределения интенсивности по ширине рефлекса. Эта информация в основном касается дефектов структуры, так как любое отклонение от идеальной периодичности искажает острый профиль идеального рефлекса. Например, уменьшение размера доменов приводит к уширению рефлекса. Это связано с тем, что ширина рефлекса обратно пропорциональна числу регулярно расположенных рассеивающих центров. Отметим, что даже в том случае, когда вся поверхность образца покрыта идеальной периодической структурой, рефлексы имеют конечную ширину из-за конечной длины когерентности и инструментальных ограничений аппарата ДМЭ (а именно, конечного распределения электронов по энергии и углу в первичном пучке). Вклад аппаратуры в ширину рефлекса обычно по аналогии с длиной когерентности характеризуется *передаточной длиной*, типичное значение которой для стандартной аппаратуры ДМЭ составляет порядка 100 Å.

Регулярный массив ступеней представляет собой специфический пример несовершенной поверхности. Такую поверхность можно рассматривать как имеющую две наложенных друг на друга суперрешетки. При этом короткопериодическая решетка связана с атомной решеткой на террасах, а длиннопериодическая решетка связана с периодичностью вицинальной плоскости (то есть с периодом повторения атомных ступеней). В построении Эвальда стержни обеих обратных решеток должны быть приняты во внимание, причем стержни атомной решетки имеют конечную ширину из-за ограниченной ширины террас. Две системы стержней образуют между собой угол, равный углу между вицинальной плоскостью и плоскостью атомной террасы. Условие дифракции должно быть выполнено одновременно для обеих систем стержней. В результате на картине ДМЭ наблюдается расщепление рефлексов, которое происходит периодически при изменении энергии пучка электронов. Это проиллюстрировано на рис. 3.9, на котором показаны некоторые примеры влияния дефектной структуры на профиль рефлексов картины ДМЭ. Гипотетический профиль

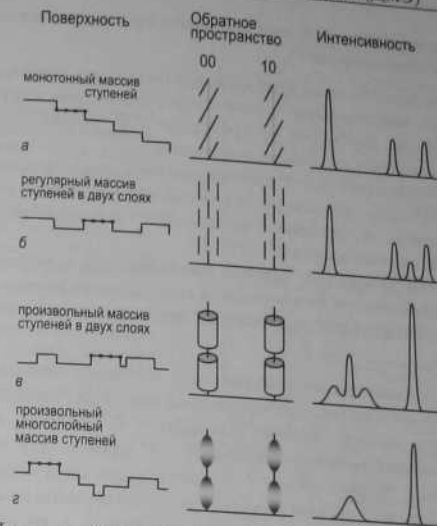


Рис. 3.9. Примеры поверхностей с дефектной структурой, соответствующие им модификации стержней обратной решетки и профили рефлексов картины ДМЭ,

а – монотонный массив ступеней; б – регулярный массив ступеней в двух слоях; в – произвольный массив ступеней в двух слоях; г – произвольный многослойный массив ступеней [3.1]

рефлекса получается путем пересечения сферы Эвальда с модифицированным стержнем обратной решетки.

I-V анализ ДМЭ. Ни анализ положения рефлексов, ни анализ профиля рефлексов не дают ответа на вопрос о расположении атомов в элементарной ячейке. Чтобы приступить к выяснению атомного строения, необходимо прибегнуть к анализу интенсивности рефлексов как функции энергии пучка электронов (так называемых *I-V кривых*). В большинстве современных систем ДМЭ экспериментальные *I-V* кривые записывают с помощью ТВ камеры с компьютерной обработкой данных. Другой способ (сейчас редко используемый) – это прямое измерение тока пучка с помощью цилиндра Фарадея. Положения атомов не могут быть прямо определены из данных ДМЭ. Поэтому такой

анализ представляет собой итерационную процедуру методом проб и ошибок, как описано ниже.

- В качестве первого шага предлагается начальная пробная структура, которая, как минимум, соответствует симметрии картины ДМЭ, но желательно, чтобы она не противоречила данным, полученным другими методами анализа поверхности.
- Затем рассчитываются $I-V$ кривые для нескольких рефлексов ДМЭ. Следует отметить, что для расчета используется динамическая теория дифракции, в которой учитывается многократное рассеяние электронов низких энергий.
- Далее рассчитанные $I-V$ кривые сравниваются с экспериментальными. В зависимости от результата модель модифицируется и расчет повторяется до тех пор, пока не будет достигнуто разумное соответствие.

О соответствии экспериментальных и теоретических $I-V$ кривых можно судить визуально, сравнивая насколько положение и амплитуда пиков на этих кривых совпадают. В качестве примера на рис. 3.10 показаны экспериментальные $I-V$ кривые для поверхности $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Ga}$ и теоретические $I-V$ кривые для двух моделей суперструктуры. В первой модели димеры Ga ортогональны нижележащим димерам Si подложки («модель орто-димеров»), а во второй модели димеры Ga параллельны димерам Si («модель пара-димеров»). Из сравнения рассчитанных кривых с экспериментальной очевидно, что «модель пара-димеров» значительно более предпочтительная.

Однако в общем случае суждение о том, соответствуют ли кривые друг другу или нет на основе только качественного рассуждения, слишком субъективно (особенно если соответствие (или несоответствие) не столь очевидно как в примере на рис. 3.10). Например, различные структурные модели могут давать очень близкие $I-V$ кривые или изменение некоторого параметра модели может улучшить совпадение с экспериментом для одних дифракционных пучков, но ухудшить для других. По этим причинам был предложен количественный параметр, называемый R -фактором (фактором надежности). В R -факторе количественно учитывается широкий набор разнообразных характеристик кривых (общий вид, присутствие и уровень фона, наличие и положение максимумов и минимумов и так далее), и трудно ожидать, чтобы он был очень простым. В своем классическом виде, предложенном Заназзи и Джоной (Zanazzi, Jona) [3.3], R -фактор определяется как

$$R = \frac{A}{\delta E} \int \omega(E) |cI'_{th} - I'_{expt}| dE, \quad (3.8)$$

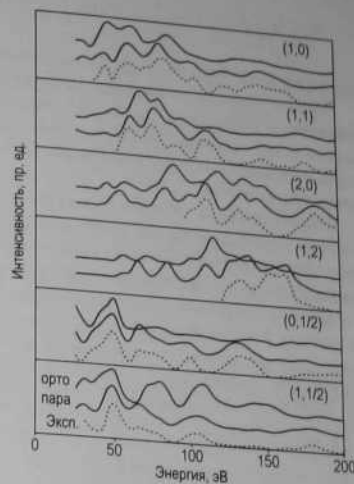


Рис. 3.10. Экспериментальные $I-V$ кривые для поверхности $\text{Si}(100)2 \times 2\text{-Ga}$ (пунктирные линии) и теоретические $I-V$ кривые для «модели орто-димеров», в которой димеры Ga ортогональны димерам Si подложки (верхние сплошные линии) и для «модели пара-димеров», в которой димеры Ga параллельны димерам Si (нижние сплошные линии). Предпочтительность «модели пара-димеров» очевидна [3.2]

где

$$c = \int I_{expt} / \int I_{th}, \quad \omega = \frac{|cI''_{th} - I''_{expt}|}{|I'_{expt}| + \epsilon}, \quad \epsilon = |I'_{expt}|_{max}, \quad (3.9)$$

а интегралы берутся в диапазоне энергий δE .

Нормировочный множитель A выбирается так, что $R = 1$ для некоррелированных кривых:

$$A = \delta E / \left(0,027 \int I_{expt} \right). \quad (3.10)$$

Принято считать, что $R \leq 0,2$ – это хорошее соответствие, $R \approx 0,35$ среднее, а $R \approx 0,5$ плохое.

Альтернативный R -фактор, который широко используется в настоящее время, был предложен Пендри (Pendry) [3.4]. Его иногда называют логарифмическим R -фактором, так как в нем $I-V$ кривые рассматриваются в виде их логарифмических производных

$$L(E) = I' / I. \quad (3.11)$$

Логарифмический R -фактор Пендри определяется как

$$R = \sum_g \int (Y_{\text{гнл}} - Y_{\text{гексп}})^2 dE / \sum_g \int (Y_{\text{гнл}}^2 + Y_{\text{гексп}}^2) dE, \quad (3.12)$$

где $Y(E) = L^{-1}/(L^{-2} + V_{\text{гнл}}^2) V_{\text{гнл}}$ величина порядка -4 эВ .

Преимущество R -фактора Пендри заключается в том, что в нем избегается процедура двойного дифференцирования. Это особенно важно в тех случаях, когда экспериментальные I - V кривые зашумлены или недостаточно гладкие из-за невысокой плотности экспериментальных точек.

Определение атомной структуры поверхности – это очень непростая процедура, которая требует больших компьютерных вычислений. Она занимала бы огромное количество времени, если каждый шаг поиска методом проб и ошибок контролировался бы человеком. К счастью, современные компьютерные программы объединяют в себе расчет I - V кривых и поиск минимума R -фактора. В последние годы получил развитие *тензорный анализ ДМЭ*, который оптимизирует поиск глобального минимума, сильно уменьшает время счета, что позволяет анализировать достаточно сложные атомные структуры поверхности.

3.2. Дифракция быстрых электронов (ДБЭ)

3.2.1. Построение Эвальда для ДБЭ

После ДМЭ дифракция быстрых электронов (ДБЭ) на отражение является вторым дифракционным методом, который широко используется во многих СВВ установках для анализа поверхности. Хотя в ДБЭ используются электроны высоких энергий, этот метод хорошо зарекомендовал себя для анализа структуры поверхности. Чувствительность к структуре поверхности в ДБЭ достигается тем, что первичный пучок электронов падает на поверхность под малым скольльзящим углом, а также и тем, что детектируются дифракционные пучки, выходящие под малыми углами к поверхности. В результате на всем своем достаточно длинном пути свободного пробега в образце высокоэнергетические электроны остаются в приповерхностной области толщиной в несколько атомных слоев (например, электроны с энергией 50–100 кэВ имеют длину свободного пробега порядка 1000 Å и при угле падения порядка 1° проникают на глубину порядка 10 Å).

Построение Эвальда для условий ДБЭ показано на рис. 3.11. В отличие от ДМЭ в этом случае размер сферы Эвальда много больше расстояний между стержнями обратной решетки, и она пересекает

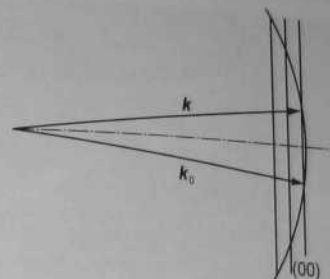


Рис. 3.11. Построение Эвальда для условий дифракции быстрых электронов на отражение

эти стержни под скольльзящими углами. Пересечение сферы Эвальда и стержней обратной решетки под скольльзящими углами приводит к заметному удлинению дифракционных рефлексов, так как и сфера Эвальда, и стержни обратной решетки имеют конечную толщину из-за инструментальных ограничений и несовершенства поверхности образца.

3.2.2. Аппаратура ДБЭ

На рис. 3.12 схематически показана экспериментальная аппаратура для изучения поверхности методом ДБЭ. Пучок электронов высокой энергии из электронной пушки попадает под скольльзящим углом порядка 1 – 5° на поверхность образца, а продифрагированные пучки электронов формируют картину ДБЭ на флюоресцентном экране. Для ДБЭ используется широкий набор электронных пушек от простейших пушек с электростатической фокусировкой пучка, работающих в диапазоне 5–20 кэВ, до значительно более сложных пушек, приближающихся по качеству к используемым в электронных микроскопах и работающих при более высоких энергиях (до 100 кэВ). Иногда для фокусировки и управления траекторией электронного пучка применяют магнитные линзы. Держатель образца вместе с образцом обычно помещается на платформу, которая позволяет вращать образец вокруг нормали к поверхности для того, чтобы получать картины ДБЭ для разных азимутальных направлений.

Флюоресцентный экран часто наносится прямо на внутреннюю сторону окна в СВВ камере вместе с прозрачной проводящей плен-



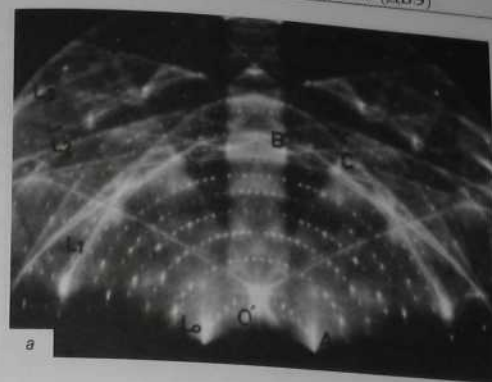
Рис. 3.12. Схема аппаратуры ДВЭ

кой, которая предотвращает зарядку экрана. Так как энергия первичных электронов уже достаточно велика, чтобы вызвать свечение экрана, дополнительного ускорения электронов не требуется. Более того, обычно не требуется никакой фильтрации электронов, так как интенсивность дифракционных пучков много выше интенсивности фона. Это является следствием того, что энергия упруго рассеянных электронов выше энергии неупруго рассеянных электронов и они вызывают более интенсивное свечение экрана. Отметим, однако, что в некоторых усовершенствованных системах ДВЭ, предназначенных для количественного анализа, используются дополнительные возможности для отсеивания неупруго рассеянных электронов.

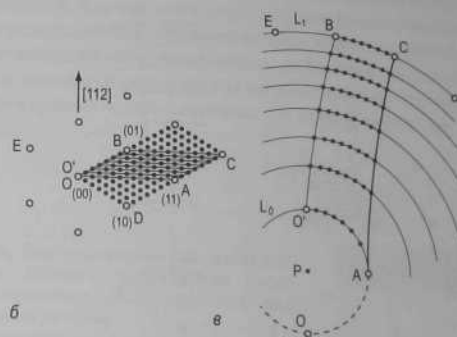
3.2.3. ДВЭ анализ

Из-за различия в геометрии рассеяния картина ДВЭ заметно отличается от картины ДМЭ. Однако для идеального кристалла это также проекция двумерной обратной решетки поверхности образца. Здесь рефлексы на дугах соответствуют пересечению стержней обратной решетки большой сферы Эвальда под скользящими углами. В качестве примера на рис. 3.13, а и рис. 3.14, а показаны картины ДВЭ поверхности Si(111)7×7, полученные для двух азимутах падения первичного пучка. Схемы на рис. 3.13, б, в и рис. 3.14, б, в помогают понять связь между обратной решеткой поверхности и наблюдаемой картиной ДВЭ.

3.2. Дифракция быстрых электронов (ДВЭ)



а



б

в

Рис. 3.13. а – Картина ДВЭ (20 кВ) от поверхности Si(111)7×7, снятая при ориентации первичного пучка вдоль направления $[11\bar{2}]$. б – Фрагмент двумерной обратной решетки структуры 7×7. в – Схематическое изображение картины ДВЭ, где O – это точка прямого падения, а O' – зеркальный рефлекс. Для удобства понимания фрагмент O'ACB обратной решетки помечен на схематической и экспериментальной картинах ДВЭ [3.5]

Основная структурная информация, которую можно получить с помощью метода ДВЭ, очень близка получаемой с помощью ДМЭ.

- Во-первых, по яркости и четкости дифракционных рефлексов можно качественно судить о структурном совершенстве поверхности. Однако здесь эта связь не столь очевидна, как в случае ДМЭ. На-

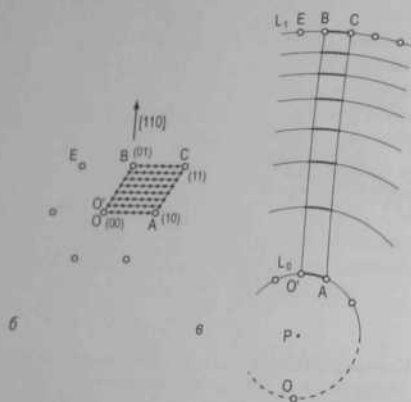
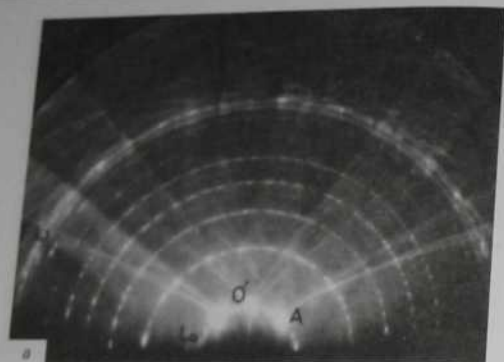


Рис. 3.14. а - Картина ДБЭ (20 кэВ) от поверхности Si(111)7×7, снятая при ориентации первичного пучка вдоль направления [110]; б - фрагмент двумерной обратной решетки структуры 7×7; в - схематическое изображение картины ДБЭ, где O'ACB соответствует элементарной ячейке 7×7 O'ACB на рис. б [3.5]

пример, существуют разные мнения по поводу, являются ли признаком совершенной поверхности точечные или вытянутые рефлексы.

- Во-вторых, по проекции обратной решетки может быть восстановлена двумерная решетка поверхности в реальном пространстве. От-

метим, что для надежного определения полной двумерной периодичности необходимо получить картины ДБЭ для нескольких (по крайней мере, двух) азимутальных направлений.

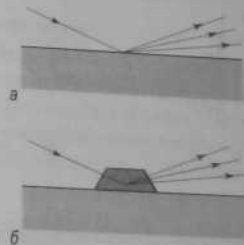
- В-третьих, ДБЭ используется для количественного структурного анализа, то есть для проверки моделей атомного строения поверхности. Здесь аналогом $I-V$ кривых ДМЭ служат *кривые качания* ДБЭ (зависимости интенсивности рефлекса от угла падения первичного пучка).

Кроме перечисленных обих возможностей метод ДБЭ представляет еще несколько дополнительных, которые особенно полезны для изучения роста тонких пленок и для контроля формирования многослойных эпитаксиальных структур.

Первая дополнительная возможность связана с чувствительностью метода ДБЭ к шероховатости поверхности, что расширяет набор экспериментальных данных в область третьего измерения. Если на поверхности формируются трехмерные кристаллические островки (например, в результате осаждения адсорбата), то они могут быть сразу обнаружены по появлению новых рефлексов на картине ДБЭ. Эти рефлексы являются результатом дифракции электронов при прохождении электронов через островки, то есть дифракции «на просвет» (рис. 3.15).

Рис. 3.15. Две возможные ситуации для рассеяния высокоэнергетических электронов, падающих на поверхность под скользящими углами,

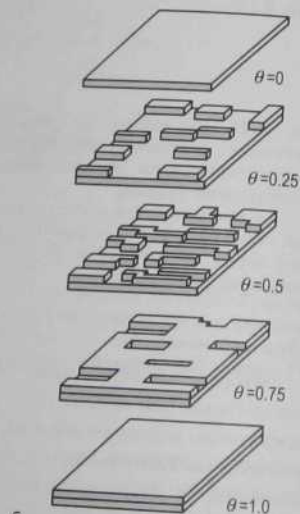
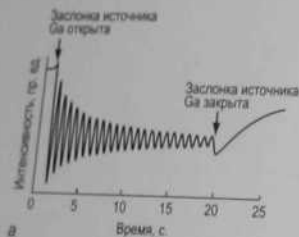
а - поверхностное рассеяние на плоской поверхности; б - дифракция на просвет через трехмерные островки, расположенные на поверхности



Вторая дополнительная возможность обусловлена тем фактом, что в геометрии метода ДБЭ электронная пушка и экран разнесены достаточно далеко от образца, оставляя пространство перед образцом свободным. Если это пространство использовать для источников напыления, то ДБЭ может быть использован для контроля структуры поверхности непосредственно в ходе напыления. Красивый пример такого контроля - это наблюдение осцилляций интенсивности дифрак-

одного пучка на картине ДБЭ (осцилляций ДБЭ) во время роста GaAs(100) с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (рис. 3.16). В эксперименте рост пленки GaAs шел тогда, когда открывалась заслонка на источнике Ga и происходило осаждение атомов Ga на поверхность подложки, которая постоянно находилась под пучком As. Одновременно изменялась интенсивность зеркального рефлекса на картине ДБЭ от поверхности GaAs(100) 2×4 . На зависимости интенсивности от времени наблюдались четкие осцилляции, период которых точно совпадал с наращиванием одного монослоя (как было установлено с помощью независимых измерений).

Наблюдаемые осцилляции прямо связаны с периодическим изменением атомной шероховатости поверхности при послойном росте, как показано схематически на рис. 3.16, б – максимумы интенсивности соответствуют атому гладкой поверхности с полным монослоем при $\theta = 0$ и $\theta = 1$, а минимумы наиболее шероховатой поверхности с неупорядоченными атомами или небольшими двумерными островками при $\theta = 0,5$. Постепенное уменьшение амплитуды осцилляций отражает постепенное ухудшение совершенства поверхности. Эта методика нашла широкое применение для выращивания многослойных



б

Рис. 3.16. Контроль МЛЭ роста GaAs(100) с помощью ДБЭ, а – осцилляции интенсивности зеркального рефлекса картины ДБЭ в ходе роста. Период осцилляций точно соответствует времени наращивания одного атомного слоя GaAs; б – схематическая диаграмма, иллюстрирующая формирование одного атомного слоя при послойном механизме роста [3.6]

структур (например, квантовых суперрешеток), так как по количеству осцилляций можно непосредственно контролировать число выращенных атомных слоев.

3.3. Рентгеновская дифракция под скользящими углами (РДСУ)

В течение многих десятилетий рентгеновская дифракция известна как один из наиболее продуктивных методов анализа объемной структуры кристаллов. Применимость рентгеновского излучения для исследования объема обусловлена очень маленьким сечением рассеяния рентгеновских квантов на атомах ($\sim 10^{-6} \text{ \AA}^2$ в то время, как для электронов в ДМЭ эта величина $\sim 1 \text{ \AA}^2$), что позволяет рентгеновскому излучению глубоко проникать в твердые тела (на глубину порядка мкм). Дополнительное положительное следствие слабого рассеяния рентгеновского излучения в веществе – это малый эффект рассеяния рентгеновского излучения, что позволяет использовать для анализа кинематическую теорию дифракции, в которой учитывается только однократное рассеяние.

3.3.1. Преломление рентгеновских лучей при скользящем падении

В общем случае рентгеновская дифракция не является методом, чувствительным к структуре поверхности, так как рассеяние от поверхности на пять порядков величины слабее рассеяния в объеме. Однако в настоящее время цель использования достоинств рентгеновской дифракции для анализа поверхности успешно достигнута. Две основных идеи лежат в основе этого подхода.

- Первая идея связана с тем фактом, что если периодичность поверхности отличается от периодичности объема, то рефлексы поверхностной суперструктуры находятся в обратном пространстве отдельно от основных рефлексов. Таким образом, проблема анализа поверхности сводится к измерению интенсивности этих суперрефлексов над уровнем однородного фона неупругого рассеяния в объеме.
- Вторая идея заключается в том, что оптимальное соотношение «сигнал–шум» достигается при скользящем падении рентгеновского излучения, когда угол падения равен или меньше критического угла для полного внутреннего отражения.

На рис. 3.17 схематически показано преломление рентгеновских лучей при падении на границу раздела между вакуумом и твердым телом. Согласно закону преломления Снелиуса

$$\cos \alpha_i = n \cos \alpha_r, \quad (3.13)$$

где α_i и α_r — углы падения и преломления, соответственно, а n — коэффициент преломления в твердом теле (коэффициент преломления вне твердого тела принимается за единицу).

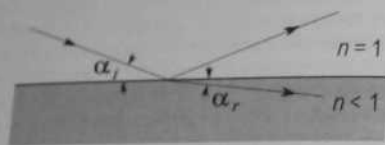


Рис. 3.17. Преломление волны рентгеновского излучения на границе между вакуумом и материалом. Для рентгеновских лучей коэффициент преломления большинства материалов немного меньше, чем коэффициент преломления вакуума. В результате при углах падения менее некоторого критического угла происходит полное внутреннее отражение

В отличие от видимого света, для которого коэффициент преломления большинства материалов больше единицы, в случае рентгеновского излучения коэффициент преломления большинства материалов меньше единицы, хотя и незначительно. Он может быть представлен в упрощенном виде как:

$$n = 1 - \delta = 1 - 2.7 \times 10^{-6} \left(\sum Z_j / \sum A_j \right) \rho \lambda^2, \quad (3.14)$$

где $\sum Z_j$ и $\sum A_j$ — это суммарный атомный заряд и суммарная атомная масса элементарной ячейки соответственно, ρ — плотность вещества в $\text{г}/\text{см}^3$, а λ — длина волны в А .

Типичные значения величины n отличаются от единицы примерно лишь на 10^{-5} .

Угол падения равен критическому $\alpha_i = \alpha_c$, когда $\alpha_r = 0$, то есть $\cos \alpha_c = n$, что для малых углов дает $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$. Для длины волны рентгеновского излучения в районе $1,5 \text{ А}$ типичные величины критического угла лежат в диапазоне $0,2^\circ - 0,6^\circ$.

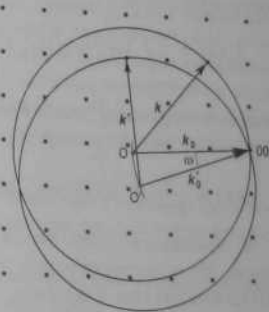
Когда угол падения становится меньше критического, преломленная волна экспоненциально затухает в объеме на характерной глубине порядка нескольких десятков А (например, для кремния эта глубина 32 А , а для золота 12 А). В результате формируется так называемая

исчезающая волна (evanescent wave), которая распространяется параллельно поверхности. Поэтому дифракция таких волн дает информацию о структуре поверхностного слоя.

3.3.2. Построение Эвальда для РДСУ и основы кинематической теории дифракции

Построение Эвальда для рентгеновской дифракции под скользящими углами (рис. 3.18) содержит в себе черты и ДМЭ и ДВЭ. С одной стороны ДБЭ, но, с другой стороны, радиус сферы Эвальда примерно такой же, как в случае ДМЭ (например, длина волны $1,5 \text{ А}$, типичная для рентгеновской дифракции, соответствует энергии электронов около 65 эВ). В результате только зеркальный пучок выходит под скользящим углом, а все остальные дифракционные пучки выходят в общем случае под достаточно большими углами и соответствующие им стержни обратной решетки пересекают сферу Эвальда на различной высоте (то есть при различных значениях величины Δk_\perp). В экспериментальной геометрии скользкий угол падения поддерживается строго постоянным, а для сбора дифракционных данных используют азимутальное вращение образца (вокруг нормали к поверхности) и сканирование пространства с помощью детектора излучения для определения пространственного распределения рассеянных пучков.

Рис. 3.18. Построение Эвальда для рентгеновской дифракции под скользящими углами (в плоскости поверхности). Азимутальный поворот образца на угол ω меняет геометрию рассеяния таким образом, что новые дифракционные пучки возникают при том же полярном угле. Рассеянные пучки, показанные волновыми векторами k и k' , лежат практически в плоскости поверхности ($\Delta k_\perp \approx 0$). Другие рассеянные пучки, которые здесь не показаны, лежат вне плоскости поверхности, и соответствующие им стержни обратной решетки пересекают сферу Эвальда на разной высоте, которая к тому же изменяется при вращении образца



В рамках кинематического приближения [3.7,3.8], если выполнено условие дифракции $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_{hkl}$ (3.1), то амплитуда рассеяния A_{hkl} данного дифракционного пучка может быть записана в виде:

$$A_{hkl} = N F_{hkl} \quad (3.15)$$

где N - число элементарных ячеек в кристалле, а величина F_{hkl} называется *структурным фактором* и определяется для элементарной ячейки как сумма по s атомам базиса

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^s f_j \exp(-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.16)$$

с вектором $\mathbf{r}_j = 0$ в одном из углов ячейки. Фактор $\exp(-i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j)$ - это фазовый множитель между падающей и рассеянной волнами, а f_j - *атомный форм-фактор*, который характеризует рассеивающую способность j -го атома в элементарной ячейке. Он учитывает интерференционные эффекты в атоме и определяется как

$$f_j = \int \rho_j(\mathbf{r}) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) dV, \quad (3.17)$$

где $\rho_j(\mathbf{r})$ - атомная плотность электронов, а интегрирование ведется по электронной плотности, связанной с одним атомом.

Интенсивность рассеяния равна квадрату соответствующих амплитуд: $I_{hkl} = |A_{hkl}|^2$.

В другой формулировке (3.15) амплитуда рассеяния от всего кристалла может быть получена путем интегрирования электронной плоскости $\rho(\mathbf{r})$:

$$A(\mathbf{G}) = \int_{\text{crystal}} \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.18)$$

то есть координаты всех атомов в элементарной ячейке могут быть получены в результате преобразования Фурье $A(\mathbf{G})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int A(\mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.19)$$

К сожалению, даже для рентгеновской дифракции это непростая задача. Из интегрированных интенсивностей могут быть определены только амплитуды, а фазовая информация при этом оказывается утерянной. Однако можно показать, что автокорреляционная функция $P(\mathbf{r})$, называемая *функцией Паттерсона*, содержит только амплитуды структурных факторов

$$P(\mathbf{r}) = \int_{\text{unit cell}} \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \frac{1}{s} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (3.20)$$

и, следовательно, может быть прямо вычислена из экспериментальных данных.

3.3.3. Экспериментальное оборудование для РДСУ

Экспериментальное оборудование для проведения РДСУ измерений очень сложное и дорогое, поэтому число мест в мире, где проводят такие измерения, весьма ограничено. Для того чтобы достичь необходимой чувствительности используются очень интенсивные (до 10^{12} фотонов/мм² с) и остро сфокусированные рентгеновские пучки синхротронного излучения, генерируемого в ускорителе элементарных частиц. Образец помещается в держатель образца в ускорителе элементарных частиц. Для ввода рентгеновского пучка в камеру и вывода рассеянных пучков к детектору используют бериллиевые окна. Для достижения высокой точности позиционирования образца (порядка $0,001^\circ$) в условиях сверхвысокого вакуума требуется специальный дизайн. Вакуумная камера обычно оснащена дополнительным оборудованием, таким как ДМЭ, ЭОС, системой для ионной очистки образца, источниками напыления и так далее. Метод ДМЭ особенно полезен для предварительного анализа структуры поверхности.

3.3.4. Структурный анализ с помощью РДСУ

Сложность получения экспериментальных данных в РДСУ компенсируется относительной простотой их обработки для структурного анализа благодаря применимости кинематического приближения (напомним, что для ДМЭ кинематическое приближение неприменимо из-за эффектов многократного рассеяния). Для полного трехмерного анализа структуры с помощью РДСУ обычно используется трехэтапная процедура.

- На первом этапе определяется *горизонтальная (in-plane)* структура (то есть проекция трехмерной структуры на плоскость поверхности).
- На втором этапе определяется *вертикальная (out-of-plane)* структура (то есть относительные высоты атомов).
- На третьем этапе производится привязка поверхности к объему (то есть определяется *положение и ориентация* суперструктуры поверхности относительно объема).

Рассмотрим каждый из этапов более подробно.

Горизонтальная структура поверхности. На этом этапе структурного анализа экспериментальная геометрия выбирается таким образом, чтобы рассеяние рентгеновских лучей происходило под очень малыми скользкими углами, следовательно, передача импульса происходит практически в плоскости поверхности ($\Delta k_{\perp} \approx 0$). Анализ ограничен только суперрефлексами. Из измеренных интенсивностей суперрефлексов с помощью Фурье-анализа вычисляется функция Паттерсона. Так как пики на двумерном плане функции Паттерсона соответствуют векторам между парами атомов на поверхности, поиск структуры становится более простым (скажем, по сравнению со случаем $I-V$ анализа ДМЭ). Отметим, что функция Паттерсона имеет симметрию структуры поверхности с добавлением центра инверсии. Дальнейшее уточнение модельной структуры происходит путем расчета интенсивности дифракционных пучков для пробной модели, сравнения с экспериментом и подстройки параметров модели до тех пор, пока не будет достигнуто хорошее согласие.

Определение атомной структуры $\text{InSb}(111)2 \times 2$ – это классический пример структурного анализа с помощью метода РДСУ. Кристалл InSb имеет структуру цинковой обманки, в которой слои $\text{InSb}(111)$ представляют собой последовательное чередование слоев In и слоев Sb . На рис. 3.19, *a* показана структура идеальной (объемоподобной) поверхности $\text{InSb}(111)1 \times 1$, в которой самый верхний слой образуют атомы In (белые кружки), а ниже располагается слой атомов Sb (темные кружки). Эту поверхность принято обозначать как $\text{InSb}(111)A$, чтобы отличать ее от поверхности $\text{InSb}(111)B$ на противоположной грани кристалла, на которой верхний слой образован атомами Sb . Известно, что поверхность $\text{InSb}(111)A$ имеет периодичность 2×2 . Двумерная функция Паттерсона, полученная в эксперименте (рис. 3.20, *a*) дает ключ к пониманию структуры поверхности. Обращаем внимание, что функция Паттерсона приведена в эксперименте (рис. 3.20, *a*) в пределах треугольника, который представляет собой минимальную несимметричную ячейку (на рис. 3.19, *a* она обведена). Межатомные расстояния и направления связей, определенные из функции Паттерсона, согласуются со структурой, в которой шестиугольник, образуемый атомами, искажен и один атом In в ячейке (2×2) отсутствует (см. рис. 3.19 и рис. 3.20). Интенсивности дифракционных пучков, рассчитанные для этой модели, хорошо согласуются с данными эксперимента.

Вертикальная структура поверхности. Описанная выше методика не дает информации о смещениях атомов в направлении, нормальном к плоскости поверхности. Такая информация может быть получена из сканирования стержней обратной решетки, то есть из измерения распределения интенсивности вдоль стержня обратной ре-

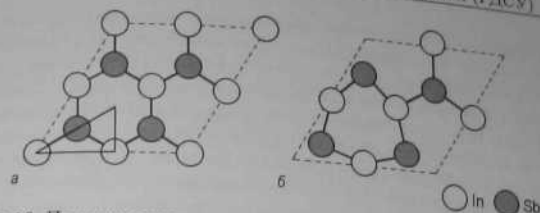


Рис. 3.19. Проекция положения атомов внутри элементарной ячейки (2×2) для

a – идеальной объемоподобной поверхности $\text{InSb}(111)$; *b* – реконструированной поверхности $\text{InSb}(111)2 \times 2$, структура которой была определена с помощью метода РДСУ. Треугольник, обведенный сплошной линией на рис. *a*, представляет собой минимальную симметрично неэквивалентную ячейку, выделенную с учетом симметрии подложки и добавлением точки инверсии, присущей данным дифракции [3.8]

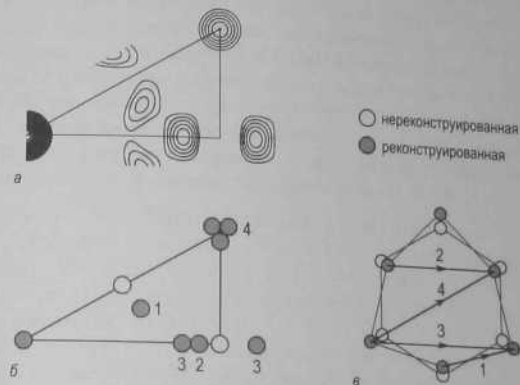


Рис. 3.20. *a* – Карта двумерной функции Паттерсона для поверхности $\text{InSb}(111)$ в пределах треугольника, показанного на рис. 3.19, *a*; *b* – меж-атомные векторы, определенные из векторов 1–4 на рис. *a*; *в* – неискаженное и искаженное гексагональное расположение атомов, соответствующих пикам на рис. *b* [3.8]

шетки или, другими словами, измерения зависимости интенсивности рефлекса от Δk_{\perp} . Как видно из построения Эвальда (см. рис. 3.18), высота, на которой данный стержень обратной решетки пересекает

сферу Эвальда, меняется при азимутальном вращении образца. Таким образом, сканирование стержней обратной решетки достигается путем вращением образца и соответствующим перемещением детектора для слежения за данным дифракционным пучком. Можно заметить, что результат сканирования стержней обратной решетки по существу подобен $I-V$ кривой ДМЭ и отличие здесь только в способе получения, то есть при фиксированной энергии, но при изменяемой геометрии. В структурном анализе вертикальные координаты атомов в модели подстраиваются так, чтобы рассчитанные результаты сканирования стержней обратной решетки совпадали с экспериментальными.

В качестве примера на рис. 3.21 представлены результаты сканирования вдоль стержней обратной решетки поверхности $\text{InSb}(111)2 \times 2$ для нескольких дифракционных пучков. Экспериментальные данные показаны черными кружками, а в виде кривых представлены результаты расчетов для различных значений вертикального расстояния между слоями In и Sb. Сплошная кривая соответствует случаю нерелаксированной поверхности с расстоянием между слоями, равным его значению в объеме (0,935 Å). Точечная и пунктирная кривые соответствуют поверхностям с межслоевым расстоянием, уменьшенным до 0,2 Å и 0,0 Å соответственно. Очевидно, что две последние кривые согласуются с экспериментальными данными заметно лучше, поэтому можно сделать вывод, что поверхность $\text{InSb}(111)2 \times 2$ имеет плоскую структуру с межслойным расстоянием в пределах $\sim 0,2$ Å.

Привязка поверхности к объему. В обоих рассмотренных выше случаях принимались во внимание интенсивности только супер-рефлексов и, следовательно, структурная информация относилась только к поверхностному слою, имеющему периодичность, отличную от периодичности объема. Если же объектом исследования является структура поверхности с периодом 1×1 или структура объемных слоев, то необходимо анализировать интенсивности основных рефлексов. Эти данные часто обсуждают в терминах «стержней усеченного кристалла» (*crystal truncation rods*), так как в обратном пространстве основным рефлексам усеченного кристалла соответствуют размытые (диффузные) стержни, перпендикулярные к поверхности. Анализ подобного рода оказывается полезным для решения ряда задач (например, для определения шероховатости поверхности, мест адсорбции и связи решеток пленки и подложки).

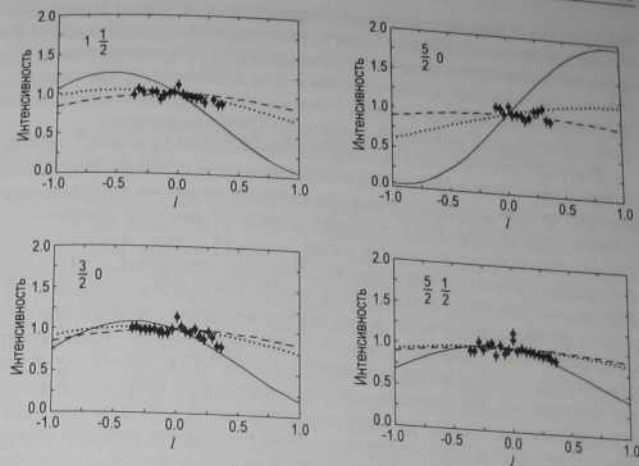


Рис. 3.21. Сканирование стержней обратной решетки для пучков $(1,1/2)$, $(3/2,0)$, $(5/2,0)$ и $(5/2,1/2)$ поверхности $\text{InSb}(111)2 \times 2$. Сплошная, точечная и пунктирная кривые показывают результаты расчетов, в которых вертикальное расстояние между слоями In и Sb принималось равным 0,935 Å (объемное значение), 0,2 Å и 0,0 Å соответственно [3.8]

3.4. Другие дифракционные методы

Кроме ДМЭ, ДБЭ и РДСУ есть еще ряд менее распространенных дифракционных методов для анализа поверхности. Ниже мы дадим краткую характеристику некоторых из них.

3.4.1. Просвечивающая электронная дифракция

В обычной просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) пучок высокоэнергетических электронов падает практически нормально к поверхности, а картину дифракции формируют электроны, прошедшие сквозь образец. Исследования методом ПЭД проводятся в сверхвысоковакуумных электронных микроскопах с типичной энергией электронов в диапазоне 100–200 кэВ. Чтобы электроны могли пройти сквозь образец, он должен быть очень тонким (≤ 1000 Å), что предполагает предварительную подготовку образца, включающую в себя ме-

химическую полировку, химическое травление или ионное распыление с обратной стороны. Обычно в результате такой подготовки в образце образуется небольшое отверстие с тонкими краями, прозрачными для электронов, которые и используются для наблюдений. Окончательная подготовка образца (очистка, осаждение адсорбата, отжиг и так далее) проводится уже *in situ* в колонне СВВ микроскопа.

Так как большая часть электронов рассеивается в объеме образца, вклад поверхности в дифракционную картину достаточно невысокий, однако в отдельных благоприятных случаях он может быть выделен. В геометрии метода ПЭД стержни обратной решетки практически перпендикулярны поверхности очень большой сферы Эвальда (которую можно считать почти плоской). Поэтому передача импульса происходит, по существу, в плоскости поверхности ($\Delta k_{\perp} \approx 0$) для всех дифракционных рефлексов, и, следовательно, эти рефлексы наиболее чувствительны к горизонтальному положению атомов. Кинематическое приближение хорошо применимо для ПЭД, и двумерная функция Паттерсона для горизонтальных межатомных расстояний может быть вычислена из измеренных интенсивностей. Дальнейшие шаги определения структуры включают в себя построение пробной модели в соответствии с функцией Паттерсона и ее уточнения до достижения согласия между рассчитанными и экспериментальными интенсивностями дифракционных пучков. Наиболее яркий результат, полученный с помощью метода ПЭД, – это установление DAS-структуры поверхности Si(111)7×7 (см. раздел 7.5.2.) [3.9, 3.10].

3.4.2. Атомное рассеяние

Атомы He с обычной тепловой энергией порядка 20 мэВ имеют длину волны де-Бройля порядка 1 Å, и, следовательно, их взаимодействие с поверхностью твердого тела следует описывать в терминах дифракции. Более того, атомы с такой низкой энергией не могут проникнуть в объем и взаимодействуют только с самыми верхними атомами поверхности. Эти идеи лежат в основе метода рассеяния атомов He для структурного анализа поверхности. Экспериментальное оборудование метода включает в себя форсуночный источник, который генерирует интенсивный моноэнергетический пучок атомов He, направленный на образец, и детектор (обычно это ионизационная лампа), который измеряет поток частиц в выбранном направлении. И образец, и источник можно вращать для получения полной дифракционной картины. Чувствительность метода достаточно низка для атомно-гладких плотнотупакованных поверхностей. Однако он очень полезен для изучения поверхностей с адсорбированными атомами или молекулами. Метод

чувствителен только к структуре адсорбата, что позволяет получить ответ на вопрос, с чем связана суперструктура: с адсорбатом или подложкой. Отметим, что ДМЭ не позволяет ответить на этот вопрос однозначно.

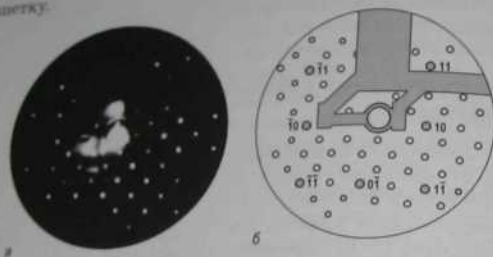
3.4.3. Фотоэлектронная дифракция и электронная оже-дифракция

Анализ анизотропии выхода вторичных электронов также используется для изучения структуры. В *фотоэлектронной дифракции* (ФЭД) рассматриваются электроны, испускаемые кристаллом в результате фотоэлектрического эффекта (см. раздел 4.4.1.), а в *электронной оже-дифракции* (ЭОД) электроны, высвобождающиеся в результате процесса оже-электронной рекомбинации (см. раздел 4.2.1.). Энергии испускаемых электронов однозначно определяются тем, какие атомы участвуют в процессе. Если изучаются атомы адсорбата на подложке, то можно прямо определить, на каком атоме сформировалась «входящая волна». Упругое рассеяние волны от «излучающего атома» на окружающих его атомах определяет анизотропию эмиссии. В эксперименте для сбора данных используются электронные спектрометры с угловым разрешением. Определение структуры поверхности проводится на основе сравнения результатов модельных расчетов и эксперимента. Структурный анализ более надежен, когда используются высокоэнергетические (≥ 400 эВ) электроны, испускаемые с глубоких уровней, так как в этом случае излучаемую волну можно считать сферической, а в расчетах использовать кинематическое приближение.

Задачи

- 3.1. Рассмотрите следующие решетки в прямом пространстве. Сколько симметричных доменов может иметь сверхрешетка? Нарисуйте схематически картины ДМЭ для однодоменных и многодоменных (если таковые есть) поверхностей,
- гексагональная сверхрешетка $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}-R30^\circ$;
 - гексагональная сверхрешетка $\sqrt{7} \times \sqrt{7}-R \pm 19,1^\circ$;
 - прямоугольная сверхрешетка 2×3 ;
 - прямоугольная центрированная сверхрешетка $c(4 \times 12)$.

3.2. По картине ДМЭ, показанной на рисунке, определите суперрешетку.



3.3. Используя построение Эвальда, определите масштаб картины дифракции от поверхности с квадратной решеткой с периодом 3 Å. Сколько дифракционных рефлексов будет видно (проанализировано) в каждом из трех указанных случаев?

- На картине ДМЭ при энергии 50 эВ в системе ДМЭ со 120°-ным сферическим экраном.
- На картине ДБЭ при энергии 10 кэВ в системе с углом падения 5°, расстоянием от образца до экрана 30 см и диаметром экрана 10 см.
- При анализе рентгеновской дифракции под скользящими углами с длиной волны рентгеновского излучения 1,5 Å и азимутальным поворотом образца на 360°.

Дополнительная литература

- Kittel Ч. Введение в физику твердого тела/ Пер. с англ. А. А. Гусева и А. В. Пахнеева; Под ред. А. А. Гусева. М.: Наука, 1978. 792 с. Гл. 2.
- Van Hove M. A., Weinberg W. H., Chan C.-M. Low-energy electron diffraction: Experiment, theory and surface structure determination. В.: Springer, 1986. 603 p.

Глава 4. Методы анализа поверхности II. Электронная спектроскопия

4.1. Общие замечания

4.1.1. Чувствительность к поверхности

С помощью электронной спектроскопии изучают электронную структуру поверхности, анализируя энергетический спектр вторичных электронов, испускаемых образцом. Генерация вторичных электронов чаще всего происходит за счет бомбардировки поверхности электронами или фотонами (другие частицы также используют (например, ионы или атомы), но значительно реже). Типичные энергии вторичных электронов, используемых для анализа поверхности, лежат в диапазоне 5–2000 эВ. Чувствительность электронной спектроскопии к поверхности является следствием того факта, что электроны с энергией из этого диапазона сильно рассеиваются в твердом теле. На рис. 4.1 представлен график экспериментальных значений длины пробега до неупругого рассеяния как функции кинетической энергии электронов. Хотя конкретные значения конечно зависят от материала образца и энергии электронов, однако можно видеть, что во всем диапазоне энергий величина длины пробега до неупругого рассеяния составляет порядка нескольких десятков Å, а в интервале ~20–200 эВ она меньше 10 Å.

Основные методы электронной спектроскопии – это

- электронная оже-спектроскопия (ЭОС);
- спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ);
- фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС).

В методе ФЭС вторичные электроны генерируются при облучении поверхности фотонами. В методах ЭОС и СХПЭЭ поверхность бомбардируется электронами. Для объяснения различия между ЭОС и СХПЭЭ рассмотрим типичный энергетический спектр вторичных электронов.

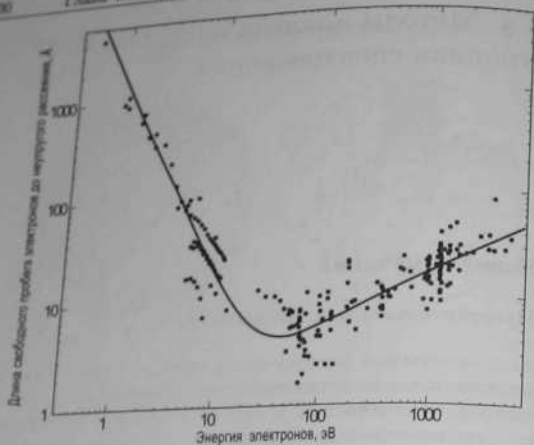


Рис. 4.1. Набор экспериментальных данных для длин пробега электронов до неупругого рассеяния в различных материалах, представленных в виде зависимости от кинетической энергии электронов. Кривой показана эмпирическая зависимость, полученная методом наименьших квадратов [4.1]

4.1.2. Спектр вторичных электронов

Если твердое тело бомбардируется моноэнергетическими электронами с энергией E_p , типичный спектр вторичных электронов $N(E)$ (рис. 4.2) имеет следующие характерные пики:

- острый пик упруго рассеянных электронов с энергией E_p ;
- широкий размытый пик около $E = 0$, хвост которого простирается вплоть до E_p (пик истинных вторичных электронов);
- обширный диапазон низкой интенсивности между E_p и $E = 0$ с набором слабых пиков.

Эти слабые пики можно разделить на две группы. Пики первой группы «привязаны» к упругому пику таким образом, что если E_p увеличить на ΔE_p , то все пики этой группы сместятся вправо на ΔE_p . Эти пики, называемые *пиками потерь*, обусловлены первичными электронами, которые потеряли дискретные значения энергии, скажем, на ионизацию дискретного уровня энергии или на возбуждение плазмона. Эти электроны анализируются в методе СХПЭЭ. Энергетическое положение пиков второй группы фиксировано и не зависит от

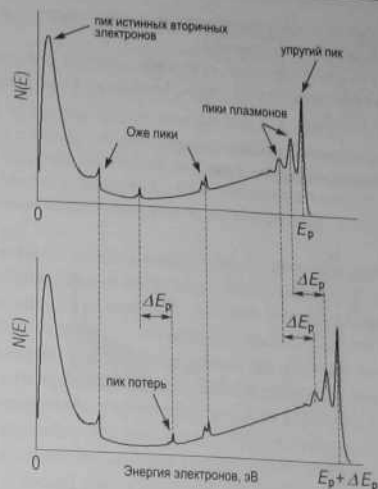


Рис. 4.2. Схематическое изображение энергетического спектра электронов, показывающее наличие различных групп электронов, излучаемых образцом

энергии первичного пучка. Наиболее важные из них связаны с оже-электронами, которые и представляют интерес для ЭОС.

4.1.3. Анализаторы энергии электронов

Как можно понять из сказанного выше, запись энергетического спектра вторичных электронов является ключевым моментом любой электронной спектроскопии. В зависимости от задачи спектры записываются либо в виде $N(E)$ (число электронов как функция энергии), либо в виде его первой или второй производных: $dN(E)/dE$ или $d^2N(E)/dE^2$. Прибор для записи спектров называется *анализатором энергии электронов* или просто *энергоанализатором*. Цель анализатора выделить из всего спектра вторичных электронов только электроны с определенной энергией, называемой *энергией пропускания*. Энергией пропускания управляют с помощью напряжений, прикладываемых к электродам анализатора. Для получения всего спектра

изменяют напряжения на электродах и записывают ток электронов как функцию энергии пропускания.

В большинстве анализаторов для электронной спектроскопии используются электростатические силы. Они могут быть подразделены на два основных класса:

- анализаторы задерживающего поля;
- анализаторы отклоняющего типа.

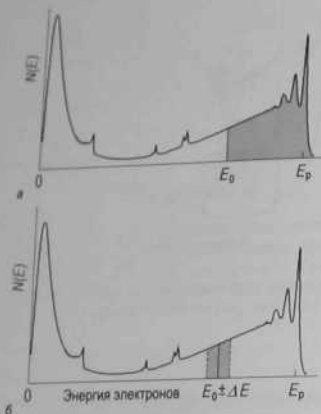


Рис. 4.3. Затемненная область на спектре вторичных электронов соответствует электронам, выделяемым

a – анализаторами задерживающего поля (все электроны с энергией выше E_0); *б* – анализаторами отклоняющего типа (электроны в пределах энергетического окна $E_0 \pm \Delta E$)

Анализаторы задерживающего поля (АЗП) функционируют путем отсеивания электронов с энергией меньше, чем $E_0 = eV_0$, где V_0 – это напряжение, прикладываемое к задерживающему электроду. В результате на коллектор поступает ток электронов, равный (см. рис. 4.3, а)

$$I(E) \propto \int_{E_0}^{\infty} N(E) dE. \quad (4.1)$$

Наиболее распространенный тип анализатора задерживающего поля – это *четырёхсеточный анализатор*, который использует стандартную четырёхсеточную оптику ДМЭ (см. рис. 3.3 и 4.6, б). В этом случае о ней часто говорят как об аппаратуре для ДМЭ-ЭОС анализа. Вторая и третья сетки анализатора электрически соединены и используются в качестве задерживающих сеток для анализа энергии электронов. Флюоресцентный экран служит в качестве коллектора электронов. Можно заметить, что четырёхсеточный анализатор регистрирует вторичные электроны, испускаемые в широкий телесный угол.

В анализаторах отклоняющего типа регистрируются только электроны в пределах узкого энергетического окна (см. рис. 4.3, б). Выделение электронов происходит за счет использования геометрии, в которой только электроны с определенной энергией проходят по заданной траектории, ведущей к коллектору. Это достигается применением электростатического поля поперек направления движения электронов. Для увеличения чувствительности анализаторов они разработаны таким образом, что все электроны, имеющие одинаковую энергию, но попадающие во входное отверстие анализатора под несколькими различными углами, фокусируются на выходном отверстии анализатора. Наиболее распространенные анализаторы отклоняющего типа:

- анализатор типа «цилиндрическое зеркало»;
- концентрический полусферический анализатор;
- 127° -ный секторный цилиндрический анализатор.

В анализаторе типа «цилиндрическое зеркало» (рис. 4.4, а) электроны, покидающие мишень, попадают в область между двумя концентрическими цилиндрами через конический кольцевой зазор. Когда к внешнему цилиндру приложен отрицательный потенциал V_a , а внутренний цилиндр заземлен, электроны в области между цилиндрами отклоняются, и только электроны с определенной энергией E_0 (энергией пропускания) проходят через выходное отверстие и попадают на электронный умножитель. Энергия пропускания E_0 пропорциональна V_a и определяется геометрией анализатора (отношение eV_a/E_0 обычно между 1 и 2). Для обеспечения фокусировки электронов положение образца и входного окна анализатора подстраивается так, чтобы угол входа электронов составлял $42^\circ 19'$. Анализатор типа «цилиндрическое зеркало» характеризуется высокой чувствительностью, но имеет скромное разрешение по энергии. Для увеличения разрешения используются двухпролетные анализаторы, состоящие из двух последовательно соединенных анализаторов. Анализаторы типа «цилиндрическое зеркало» широко используются в оже-спектроскопии,

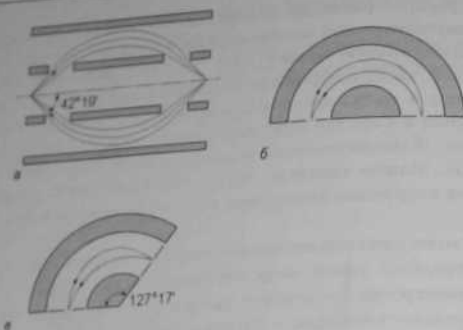


Рис. 4.4. Схематическое изображение основных анализаторов отклоняющего типа.

а - анализатор типа «цилиндрическое зеркало»; б - концентрический полусферический анализатор; в - 127° -ный секторный цилиндрический анализатор. Во всех анализаторах внешние электроды находятся под отрицательным потенциалом по отношению к внутренним электродам

при этом электронная пушка часто размещается внутри анализатора вдоль его центральной оси (рис. 4.6, а).

Устройство *концентрического полусферического анализатора* схематически показано на рис. 4.4, б. Основные элементы анализатора - это две концентрические полусферы. Внешняя полусфера заряжена отрицательно по отношению к внутренней для того, чтобы создать электростатическое поле для уравновешивания центробежной силы электронов при их движении по круговой траектории. Входное и выходное отверстия имеют форму круга. Эффективность полусферического анализатора связана с фокусировкой электронов, отклонившихся на угол 180° . Концентрические полусферические анализаторы широко используются в ФЭС и ЭОС, особенно когда требуются измерения с угловым разрешением.

Принцип работы *127° -ного анализатора* (рис. 4.4, в), называемого также *секторным цилиндрическим анализатором*, схож с принципом работы полусферического анализатора. В качестве электродов в нем используются два концентрических цилиндрических сектора с углом $127^\circ 17'$, для которого выполняется условие фокусировки электронов. 127° -ный анализатор характеризуется высоким разрешением по энергии, но имеет не слишком высокую чувствительность. В основном он

используется в измерениях СХПЭЭ высокого разрешения, причем и в виде монохроматора, и в виде энергоанализатора.

Что касается разрешения по энергии, анализаторы отклоняющего типа могут быть использованы в двух режимах:

- режим постоянного значения $\Delta E/E$;
- режим постоянного значения ΔE .

Режим постоянного значения $\Delta E/E$ используется, когда энергия пропускания E_0 сканируется изменением напряжения, прикладываемого к электродам. В этом случае ширина энергетического окна непрерывно увеличивается с ростом энергии, оставляя отношение $\Delta E/E$ неизменным. Величина $\Delta E/E$ в основном определяется угловыми размерами входного и выходного отверстий. Ток, измеряемый в режиме постоянного значения $\Delta E/E$, пропорционален $EN(E)$:

$$I(E) \propto EN(E). \quad (4.2)$$

В режиме постоянного значения ΔE энергия пропускания электронов E_0 поддерживается постоянной, что обеспечивает постоянное разрешение ΔE . В этом случае спектр электронов непрерывно «перемещают» через фиксированное энергетическое окно ΔE , используя ускоряющее или замедляющее напряжение на входе анализатора.

4.2. Электронная оже-спектроскопия (ЭОС)

Электронная оже-спектроскопия (ЭОС), один из наиболее широко используемых методов анализа химического состава поверхности, основана на измерении энергии оже-электронов. Этот метод был развит в конце 1960-х годов и был назван по имени эффекта, который открыл французский физик Пьер-Виктор Оже в середине 1920-х годов.

4.2.1. Физические принципы

Оже-процесс. Принцип оже-процесса схематически представлен на рис. 4.5. Первичный электрон, обычно имеющий энергию в диапазоне 2–10 кэВ, выбивает электрон с глубокого уровня, после чего оба электрона покидают атом. В качестве примера на рис. 4.5, а показано образование электронной вакансии на $-$ уровне. Эта вакансия заполняется электроном с более высокого уровня, скажем с L_1 -уровня. Ионизованный атом оказывается в сильно возбужденном состоянии и быстро релаксирует в более низкое по энергии состояние в результате одного из двух возможных процессов:

- оже-эмиссии (безызлучательного перехода),
- рентгеновской флуоресценции (излучательного перехода),

показанных на рисунках 4.5, а и б соответственно. Рентгеновская флуоресценция и оже-эмиссия – это конкурирующие процессы. Для низкоэнергетических переходов ($E < 500$ эВ), и в особенности для легких элементов, рентгеновская флуоресценция незначительна, и оже-эмиссия преобладает. Только при энергиях порядка 2000 эВ выход рентгеновской флуоресценции становится сравнимым с интенсивностью оже-эмиссии.

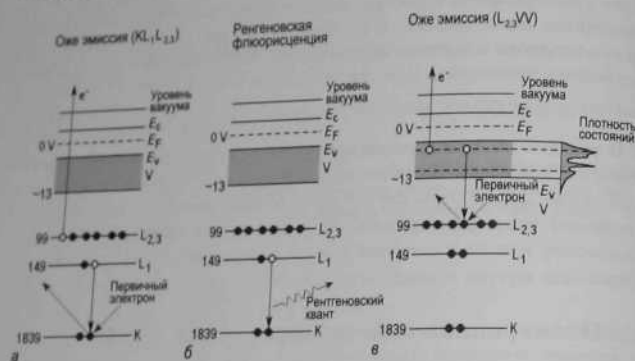


Рис. 4.5. а-б – схематические диаграммы, иллюстрирующие два конкурирующих процесса релаксации возбужденного атома (оже-эмиссия и рентгеновской флуоресценции). В качестве примера взят кремений. Энергия оже-электронов $KL_1L_{2,3}$ около 1591 эВ ($E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}$), а энергия рентгеновских квантов – 1690 эВ ($h\omega = E_K - E_{L_1}$); в – схематическая диаграмма $L_{2,3}VV$ оже-перехода [4.2]

В ходе оже-процесса атом находится в возбужденном ионизированном состоянии: в начальном состоянии атом содержит одну электронную вакансию, а в финальном две электронные вакансии. В сумме три электрона участвуют в процессе, что означает, что оже-переход может иметь место во всех элементах периодической таблицы за исключением H и He (у которых меньше, чем три электрона на атом).

Номенклатура для записи оже-переходов использует запись, принятую в рентгеновской спектроскопии, и указывает уровни, вовлеченные в процесс. Например, переход, показанный на рис. 4.5, а, обозначается как $KL_1L_{2,3}$ переход. Если оже-процесс происходит в твердом

теле и в нем участвуют валентные электроны, то обозначения уровней в атоме заменяются символом V (валентная зона). В качестве примера, на рис. 4.5, в показан $L_{2,3}VV$ оже-переход.

Энергия оже-электронов. Оже-переход характеризуется в основном энергетическим положением исходной электронной вакансии и положением двух вакансий в финальном состоянии. Поэтому кинетическая энергия $E_{KL_1L_{2,3}}$ испущенного электрона в примере, показанном на рис. 4.5, а, может быть оценена из энергии связи уровней, вовлеченных в процесс, в виде

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \phi, \quad (4.3)$$

где $\phi = E_{vacuum} - E_{Fermi}$ – работа выхода материала.

Следует отметить, что выражение (4.3) дает грубую оценку, так как в нем не учитывается то, что испускание электрона происходит из иона, а не нейтрального атома (ионизация атомов приводит к смещению электронных уровней вниз, что естественно влияет на энергию испускаемых оже-электронов).

4.2.2. Экспериментальное оборудование для ЭОС

Стандартное оборудование для ЭОС включает в себя (рис. 4.6):

- электронную пушку;
- анализатор энергии электронов;
- электронику для обработки данных.

Электронная пушка формирует пучок первичных электронов с типичной энергией от 1 до 5 кэВ. В качестве анализаторов энергии электронов чаще всего используются анализаторы типа «цилиндрическое зеркало», полусферические и четырехсеточные анализаторы.

Обычно относительно слабый оже-сигнал накладывается на интенсивный фон, создаваемый истинными вторичными электронами (то есть электронами, которые претерпели многократные потери энергии). Для того чтобы подавить уровень фона и таким образом сделать пики более заметными, оже-спектры обычно записывают в виде производной $dN(E)/dE$ (рис. 4.7). Дифференцирование осуществляется путем модуляции анализируемой энергии небольшим возмущающим напряжением $\Delta U \propto \sin \omega t$, прикладываемым к двум внутренним сеткам в четырехсеточном анализаторе или к внешнему цилиндру в случае анализатора типа «цилиндрическое зеркало» и синхронного детектирования выходного сигнала. В этом режиме измеряемый ток равен

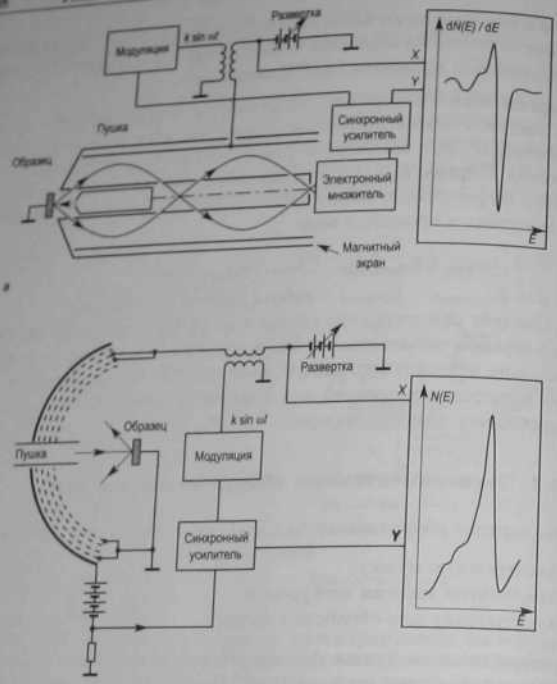


Рис. 4.6. Схематическое изображение экспериментального оборудования для электронной оже-спектроскопии с наиболее часто используемыми типами анализаторов,

a - с анализатором типа «цилиндрическое зеркало» (показан двухпрелостный анализатор с электронной пушкой, встроенной внутри анализатора); *b* - с четырехсеточным анализатором (прибором для ДМЭ-ЭОС анализа). В результате синхронного детектирования сигнала на частоте модуляции ω в случае анализатора типа «цилиндрическое зеркало» получают спектры в виде производной $dN(E)/dE$, а в случае четырехсеточного анализатора в виде $N(E)$. В последнем случае для получения спектра в виде $dN(E)/dE$ используют детектирование на частоте 2ω

$$I(E_0 + k \sin \omega t) \approx I_0 + \frac{dI}{dE} k \sin \omega t - \frac{d^2 I}{dE^2} \frac{k^2}{4} \cos 2\omega t, \quad (4.4)$$

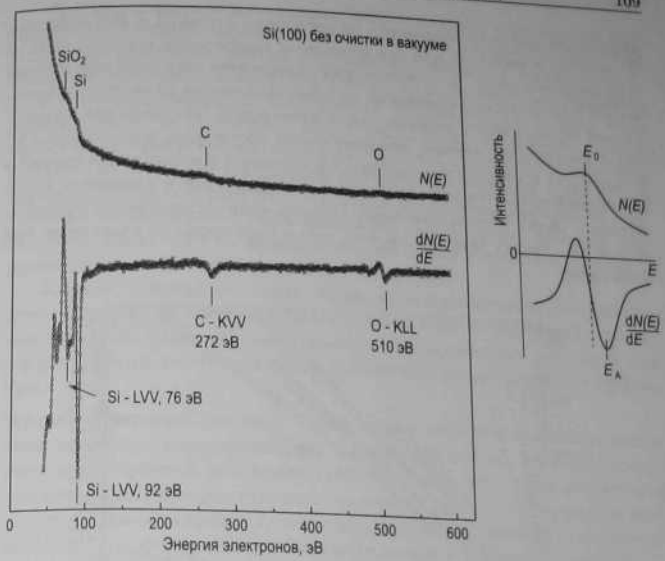


Рис. 4.7. Экспериментальные оже-спектры в виде $N(E)$ и $dN(E)/dE$ от образца Si(100) сразу же после помещения его в вакуумную камеру (не прошедшего очистки в вакууме). На правой панели схематически проиллюстрировано дифференцирование оже-пика, слабо заметного над высоким уровнем фона. Обратите внимание, что минимум E_A на спектре производной $dN(E)/dE$ соответствует максимальному наклону $N(E)$, а не максимуму E_0 оже-пика. Несмотря на это, E_A часто принимается в литературе за энергию оже-перехода

и таким образом спектр в виде $dN(E)/dE$ может быть получен с цилиндрическим анализатором на частоте ω , а в случае четырехсеточного анализатора на частоте 2ω .

4.2.3. Оже-анализ

Общая информация. Так как испускаемые оже-электроны имеют хорошо определенную кинетическую энергию, которая прямо связана с положением уровней в атоме, поэтому по энергетическому положению оже-пика можно идентифицировать этот атом. Энергии оже-

переходов для всех элементов (естественно, кроме H и He) известны и сведены в таблицы или представлены графически (см. рис. 4.8). В дополнение к этому, в оже-спектрах содержится определенная информация о химическом состоянии атомов. Изменение химического окружения атома меняет энергии связи электронов (вызывая так называемые химические сдвиги, которые будут обсуждены в разделе 4.4.3.) и приводит к перераспределению электронной плотности состояний в валентной зоне. Эти изменения находят отражение в изменении положения и (или) формы оже-пика. Однако количественная интерпретация этих данных затруднена тем, что в оже-процессе участвуют три электрона.

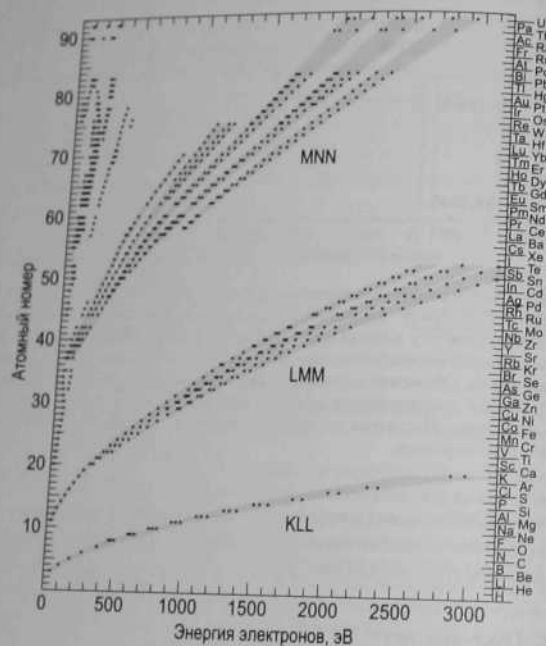


Рис. 4.8. Основные энергии оже-электронов для разных элементов, используемые для качественного анализа. Указаны три основные серии: KLL, LMM и MNN. Точками показано положение наиболее интенсивных пиков, серым показаны области, в которых наблюдаются менее интенсивные пики [4.3]

Другие возможные применения ЭОС включают определение распределения данного элемента на поверхности и в глубь образца. Для оже-пика данного элемента как функция положения электронного пучка, который сканирует поверхность. Использование электронного трона в качестве первичного пучка имеет то преимущество, что он может быть сфокусирован, позволяя получать пространственное разрешение до 10 нм. Состав образца как функция глубины может быть определен, если сочетать ЭОС с ионным травлением образца. Интенсивность определенного пика снимается как функция времени распыления, после чего по интенсивностям пиков вычисляют состав, а время распыления пересчитывается в глубину.

Хотя ЭОС принято считать неразрушающим методом, однако следует иметь в виду, что в некоторых случаях электронно-стимулированные процессы, такие как электронно-стимулированная десорбция или нагрев мишени, могут приводить к нежелательным побочным эффектам.

Количественный анализ. Электронная оже-спектроскопия позволяет проводить количественный химический анализ, то есть определять из измеренных интенсивностей оже-пиков концентрацию атомов данного сорта, присутствующих на поверхности. Общее выражение для тока оже-электронов I_i от атомов элемента i может быть записано в виде (рассматривая в качестве примера KLM оже-переход):

$$I_i = I_p \sigma_i \gamma_i (1 + r_i) T \frac{1}{4\pi} \iiint n_i(z) \exp \frac{-z}{\lambda_i \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi dz, \quad (4.5)$$

где

- I_p — интенсивность пучка первичных электронов с энергией E_p ;
- $\sigma_i(E_K, E_p)$ — сечение ионизации внутреннего уровня K электронами с энергией E_p ;
- $\gamma_i(KLM)$ — вероятность KLM оже-перехода;
- $(1 + r_i)$ — фактор обратного рассеяния, который учитывает эффект обратного рассеяния первичных электронов (ионизация глубоких уровней происходит не только за счет первичного пучка электронов, но и под действием обратно рассеянных и вторичных электронов, которые увеличивают число создаваемых электронных вакансий в $[1 + r_i(E_K, E_p, \theta_0)]$ раз, где θ_0 — угол падения первичного пучка);
- $n_i(z)$ — концентрация атомов элемента i , как функция глубины z ;
- $\exp(-z/\lambda_i(E_{KLM}) \cos \theta)$ описывает вероятность выхода оже-электрона с глубины z без потерь энергии. Здесь $\lambda_i(E_{KLM})$ — длина затухания (attenuation length), θ — угол выхода оже-электронов, от-

считанный от нормали к поверхности. Длина затухания зависит от энергии электрона и до некоторой степени от материала. В настоящее время для оценки глубины выхода электронов используют именно длину затухания, а не длину свободного пробега до неупругого рассеяния (inelastic mean free path). Длина затухания короче, чем длина свободного пробега до неупругого рассеяния. В ней учтена роль упругих рассеяний, которые увеличивают путь, проходимый электроном в твердом теле и при наличии неупругого рассеяния увеличивают вероятность потери энергии электронами; T характеризует пропускание анализатора (светосилу);

интегрирование проводится по азимутальному углу φ , полярному углу θ и глубине z .

Выражение (4.5) в его полной форме дает скорее представление о том, какие факторы дают вклад в интенсивность оже-сигнала, чем служит формулой, подходящей для практических нужд. Это обусловлено следующими проблемами.

- Точные величины многих множителей (например, σ_i , γ_i) для конкретной системы могут быть неизвестны.
- В формуле рассматривается абсолютные значения тока, что трудно достижимо на практике.
- Функция распределения атомов данного типа по глубине $n_i(z)$ в общем случае неизвестна, и интегрирование по z не может быть проведено.

Первые две проблемы можно до некоторой степени обойти, если измерять интенсивность оже-пиков в произвольных единицах, а затем применять определенную процедуру нормировки (которая будет рассмотрена ниже на иллюстративных примерах). Обычный путь преодоления третьей проблемы – это сделать разумные предположения о характере зависимости $n_i(z)$ и проводить расчет в рамках выбранной модели. В качестве примеров рассмотрим два часто встречающихся случая: гомогенный двухкомпонентный материал и тонкий однородный слой на подложке.

Гомогенный двухкомпонентный материал АВ. В этом случае $n_i(z)$ ($i = A, B$) – константа, и мы можем проинтегрировать выражение (4.5) по z . Далее, используя так называемые коэффициенты элементной чувствительности I_A^∞ и I_B^∞ для элементов A и B (то есть интенсивности оже-сигналов от «полубесконечных» объемных образцов A и B , которые могут быть найдены в атласе оже-спектров [4.3] или измерены в калибровочных экспериментах), можно записать отношение оже-сигналов в виде [4.4]:

$$\frac{I_A/I_B^\infty}{I_B/I_B^\infty} = \frac{[1 + r_{AB}(E_A)] \lambda_{AB}(E_A)}{[1 + r_{AB}(E_B)] \lambda_{AB}(E_B)} \times \frac{[1 + r_B(E_B)] \lambda_B(E_B) X_A}{[1 + r_A(E_A)] \lambda_A(E_A) X_B} \left(\frac{a_A}{a_B}\right)^3, \quad (4.6)$$

где a_A^3 и a_B^3 – значения атомных объемов для A и B , а X_A и X_B – атомные доли A и B соответственно.

Основной источник неопределенности при применении формулы (4.6) – это значение длины затухания. Она зависит от энергии и материала и может быть оценена с помощью формулы, выведенной Танумой, Поувеллом и Пенном (Tanuma, Powell, Penn) [4.5]. Факторы обратного рассеяния обычно вычисляются с помощью выражения, предложенного Шимизу (Shimizu) [4.6].

Для приближенной оценки состава поверхности иногда опускают члены, связанные с обратным рассеянием и длиной затухания [4.3]. В этом случае выражение (4.6) упрощается до:

$$X_A = \frac{1}{1 + (I_A^\infty/I_B^\infty)/(I_A/I_B)}. \quad (4.7)$$

Здесь также учтено, что $X_A + X_B = 1$. Следует, однако, заметить, что такое упрощение достаточно грубое и может приводить к значительным ошибкам.

Тонкий слой материала А на подложке В. Если тонкий однородный слой имеет толщину d_A (рис. 4.9, а), то это означает, что

$$X_A(z) = \begin{cases} 1, & \text{если } 0 < z \leq d \\ 0, & \text{если } z > d \end{cases} \quad X_B(z) = \begin{cases} 0, & \text{если } 0 < z < d \\ 1, & \text{если } z \geq d. \end{cases}$$

После интегрирования выражения (4.5) по z для таких условий и некоторых вычислений можно получить:

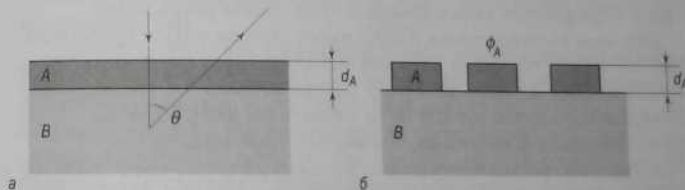


Рис. 4.9. Схематическое изображение, а – однородного тонкого слоя материала A толщиной d_A на подложке B ; б – слоя материала A , покрывающего долю площади ϕ_A поверхности подложки

$$I_A = I_A^\infty \frac{1 + r_B(E_A)}{1 + r_A(E_A)} \{1 - \exp[-d_A/\lambda_A(E_A) \cos \theta]\}, \quad (4.8)$$

$$I_B = I_B^\infty \exp[-d_A/\lambda_A(E_B) \cos \theta]. \quad (4.9)$$

Если слой материала A покрывает долю площади ϕ_A , как показано на рис. 4.9, б, экспоненциальные члены в (4.8) и (4.9) заменяются на $\phi_A \{1 - \exp[-d_A/\lambda_A(E_A) \cos \theta]\}$ и $\{1 - \phi_A \exp[-d_A/\lambda_A(E_B) \cos \theta]\}$ соответственно. Последние выражения часто используются для того, чтобы отличить послышный рост от других механизмов роста.

4.3. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ)

Неупруго рассеянные электроны, которые потеряли фиксированные порции энергии в ходе взаимодействия с поверхностью твердого тела, служат объектом исследования *спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ)*. Эти потери покрывают очень широкий диапазон энергий от 10^{-3} до 10^4 эВ и могут происходить в результате различных процессов рассеяния, таких как:

- возбуждение глубоких уровней $(100-10^4 \text{ эВ})$;
- возбуждение плазмонов и электронных межзонных переходов $(1-100 \text{ эВ})$;
- возбуждение колебаний атомов поверхности и адсорбата $(10^{-3}-1 \text{ эВ})$.

Изучение первой группы потерь является предметом *спектроскопии ХПЭЭ глубоких уровней*. В зависимости от того, какие глубокие уровни исследуются, для метода требуются источники возбуждения с достаточно высокой энергией первичного пучка (в несколько кэВ и выше). В результате вклад объема в этом случае очень велик.

Обычная спектроскопия ХПЭЭ имеет дело со второй группой потерь, то есть с потерями на возбуждение плазмонов и межзонных переходов. Для исследования этих потерь используют средние энергии первичного пучка (от 100 эВ до нескольких кэВ). Спектры ХПЭЭ обычно содержат и объемные, и поверхностные компоненты.

Когда спектроскопия проводится с малыми первичными энергиями ($E_p \lesssim 20 \text{ эВ}$) и с высоким разрешением по энергии, то ее называют *спектроскопией ХПЭЭ с высокого разрешения*. Эта спектроскопия позволяет изучать поверхностные фононы и колебательные моды адсорбированных атомов и молекул.

Как правило, в обычной спектроскопии ХПЭЭ и спектроскопии ХПЭЭ глубоких уровней используют стандартные анализаторы энергии электронов, такие как анализаторы типа «цилиндрическое зеркало» или сферические анализаторы. В случае же спектроскопии ХПЭЭ высокого разрешения требуется более сложное оборудование, включающее цилиндрические секторные анализаторы, которые используются и в качестве монохроматора для первичного пучка электронов, и в качестве собственно анализатора энергии для вторичных электронов.

4.3.1. СХПЭЭ глубоких уровней

Электрон, проходящий сквозь материал, может потерять некоторую часть своей энергии на возбуждение электронного перехода с глубокого уровня в некоторое незаполненное состояние. Для металлов эти незаполненные состояния — состояния выше уровня Ферми, а в полупроводниках они расположены выше запрещенной зоны в зоне проводимости. Если первичный электрон возбуждает переход, скажем, K -электрона в конечное состояние ε_c в зоне проводимости (рис. 4.10), энергию потери ΔE можно записать в виде:

$$\Delta E = E_K + \varepsilon_c, \quad (4.10)$$

а неупруго рассеянный первичный электрон будет иметь энергию

$$E_s = E_p - \Delta E = E_p - E_K - \varepsilon_c. \quad (4.11)$$

Отметим, что эта энергия не зависит от работы выхода материала, так как первичный электрон пересекает поверхность дважды. На рис. 4.11 в качестве примера показан спектр ХПЭЭ глубоких уровней для окисленного кремния. Так как интенсивность пика потерь обычно примерно в 10 раз меньше интенсивности оже-пика, то спектр записывается в виде второй производной ($d^2N(E)/dE^2$), чтобы сделать пики более заметными.

Можно видеть, что по энергии потери можно проидентифицировать переход, а значит, спектры потерь могут быть использованы для элементного анализа. Количественный анализ также возможен, принимая во внимание, что интенсивность сигнала пропорционально концентрации данного элемента. Так как вероятность перехода зависит от плотности конечных (незаполненных) состояний, тонкая структура спектров потерь дает информацию об энергетическом распределении плотности незаполненных состояний.

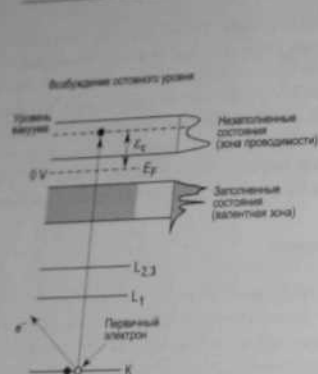


Рис. 4.10. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая возбуждение первичным электроном K -уровня в полупроводнике

4.3.2. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

Термин *спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ)* имеет двойное значение. С одной стороны, он используется как общий термин для обозначения всех методик, имеющих дело с потерями энергии электронами (включая спектроскопию ХПЭЭ глубоких уровней и спектроскопию ХПЭЭ высокого разрешения). С другой стороны, он имеет более узкое значение для обозначения методики характеристических потерь, имеющей дело только с потерями в диапазоне от нескольких эВ до нескольких десятков эВ. Потери в этом диапазоне в основном связаны в возбуждении плазмонов и электронных межзонных переходов (рис. 4.12). Следует от-

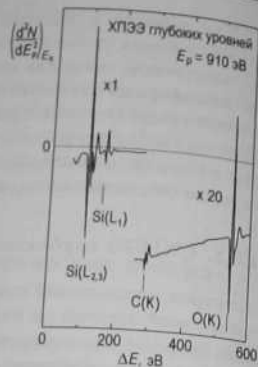


Рис. 4.11. Спектр ХПЭЭ глубоких уровней от окисленного кремния. В данных измерениях энергия пропускания анализатора E_0 поддерживалась постоянной, а менялась первичная энергия E_p . Для того чтобы пики потерь были лучше видны, спектр записывали в виде второй производной. На спектре видны пики потерь на возбуждение K -уровней кислорода (O) и углерода (C), а также L_{1-} и $L_{2,3}$ -уровней кремния (Si) [4.7]

4.3. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами 117

метить, что в общем случае интерпретация природы пиков потерь является достаточно сложной задачей.

Возбуждение межзонных электронных переходов. Возбуждение межзонных электронных переходов в полупроводниках и диэлектриках включает в себя переход электрона из заполненного состояния валентной зоны или заполненных поверхностных состояний в незаполненное состояние зоны проводимости. Таким образом, этот процесс практически аналогичен возбуждению глубоких уровней, используемому в СХПЭЭ глубоких уровней, но энергии потерь в данном случае значительно меньше.

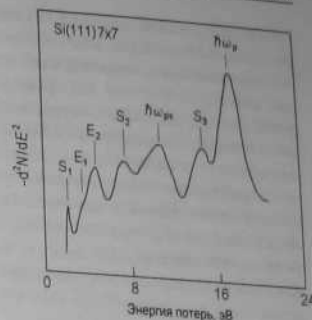


Рис. 4.12. Спектр ХПЭЭ чистой поверхности Si(111)7×7. Пики потерь на спектре соответствуют возбуждению объемного плазмона ($h\omega_p$), поверхностного плазмона ($h\omega_{ps}$), объемных межзонных переходов (E_1, E_2) и переходов из заполненных поверхностных состояний (S_1, S_2, S_3). Энергия первичного пучка – 100 эВ [4.8]

Возбуждение плазмонов. Первичный электрон может также передать энергию на возбуждение колебаний электронной плотности (*плазменных колебаний*) в твердом теле. Квант плазменных колебаний называется *плазмоном*. Классический расчет [4.9] показывает, что собственная частота объемных колебаний однородного электронного газа по отношению к положительно заряженному ионному остову дается выражением (в единицах СГСЭ):

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2} \quad (4.12)$$

Это выражение известно как формула Лэнгмюра, где e и m – это заряд и масса электрона соответственно, а n – плотность электронов. Таким образом,

$$\Delta E = \hbar\omega_p \quad (4.13)$$

энергия *объемного плазмона*.

Формула Лэнгмюра (4.12) выведена для однородного электронного газа, то есть в рамках модельного приближения, которое казалось бы должно быть справедливо только для простых металлов. Однако, оказывается, что эта формула разумно применима для многих металлов и даже для полупроводников (например, Si, Ge, InSb) и диэлектриков (например, SiC, SiO₂). В последних случаях в плазменных колебаниях участвуют все валентные электроны.

Присутствие поверхности отражается в появлении *поверхностного плазмона*. Колебания этого типа локализованы на поверхности, и их амплитуда быстро затухает с глубиной. Для классического случая резкой границы между однородным электронным газом и вакуумом частота поверхностного плазмона связана с частотой объемного плазмона соотношением:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}. \quad (4.14)$$

В качестве примера на рис. 4.13 показан спектр ХПЭЭ алюминия. Два интенсивных пика потерь с энергией 10,3 и 15,3 эВ соответствуют возбуждению поверхностного и объемного плазмонов соответственно. Остальные пики связаны с потерями на многократные возбуждения плазмонов.

В СХПЭЭ анализе наибольший интерес представляют энергетические положения пиков потерь. Поэтому спектры ХПЭЭ обычно записывают в виде $N(E)$ или $d^2N(E)/dE^2$. В последнем случае, хотя форма пика искажается, он становится более заметным, при том что его энергетическое положение сохраняется неизменным. Наиболее частое использование метода СХПЭЭ связано с решением следующих задач.

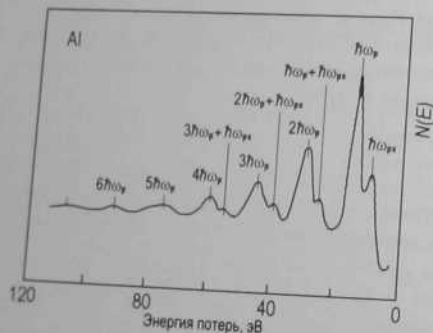


Рис. 4.13. Спектр ХПЭЭ алюминия. Указаны потери на возбуждение объемного (15,3 эВ) и поверхностного (10,3 эВ) плазмонов. Хорошо видны также пики многократных плазменных потерь [4.10]

- **Определение плотности электронов.** Используя формулу Лэнгмюра (4.12), можно определить плотность электронов, участвующих в плазменных колебаниях (например, плотность валентных электронов в полупроводнике). Однако следует помнить, что формула (4.12) верна только тогда, когда эффективная масса электрона в твердом теле близка массе свободного электрона и электронная плотность одинакова по всей глубине зондирования.
- **Химический анализ.** Так как плотность электронов — это индивидуальная характеристика каждого вещества, то измеренная энергия плазмона может служить для идентификации материала образца. Так пример, представленный на рис. 4.14, показывает, что можно различить Si, имеющий пик объемного плазмона с энергией 17 эВ, и SiO₂ с пиком объемного плазмона при 22 эВ.

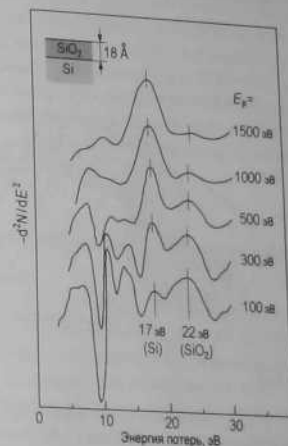


Рис. 4.14. Спектры ХПЭЭ от пленки SiO₂ толщиной 18 Å на подложке Si(111), записанные при различных энергиях первичного пучка электронов (100, 300, 500, 1000 и 1500 эВ). На спектрах указаны пики потерь на возбуждение объемного плазмона в Si (17 эВ) и в SiO₂ (22 эВ)

- **Анализ распределения элементов по глубине.** Глубина зондирования в методе СХПЭЭ определяется энергией первичных электронов. Таким образом, варьируя энергию первичных электронов, можно получить информацию о распределении элементов по глубине. В качестве примера, на рис. 4.14 показан набор спектров ХПЭЭ от пленки SiO₂ толщиной 18 Å на подложке Si(111), записанных при различных энергиях первичных электронов в диапазоне от 100 до 1500 эВ. Хорошо видно, что при увеличении энергии первичных электронов вклад компоненты от подложки Si возрастает,

а вклад от пленки SiO_2 соответственно уменьшается. В принципе, на основе количественного анализа этих данных, можно определить толщину пленки.

4.3.3. СХПЭЭ высокого разрешения

Спектроскопия ХПЭЭ высокого разрешения имеет дело с потерями на возбуждение колебаний атомов поверхности и адсорбата. Последнее представляет особый интерес. Так как эти потери составляют обычно доли эВ, то их пики отстоят очень близко от упругого пика. Как следствие, чтобы наблюдать эти пики необходимо очень высокое разрешение по энергии. Эта задача решается с помощью аппаратуры, показанной на рис. 4.15.

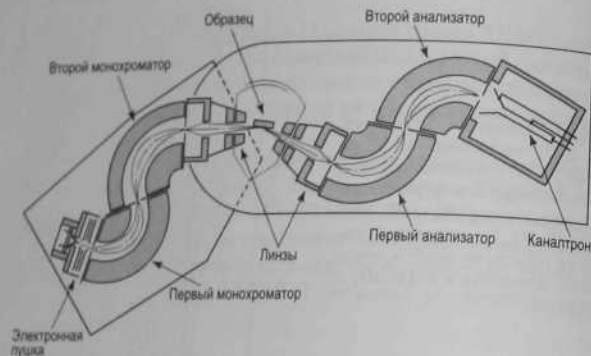


Рис. 4.15. Типичное экспериментальное оборудование для спектроскопии ХПЭЭ высокого разрешения. Оно включает в себя катодный блок, монохроматор, две системы линз, анализатор, детектор электронов. В качестве анализатора и монохроматора для разделения электронов по энергии используются 127° -ные цилиндрические секторные дефлекторы [4.11]

Она состоит из катодного блока, монохроматора, первой системы линз между монохроматором и образцом, второй системы линз между образцом и анализатором и, наконец, детектора электронов. Один или два последовательно соединенных 127° -ных цилиндрических секторных дефлектора с фиксированной энергией пропускания используются в качестве монохроматора. Из широкого максвелловского распределения горячих электронов, испускаемых катодом, (с

4.3. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами 121

полушириной $\sim 0,5$ эВ) он выделяет электроны в пределах узкого энергетического окна (типично 1–10 мэВ и до долей мэВ в наиболее совершенных системах). Две системы линз используются для фокусировки первичного пучка электронов на образце и для фокусировки обратно рассеянных электронов на входной щели анализатора. Подобно монохроматору в анализаторе используются цилиндрические секторные дефлекторы. Обычно он работает в режиме постоянной величины ΔE (то есть энергия пропускания поддерживается постоянной, а варьируется ускоряющее напряжение между образцом и анализатором). Детектором электронов является каналный электронный умножитель.

Спектроскопия ХПЭЭ высокого разрешения проявила себя как мощный метод исследования адсорбции атомов и особенно молекул на поверхности твердых тел. Она позволяет идентифицировать тип адсорбата и дает информации о геометрии их химических связей. Рассмотрение обычно основывается на сравнении колебательных мод, измеренных с помощью СХПЭЭ, с известными колебательными спектрами молекул, измеренными в газовой фазе с помощью ИК спектроскопии или рамановской спектроскопии. По аналогии с традицией, принятой в оптической спектроскопии, энергии колебаний в СХПЭЭ высокого разрешения выражаются в виде волновых чисел в единицах см^{-1} , которые связаны с единицами эВ соотношением:

$$100 \text{ см}^{-1} = 12,41 \text{ мэВ} \quad (4.15)$$

Применения спектроскопии ХПЭЭ высокого разрешения касаются решения следующих задач.

- **Идентификация типа адсорбата.** Так как каждая молекула характеризуется набором определенных колебательных мод, то на основе спектров ХПЭЭ высокого разрешения становится возможным идентификация типа адсорбата. На примере, показанном на рис. 4.16, демонстрируется возможность различить адсорбцию кислорода в виде атомов O и молекул O_2 . Иными словами, можно определить происходит ли при адсорбции диссоциация молекул или не происходит.
- **Идентификация мест адсорбции.** В некоторых случаях об этом можно судить на основе наблюдения колебательных мод, соответствующих определенной связи между атомами адсорбата и подложки. Например, в случае адсорбции органической молекулы на поверхности GaAs появление колебательных мод, соответствующих связи As-H, указывает на то, что именно атомы As на поверхности являются местами адсорбции.
- **Определение ориентации адсорбированной молекулы в пространстве.** Рассмотрение основано на дипольном правиле отбора в спе

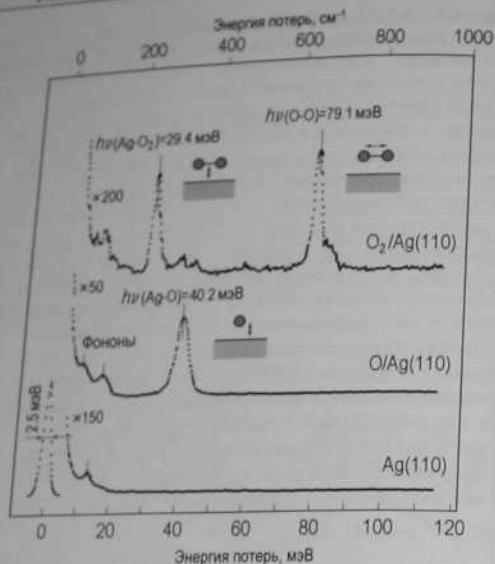
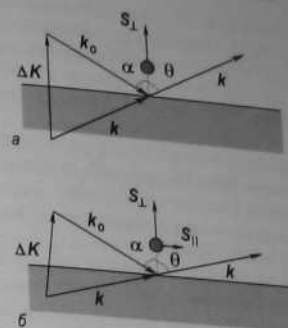


Рис. 4.16. Изучение методом СХПЭЭ высокого разрешения адсорбции кислорода на поверхности серебра. В случае адсорбции при комнатной температуре (средний спектр) наблюдается характерный пик при 40,2 эВ, который соответствует колебательной моде O-Ag, что отражает диссоциацию молекул O₂. В случае экспозиции образца в O₂ при 100 К (верхний спектр) происходит молекулярная адсорбция O₂: характерные пики при 29,4 мэВ и 79,1 мэВ соответствуют колебательным модам Ag-O₂ и O-O соответственно. Для детектирования моды (которая параллельна поверхности) использовалась 5°-ная незеркальная (off-specular) геометрия. Спектр чистой поверхности Ag(110) (нижняя кривая) показан для сравнения [4.12, 4.13]

троскопии ХПЭЭ высокого разрешения. В зеркальной геометрии (рис. 4.17, а) только диполи, ориентированные перпендикулярно поверхности, вызывают заметные потери. Диполи, ориентированные параллельно поверхности, могут быть зарегистрированы только в незеркальной геометрии (рис. 4.17, б). Таким образом, можно определить ориентированы ли определенные химические связи параллельно или перпендикулярно поверхности.

Рис. 4.17. а – Зеркальная (specular) ($\alpha = \theta$); б – незеркальная (off-specular) ($\alpha \neq \theta$) геометрии для измерений СХПЭЭ высокого разрешения. Предполагается, что энергия потерь $\hbar\omega$ мала по сравнению с энергией первичных электронов, то есть $|k| = |k_0|$. На рис. а вектор рассеяния Δk перпендикулярен поверхности, поэтому колебания атомов $S_{||}$, параллельные поверхности, не могут быть зарегистрированы, а детектируются только колебания S_{\perp} , перпендикулярные поверхности. На рис. б вектор рассеяния Δk имеет компоненты и параллельные, и перпендикулярные поверхности, поэтому и $S_{||}$, и S_{\perp} могут быть измерены [4.14]



4.4. Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС)

4.4.1. Фотоэлектрический эффект

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) – это наиболее широко используемый метод для изучения электронной структуры заполненных состояний на поверхности и в приповерхностной области. Физической основой метода служит **фотоэлектрический эффект**, в котором электрон, первоначально находящийся в состоянии с энергией связи E_i , поглощает фотон с энергией $\hbar\omega$ и покидает твердое тело с кинетической энергией

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_i - \phi, \quad (4.16)$$

где $\phi = E_{vacuum} - E_{Fermi}$ – работа выхода материала (рис. 4.18).

Для того чтобы зарегистрировать фотоэлектрон, должны быть выполнены следующие условия.

- Энергия фотона должна быть достаточна, чтобы электрон смог покинуть твердое тело, то есть $\hbar\omega \geq E_i + \phi$.
- Скорость электрона должна быть направлена в сторону внешней поверхности.
- Электрон не должен потерять энергию в столкновениях с другими электронами на своем пути к поверхности.

В зависимости от энергии (длины волны) фотонов, используемых для возбуждения электронов, фотоэлектронная спектроскопия обычно подразделяется на два типа.

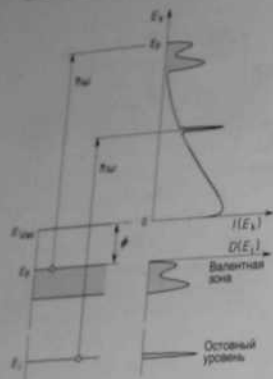


Рис. 4.18. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая процесс фотоэмиссии на поверхности металла. Показано соответствие между плотностью заполненных состояний $D(E_k)$ в твердом теле и спектром фотоэмиссии $I(E_k)$, проинтегрированным по углам. Пики упругих фотоэлектронов наложены на непрерывный фон неупругих вторичных электронов

- РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), в которой используется рентгеновское излучение с энергией квантов в диапазоне 100 эВ–10 кэВ (соответствующие длины волн в диапазоне от 100 до 1 Å). Как следствие, РФЭС зондирует глубокие остовные уровни.
- УФЭС (ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия), в которой используются фотоны ультрафиолетового спектрального диапазона 10–50 эВ (соответствующие длины волн от 1000 до 250 Å). В результате УФЭС используется для изучения валентной зоны и зоны проводимости.

Следует заметить, что это разделение на два типа достаточно условно как с точки зрения объекта исследования (подразделение энергетических уровней на остовные и валентные само по себе условно), так и с точки зрения используемых источников излучения (при использовании синхротронного излучения можно изучать фотоэмиссию в диапазоне от мягкого ультрафиолетового излучения до жесткого рентгеновского). Более того, в обоих методах используются одни и те же физические процессы.

4.4.2. Экспериментальное оборудование ФЭС

Экспериментальное оборудование для фотоэмиссионных измерений (рис. 4.19) включает в себя монохроматический источник фотонов,

образец, который находится в сверхвысоком вакууме, и электронный энергоанализатор для регистрации спектров фотоэлектронов. Источники различаются для РФЭС и УФЭС) и источники синхротронного излучения, которые покрывают весь диапазон энергий, требуемый для исследования фотоэмиссии.

Лабораторные источники для РФЭС – это рентгеновские трубки, в которых рентгеновское излучение создается воздействием высокоэнергетическими электронами. Обычные материалы мишени – это Mg и Al, в эмиссионных спектрах которых доминантными являются дублеты $K_{\alpha 1,2}$ (переходы $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ и $2p_{3/2} \rightarrow 1s$) при 1253,6 эВ (Mg $K_{\alpha 1,2}$) и 1486,6 эВ (Al $K_{\alpha 1,2}$). Ширина дублетной полосы $K_{\alpha 1,2}$ составляет ~700–800 мэВ для обоих материалов. Как следствие этого факта, а также из-за наличия спутных пиков с заметной интенсивностью (например, интенсивность пика Mg $K_{\alpha 3,4}$ составляет ~10% от интенсивности пика $K_{\alpha 1,2}$) рентгеновские источники используются в комбинации с монохроматорами.

В качестве лабораторных источников для УФЭС используются газоразрядные лампы, причем чаще всего это гелиевые лампы. В этих источниках в зависимости от давления газа и тока разряда генерируется одна из двух интенсивных линий с энергией фотонов 21,2 эВ

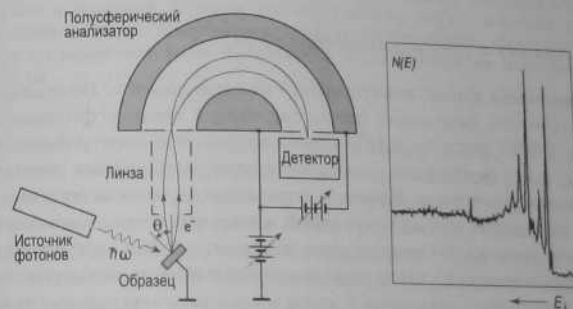


Рис. 4.19. Схема оборудования для проведения исследований с помощью метода ФЭС, включающего в себя источник фотонов, образец и полусферический энергетический анализатор. Только электроны, влетающие в анализатор с определенной энергией и под определенным углом, достигают коллектора. Для записи спектра электроны замедляются напряжением, приложенным ко всему анализатору по отношению к заземленному образцу. В качестве примера на правой панели показан РФЭС спектр алюминия

(He I) и 40,8 эВ (He II). Благоприятные характеристики (малая ширина линий (3 мэВ для He I и 17 мэВ для He II) и низкая интенсивность спутников) позволяют использовать гелиевые газоразрядные источники без монохроматора.

Современная альтернатива лабораторным источникам – это использование возможностей синхротрона. Источник фотонов в этом случае – это излучение, генерируемое пучком ускоряемых заряженных частиц. Спектр синхротронного излучения представляет собой по существу широкий континуум от нескольких эВ до нескольких кэВ. Используя подходящие монохроматоры, можно выделить фотоны с необходимой энергией. Дополнительные преимущества, включающие высокие интенсивность и стабильность, 100%-ную поляризацию в плоскости ускорителя, высокую степень коллимации пучка, делают синхротронное излучение мощным инструментом современных исследований с помощью метода ФЭС.

В зависимости от задачи применяются различные типы энергоанализаторов. Полусферические анализаторы (как на рис. 4.19) и 127°-ные дефлекторы используются для проведения измерений с угловым разрешением. Анализаторы типа «цилиндрическое зеркало» применяются в тех случаях, когда не требуется углового разрешения. Анализаторы задерживающего поля используют для сбора фотоэлектронов в широком телесном угле для изучения плотности заполненных состояний.

4.4.3. Анализ с помощью метода ФЭС

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Возвращаясь к схематической диаграмме, иллюстрирующей процесс фотоэмиссии в случае РФЭС (см. рис. 4.18), можно видеть, что спектр фотоэмиссии $I(E_k)$ – это своего рода слепок плотности заполненных состояний исследуемого материала. Конечно, в реальности это соответствие не столь однозначное, как на показанной идеальной схеме. Кроме пиков собственно упругих фотоэлектронов на спектре РФЭС присутствуют и другие особенности, такие как непрерывный фон упругих вторичных электронов, оже-пики и пики плазменных потерь (на низкоэнергетической части каждого фотоэмиссионного пика), как видно на рис. 4.20. Более того, надо иметь в виду, что сечение возбуждения для разных электронных уровней различны, что сильно сказывается на форме спектра. Например, рентгеновские кванты возбуждают электроны не только с глубоких остовных уровней, но и из валентной зоны. Однако на спектрах РФЭС пики фотоэлектронов из валентной зоны очень слабы (рис. 4.20) из-за того, что сечение фотоэлектриче-

ского возбуждения мелких уровней очень мало для типичных значений энергий, используемых в РФЭС. В общем случае вероятность фотоэмиссии максимальна при энергии фотонов, близкой к порогу ионизации, и она быстро уменьшается, когда энергия фотонов значительно превосходит энергию связи электрона. Поэтому РФЭС – это метод для исследования в основном глубоких остовных уровней.

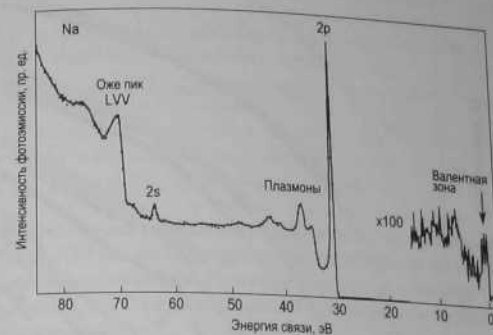


Рис. 4.20. Спектр РФЭС образца Na, возбужденного синхротронным излучением с энергией фотонов 100 эВ. Указаны также оже-пики и пики плазменных потерь. Отметим очень слабую интенсивность пиков фотоэлектронов из валентной зоны в диапазоне энергий связи от 0 до примерно 3 эВ [4.15]

Остовные уровни проявляют себя в спектрах РФЭС в виде острых пиков, положение которых определяется энергией связи электронов, что, в свою очередь, является характеристикой данного элемента. Другими словами, присутствие пиков при данных энергиях является свидетельством присутствия в поверхностной области данного элемента, и, значит, спектр РФЭС содержит информацию о *химическом составе поверхности*.

На качественном уровне можно выяснить, какие элементы присутствуют, сравнивая энергии пиков на экспериментальном спектре с известными энергиями связи в элементах (рис. 4.21).

На количественном уровне из измеренных амплитуд пиков на спектре РФЭС можно определить концентрацию элементов, из которых состоит поверхность. По аналогии с количественным оже-

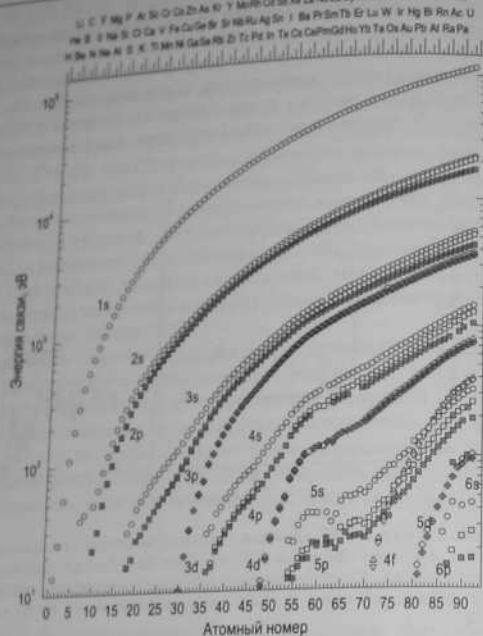


Рис. 4.21. Энергии связи заполненных остовных уровней элементов [4.16]

анализом (см. (4.5)) можно записать общее выражение для интенсивности тока фотоэлектронов с остовного уровня элемента i в виде

$$I_i = J_0 \sigma_i(h\nu) T \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} L_i(\gamma) \int_{z=0}^{\infty} n_i(z) \exp\left(-\frac{z}{\lambda_i \cos \theta}\right) dz d\gamma d\varphi, \quad (4.17)$$

где

J_0 – интенсивность первичного рентгеновского пучка;

γ – угол между направлением первичного рентгеновского пучка и направлением выхода фотоэлектрона;

$L_i(\gamma)$ – угловая зависимость фотоэмиссии;

$\sigma_i(h\nu)$ – сечение фотоионизации остовного уровня K фотоном с энергией $h\nu$.

Все остальные обозначения те же, что и для (4.5). В отличие от оже-анализа, в (4.17) отсутствует фактор обратного рассеяния, но зато добавилась угловая анизотропия фотоэмиссии. Для двух простых случаев (гомогенный двухкомпонентный материал и тонкая однородная пленка на подложке) интенсивности пиков фотоэлектронов могут быть записаны в следующем виде.

Гомогенный двухкомпонентный материал:

$$\frac{I_A/I_A^\infty}{I_B/I_B^\infty} = \frac{\lambda_{AB}(E_A) \lambda_B(E_B) X_A}{\lambda_{AB}(E_B) \lambda_A(E_A) X_B} \left(\frac{a_A}{a_B}\right)^3 \quad (4.18)$$

Слой A толщиной d_A на подложке B :

$$I_A = I_A^\infty \{1 - \exp[-d_A/\lambda_A(E_A) \cos \theta]\}, \quad (4.19)$$

$$I_B = I_B^\infty \exp[-d_A/\lambda_A(E_B) \cos \theta]. \quad (4.20)$$

По сравнению с аналогичными выражениями, применяемыми в оже-анализе (4.6), (4.8) и (4.9), выражения для ФЭС не включают в себя члены, связанные с обратным рассеянием, что делает количественный анализ методом ФЭС несколько более точным, чем в случае количественного оже-анализа.

Используя РФЭС с высоким разрешением по энергии, можно изучать тонкую структуру остовных уровней. В частности, на спектрах хорошо видно спин-орбитальное расщепление уровней (рис. 4.22). Точные измерения энергетического положения остовного уровня для данного элемента показывают, что положение уровня меняется в зависимости от химического окружения атома (рис. 4.23). Эти смещения называют *химическими сдвигами* (*chemical shifts*). Их типичные значения лежат в диапазоне от 1 до 10 эВ. Природу химических сдвигов можно объяснить следующим образом.

- Энергия связи электрона на данном уровне определяется балансом двух факторов: кулоновским притяжением электрона к ядру и экранированием этого притяжения другими электронами атома.
- Образование химической связи включает в себя перенос заряда, в результате чего зарядовое состояние атома меняется, а вместе с ним меняется и энергия связи электрона.
- Увеличение электронного заряда на данном атоме усиливает электронное экранирование, следовательно, приводит к ослаблению связи электрона (соответствующий пик смещается в сторону более мелких уровней (относительно уровня Ферми)). Напротив, при уменьшении электронного заряда на данном атоме экранирование осла-

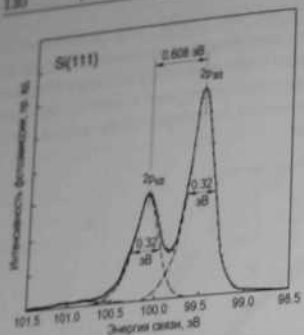


Рис. 4.22. Из-за спин-орбитального расщепления $2p$ уровня Si на спектре наблюдаются два связанных пика $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$. Величина расщепления, равная 0,608 эВ, и отношение интенсивностей $2p_{1/2}$ к $2p_{3/2}$, равное 1:2, — это свойства атома Si, которые практически не зависят от его химического окружения [4.17]

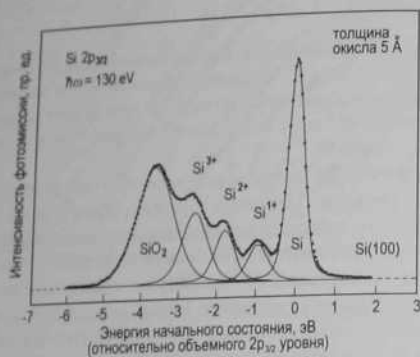


Рис. 4.23. Спектр основного уровня Si $2p_{3/2}$ от слоя SiO_2 на поверхности подложки Si(100) (дублетная линия Si $2p_{1/2}$ из исходного спектра уже вычтена). Кроме пика от чистого Si видны пики Si в различных окислах (чем выше степень окисления, тем больше химический сдвиг) [4.18]

бевает и увеличивается энергия связи электрона (пик смещается в сторону более глубоких уровней).

Способность РФЭС давать информацию о химическом составе и природе химических связей послужила основанием для второго названия метода — *электронная спектроскопия для химического анализа* (ЭСХА) (*electron spectroscopy for chemical analysis* (ESCA)). Это название было введено основателем метода К. М. Зиебаном (Kai M.

Siegbahn), который в 1981 году получил Нобелевскую премию по физике «за вклад в развитие высокоразрешающей электронной спектроскопии». Однако в настоящее время термин ЭСХА уже широко не используется из-за многообразия других типов электронной спектроскопии, которые решают такие же задачи.

Атомное окружение атома на поверхности отличается от окружения атома в объеме даже в том случае, если поверхность атомарно-чистая и не содержит адсорбатов. Это различие отражается, в частности, и в смещении остовных уровней. В спектрах РФЭС *поверхностные компоненты* сосуществуют с объемными компонентами из-за конечной глубины проникновения рентгеновского излучения и конечной длины свободного пробега электронов. Для увеличения поверхностной чувствительности РФЭС обычно используют падение рентгеновского излучения под скользящими углами (преломление ограничивает глубину проникновения) и проводят сбор фотоэлектронов также под скользящими углами (что уменьшает эффективную длину свободного пробега в направлении, перпендикулярном поверхности). В дополнение, изменяя полярный угол детектора, можно изменять вклад в сигнал атомов разной глубины и, таким образом, анализировать распределение атомов данного типа по глубине.

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия. Из-за того что в УФЭС используются фотоны относительно низких энергий (обычно менее ~ 50 эВ), то в фотоэмиссионном процессе происходит возбуждение только валентных уровней. Отметим, что кроме уровней, соответствующих заполненным состояниям поверхности, существуют также заполненные орбитали адсорбированных молекул. Принимая во внимание большое сечение фотоэмиссии валентных состояний при энергиях возбуждения, используемых в УФЭС, становится ясным почему этот метод считается мощным инструментом изучения структуры валентной полосы поверхности и ее модификации в результате различных процессов на поверхности, таких как адсорбция, рост тонких пленок, химические реакции и так далее.

В зависимости от задачи УФЭС обычно используется в одном из двух режимов:

- УФЭС с интегрированием по углам,
- УФЭС с угловым разрешением.

В *УФЭС с интегрированием по углам* в идеальном случае детектируются все фотоэлектроны, испускаемые в полупространство над поверхностью образца. Использование анализатора задерживающего поля обеспечивает хорошее приближение. Полученные данные

используют для определения распределения плотности состояний в валентной зоне.

В УФЭС с угловым разрешением детектируются фотоэлектроны, испускаемые только в определенном выбранном направлении. Для решения этой задачи подходит 127°-ный секторный и полусферический энергoанализаторы. В этом типе измерений фиксируется не только энергия электрона, но также и его волновой вектор, что позволяет определить закон дисперсии поверхностных состояний.

Кинетическая энергия фотоэлектрона (см. (4.16)) может быть записана в виде:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2(k_{\perp}^{ex2} + k_{\parallel}^{ex2})}{2m}, \quad (4.21)$$

где k_{\perp}^{ex} и k_{\parallel}^{ex} — компоненты волнового вектора фотоэлектрона в вакууме k^{ex} , параллельные и перпендикулярные поверхности соответственно.

Верхний индекс ex (external (внешний)) указывает на то, что волновой вектор k^{ex} относится к свободному электрону в вакууме, то есть который уже покинул твердое тело. Если k^{ex} образует угол θ с нормалью к поверхности, можно записать:

$$k_{\parallel}^{ex} = k^{ex} \sin \theta = \sqrt{\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}} \sin \theta. \quad (4.22)$$

Чтобы рассмотреть волновой вектор электрона внутри твердого тела k^{in} , следует вспомнить, что при прохождении электрона через границу раздела между твердым телом и вакуумом сохраняется только параллельная компонента импульса, а именно

$$k_{\parallel}^{ex} = k_{\parallel}^{in} + G_{hk}, \quad (4.23)$$

где G_{hk} — это вектор двумерной обратной решетки поверхности.

Перпендикулярная компонента k_{\perp} , напротив, не сохраняется и не связана каким-либо соотношением с k_{\perp}^{in} .

В экспериментах для того, чтобы получить дисперсионную зависимость $E_i(k_{\parallel}^{in})$ поверхностных состояний вдоль определенного направления на поверхности, снимают фотоэмиссионные спектры как функцию полярного угла, при этом азимутальный угол фиксирован. Для каждого полярного угла θ из спектра УФЭС определяют энергию связи электрона E_i и параллельную компоненту волнового вектора k_{\parallel}^{in} , используя соотношения (4.16) и (4.22)–(4.23) соответственно. В качестве примера, на рис. 4.24 проиллюстрировано экспериментальное определение дисперсионной зависимости для поверхностных состояний Cu(111).

В качестве финального замечания отметим, что следует иметь в виду, что УФЭС, хотя и является поверхностно-чувствительным методом, но он чувствителен не только к поверхности, но и к объему. Это означает, что требуются определенные усилия, чтобы разделить в спектре фотоэмиссии вклады поверхности и объема. Существуют несколько тестов, которые позволяют проверить, действительно ли данные пики соответствуют поверхностным состояниям.

- Дисперсионная кривая поверхностных состояний не меняется при изменении энергии фотонов, используемых для возбуждения (как, например, на рис. 4.24, б). Это является следствием того, что для поверхностных состояний существенна только параллельная компонента волнового вектора, а сам волновой вектор не играет суще-

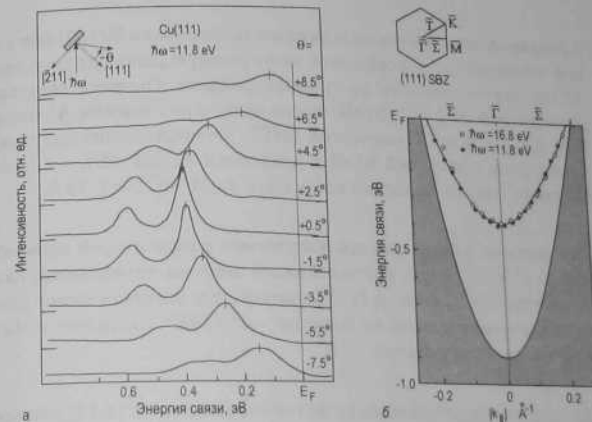


Рис. 4.24. Определение дисперсии sp -состояний поверхности Cu(111) с помощью метода УФЭС с угловым разрешением,

а — экспериментальные спектры фотоэмиссии Cu(111), снятые для нескольких значений углов, близких к нормали к поверхности (геометрия эксперимента показана на вставке). Наибольший интерес представляет положение основного максимума, второй пик из-за дублета в спектре излучения Ag I; б — определенная дисперсионная кривая поверхностных состояний Cu(111), приведенная вместе с проекцией континуума объемных состояний (затемненная область). Отметим, что дисперсионная кривая не меняется при изменении энергии фотонов (белые кружки соответствуют 16,8 эВ, темные кружки 11,8 эВ) [4.19]

- ственного значения. Очевидно, что это несправедливо для объемных зон.
- Поверхностные состояния находятся внутри объемной запрещенной зоны.
 - Поверхностные состояния более чувствительны к состоянию поверхности. Например, если пики на спектре от чистой поверхности затухают при адсорбции газа, то наиболее вероятно, что они соответствуют поверхностным состояниям.

Задачи

- 4.1. Как различить оже-пики от пиков потерь на спектре вторичных электронов?
- 4.2. Алюминий осаждается на поверхность подложки Si(100) при низкой температуре и формирует непрерывную однородную пленку Al без перемешивания на границе раздела. Оценить затухание оже-сигнала Si LVV (92 эВ) после напыления пленки Al толщиной 0,25, 1, 5 и 10 монослоев (МС). Считать длину затухания электронов с энергией 92 эВ в алюминии $\lambda_{Al}(52 \text{ эВ}) = 4,09 \text{ \AA}$ и толщину одного монослоя алюминия $d_{Al}(1 \text{ МС}) = 1,13 \text{ \AA}$.
- 4.3. Рассмотрите форму спектра электронов в виде второй производной ($-d^2N/dE^2$) для случая малого пика на интенсивном фоне на спектре $N(E)$ (рис. 4.7). Убедитесь, что энергетическое положение основного пика на спектре $-d^2N/dE^2$ совпадает с положением пика на спектре $N(E)$.
- 4.4. Подтвердите справедливость формулы Лэнгмюра (4.12) для кремния, который имеет четыре валентных электрона и демонстрирует пик потери на возбуждение объемного плазмона в районе 17 эВ.

Дополнительная литература

- Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. 598 с.

- Вудраф Д., Делмар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 564 с. (о приложениях ЭОС и ФЭС)
- Куммель Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. А. А. Гусева и А. В. Пахнеева; Под ред. А. А. Гусева. М.: Наука, 1978. 792 с. Гл. 10.
- Hüfner S. Photoelectron spectroscopy: Principles and applications. В.; Heidelberg: Springer, 1996. 516 p.
- Ibach H. Electron energy loss spectrometers. В.; Heidelberg: Springer, 1991. 178 p.
- Lüth H. Surfaces and interfaces of solid materials. В.; Heidelberg: Springer, 1995. 495 p. Chap. 4.

Глава 5. Методы анализа поверхности III. Зондирование ионами

Существует набор разнообразных методов анализа поверхности, в которых для зондирования поверхности используются пучки ионов. Из них наиболее широкое распространение получили следующие методы.

- **Спектроскопия ионного рассеяния** (анализируются ионы, упруго рассеянные поверхностью). В зависимости от энергии ионов эта спектроскопия подразделяется на
 - ионную спектроскопию низких энергий ($\sim 1\text{--}20$ кэВ);
 - ионную спектроскопию средних энергий ($\sim 20\text{--}200$ кэВ);
 - ионную спектроскопию высоких энергий или спектроскопию релаксационного обратного рассеяния (~ 200 кэВ–2 МэВ).
- **Анализ частиц упругой отдачи** (анализируются атомы или ионы, выбитые из образца в результате упругого столкновения с ними ионов первичного пучка).
- **Вторичная ионная масс-спектроскопия** (анализируются массы ионов, распыляемых с поверхности первичным ионным пучком).

Основное применение этих методов связано с определением элементного состава и атомной структуры поверхности. Структурный анализ основан на рассмотрении рассеяния частиц в реальном (прямом) пространстве и касается в основном ближнего порядка расположения соседних атомов на поверхности.

5.1. Основные принципы

5.1.1. Классическое соударение двух частиц

В первом приближении рассеяние ионов на поверхности может быть описано упругим столкновением налетающей частицы (падающего иона) и неподвижной частицы мишени (атома поверхности), где ион и атом считаются твердыми сферами. Эта модель достаточно разумная,

так как время соударения очень короткое, а кинетическая энергия налетающей частицы много больше энергии связи атомов. В результате соударения налетающая частица теряет часть своей кинетической энергии и отклоняется от направления своего первоначального движения на угол рассеяния ϑ_1 . В это же время частица мишени приобретает кинетическую энергию и покидает свое начальное положение в направлении, задаваемом углом отдачи ϑ_2 , как показано на рис. 5.1.

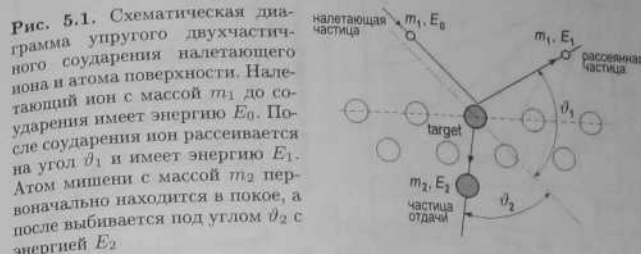


Рис. 5.1. Схематическая диаграмма упругого двухчастичного соударения налетающего иона и атома поверхности. Налетающий ион с массой m_1 до соударения имеет энергию E_0 . После соударения ион рассеивается на угол ϑ_1 и имеет энергию E_1 . Атом мишени с массой m_2 первоначально находится в покое, а после выбивается под углом ϑ_2 с энергией E_2 .

Если налетающая частица имеет массу m_1 и энергию $E_0 = \frac{1}{2} m_1 v_0^2$, а атом поверхности имеет массу m_2 , то после соударения налетающая частица будет иметь энергию $E_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2$, а атом мишени энергию $E_2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2$. Эти энергии можно найти, используя законы сохранения энергии и импульса:

$$\frac{m_1 v_0^2}{2} = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2}, \quad (5.1)$$

$$m_1 v_0 = m_1 v_1 \cos \vartheta_1 + m_2 v_2 \cos \vartheta_2, \quad (5.2)$$

$$0 = m_1 v_1 \sin \vartheta_1 - m_2 v_2 \sin \vartheta_2. \quad (5.3)$$

Так, энергия иона после соударения E_1 может быть записана в виде:

$$E_1 = E_0 \left(\frac{m_1 \cos \vartheta_1 \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \vartheta_1}}{m_1 + m_2} \right)^2. \quad (5.4)$$

Если масса налетающего иона меньше массы атома мишени ($m_1 < m_2$), в выражение (5.4) подставляется плюс. В этом случае угол рассеяния ϑ_1 может принимать значения от 0° до 180° , то есть от рассеяния вперед до полного рассеяния назад. Однако если налетающий

ной тяжелее атома мишени ($m_1 > m_2$), то в (5.4) следует рассматривать оба знака, и рассеяние возможно только вперед на углы меньше $\vartheta_{1, \max} = \arcsin(m_2/m_1)$. Выражение (5.4) представлено графически на рис. 5.2, где отношение энергий иона после и до соударения E_1/E_0 показано как функция угла рассеяния ϑ_1 для различных отношений масс $A = m_2/m_1$.

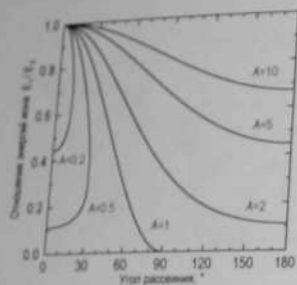


Рис. 5.2. Графическое представление выражения (5.4): Отношение энергий иона после и до соударения E_1/E_0 показано как функция угла рассеяния ϑ_1 для различных отношений масс $A = m_2/m_1$.

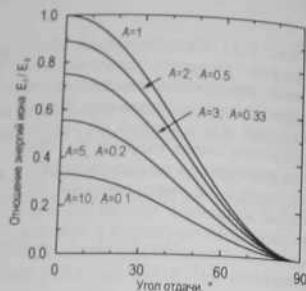


Рис. 5.3. Графическое представление выражения (5.5): Отношение энергий E_2/E_0 показано как функция угла отдачи ϑ_2 для различных отношений масс $A = m_2/m_1$. Кривые $E_2/E_0(\vartheta_2)$ для A идентичны кривым для A^{-1} .

Аналогичным образом энергия атома мишени после соударения (энергия отдачи) E_2 описывается выражением:

$$E_2 = E_0 \frac{4m_1m_2 \cos^2 \vartheta_2}{(m_1 + m_2)^2}. \quad (5.5)$$

На рис. 5.3 показана относительная энергия отдачи E_2/E_0 как функция угла отдачи ϑ_2 (который $\leq 90^\circ$) для различных величин отношения масс. Обратите внимание, что кривые E_2/E_0 для величин m_1/m_2 идентичны кривым для обратных величин, то есть для m_2/m_1 .

Выражения (5.4) и (5.5) составляют основу для элементного анализа. Действительно, если известны масса и первоначальная энергия иона, а также геометрия рассеяния, то спектр рассеянных или выбитых частиц дает прямую информацию об элементном составе бомбардируемой поверхности. Используя соотношения (5.4) и (5.5), из энер-

гетического положения пика можно определить соответствующую ему атомную массу. Действенность этого простого подхода подтверждается для широкого диапазона энергий ионов от сотен эВ до нескольких МэВ (рис. 5.4).

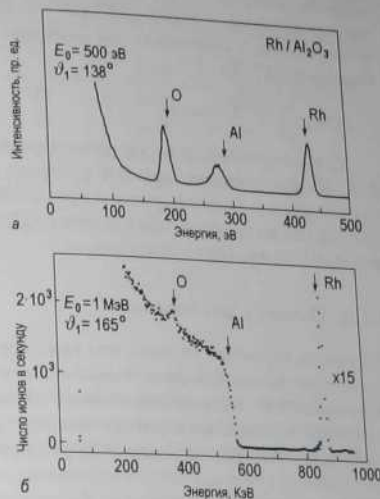


Рис. 5.4. Элементный анализ поверхности с помощью рассеяния ионов, а — 500 эВ He^+ ; б — 1 МэВ He^+ от образца $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (пленка оксида алюминия, полученная окислением на воздухе, с осажденным на нее ~ 1 монослоя родия). Стрелками показаны положения пиков, вычисленных с помощью модели двухчастичного соударения [5.1]

Модель твердых сфер достаточно хорошо описывает энергетику рассеяния, однако в ней игнорируется природа взаимодействия частиц, и она неспособна дать точное описание истинных траекторий

Рис. 5.5. Схематический вид траектории частицы, рассеянной под действием отталкивающей силы Кулона от ядра мишени. Отмечены прицельный параметр p и расстояние наиболее близкого приближения r_{\min} .



частиц и вероятности рассеяния (рис. 5.5). Более адекватное описание основано на кулоновском отталкивании между ядром иона с зарядом Z_1e и ядром атома мишени с зарядом Z_2e . Отметим, что соударение может быть описано действием чисто кулоновского отталкивания ядер только в случае высоких энергий (МэВ). В случае более низких энергий (кэВ) следует учитывать экранирование ядер окружающими электронами, и взаимодействие обычно описывается кулоновским потенциалом, умноженным на функцию экранирования $\Phi(r)$ [5.2] (в единицах СГСЭ):

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r). \quad (5.6)$$

Существует целый набор разнообразных функций экранирования [5.2]. Подбор соответствующей функции экранирования определяется диапазоном энергий ионов и природой пары «ион-мишень». Численные расчеты траекторий и сечений рассеяния обычно проводят, используя подходящие потенциалы.

5.1.2. Сечение рассеяния

Плотность вероятности того, что ион рассеется на данный угол, описывается величиной *дифференциального сечения* $d\sigma/d\Omega$. В общем случае выражение для сечения зависит от потенциала взаимодействия, и в случае кулоновского потенциала это знаменитая формула Резерфорда для сечения рассеяния [5.3] (в единицах СГСЭ)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\vartheta_1/2)} g(\vartheta_1, m_1, m_2), \quad (5.7)$$

где $g(\vartheta_1, m_1, m_2)$ – фактор (множитель) перехода из системы центра масс в лабораторную систему отсчета:

$$g(\vartheta_1, m_1, m_2) = 1 - 2 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 \sin^4(\vartheta_1/2), \quad \text{for } m_1 \ll m_2. \quad (5.8)$$

Из выражения (5.7) видно, что сечение пропорционально квадратам Z_1 и Z_2 , и, следовательно, интенсивность рассеяния сильно возрастает для более тяжелых ионов и атомов мишени. В качестве иллюстрации в таблице 5.1 приведены сечения рассеяния ионов ${}^4\text{He}^+$ на различных атомах мишени на фиксированный угол рассеяния. Зависимость от $\sin^4(\vartheta_1/2)$ показывает, что сечение рассеяния сильно зависит от угла рассеяния. Так, интенсивность рассеяния вперед (на малые углы) много выше интенсивности рассеяния назад (на большие углы). Однако разделение по массам в энергетическом спектре

выше именно при рассеянии на большие углы (см. рис. 5.4). Поэтому в эксперименте приходится решать что в данном случае важнее: разрешение или чувствительность.

Таблица 5.1. Энергии и сечения рассеяния ионов 2 МэВ ${}^4\text{He}^+$ на угол 170° при столкновении с различными ядрами мишени [5.4]

Элемент	Масса	E_1 МэВ	$d\sigma/d\Omega$ мбарн ² /стерад
C	12	0,50	38
O	16	0,73	74
Si	28	1,13	248
Fe	56	1,51	881
Au	197	1,85	8206

* 1 барн = 10^{-24} см²

5.1.3. Затенение и блокировка

Когда параллельный пучок ионов налетает на атом мишени, траектории ионов отклоняются отталкивающим потенциалом мишени, и за атомом мишени образуется область, называемая *конусом затенения*, из которого траектории рассеянных ионов полностью исключены (рис. 5.6). Большинство траекторий, исключенных из конуса затенения, концентрируются на его границах (так называемый *эффект фокусировки*). В случае кулоновского потенциала конус затенения имеет форму параболоида, радиус R_s которого на расстоянии L равен

$$R_s = 2 \sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2 L}{E_0}}. \quad (5.9)$$

Выражение (5.9) служит хорошим приближением для высокоэнергетических (МэВ) легких ионов. Однако оно не годится для ионов низких энергий (кэВ), где используются более сложные экранированные потенциалы. Как видно из (5.9), ширина конуса затенения резко уменьшается с увеличением кинетической энергии налетающего иона (рис. 5.7).

Атомы, расположенные внутри конуса затенения, закрыты от налетающих ионов и не дают вклад в сигнал рассеянных ионов. Если рассмотреть ионное рассеяние на линейной цепочке атомов, которая



Рис. 5.6. Конус затенения, образованный траекториями налетающих ионов, рассеянных на атоме мишени

образует угол α с направлением первичного пучка ионов, то можно видеть, что существует некоторый критический угол α_c , начиная с которого рассеянный ион может достичь второй атом с малым критическим параметром (рис. 5.7). Очевидно, что величина критического угла α_c зависит не только от расстояния между атомами, но также и от энергии ионов: чем выше энергия ионов, тем меньше критический угол.

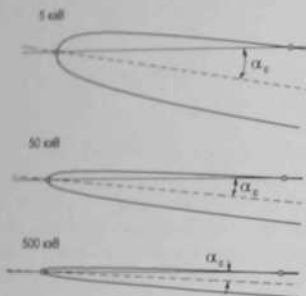


Рис. 5.7. Конус затенения, рассчитанный для ионов Li^+ с энергией 5 кэВ, 50 кэВ и 500 кэВ, рассеянных на атомах Ag. Указаны критические углы затенения α_c . Как видно, ширина конуса затенения и критический угол заметно уменьшаются с увеличением кинетической энергии [5.3]

Эффект блокировки – явление, подобное затенению. Оно имеет место, когда траектории рассеянных ионов или атомов отдачи направлены в сторону соседнего (блокирующего) атома (рис. 5.8). Блокирующий атом рассеивает эти частицы. Для большого числа событий рассеяния или отдачи образуется конус блокировки позади блокирующего атома, где отсутствуют разрешенные траектории. В отличие от первичных ионов рассеянные ионы или атомы отдачи движутся изначально не по параллельным, а по расходящимся траекториям. Критический угол блокировки α_b – это минимально возможный угол, при котором рассеянная частица может достичь детектора. Наглядная иллюстрация процесса блокировки – это фотография (картина) блокировки, показанная на рис. 5.9.

Рис. 5.8. Конусы затенения и блокировки (shadow and blocking cones) для рассеяния на паре атомов

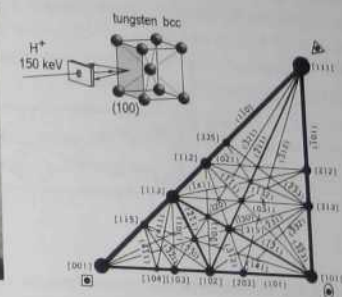
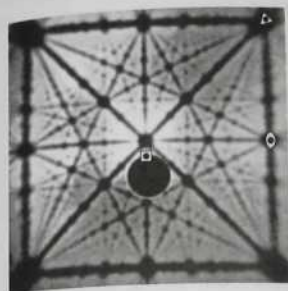
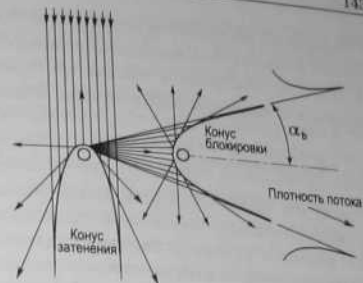


Рис. 5.9. Картина блокировки грани [100] для протонов с энергией 150 кэВ, падающих на толстый монокристалл вольфрама под углом $\sim 5^\circ$ к направлению канализования и рассеянных назад вдоль различных высокосимметричных блокирующих направлений. Угловое распределение рассеянных протонов зафиксировано на чувствительную пленку. На этом отпечатке с пленки черные линии и пятна соответствуют участкам пленки, необлученным протонами. [5.5]

Отметим, что, когда масса налетающей частицы меньше массы атома мишени ($m_1 < m_2$), имеет место полное затенение (или блокировка). В противоположном случае ($m_1 > m_2$) затенение (или блокировка) неполное, то есть плотность разрешенных траекторий позади затеняющего (или блокирующего) атома понижена, но не нулевая. Однако и в этом случае наблюдается заметное увеличение эффективной плотности пучка на границах частичного конуса затенения (или блокировки). [5.3]

Эффекты затенения и блокировки – основные факторы, определяющие анизотропию выхода рассеянных частиц и частиц отдачи, и эта связь используется в ионной спектроскопии для получения информации о взаимном расположении атомов вблизи поверхности.

5.1.4. Каналирование

Когда пучок ионов направлен вдоль основных направлений симметрии монокристалла, те ионы, которые избежали прямого столкновения с атомами поверхности, могут проникнуть глубоко в кристалл (на глубину до тысяч Å), двигаясь по каналам, образованным рядами атомов (рис. 5.10). Поэтому, этот эффект называют *каналированием*.

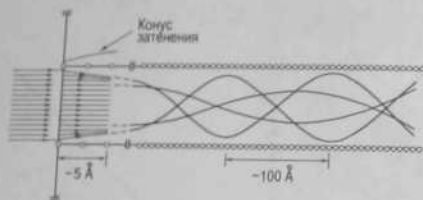


Рис. 5.10. Схематическая иллюстрация траекторий частиц, претерпевших рассеяние на поверхности и каналирование в кристалле. Чтобы проиллюстрировать форму траекторий, шкала глубин сжата по отношению к ширине канала [5.6]

Каналирование имеет место, когда размер конусов затенения мал по сравнению с межатомными расстояниями, то есть в случае высокоэнергетических легких ионов (например, ионов He^+ с энергией в диапазоне МэВ). Граница допуска для отклонения угла входа иона от идеального направления симметрии характеризуется критическим углом каналирования ψ_c . Критический угол зависит от атомных чисел падающего иона и атома мишени Z_1 и Z_2 , энергии иона и межатомного расстояния d вдоль ряда:

$$\psi_c \propto \sqrt{\frac{Z_1 Z_2}{E_0 d}} \quad (5.10)$$

Типичные значения ψ_c лежат в диапазоне от долей градуса до нескольких градусов (например, для ионов He^+ с энергией 1 МэВ, па-

дающих при комнатной температуре вдоль направления (100), критический угол составляет $0,6^\circ$ для Si и $1,9^\circ$ для W). Очевидно, что критический угол каналирования ψ_c и критический угол затенения имеют много общего и одного порядка величины.

Важная особенность движения иона по каналу заключается в том, что ион не может приблизиться к атомным ядрам и испытать рассеяние на большие углы. Малоугловые рассеяния приводят к осциллирующим траекториям с длиной волны порядка сотен Å. На своем пути в твердом теле ион непрерывно теряет энергию за счет неупругого взаимодействия с электронами твердого тела. Этот процесс обычно характеризуют величиной *скорости потери энергии на торможение* (*stopping power*), dE/dx . Для ионов He^+ с энергией порядка МэВ скорость потери энергии на торможение грубо пропорциональна Z_2/E . Часто она выражается в виде $(1/N)dE/dx$, то есть в единицах эВ/(10^{15} атомов/см²). Например для ионов He^+ с энергией 1 МэВ в Si, плотность которого $N = 5 \times 10^{22}$ атомов/см³, скорость потери энергии на торможение равна $60 \text{ эВ}/(10^{15} \text{ атомов}/\text{см}^2)$. Это означает, что ион теряет 60 эВ при прохождении через слой, который содержит 10^{15} атомов/см² вдоль пути иона (в случае направления (100) в Si это соответствует слою толщиной $\sim 2 \text{ Å}$).

5.1.5. Распыление

В предыдущих разделах мы рассматривали упругие столкновения, при которых движение рассеянного иона или атома отдачи было направлено вне образца. Однако у энергетического иона, падающего на поверхность, возможна и другая судьба, а именно он может проникнуть в глубь образца, потерять свою кинетическую энергию в серии неупругих столкновений с атомами вещества и остаться в объеме. В результате потери энергии ионом некоторое количество атомов вещества приобретут энергию, достаточную для того, чтобы сместиться из своих первоначальных положений и вызвать каскад отдачи. Некоторые из этих каскадов заканчиваются на поверхности и заставляют поверхностные атомы покинуть поверхность либо в виде атомов, либо в виде положительных или отрицательных ионов (рис. 5.11). Процесс удаления материала с поверхности в результате ионной бомбардировки называют *распылением*.

Выход распыления определяется как количество распыленных атомов на один падающий ион. В общем случае это сложная функция

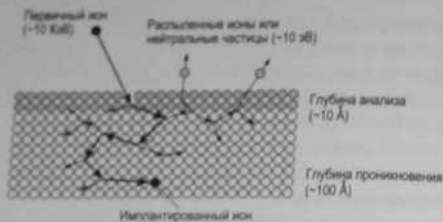


Рис. 5.11. Схема, дающая представление о процессах, имеющих место при проникновении иона в глубину образца. Каскад столкновений приводит к имплантации иона и распылению атомов поверхности. Приведенные величины дают представление о глубине проникновения, глубине выхода и энергии распыленных частиц, когда поверхность бомбардируют ионами с энергией 10 кэВ

массы, кинетической энергии и угла падения иона, а также химического состава и кристаллографической ориентации бомбардируемого образца. На рис. 5.12 показан выход распыления из поликристаллической мишени как функции энергии для различных ионов. Общая тенденция такова, что вначале после некоторого порога, определяемого энергией связи, выход распыления быстро растет, затем рост замедляется, а далее выход распыления несколько уменьшается.

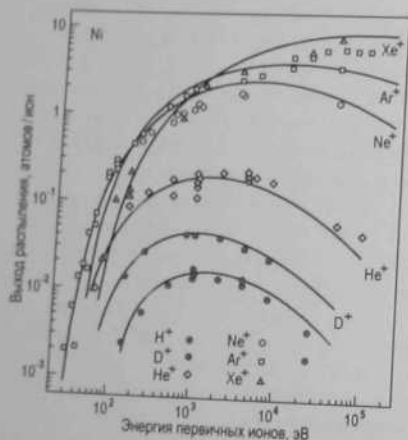


Рис. 5.12. Выход распыления как функция энергии первичных ионов для бомбардировки поликристаллического образца Ni различными ионами при нормальном падении [5.7]

Другая очевидная закономерность — это то, что ионы с большей массой обладают более высокой эффективностью распыления. Угловая зависимость может быть объяснена следующим образом. Когда направление падения отличается от нормального на угол θ , глубина проникновения уменьшается как $\cos \theta$ и каскад столкновений становится сконцентрированным в более тонком приповерхностном слое. В результате выход распыления возрастает примерно как $1/\cos \theta$. Рост выхода распыления наблюдается вплоть до значений $\theta \sim 70-80^\circ$, после чего выход распыления резко падает. Уменьшение выхода связано с тем, что большинство ионов, падающих под скользкими углами, рассеиваются поверхностью, они не проникают в образец и не передают достаточного количества энергии для выбивания атомов с поверхности. Следует отметить, что пример на рис. 5.13 и приведенное выше рассуждение касается изотропных поликристаллических образцов. В случае монокристаллов становится существенным эффект каналирования ионов, и угловая зависимость выхода распыления имеет более сложный вид.

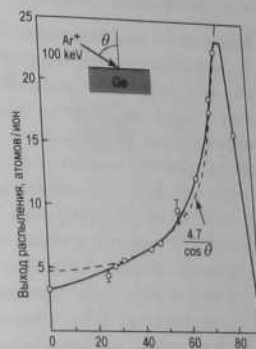


Рис. 5.13. Зависимость выхода распыления от угла падения ионов θ в случае бомбардировки германия ионами аргона с энергией 100 кэВ. Монокристаллический образец германия аморфизуется, начиная с начальных стадий бомбардировки [5.8]

Применение ионного распыления для поверхностного анализа касается двух основных областей.

- Во-первых, частицы, распыленные с поверхности, несут информацию об элементном составе поверхности. Детектирование и идентификация вторичных ионов и атомов составляют основу метода вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС).

- Во-вторых, распыление приводит к контролируемому травлению поверхности, которое может быть использовано для того, чтобы последовательно удалить верхние слои и, таким образом, оголить нижележащие. В комбинации с методами химического анализа (например, ЭОС или РФЭС) это позволяет исследовать состав приповерхностной области образца как функцию глубины. Этот метод обычно называют методом *ионного профилирования*.

5.1.6. Ионно-стимулированные электронные процессы

В ходе столкновения с поверхностью твердого тела ион различным образом взаимодействует с электронной системой поверхности. Результатом этих взаимодействий является набор электронных процессов, основные из которых это нейтрализация/деионизация иона, ионизация атома мишени и эмиссия электрона. Ионно-стимулированную эмиссию электронов можно грубо приписать одному из двух возможных механизмов:

- кинетическая эмиссия;
- потенциальная эмиссия.

Кинетическая эмиссия. Этот механизм связан с передачей определенной порции кинетической энергии иона электрону в твердом теле. Так как масса иона много больше массы электрона, то только очень малая часть его энергии может быть передана электрону, и поэтому энергия иона должна быть много больше энергии связи электрона, чтобы вызвать ионизацию соответствующего уровня (например, для ионизации *K* и *L* оболочек, которые характеризуются энергиями связи $\sim 100\text{--}1000$ эВ, требуются протоны с энергией порядка МэВ). Кинетическая энергия и масса иона играют определяющую роль в кинетической эмиссии, тогда как «внутренние» свойства иона (например, химическое строение, зарядовое состояние, возбужденное состояние) не существенны. Атом мишени, возбужденный в результате кинетической эмиссии, может релаксировать путем эмиссии рентгеновского фотона или оже-электрона. Эти процессы используют для анализа поверхности в методах *ионно-стимулированной рентгеновской эмиссионной спектроскопии* и *ионно-стимулированной электронной оже-спектроскопии* соответственно. При уменьшении скорости ионов кинетическая эмиссия исчезает.

Потенциальная эмиссия. Для потенциальной эмиссии не требуется какой-либо кинетической энергии иона, и она преобладает при относительно низких скоростях ионов. В этом случае процессы связаны

с обменом электроном между ионом и поверхностью, когда их электронные волновые функции перекрываются. Основными процессами обмена зарядом являются

- одноэлектронные процессы:
 - резонансная нейтрализация,
 - резонансная ионизация,
 - квазирезонансная нейтрализация;
- двухэлектронные процессы:
 - оже-нейтрализация,
 - оже-релаксация (Auger de-excitation).

Резонансная нейтрализация проиллюстрирована на рис. 5.14, а и помечена символом RN. Она заключается в туннелировании электрона из валентной зоны поверхности в ион. Так как в процесс резонансной нейтрализации вовлечены неколокализованные валентные состояния, она имеет место на довольно больших расстояниях от поверхности (порядка ~ 5 Å).

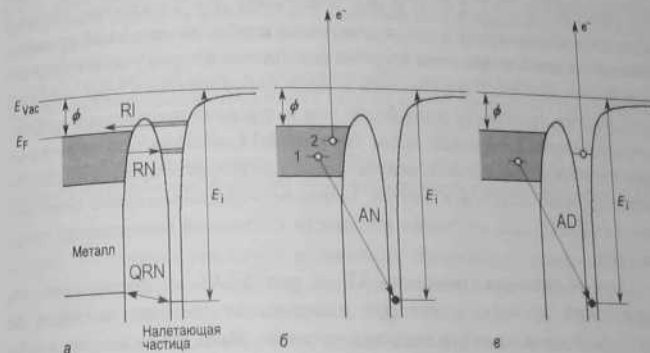


Рис. 5.14. Схематическая диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая процессы обмена зарядом между твердым телом и ионом, а – одноэлектронные процессы представлены резонансной нейтрализацией (resonance neutralization (RN)), резонансной ионизацией (resonance ionization (RI)) и квазирезонансной нейтрализацией (quasi-resonant neutralization (QRN)). Двухэлектронные процессы представлены б – оже-нейтрализацией (Auger neutralization (AN)); в – оже-релаксацией (Auger de-excitation (AD)). E_F – уровень Ферми твердого тела, E_{Vac} – энергия электрона в вакууме, $\phi = E_{Vac} - E_F$ – работа выхода твердого тела и E_i – энергия ионизации иона [5.9]

Резонансная ионизация (помечена символом RI на рис. 5.14, а) – процесс, обратный резонансной нейтрализации, то есть в нем нейтрализованная частица становится вновь ионизованной, когда электрон, занявший состояние в налетающей частице выше уровня Ферми поверхности, туннелирует назад на поверхность.

Квазирезонансная нейтрализация (помечена символом QRN на рис. 5.14, а) происходит, когда заполненный остоновый уровень поверхности по своему энергетическому положению близок к незаполненному состоянию в ионе (как например, $5d$ -уровни Pb ($-24, 8, -22, 2$ эВ) и $1s$ -уровень He ($-24, 6$ эВ)). При очень малых расстояниях «ион-поверхность» ($\leq 0,5$ Å) происходит квазирезонансный обмен электроном между этими уровнями. Обмен зарядом возможен в обоих направлениях. Конкуренция между квазирезонансной нейтрализацией и квазирезонансной ионизацией проявляется в красивом эффекте осцилляций выхода ионов, наблюдаемом в экспериментах по ионному рассеянию (рис. 5.15).

Оже-нейтрализация (помечена AN на рис. 5.14, б) происходит на расстояниях $\sim 1-2$ Å, и в нее вовлечены два электрона. Первый электрон туннелирует в ион и заполняет глубокий остоновый уровень. Высвобождаемая при этом энергия передается второму электрону поверхности, который испускается в виде оже-электрона при условии, что энергия ионизации иона более чем в два раза превосходит работу выхода твердого тела ($E_i > 2\phi$, см. рис. 5.14, б). Анализ энергетических спектров электронов, испущенных в результате процесса нейтрализации, используется в методе *ионно-нейтрализационной спектроскопии (ИНС)* для изучения плотности состояний поверхности твердых тел.

Оже-релаксация (помечено AD на рис. 5.14, в) – достаточно специфический процесс, в котором налетающая частица является не ионом, а атомом в возбужденном состоянии. Процесс включает в себя заполнение остонового уровня налетающего атома электроном твердого тела и испусканием электрона из возбужденного состояния рассеиваемого атома. К настоящему моменту известно, что оже-релаксация играет существенную роль только в случае бомбардировки возбужденными атомами He и обычно только на поверхностях, покрытых адсорбатами [5.11].

Результирующая эффективность процессов электронного обмена, происходящих при ионном рассеянии, обычно характеризуется *вероятностью сохранения ионом заряда (ion survival probability) P^+* . Ве-

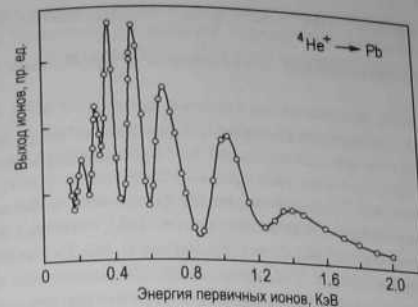


Рис. 5.15. Выход ионов как функция энергии первичного пучка ионов $^4\text{He}^+$, рассеянных на мишени Pb. Осцилляторное поведение выхода ионов объясняется действием процессов *квазирезонансной нейтрализации*. Процессы электронного обмена зависят от времени взаимодействия, которое является функцией скорости (энергии) ионов. Для достаточно высокой скорости иона время соударения настолько короткое, что его хватает только на то, чтобы передать электрон на падающий ион, в результате чего он покидает образец нейтрализованным. Для несколько меньшей скорости иона времени достаточно, чтобы электрон перешел на падающий ион и вернулся назад на свой родной атом, в результате нейтрализации иона не происходит. При последовательном уменьшении скорости иона происходит чередование событий электронного обмена. Минимумы выхода ионов соответствуют таким скоростям (временам соударения), когда обмен зарядом приводит к рассеянию нейтрализованного иона. Период осцилляций постоянный, если данные построены как функция обратной скорости падающего иона [5.10].

личина P^+ может меняться в широких пределах в зависимости от условий рассеяния. Например, для рассеяния ионов $^4\text{He}^+$ с энергией 1 кэВ от поверхности металлов $P_{\text{He}}^+ \approx 10^{-3}-10^{-1}$ (в зависимости от геометрии рассеяния), в то время как для ионов щелочных металлов (например, $^7\text{Li}^+$) эта вероятность практически равна единице: $P_{\text{Li}}^+ \approx 1$. Различие становится понятным, если обратить внимание на то, что условие протекания оже-нейтрализации $E_i > 2\phi$ выполняется для рассеяния ионов He^+ , для которых $E_i(\text{He}) = 24, 6$ эВ, в то время как типичные значения работы выхода ϕ для металлов порядка $4-5$ эВ, но оно не выполняется для ионов Li^+ ions, так как $E_i(\text{Li})$ только $5, 4$ эВ. Отметим, что хотя большинство механизмов электронного обмена известно, однако в настоящее время не существует универсального способа определения P^+ для целей количественного анализа.

5.2. Спектроскопия рассеяния медленных ионов

5.2.1. Общие замечания: достоинства и проблемы

В спектроскопии рассеяния медленных ионов (СРМИ) или просто спектроскопии ионного рассеяния (СИР) используются ионы с энергией 1–20 кэВ, и она хорошо подходит для лабораторных исследований поверхности. Чрезвычайно высокая поверхностная чувствительность метода обусловлена большим сечением рассеяния и большим радиусом конуса затенения (обе величины $\sim 1 \text{ \AA}$), что гарантирует то, что большинство ионов не могут проникнуть на глубину более чем несколько поверхностных атомных слоев. Большинство применений СРМИ касаются определения состава и структуры поверхности. Качественный анализ типов атомов, присутствующих на поверхности, на основе двухчастичной модели соударения достаточно прямой и простой (см. (5.4) и рис. 5.4), в то же время количественный химический анализ в большей степени носит оценочный характер. Концепция затенения и блокировки составляют основу структурного анализа методом СРМИ, который в самом деле становится количественным в геометрии прямых столкновений.

Основные проблемы спектроскопии рассеяния медленных ионов связаны со следующими нежелательными эффектами.

- Вероятность передачи заряда между поверхностью и ионом (нейтрализации иона) чрезвычайно высока. Эта проблема касается случая, когда анализируются только рассеянные ионы, и она особенно существенная для ионов инертных газов.
- Точная форма потенциала взаимодействия иона и атома мишени в общем случае неизвестна, что приводит к неопределенности в сечении рассеяния и размере конуса затенения.
- Существенную роль играют эффекты многократного рассеяния.

Количественный элементный анализ страдает от первых двух недостатков, так как неопределенности в вероятности нейтрализации иона и сечении рассеяния не позволяют установить универсальную зависимость между поверхностной концентрацией элемента и интенсивностью рассеянного ионного пучка. В случае детектирования ионов, имеющих высокую вероятность нейтрализации, для того чтобы обеспечить заметный сигнал рассеянных ионов, необходимо иметь достаточно высокую дозу первичных ионов, что может вызвать повреждение поверхности. Угловая зависимость нейтрализации ионов может

помешать анализу затенения и блокировки. Неопределенность в размере конуса затенения затрудняет определение структуры поверхности. Эффекты многократного рассеяния значительно усложняют анализ данных.

5.2.2. Рассеяние ионов щелочных металлов и времяпролетный анализ

Рассмотрим возможные пути преодоления перечисленных выше трудностей. Для решения проблем, связанных с эффектами обмена зарядами, существуют два подхода. Первый заключается в том, что для подавления нейтрализации ионы инертных газов (которые демонстрируют низкую вероятность сохранения заряда) заменяют на ионы щелочных металлов (для которых вероятность сохранения заряда практически равна единице). Преимущество использования ионов щелочных металлов проиллюстрировано на рис. 5.16. Второй подход заключается в детектировании *всех* рассеянных частиц, то есть ионов, и атомов (см. рис. 5.17). Эта задача решается использованием вместо электростатических анализаторов (которые детектируют только ионы) *времяпролетных* (ВП) анализаторов (которые обеспечивают энергетический анализ всех частиц, независимо от их зарядового состояния).

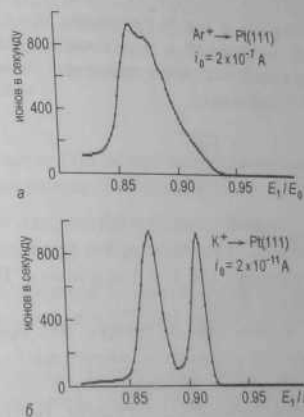


Рис. 5.16. Сравнение энергетических спектров ионов, а — Ar^+ ; б — K^+ , рассеянных от поверхности Pt(111). Два пика соответствуют однократному и двукратному рассеянию. Экспериментальные параметры ($E_0 = 2 \text{ кэВ}$, $\psi = 20^\circ$, $\vartheta_1 = 47^\circ$, $\varphi_{\text{out}} = 30^\circ$) одинаковы в обоих случаях за исключением того, что интенсивность первичного пучка ионов на четыре порядка величины выше для ионов Ar^+ [5.12]

Элементы установки, в которой используется времяпролетный анализатор, показан на рис. 5.18. Цикл измерения начинается с ге-

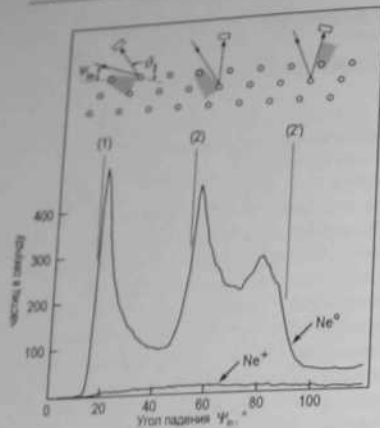


Рис. 5.17. Сравнение спектров ионного рассеяния (выход рассеянных частиц как функция угла падения $\psi_{(m)}$) для частиц Ne^0 и Ne^+ , обратно рассеянных от поверхности $\text{Pt}(111)$. В эксперименте энергия первичного пучка была 2 кэВ, а угол рассеяния θ был зафиксирован равным 165° . Видно, что данные полученные с ионами Ne^+ страдают от высокой вероятности нейтрализации в ходе процесса рассеяния. Вставка в верхней части рисунка иллюстрирует природу особенностей, видимых на спектре Ne^0 [5.13]

нерации импульсов первичного ионного пучка приложением напряжения к пластинам модулятора (прерывателя) и его повторения с типичной частотой 20–100 кГц. Порция первичных ионов попадает на мишень и после рассеяния проходит через заземленную дрейфовую трубу длиной 1 м и попадает на детектор. Время пролета t прямо связано с длиной пролета L , массой частицы m_1 и ее энергией E_1 соотношением

$$t = L \sqrt{\frac{m_1}{2E_1}} \quad (5.11)$$

и, следовательно, различно для частиц с различной энергией рассеяния E_1 . Типичное время пролета порядка нескольких микросекунд. Например, для $L = 1$ м и ионов $^4\text{He}^+$ с энергией 1 кэВ время пролета около 6,5 мкс.

В качестве детекторов для времяпролетных измерений наиболее часто используются микроканальные пластины и вторичные электронные умножители, так как они чувствительны и к ионам, и быстрым нейтральным частицам. Нейтральные частицы с энергией выше 1 кэВ детектируются с той же степенью эффективности, что и ионы. Сигнал от детектора усиливается, и ВП спектр формируется с помощью многоканального анализатора и быстрого аналого-цифрового

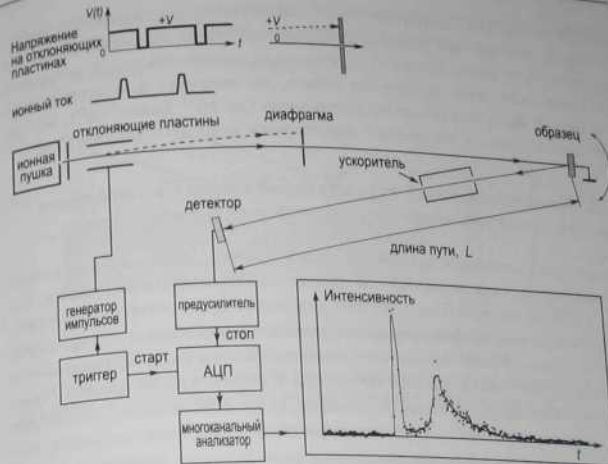


Рис. 5.18. Схематическое изображение экспериментальной установки ионного рассеяния с времяпролетным анализатором. Ступок первичных ионов генерируется подачей прямоугольного импульса напряжения на пластины прерывателя. Рассеянные ионы и нейтральные частицы после прохождения пути пролета детектируются с помощью микроканального детектора. Сигнал детектора усиливается и после образования регистрируется с помощью многоканального анализатора. Ускоряющая труба используется при необходимости определить долю ионов

преобразователя. Спектр времен пролета $F(t)$ может быть преобразован в энергетический спектр $N(E)$ на основе соотношения:

$$N(E) = \frac{F(t)t^3}{m_1 L^2} \quad (5.12)$$

Разрешение по энергии $\Delta E/E$ определяется в первую очередь длительностью ионного импульса и составляет $\sim 1\%$ для типичной длительности около 50 нс.

Стоит упомянуть два дополнительных достоинства времяпролетного метода. Во-первых, при желании ионы могут быть отделены от нейтральных частиц приложением соответствующего потенциала к ускоряющей трубе, расположенной в начале пути пролета. Это расширяет диапазон возможных применений метода (например, таким образом можно изучать процессы обмена зарядом). Во-вторых, времяпро-

летный метод демонстрирует очень высокую эффективность в записи спектров, так как все ионы и нейтральные частицы регистрируются одновременно (параллельно) с помощью многоканальной методики. Как следствие, доза первичных ионов, достаточная для записи спектра, может быть значительно уменьшена (до 10^{11} ионов/см²), что делает метод ионного рассеяния фактически неразрушающим [5.2].

5.2.3. Количественный структурный анализ в геометрии прямого столкновения

В принципе концепции затенения и блокировки применимы для определения структуры поверхности при любой геометрии рассеяния. Однако, в общем случае, большинство результатов остается на качественном уровне из-за эффектов многократного рассеяния и неопределенности в форме межатомного потенциала. К счастью, эффектов многократного рассеяния можно избежать и структурный анализ становится относительно простым и прямым, если использовать геометрию рассеяния на угол 180° . Этот специфический тип спектроскопии ионного рассеяния называется *спектроскопией ионного рассеяния прямого столкновения (СИРПС) (impact-collision ion scattering spectroscopy (ICISS))* [5.14]. (СИРПС) В наиболее точном, почти идеальном виде этот метод реализован в *коаксиальной спектроскопии ионного рассеяния прямого столкновения (КСИРПС)* [5.15], в которой импульсный ионный пучок проходит через маленькое отверстие в центре микроканального детектора. При использовании микроканальной пластины диаметром 32 мм с отверстием диаметром 3,5 мм и при расстоянии от микроканальной пластины до образца 60 см половинный угол конуса сбора составляет $1,5^\circ$, а отклонение от точной геометрии рассеяния на 180° лишь $0,2^\circ$.

Основная идея КСИРПС заключается в детектировании только ионов, рассеянных на угол 180° , то есть только таких, которые перепели прямые («лобовые») столкновения с атомами мишени. В качестве примера рассмотрим рассеяние на цепочке атомов на поверхности кристалла, как показано на рис. 5.19. Когда угол падения α_{in} меньше критического, лобовые столкновения невозможны из-за эффекта затенения и первичные ионы рассеиваются вперед в результате серии малоугловых отклонений, и как результат сигнал КСИРПС равен нулю. На рис. 5.19 показана ситуация, когда прямое соударение происходит непосредственно при критическом угле α_c , а именно когда край конуса затенения каждого атома проходит через центр соседнего от него атома. (Напомним, что прямое соударение имеет место при практически нулевом параметре прицеливания.) Как вид-

но из рис. 5.19, радиус конуса затенения на расстоянии L связан с межатомным расстоянием d простыми соотношениями:

$$R_s = d \sin \alpha_c, \quad L = d \cos \alpha_c. \quad (5.13)$$

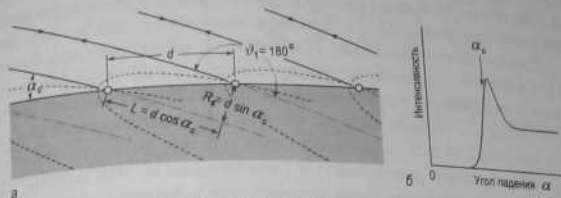


Рис. 5.19. Схематическая иллюстрация концепции конусов затенения в геометрии 180° -ного рассеяния, используемой в КСИРПС, а – ситуация для рассеяния при критическом угле падения α_c ; б – интенсивность рассеянных частиц как функция угла падения [5.14]

Таким образом, измеряя критические углы на поверхностях с известными межатомными расстояниями в плоскости поверхности, можно экспериментально определить форму конуса затенения. В качестве примера на рис. 5.20 показан экспериментальный конус затенения для ионов He^+ с энергией 1 кэВ, рассеянных на атомах Ti. В эксперименте использовали грани (111) и (100) кристалла TiC, так как обе поверхности имеют простую структуру 1×1 и расстояния Ti-Ti вдоль атомных рядов на поверхности прямо вычисляются из постоянной решетки объемного кристалла.

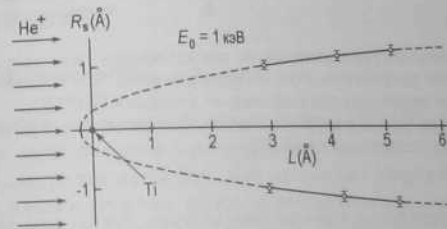


Рис. 5.20. Конус затенения для ионов He^+ с энергией 1 кэВ, рассеянных на атомах Ti. Форма конуса определена экспериментально путем измерения методом КСИРПС критических углов вдоль выбранных азимутальных направлений на поверхностях TiC(100) 1×1 и TiC(111) 1×1 [5.14]

Когда форма конуса затенения известна, становится возможным количественный анализ атомного строения поверхности. В качестве примера рассмотрим два соседних атома (помеченные символами A и B на рис. 5.21, а), которые могут образовывать связь друг с другом, и предположим, что мы измеряем интенсивность потока частиц, рассеянных на атоме B , как функцию угла падения α в геометрии прямого соударения (см. рис. 5.21, б). Эта интенсивность равна нулю в районе $\alpha = \alpha_0$ из-за затенения атома A , возрастает при критических углах α_{c1} и α_{c2} , проходит через максимумы из-за эффекта фокусировки и становится практически постоянной при больших отклонениях от угла α_0 . Можно видеть, что угол α_0 дает направление связи между атомами A и B , а разница углов α_{c1} и α_{c2} ($\Delta\alpha_c$) соответствует их межатомному расстоянию d (чем больше d , тем меньше $\Delta\alpha_c$). Таким образом, измеряя экспериментальные кривые интенсивности рассеяния, подобные показанной на рис. 5.21, б, можно определить и направления связей, и межатомные расстояния, то есть проводить количественный структурный анализ поверхностей.

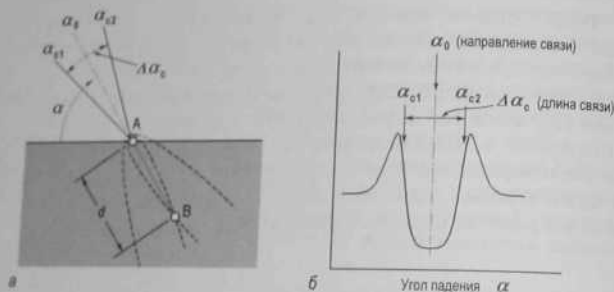


Рис. 5.21. Схематическая диаграмма, показывающая как направление связи и межатомное расстояние двух соседних атомов A и B могут быть определены в одном эксперименте с помощью метода КСИРПС,

а – геометрия рассеяния; б – зависимость интенсивности потока рассеянных частиц от угла падения [5.16]

Экспериментальный пример определения длины димера Si-Si представлен на рис. 5.22. Принцип определения аналогичен описанному выше, хотя в данном случае варьировали азимутальный угол (а не полярный) и ситуация несколько усложнена наличием двух ортогональных доменов на поверхности Si(100)2×1/1×2. Из экспериментального

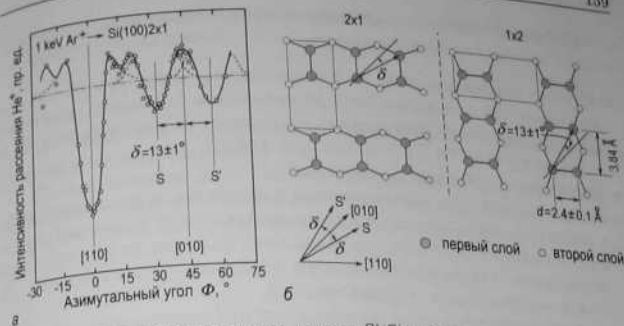


Рис. 5.22. Определение длины димера Si-Si с помощью метода спектроскопии ионного рассеяния прямого соударения,

а – интенсивность потока ионов He^+ с энергией 1 кэВ, рассеянных от поверхности Si(100) в геометрии СИРПС как функция азимутального угла Φ . Полярный угол $\alpha = 4^\circ$. Падение интенсивности при $\Phi = 0^\circ$, 32° и 58° обусловлено эффектами затенения. б – Схематическая диаграмма, показывающая направления для критических углов затенения на доменах 1×2 и 2×1 поверхности Si(001) [5.17]

значения критического угла $\delta = 13 \pm 1^\circ$ было определено, что расстояние (параллельное поверхности) между атомами Si, образующими димер, составляет $2,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

5.3. Спектроскопия резерфордского обратного рассеяния и спектроскопия рассеяния ионов средних энергий

5.3.1. Общие замечания

В спектроскопии рассеяния быстрых ионов (СРБИ), которую чаще называют спектроскопией резерфордского обратного рассеяния (СРОР), используются ионы He^+ или протоны с энергией $\sim 1\text{--}3 \text{ МэВ}$. Типичные значения энергии ионов, используемые в спектроскопии рассеяния ионов средних энергий (СРИСЭ), лежат между 50 и 500 кэВ. Большинство физических принципов, лежащих в основе этих двух методов, идентичны (причина для обсуждения их вместе), однако их аппаратная реализация, возможности и ограничения часто различаются (о чем будет сказано в соответствующих местах).

Основные особенности ионной спектроскопии в диапазоне от сотен кэВ до нескольких МэВ следующие.

- Сечение рассеяния мало, и, следовательно, конус затенения узок по сравнению с межатомными расстояниями (например, для ионов He^+ , падающих на поверхность Si, радиус конуса затенения $R_s \approx 0,2 \text{ \AA}$ при 100 кэВ и $R_s \approx 0,09 \text{ \AA}$ при 1 МэВ).
- Вероятность нейтрализации низкая.
- Роль электронного экранирования в потенциале рассеяния слаба, и он может быть описан простым кулоновским взаимодействием. Приближение тем лучше, чем выше энергия ионов, то есть оно более подходящее для резерфордовского обратного рассеяния, чем для спектроскопии ионов средних энергий.
- Эффекты многократного рассеяния малы (опять скорее для резерфордовского обратного рассеяния, чем для спектроскопии ионов средних энергий).

Так как сечение рассеяния для высокоэнергетических ионов мало и ионы проникают далеко в глубь образца, можно подумать, что они больше подходят для изучения объема, чем поверхности. В самом деле, изучение структуры и состава образцов как функции глубины составляют важное приложение методов резерфордовского обратного рассеяния (с большей глубиной зондирования, но меньшим разрешением) и спектроскопии ионов средних энергий (напротив, с меньшей глубиной зондирования, но лучшим разрешением). Однако эти методы становятся чувствительными к поверхности, когда первичный пучок ионов ориентирован вдоль основных направлений в кристалле, и в этом случае вклад объема минимизирован за счет эффекта каналирования.

5.3.2. Поверхностный пик

Рассмотрим ситуацию, когда параллельный пучок первичных ионов падает на поверхность кристалла вдоль направления каналирования (рис. 5.23, а). В случае идеальной статической решетки ионы будут «видеть» только атомы самого верхнего слоя, в то время как более глубокие атомы вдоль рядов будут экранированы и, следовательно, не смогут дать вклад в обратное рассеяние. Выход обратного рассеяния от поверхности выражается обычно числом видимых атомов на ряд, которое в идеальном случае равно единице. В случае же ненулевой температуры тепловые смещения атомов «откроют» более глубокие атомы для ионного пучка. Отметим, что тепловые колебания атомов в твердом теле некоррелированы и много медленнее скорости ионов.

Таким образом, выход обратного рассеяния I включает в себя вклад от более глубоких слоев:

$$I = \sum_i P_i, \quad (5.14)$$

где P_i – вероятность индивидуального прямого столкновения иона с i -ым атомом в атомном ряду.

По определению $P_1 = 1$. Чем больше амплитуда колебаний по сравнению с радиусом конуса затенения, тем выше вклад более глубоких атомов и, значит, выше выход обратнорассеянных ионов (см. рис. 5.23, б).

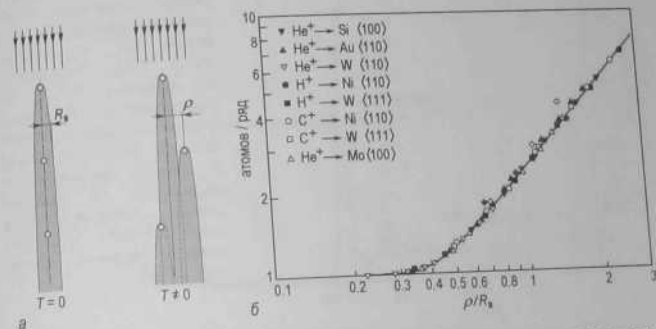


Рис. 5.23. а – Схематическая иллюстрация эффекта затенения вдоль атомного ряда при нулевой и ненулевой температуре. R_s – радиус конуса затенения на межатомном расстоянии, ρ – амплитуда тепловых колебаний атомов. б – Число атомов на ряд, видимых для падающего ионного пучка как функция ρ/R_s , рассчитанное для большого набора комбинаций ион-материал [5.18]

На рис. 5.24 представлен классический пример экспериментально-го «каналированного» спектра обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 2 МэВ, падающих на образец $\text{W}(100)$ вдоль направления (100) . Выход обратного рассеяния от поверхности проявляет себя в виде *поверхностного пика*, энергетическое положение которого определяется соотношением (5.4). Отметим, что экспериментальный поверхностный пик в действительности содержит вклады от нескольких верхних слоев из-за конечного разрешения экспериментальной системы по глубине. В сторону более низких энергий от поверхностного пика можно

видеть плато, соответствующее ионам, которые были рассеяны от более глубоких слоев в объеме образца и на своем пути вперед и назад потеряли энергию на торможение. Из-за эффекта каналирования выходы ионов малы и составляет $\sim 0,01$ от выхода ионов в случае, когда угол их падения отличается от направления каналирования (сравните «канализованный» и «случайный» спектры на рис. 5.24).

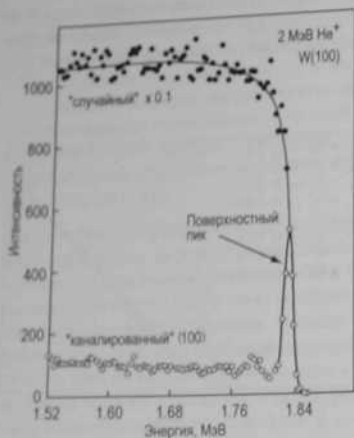


Рис. 5.24. Спектр резерфордского обратного рассеяния для ионов He^+ с энергией 2 МэВ, падающих на кристалл W вдоль направления (100) («канализованный») (aligned) спектр, белые кружки) и вдоль направления, отличного от направления каналирования («случайный» (random) спектр, черные кружки), [5.19]

Анализ интенсивности поверхностного пика дает информацию о структуре поверхности. Некоторых простые примеры приведены на рис. 5.25. Спектры, нарисованные штриховой линией, соответствуют выходу обратного рассеяния от кристалла с идеальной поверхностью (рис. 5.25, а). В случае отсутствия тепловых колебаний интенсивность поверхностного пика в идеале соответствует одному атому на ряд. На рис. 5.25, б показан случай реконструированной поверхности, когда верхние атомы смещены латерально и, следовательно, затенение атомов второго слоя уже неполное. Это приводит к увеличению интенсивности поверхностного пика (максимально в 2 раза по отношению к случаю идеального кристалла). В случае релаксированной поверхности, когда верхний слой атомов смещен в направлении, перпендикулярном поверхности (рис. 5.25, в), интенсивность поверхностного пика при нормальном падении эквивалентна одному

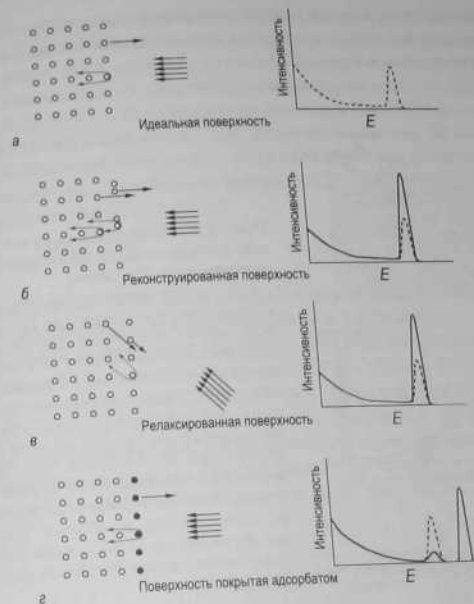


Рис. 5.25. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая гипотетические спектры обратного рассеяния для различных поверхностных структур: а – поверхность идеального кристалла; б – поверхность с латеральной реконструкцией; в – поверхность, релаксированная в перпендикулярном направлении; г – поверхность со слоем адсорбата [5.6]

монослою. Релаксация проявляется при использовании падения под углом к поверхности, когда конусы затенения поверхностных атомов оказываются смещенными по отношению к атомным рядам в объеме. Слой адсорбата (рис. 5.25, г) проявляет себя появлением нового пика. Чувствительность ионного рассеяния к атомной массе позволяет разделить сигналы от подложки и адсорбата. Если атомы адсорбата расположены над атомами подложки (как показано на рис. 5.25, г), интенсивность поверхностного пика подложки сильно уменьшается.

Количественное определение структурных параметров поверхности обычно основано на измерениях угловой зависимости поверхностного пика. В качестве примера рассмотрим определение релаксации

поверхности, то есть модификации межслойного расстояния между двумя верхними слоями кристалла (см. разделы 7.1. и 7.2.). Метод проиллюстрирован на рис. 5.26.

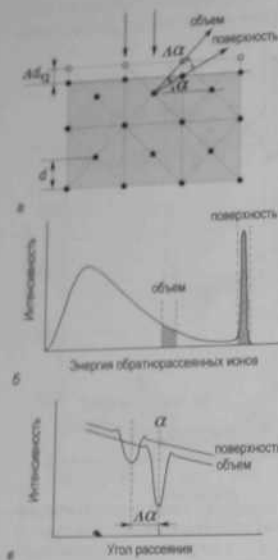


Рис. 5.26. Схематическая иллюстрация метода определения релаксации поверхности. На схеме,

a — действительные положения атомов показаны черными кружками, в то время как белые кружки показывают положения атомов в нерелаксированном идеальном первом атомном слое. Из-за релаксации на величину Δd_{12} поверхностный минимум блокировки смещается на угол $\Delta\alpha$ по отношению к объемной оси. В эксперименте величину $\Delta\alpha$ определяли, откладывая интенсивности рассеяния от поверхности и объема (рис. б) как функцию угла рассеяния (рис. в). Δd_{12} вычисляется из $\Delta\alpha$ по формуле (5.15) [5.20]

Первичный пучок ионов направлен таким образом, что ионы могут сталкиваться только с атомами первого и второго слоев в то время, как атомы более глубоких слоев затенены. Следовательно, только два верхних слоя дают вклад в интенсивность поверхностного пика. Ионы, рассеянные от верхних атомов, могут покинуть поверхность в любом произвольном направлении. Ионы, рассеянные от второго слоя, напротив, блокированы атомами первого слоя. В этих направлениях наблюдаются минимумы выхода обратного рассеяния (так называемые *поверхностные минимумы блокировки*). Направление, в котором наблюдается поверхностный минимум блокировки, совпадает с осью, проходящей через атомы первого и второго слоев (рис. 5.26, а). Изменение расстояния между двумя верхними слоями (релаксация поверх-

ности) проявляет себя в смещении минимума относительно его положения для идеальной нерелаксированной поверхности. Идеальное положение может быть определено экспериментально путем измерения выхода ионов с меньшей энергией, соответствующей рассеянию в объеме (рис. 5.26, б и в). В этом случае минимум блокировки находится вдоль кристаллографического направления в объеме. Если угол направления объемной оси равен α , а его смещение для поверхности $\Delta\alpha$, то релаксация Δd_{12} может быть прямо вычислена с помощью простой тригонометрии (см. рис. 5.26, а):

$$\frac{\Delta d_{12}}{d} = \frac{\operatorname{tg}(\alpha + \Delta\alpha)}{\tan \alpha} - 1, \quad (5.15)$$

где d межслойное расстояние в объеме образца. $\Delta\alpha$ и Δd_{12} отрицательные для сжатия и положительные для растяжения.

Наглядный пример определения поверхностной релаксации показан на рис. 5.27 для чистой поверхности $\text{Pb}(110)1 \times 1$. В эксперименте пучок протонов с энергией 97,6 кэВ был ориентирован вдоль направления $[1\bar{1}1]$ кристалла Pb. Образец был охлажден до 29 К. В этих условиях затенение атомов, расположенных ниже первых двух слоев, было практически полным (выход равняется одному атому на ряд в направлении минимума блокировки и двум атомам на ряд для дру-

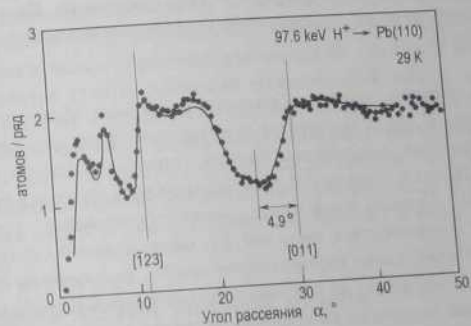


Рис. 5.27. Угловая зависимость поверхностного пика обратного рассеяния от поверхности $\text{Pb}(110)1 \times 1$ при 29 К. Минимум блокирования при $25,1^\circ$ смещен относительно направления $[011]$ объема из-за релаксационного смещения верхнего атомного слоя внутрь кристалла. Наилучшее соответствие расчетов с помощью метода Монте-Карло (сплошная линия) с экспериментом достигается при $\Delta d_{12}/d = -(17,2 \pm 0,5)\%$ и $\Delta d_{23}/d = +(8,0 \pm 2,0)\%$ [5.21]

тах направлений). Наблюдаемое смещение поверхностного минимума блокировки на величину $4,9^\circ$ в сторону меньших углов соответствует уменьшению расстояния между первым и вторым слоем на $17,2 \pm 0,5\%$. Детальное моделирование методом Монте-Карло (наилучшее приближение расстояния методом Монте-Карло (наилучшее приближение расстояния методом Монте-Карло) показывает, что в дополнение к сжатию перпендикулярного расстояния наблюдается растяжение второго межслоистого расстояния на $8,0 \pm 2,0\%$.

5.3.3. Анализ тонких пленок

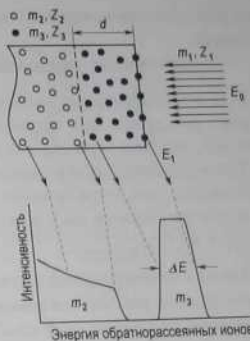
Легкий высокоэнергетический ион может проникнуть глубоко внутрь твердого тела и рассеяться обратно от глубоко лежащего атома. Количество энергии, потерянное ионом в этом процессе, представляет собой сумму двух вкладов.

- Во-первых, это непрерывная потеря энергии при движении иона вперед и назад в объеме твердого тела (так называемая потеря иона на торможение). Скорость потери на торможение dE/dx табулировано для большинства материалов. Следовательно, шкала энергий может быть преобразована в шкалу глубин.
- Во-вторых, это потеря энергии в акте рассеяния. Величина этой потерянной энергии определяется массой рассеивающего атома согласно (5.4).

Таким образом, спектр обратного рассеяния образца содержит информацию о его химическом составе как функции глубины. В качестве примера, рассмотрим случай тонкой пленки на подложке (рис. 5.28). Пленка толщиной d проявляет себя на спектре в виде плато шириной ΔE . Правый край плато соответствует ионам, упруго рассеянными от поверхности с энергией E_1 , определяемой соотношением (5.4). Левый край плато соответствует ионам, рассеянными от атомов пленки, расположенным на границе раздела пленка-подложка. Рассеяние от атомов подложки на границе раздела соответствуют правому краю сигнала подложки.

Разрешение по глубине на экспериментальных спектрах в основном определяется энергетическим разрешением анализатора. Для резерфордского обратного рассеяния используются полупроводниковые детекторы, которые имеют разрешение по энергии 15 кэВ , что соответствует разрешению по глубине $\sim 100 \text{ \AA}$. Электростатические

Рис. 5.28. Схематическая диаграмма спектра ионов (m_1, Z_1, E_0), рассеянных от образца, состоящего из подложки (m_2, Z_2) и пленки (m_3, Z_3) толщиной d . Для простоты и пленка, и подложка считаются аморфными, чтобы избежать структурных эффектов. [5.6]



анализаторы, используемые в спектроскопии рассеяния ионов средних энергий, обеспечивают разрешение по энергии 500 эВ и лучше при энергии ионов 100 кэВ , что позволяет иметь разрешение по глубине $3-10 \text{ \AA}$.

Для получения информации о структуре кристалла измерения обратного рассеяния проводятся в режиме каналирования. В случае совершенного монокристалла или высококачественной эпитаксиальной пленки выход обратного рассеяния от объема в «каналированном» спектре (так называемый минимальный выход) χ_{min} мал (обычно $\sim 1-4\%$ от «случайного» выхода). В другом предельном случае аморфного или мелкодисперсного поликристаллического материала $\chi_{min} = 100\%$. В других случаях, когда кристалл или пленка содержат некоторое количество дефектов, величина χ_{min} лежит где-то посередине и может служить показателем кристаллического качества.

5.4. Анализ частиц упругой отдачи

В анализе частиц упругой отдачи, который также называют спектроскопией прямой отдачи, анализируются по энергии частицы мишени, которые выбиваются первичными ионами. Основой этого метода служит та же физика двухчастичных упругих соударений, что и в спектроскопии ионного рассеяния. Более того, для обоих методов в основном используется одно и то же оборудование и их даже

иногда объединяют вместе под названием *спектроскопия рассеяния и отдачи*.

Специфические черты анализа частиц упругой отдачи следующие.

- Для анализа частиц упругой отдачи используется геометрия прямого рассеяния при скользких углах падения первичного пучка ионов, так как угол отдачи $\theta_2 < 90^\circ$ (см. рис. 5.1 и рис. 5.3).
- Для эффективных измерений падающий ион должен иметь массу большую, чем атом мишени, так как сечение отдачи возрастает с ростом отношения масс падающего иона и мишени как $d\sigma/d\Omega \propto (1 + m_1/m_2)^2$.

Анализ частиц отдачи удачно дополняет спектроскопию ионного рассеяния, так как он чувствителен именно к тем атомам, для которых ионное рассеяние дает слабые результаты, а именно для *легких атомов*. В частности, возможность детектирования в анализе частиц отдачи атомов водорода особенно ценна. Водород – это важный элемент в науке и технике. Однако в случае водорода анализ затруднен или даже невозможен для многих методов исследования поверхности: Н не имеет оже-переходов и характеризуется малыми сечениями рассеяния электронов, рассеяния рентгеновских лучей и фотоионизации.

Подобно спектроскопии ионного рассеяния анализ частиц отдачи применяется для определения состава и структуры поверхности. Соотношение (5.5) и рис. 5.3 составляют основу для элементного анализа. Когда используются первичные ионы высоких энергий (МэВ) (для которых сечения отдачи хорошо установлены), возможно абсолютное определение поверхностных покрытий. В случае ионов низких энергий (кэВ) измеряются относительные величины покрытий, которые могут быть преобразованы в абсолютные величины при использовании соответствующей калибровки на образцах с известным составом.

Пример использования анализа частиц упругой отдачи для количественного структурного анализа представлен на рис. 5.29. Объектом исследования служила поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ после экспозиции в атомном водороде при температуре 350° . Известно, что при этих условиях атомы Н насыщают свободные (оборванные) связи димеров Si-Si. Целью настоящей работы было определение угла, образованного связями H-Si-Si (отмечен β на рис. 5.29, а). В эксперименте поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ -Н бомбардировали ионами Ne^+ с энергией 593 эВ под углом 20° и детектировали выбиваемые атомы водорода. В спектре отдачи (рис. 5.29, б) видны два пика. Пик при более высокой энергии соответствует *прямой отдаче*, а пик при более низкой энергии так называемой *поверхностной отдаче*, когда выбитый атом водорода рассеивается на атоме Si. Зависимость энергии атома Н пря-

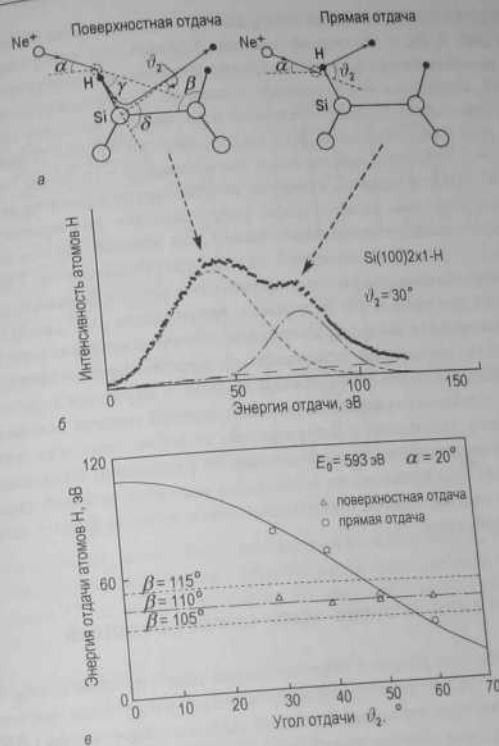


Рис. 5.29. Определение угла между связями H-Si-Si (β) в моногидридной фазе $\text{Si}(100)2 \times 1$ -H с помощью анализа частиц упругой отдачи. а – схематическая диаграмма, иллюстрирующая процессы поверхностной отдачи и прямой отдачи, когда первичный ион Ne^+ выбивает атом Н, насыщающий свободную связь димера Si-Si; б – экспериментальный спектр отдачи Н, снятый при угле падения ионов Ne^+ (593 эВ) $\alpha = 20^\circ$ и детектировании Н при угле $\theta_2 = 30^\circ$. Указано соответствие двух пиков двум процессам отдачи. в – Сравнение экспериментальных данных с кривыми, рассчитанными в рамках модели двухчастичных упругих соударений. Кружками показаны энергии пиков для прямой отдачи, треугольниками для поверхностной отдачи [5.22]

мой отдачи от угла отдачи описывается соотношением (5.5) и показана на рис. 5.29, в сплошной линии. Кривые для поверхностной отдачи, рассчитанные в рамках модели упругих двухчастичных столкновений, показаны пунктирными линиями. Соответствующий угол β новений, показаны пунктирными линиями. Соответствующий угол β новений, показаны пунктирными линиями. Соответствующий угол β новений, показаны пунктирными линиями. Соответствующий угол β новений, показаны пунктирными линиями.

В приведенном выше примере для количественного определения структурного параметра использовали простое тригонометрическое рассуждение. Однако более общий подход в изучении структур поверхности с помощью анализа частиц упругой отдачи основывается на концепции затенения и блокировки, подобно тому как это было описано ранее для спектроскопии ионного рассеяния. Напомним, что в этом случае для проведения модельных расчетов угловой зависимости выхода частиц отдачи необходимо знать точную форму потенциала взаимодействия.

5.5. Вторичная ионная масс-спектроскопия

Бомбардировка поверхности образца первичным пучком ионов с последующей масс-спектрометрией испускаемых вторичных частиц составляет суть метода *вторичной ионной масс-спектроскопии (ВИМС)*. Для бомбардировки обычно используются ионы Cs^+ , O_2^+ и Ar^+ с энергией от 1 до 30 кэВ. Распыляемые частицы – это одиночные атомы, а также кластеры материала образца. Они несут отрицательный, положительный или нейтральный заряды и обладают кинетической энергией от нуля до сотен эВ. Анализ состава методом ВИМС основан на том соображении, что только те частицы присутствуют во вторичном пучке, которые до этого были в приповерхностной области образца. Более того, в виде кластеров испускаются только те атомы, которые на поверхности расположены рядом. Пример экспериментального спектра ВИМС показан на рис. 5.30.

Вторичная ионная масс-спектроскопия предоставляет принципиальную возможность для количественного анализа, то есть концентрация атомов данного типа, присутствующих в приповерхностной

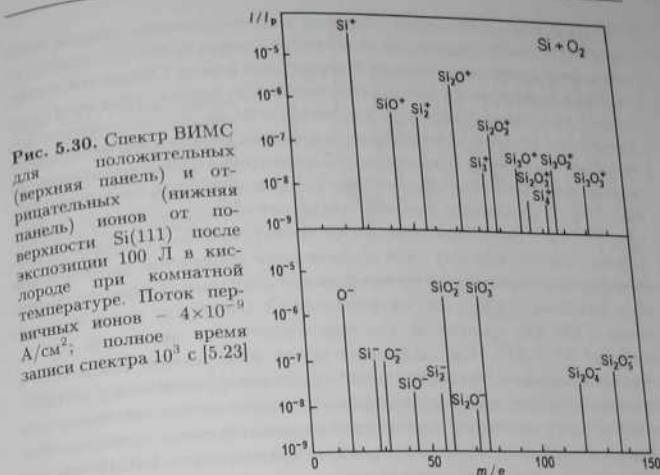


Рис. 5.30. Спектр ВИМС для положительных (верхняя панель) и отрицательных (нижняя панель) ионов от поверхности Si(111) после экспозиции 100 Л в кислороде при комнатной температуре. Поток первичных ионов – 4×10^{-9} А/см², полное время записи спектра 10^3 с [5.23]

области образца, может быть вычислена из измеренного тока соответствующих вторичных ионов. Общее выражение для тока положительных ионов I_i^+ от атомов элемента i в образце j может быть записано в виде:

$$I_i^+ = I_p C_i S_{i,j} \alpha_{i,j}^+ T, \quad (5.16)$$

где

I_p – ток первичного ионного пучка,
 C_i – относительная объемная концентрация элемента i ,
 $S_{i,j}$ – выход распыления (число распыленных атомов элемента i на один падающий ион),
 $\alpha_{i,j}^+$ – выход ионов (доля распыленных атомов элемента i , которые ионизовались),
 T характеризует интегральную пропускную способность масс-спектрометра.

Комбинированный индекс i, j для данного параметра указывает на то, что этот параметр зависит от природы и распыляемого элемента и материала образца. Аналогичное выражение, естественно, можно записать и для тока отрицательных ионов.

Наиболее критический параметр в количественном анализе методом ВИМС — это выход ионов, который в первую очередь зависит от элемента, материала образца и первичных ионов. Общая тенденция, которая выполняется для многих элементов, такова, что выход положительных ионов выше для элементов с более низким потенциалом ионизации, а выход отрицательных ионов выше для элементов с более высоким средством к электрону. Следовательно, щелочные металлы демонстрируют высокий выход положительных ионов (например, K^+ , Rb^+ , Cs^+), а галогены высокий выход отрицательных ионов (например, F^- , Cl^- , Br^-). Наиболее яркий пример эффекта матрицы (влияния материала образца) — это значительное увеличение выхода ионов металла при замене чистого металла его оксидами (например, выход положительных ионов для окисленного Cr в 1000 раз выше, чем для чистого Cr ; для сравнения: для окисленного Si и чистого Si это отнесение 70 [5.24]). Тип падающих ионов тоже важен. Например, в случае первичного пучка ионов кислорода значителен выход положительных ионов, а в случае ионов цезия высок выход отрицательных ионов. Вариации могут достигать четырех порядков величины. Поэтому на практике количественный анализ методом ВИМС обычно проводится после экспериментального определения выхода ионов на эталонных образцах и часто с использованием относительных коэффициентов чувствительности.

Существуют два основных режима работы с методом ВИМС:

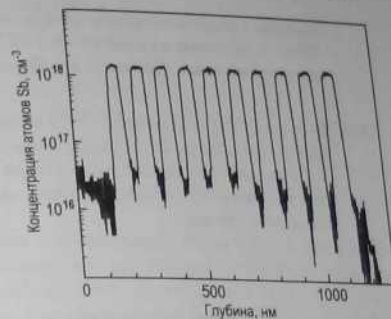
- статический метод ВИМС;
- динамический метод ВИМС.

В статическом методе ВИМС используются очень низкие плотности тока первичного пучка ионов (10^{-10} – 10^{-9} А/см²), в результате скорость распыления тоже очень низкая (порядка долей монослоя в час). В этом случае разрушения поверхности минимальны, и метод служит для изучения состава поверхности, а также адсорбции и химических реакций на поверхности. Хотя при этом плотность вторичного тока тоже мала (из-за низкого выхода распыления), несмотря на это, предел чувствительности может достигать в наиболее благоприятных случаях величины порядка 10^{-5} монослоя.

В динамическом методе ВИМС плотности тока первичных ионов 10^{-5} – 10^{-4} А/см² и скорость распыления велика (обычно несколько монослоев в секунду). Поэтому непрерывный анализ вторичных ионов дает возможность определять распределение по глубине одного или более элементов, присутствующих в образце (рис. 5.31).

Предел чувствительности обычно лежит в диапазоне от 10^{12} до 10^{16} атомов/см². На разрешение по глубине, достигаемое в методе

Рис. 5.31. Распределение по глубине сигнала ВИМС Sb в модулированной многослойной структуре $Si:Sb$, выращенной с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии [5.25]



ВИМС, влияют и фундаментальные процессы распыления (например, атомное перемешивание, селективное распыление, огрубление дна кратера), и инструментальные факторы (например, стабильность скорости распыления, однородность первичного пучка ионов, краевые эффекты кратера).

Задачи

- 5.1. Играют ли существенную роль дифракционные эффекты в столкновениях с поверхностью ионов с энергией в диапазоне от ~ 1 кэВ до ~ 1 МэВ (типичные значения энергий, используемых в ионной спектроскопии)? Оцените при какой энергии длина волны де-Бройля сравнима с межатомным расстоянием в твердом теле (~ 3 Å). Попадает ли эта энергия в указанный выше диапазон? В качестве примера рассмотрите ионы ${}^4\text{He}^+$.
- 5.2. Ионы ${}^4\text{He}^+$ с первичной энергией $E_0 = 2$ МэВ сталкиваются с мишенью, сделанной из неизвестного материала. После упругого прямого соударения ($\vartheta_1 = 180^\circ$) ионы отражаются с энергией $E_1 = 1,1$ МэВ. Каков атомный вес неизвестного материала? Что это за элемент?
- 5.3. Ион ${}^4\text{He}^+$ с энергией 2 МэВ нормально падает на поверхность мишени $Si(100)$ и рассеивается назад ($\vartheta_1 = 180^\circ$) на глубине 2000 Å. Оцените, с какой энергией ион покинет поверхность образца. Для

оценки принять скорость потери энергии на торможение ионов ${}^4\text{He}^+$ в кремнии равной $60 \text{ эВ}/(10^{15} \text{ атомов}/\text{см}^2)$ и независимой от энергии иона. Атомный вес Si равен 28.

- 5.4. Водород (${}^1\text{H}$) и кислород (${}^{16}\text{O}$) выбиваются ионом ${}^4\text{He}^+$ (1 кэВ) под углом отдачи 45° . Сравните энергии и скорости частиц отдачи. Укажите какой тип анализатора (временипролетный или электростатический) лучше подходит для идентификации элемента в каждом случае.

Дополнительная литература

- Вудраф Д., Делчор Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 564 с.
- Benninghoven A., Rudenauer F.G., Werner H.W. Secondary ion mass spectrometry: Basic concepts, instrumental aspects, applications, and trends. N. Y.: Wiley, 1987. 1227 p.
- Feldman L.C., Mayer J.W., Picraux S.T. Materials analysis by ion channeling. N. Y.: Acad. press, 1982. 300 p.
- Low energy ion-surface interactions / Ed. J.W. Rabalais. Chichester: Wiley, 1994. 610 p.
- Practical surface analysis. Vol. 2. Ion and neutral spectroscopy / Ed. D. Briggs, M.P. Seah. Chichester: Wiley, 1992. 756 p.
- Slow particle-induced electron emission from solid surfaces/ P. Varga, H. Winter // Particle induced electron emission II. B.: Springer, 1991. P. 149.
- Van der Veen J.F. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces // Surface Sci. Rep. 1985. Vol. 5. P. 199-288.

Глава 6. Методы анализа IV. Микроскопия

Методы микроскопии служат для получения увеличенных изображений поверхности, показывающих как эта поверхность собственно выглядит. В общем случае информация, получаемая с помощью микроскопии, касается кристаллографии поверхности (то есть как атомы располагаются на поверхности), морфологии поверхности (то есть формы и размера морфологических элементов поверхности) и состава поверхности (то есть пространственного распределения элементов и соединений, из которых состоит поверхность). Принципы действия сильно различаются для разных типов микроскопов. Они включают проследование электронов через образец (просвечивающая электронная микроскопия), отражение электронов от образца (отражающая электронная микроскопия, микроскопия медленных электронов, сканирующая электронная микроскопия), полевою эмиссию электронов (полевая эмиссионная микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия) и ионов (полевая ионная микроскопия) и сканирование поверхности электронным пучком (сканирующая электронная микроскопия, силовая атомная микроскопия). Большинство методов микроскопии, используемых для анализа поверхности, обеспечивают разрешение нанометрового масштаба, а полевая ионная микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия и атомная силовая микроскопия позволяют получать микроскопические изображения с атомным разрешением.

6.1. Полевая эмиссионная микроскопия

Полевая эмиссионная микроскопия была изобретена Эрвином Мюллером (Erwin Müller) в 1936 году. Устройство микроскопа очень простое. Он содержит металлический образец в форме острой иглы и проводящий флуоресцентный экран внутри откачанного объема (рис. 6.1, а). К игле приложен большой отрицательный потенциал относительно экрана. Обычно потенциал равен 1-10 кэВ, радиус кривизны острия

иглы $\sim 1000 \text{ \AA}$, следовательно, электрическое поле вблизи острия иглы имеет величину порядка 1 В/\AA . Такие высокие поля вызывают сильную эмиссию электронов (более подробно она рассмотрена в разделе 10.6.3, стр. 324).

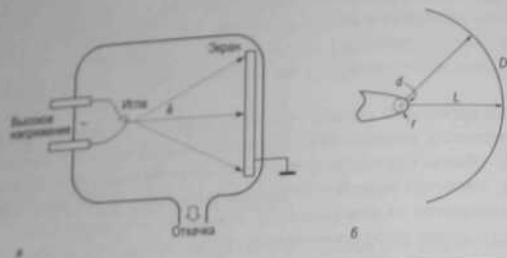


Рис. 6.1. а - Экспериментальная установка для полевой эмиссионной микроскопии. б - Схематическая диаграмма оптики микроскопа. Объект с линейным размером d на поверхности иглы увеличивается в L/r раз и возникает на поверхности экрана с размером D .

Электроны, испускаемые иглой, разлетаются радиально вдоль силовых линий, и увеличение микроскопа просто равно

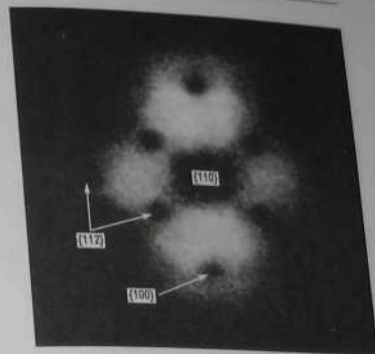
$$M = L/r, \quad (6.1)$$

где r - радиус острия иглы, а L - расстояние от иглы до экрана (рис. 6.1, б).

Линейное увеличение микроскопа может достигать величины 10^5 – 10^6 . Предел разрешения около 20 \AA и определяется тангенциальной составляющей скорости электрона, величина которой порядка скорости Ферми электрона в металле.

На рис. 6.2 показано микроскопическое изображение чистой вольфрамовой иглы с осью, перпендикулярной плоскости (110) . Ток эмиссии сильно меняется с изменением локальной работы выхода электронов в соответствие с выражением Фуулера-Нордгейма (Fowler-Nordheim) (10.22), следовательно, изображение - в полевом эмиссионном микроскопе фактически дает увеличенную карту работы выхода поверхности эмиттера. Плотнупакованные плоскости $\{110\}$, $\{211\}$ и $\{100\}$ имеют более высокие значения работы выхода, чем атомно шероховатые области, и, следовательно, они проявляются на изображении в виде темных пятен на более ярком фоне.

Рис. 6.2. Изображение в полевом эмиссионном микроскопе чистой поверхности вольфрама с ориентацией (110) , показывающее расположение различных кристаллографических плоскостей [6.1]



Применение полевой эмиссионной микроскопии ограничено материалами, обладающими следующими свойствами.

- Из них можно сделать острую иглу.
- Их можно очистить в СВВ условиях.
- Они могут выдерживать большие электростатические поля.

По этим причинам обычными объектами исследования для полевой эмиссионной микроскопии служат тугоплавкие металлы (например, W, Mo, Pt, Ir). Микроскоп позволяет на одном образце измерять работу выхода для разных кристаллографических плоскостей. Если адсорбат влияет на величину работы выхода, то полевая эмиссионная микроскопия предоставляет возможность исследовать кинетику процессов адсорбции, десорбции и поверхностной диффузии.

6.2. Полевая ионная микроскопия

Полевая ионная микроскопия - тоже изобретение Эрвина Мюллера (1951 г.). Это в некотором смысле развитие метода полевой эмиссионной микроскопии, где для улучшения разрешения используется эффект полевой десорбции. Аппаратура полевой ионной микроскопии очень похожа на используемую в эмиссионной микроскопии. И в том и в другом случае основными элементами служат образец в виде острой иглы и флюоресцентный экран (в современных установках замененный на микроканальную пластину) (рис. 6.3, а). Аналогично

напряженность поля на острие иглы несколько В/А. Однако есть и ряд существенных отличий.

- Потенциал иглы положительный.
- Камера наполнена «изображающим» газом (обычно He или Ne при давлении от 10^{-5} до 10^{-3} Торр).
- Игла охлаждена до низких температур ($\sim 20-80$ К).

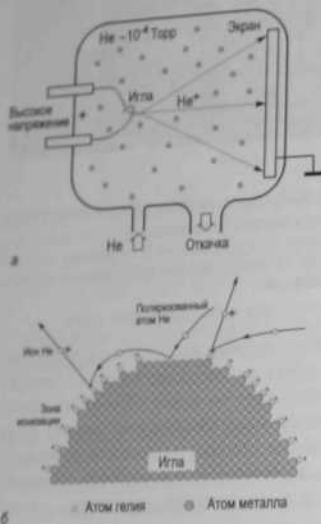


Рис. 6.3. а - Экспериментальная установка для полевой ионной микроскопии. б - Схематическая диаграмма, иллюстрирующая процесс получения изображения в микроскопе. В поле напряженностью в несколько В/А поляризованные атомы He притягиваются к игле и образуют монослой на поверхности. Другие атомы He, совершая скачки по этой поверхности, могут ионизироваться и в виде положительных ионов ускориться в сторону экрана, на котором и формируется микроскопическое изображение [6.2]

Принцип формирования изображения в полевом ионном микроскопе проиллюстрирован на рис. 6.3, б. Изображающий газ вблизи иглы поляризуется в поле, а так как поле неоднородное, то поляризованные атомы газа притягиваются к поверхности иглы. Достигая поверхность, они после серии скачков теряют свою кинетическую энергию и «охлаждаются» до температуры иглы. Адсорбированные атомы могут ионизоваться за счет тунелирования электронов в иглу, и образовавшиеся ионы ускоряются полем в сторону экрана, где и формируется изображение поверхности - эмиттера. Разрешение полевого ионного микроскопа определяется термической скоростью изображающего иона. Эффективное охлаждение иглы до низкой температуры

позволяет получить разрешение ~ 1 А, то есть иметь атомное разрешение (см. рис. 6.4).

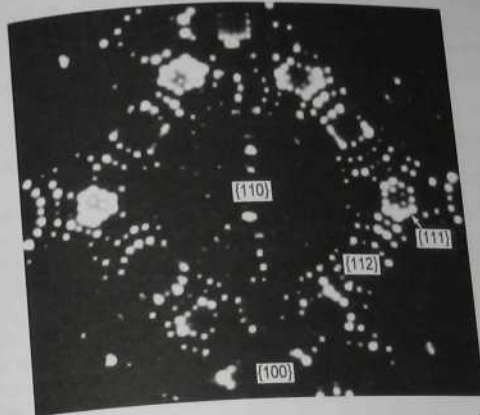


Рис. 6.4. Изображение в полевом ионном микроскопе вольфрамовой иглы радиуса ~ 120 А, полученное при 21 К с использованием смеси He-Ne₂ в качестве изображающего газа [6.3]

Ограничения на материал иглы те же, что и в случае полевого эмиссионного микроскопа, следовательно, большинство исследований с помощью полевого ионного микроскопа связаны с тугоплавкими металлами. Иглы для этих микроскопов изготавливают с помощью электрохимического травления тонких проволок. Однако такие иглы обычно содержат не одно острие, а несколько. Финальная процедура *in situ*, в результате которой лишние острия удаляются, заключается в их испарении путем увеличения напряжения на игле. Для большинства материалов *полевое испарение* (то есть вызванное полем испарение атомов в виде ионов) происходит в диапазоне 2-5 В/А. Этот процесс саморегулирующийся, так как в первую очередь испаряются атомы, наиболее выпирающие вперед, в результате чего поверхность становится гладкой. Иглы, используемые для полевой ионной микроскопии, острее (радиус иглы $\sim 100-300$ А), чем иглы для полевой эмиссионной микроскопии (радиус иглы ~ 1000 А).

Наиболее яркие результаты, полученные с помощью полевой ионной микроскопии, относятся к исследованию динамического поведе-

ния поверхностей и поведения адатомов на поверхности. Предметом изучения служат явления адсорбции и десорбции, поверхностная диффузия адатомов и кластеров, взаимодействия между адатомами, диффузия ступеней, равновесная форма кристалла и так далее. Следует, однако, иметь в виду, что на получаемые результаты может оказывать влияние ограниченность участка поверхности (то есть краевые эффекты) и присутствие большого электрического поля.

6.3. Просвечивающая электронная микроскопия

В просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изображение формируется за счет электронов, проходящих через образец. Принцип действия просвечивающего электронного микроскопа практически аналогичен принципу действия оптического микроскопа, только в нем используются магнитные линзы вместо стеклянных и электроны вместо фотонов. Пучок электронов, испускаемый электронной пушкой, фокусируется с помощью конденсорной линзы в маленькое пятно (~2-3 мкм) на образце и после прохождения через образец проецируется с помощью объективной линзы для получения проекции увеличенного изображения на экране (рис. 6.5). Очень важный элемент микроскопа - это апертурная диафрагма, расположенная в задней фокальной плоскости объективной линзы. Как будет показано ниже, она определяет контраст изображения и разрешающую способность микроскопа. Отметим, что на рисунке показана только схема получения изображения в просвечивающем электронном микроскопе, а не его действительное устройство, которое на самом деле намного сложнее.

Из-за ограниченной глубины проникновения электронов в твердое тело, образцы для исследования в ПЭМ должны быть очень тонкими: приемлемые толщины составляют 100-1000 Å для обычных микроскопов с ускоряющим напряжением 50-200 кэВ и несколько тысяч Å для высоковольтных микроскопов с ускоряющим напряжением до 3 МэВ. Допустимая толщина образца конечно зависит и от материала: чем выше атомный номер, тем выше электронное рассеяние, следовательно, тем тоньше должен быть образец.

Дифракционный предел разрешения ПЭМ можно оценить из соотношения $\Delta = 0,5\lambda / \sin \alpha$, где λ - длина волны электрона, а α равна полуширине угловой апертуры, которая может быть аппроксимирована отношением радиуса объективной диафрагмы и фокусного расстояния объективной линзы. Для ускоряющего напряжения 100 кэВ ($\lambda = 0,037 \text{ Å}$), радиуса диафрагмы 20 мкм и фокусного расстояния 2

мм оценка дает величину $\Delta \approx 2 \text{ Å}$. На практике же разрешение, как правило, хуже из-за неидеальности электронно-оптической системы.

Формирование контраста изображений в ПЭМ можно объяснить следующим образом. При прохождении через образец пучок электронов теряет часть своей интенсивности на рассеяние. Эта часть больше для более толстых участков или для участков с более тяжелыми атомами. Если апертурная диафрагма эффективно отсекает рассеянные электроны, то более толстые участки и участки с более тяжелыми атомами будут выглядеть как более темные. Меньшая апертура увеличивает контраст (но как было показано выше приводит к потере разрешения). В кристаллах упругое рассеяние электронов приводит к появлению дифракционного контраста.

В классических экспериментах по изучению явлений на поверхности методом просвечивающей электронной микроскопии напыляли металлы на поверхности щелочно-галогидных кристаллов, сколотых в вакууме. Оказалось, что при напылении ~10 Å металла непрерывная пленка не образуется, а вместо этого на поверхности формируется большое количество маленьких островков. Затем на поверхность образца напыляли тонкую пленку углерода для фиксации этих металлических островков, и образец вынимали из камеры. Углеродную пленку с внедренными в нее металлическими островками аккуратно отделяли опусканием щелочно-галогидного кристалла в воду, а затем использовали для наблюдений в микроскопе. Эти экспериментальные исследования велись в двух основных направлениях. Первое направление касалось изучения зарождения, роста и коалесценции металлических островков. Второе направление было связано с изучением структуры ступеней на поверхности щелочно-галогидных кристаллов с использованием декорирования ступеней, то есть преимущественного зарождения островков вдоль края ступеней (рис. 6.6). Следует отметить, что в настоящее время эта методика не столь популярна и для подобных задач чаще используют методы сканирующей электрон-

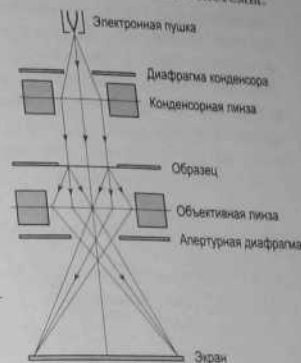


Рис. 6.5. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая формирование изображения в просвечивающем электронном микроскопе

ной микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

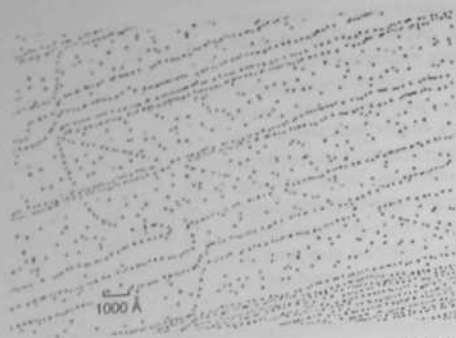


Рис. 6.6. Сколотая поверхность NaCl, отожженная при 250°С. Декорирование поверхности Au показывает, что взаимодействие между подвижными ступенями приводит к образованию закругленных углов в тех местах, где изначально было пересечение прямых ступеней [6.4]

Для изучения встроенных («захороненных») границ раздела часто используется наблюдение в ПЭМ поперечного среза образца. Для этой цели образец разрезается перпендикулярно поверхности и с помощью химического или ионного травленияготавливаются тонкие пластинки. В высокоразрешающем электронном микроскопе можно получить изображения атомной структуры. Отметим, что видимый на изображениях контраст не обязательно соответствует одиночным атомам, и для надежной интерпретации изображений необходимо их численное моделирование (рис. 6.7).

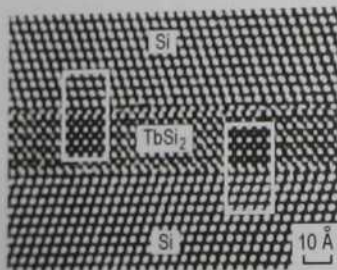


Рис. 6.7. Высокорастворяющее ПЭМ изображение двойной границы раздела Si/TbSi₂/Si с приведенным моделированным изображением, наложенным для прямого сравнения [6.5]

6.4. Отражательная электронная микроскопия

В отражательной электронной микроскопии (ОЭМ) для формирования изображения поверхности используются рассеянные высокоэнергетические электроны, падающие на поверхность под скользкими углами (рис. 6.8). Упруго рассеянные электроны формируют картину ДБЭ на задней фокальной плоскости объективной линзы, где один или несколько дифракционных рефлексов вырезаются апертурной диафрагмой. Увеличенное изображение проецируется на экран микроскопа.

В отражательном электронном микроскопе изображение дает вид поверхности в перспективе, то есть изображение сжато в одном направлении в $\sin \alpha$ раз, где α – угол выхода электронов с поверхности (обычно $\sim 1/40 - 1/70$). Обычно изображение дает вид поверхности вдоль направления электронного пучка, поэтому изображение сжато в вертикальном направлении. В результате перспективного типа изображения только центральная часть изображения находится в фокусе, в то время как верхняя и нижняя части перефокусированы и недофокусированы соответственно. Другое следствие изображения в перспективе – это более слабое разрешение вдоль направления пучка.

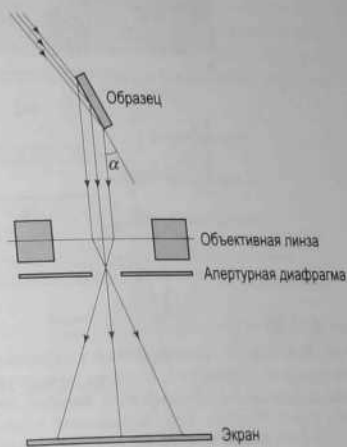


Рис. 6.8. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая получение изображения в отражающем электронном микроскопе

Если вокруг образца поддерживаются СВВ условия, то отражательная электронная микроскопия может быть использована для изучения процессов на поверхности. Ее достоинства заключаются в способности различать атомные ступени, а также области с различной реконструкцией при использовании дифракционного контраста (рис. 6.9). Типичные применения отражательной электронной микроскопии касаются исследования следующих динамических процессов на поверхности:

Когда параллельный пучок электронов низких энергий попадает на поверхность кристалла, электроны дифрагируют на поверхности, в результате чего формируется картина дифракции медленных электронов. С помощью апертурной диафрагмы в изображающей колонне можно вырезать один из дифракционных пучков для формирования изображения. Если выделяется зеркальный рефлекс (0,0), то получаемое изображение называют *светлопольным изображением*. Изображение, получаемое в свете любого другого рефлекса, называют *темнопольными изображениями*.

Контраст светлопольного изображения обусловлен локальной вариацией отражательной способности поверхности по отношению к медленным электронам из-за различия в ориентации кристалла, поверхностной реконструкции, покрытия адсорбата и так далее. Картины микроскопии медленных электронов поверхности в ходе фазового перехода $7 \times 7 \rightarrow 1 \times 1$, происходившего при $\sim 860^\circ\text{C}$, представляют собой классический пример изображений с контрастом, обусловленным реконструкцией поверхности (рис. 6.11). Можно четко различить участки структуры 7×7 (более светлые) и участки структуры 1×1 (более темные). Также видны атомные ступени, к которым прилегают области 7×7 .



Рис. 6.11. Светлопольное изображение фазового перехода Si(111) $7 \times 7 \rightarrow 1 \times 1$ в микроскопе медленных электронов. Фаза 7×7 (светлые участки) декорирует атомные ступени в ходе фазового перехода, тогда как поверхность террас в основном покрыта структурой 1×1 (темные участки). Контраст обусловлен различием структурного фактора рефлекса (0,0) для двух фаз. Размер поля изображения 5 мкм [6.7]

Пример темнопольного изображения представлен на рис. 6.12, на котором показаны изображения одного и того же участка поверхности чистой поверхности Si(100), полученные в свете различных дифракционных пучков. Поверхность Si(100) состоит из рядов димеров Si-Si и имеет периодичность 2×1 . Свойство кристаллической решетки Si таково, что при пересечении каждой монокристаллической ступени геометрия связей поворачивается на 90° и, следовательно, происходит поворот реконструкции от 2×1 к 1×2 . Таким образом, террасы с реконструк-

цией 2×1 в свете пучков (1/2,0) или (-1/2,0) видны на рис. 6.12, б как светлые участки, в то время как при использовании пучков (0,1/2) или (0,-1/2) имеет место обратный контраст (рис. 6.12, в).

Так как микроскопия медленных электронов используется для очень быстро протекающих процессов на поверхности, таких как рост тонких пленок, травление, адсорбция и фазовые переходы в реальном масштабе времени.



Рис. 6.12. а — Картина ДМЭ чистой поверхности Si(100) 2×1 . б — Темнопольное изображение поверхности в микроскопе медленных электронов в свете рефлексов (1/2,0) или (-1/2,0). в — Та же поверхность, что и на рис. б в свете рефлексов (0,1/2) или (0,-1/2). Размер поля изображения 5 мкм [6.8]

6.6. Сканирующая электронная микроскопия

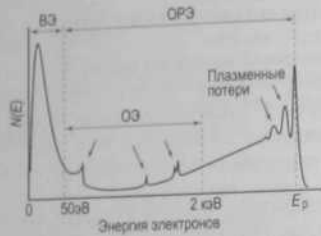
В сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 6.13, а) пучок электронов с первичной энергией $\sim 1-10$ кэВ фокусируется системой линз в пятно диаметром 1–10 нм на поверхности образца. Сфокусированный пучок сканируется по поверхности с помощью системы отклоняющих катушек синхронно с электронным пучком в видеотрубке, которая используется в качестве оптического дисплея. Оба электронных пучка управляются одним и тем же генератором сканирования, и увеличение — это просто отношение размеров дисплея и сканируемой области на поверхности образца. В сканирующей микроскопии используется детектирование различных сигналов, включая вторичные электроны, обратнорассеянные электроны, рентгеновское излучение и ток через образец (рис. 6.13, б). Двумерная карта снимаемого сигнала и представляет собой изображение поверхности в сканирующем электронном микроскопе.



а



б



в

Рис. 6.13. а - Схематическая диаграмма, иллюстрирующая принцип работы сканирующего электронного микроскопа. б - Типы сигналов, генерируемых при облучении поверхности пучком первичных электронов. в - Энергетический спектр электронов, испускаемых образцом, облучаемым первичными электронами с энергией E_p . На спектре отмечены диапазоны энергий, соответствующие вторичным электронам (ВЭ), обратнорассеянным электронам (ОРЭ) и оже-электронам (ОЭ)

Основные применения сканирующей электронной микроскопии связаны с визуализацией топографии и карты распределения элементов на поверхности (рис. 6.14). Чтобы рассмотреть природу контраста в различных режимах СЭМ, напомним структуру энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности, облучаемой пучком электронов с энергией E_0 (см. рис. 4.2 и 6.13, в). Кроме пика упруго рассеянных электронов при энергии E_0 спектр содержит широкий пик вторичных электронов (ВЭ) от 0 до около 50 эВ и область неупругих обратнорассеянных электронов (ОРЭ) (от 50 эВ до E_0). Оже-пики и потери на возбуждение плазмонов и межзонных переходов также попадают в диапазон ОРЭ. Подбором соответствующего детектора можно контролировать сигнал электронов соответствующего энергетического диапазона.

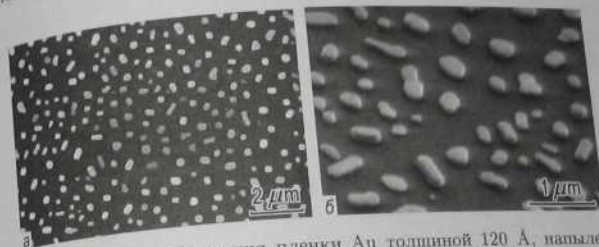


Рис. 6.14. СЭМ изображения пленки Au толщиной 120 Å, напыленной на поверхность $TiO_2(110)$ и отожженной при 500°C, показывающее островки золота а - при нормальном падении и б - под углом 45° [6.9]

Вторичные электроны (ВЭ). В режиме ВЭ электроны с энергией в несколько эВ регистрируются с помощью направленного детектора. Благодаря угловой зависимости выхода вторичных электронов и эффекту затенения изображение во вторичных электронах показывает топографию поверхности. Контраст, обусловленный химическим составом, в этом случае не столь существенный. Большинство вторичных электронов выходит из тонкого слоя (глубины несколько нанометров), облучаемого первичным пучком, что позволяет достигать разрешения 5–20 нм. Однако некоторые вторичные электроны возбуждаются обратнорассеянными электронами (которые выходят с области поверхности, превышающей пятно первичного пучка), поэтому на каждом изображении ВЭ присутствует контраст из-за обратнорассеянных электронов.

Обратнорассеянные электроны (ОРЭ). Для детектирования обратнорассеянных электронов с относительно высокими энергиями используются детекторы с большим углом сбора. Наиболее существенный контраст в режиме ОРЭ обусловлен зависимостью коэффициента обратного рассеяния от атомного номера элемента. Чем выше атомный номер, тем сильнее обратное рассеяние. Более того, если использовать соответствующий фильтр, выделить оже-пик или пик характеристической энергетической области на изображении. Более того, если использовать соответствующий фильтр, выделить оже-пик или пик характеристической энергетической области на изображении. Более того, если использовать соответствующий фильтр, выделить оже-пик или пик характеристической энергетической области на изображении. Более того, если использовать соответствующий фильтр, выделить оже-пик или пик характеристической энергетической области на изображении.

Ток через образец (ТО). По существу ток через образец – это разность тока первичного пучка и суммы токов вторичных и обратнорассеянных электронов. Если эмиссия вторичных электронов подавлена приложением положительного смещения к образцу, то карта тока через образец соответствует карте коэффициента обратного рассеяния в обратном контрасте. Заметим, что работа в режиме ТО не требует дополнительного детектора.

Рентгеновское излучение. Кроме вторичных и обратнорассеянных электронов пучок первичных электронов вызывает эмиссию рентгеновского излучения, которое тоже может быть использовано для формирования изображения поверхности. При использовании детектора, настроенного на характеристическую энергию рентгеновского излучения, можно получить карту пространственного распределения данного элемента по поверхности. Это качество подобно определению распределения элемента, используя оже-сигнал. Различие состоит в большей глубине зондирования в случае рентгеновского излучения (0,1–10 мкм) по сравнению со случаем оже-электронов (несколько нм). Как следствие, зондирование с помощью рентгеновского излучения обеспечивает худшее разрешение, но лучший анализ по глубине. В отличие от анализа с помощью оже-электронов, для зондирования рентгеновским излучением сверхвысоковакуумные условия не нужны.

Ток, индуцированный электронным пучком (ТИЭП). Облучение электронами полупроводников вызывает генерацию большого количества электронно-дырочных пар (несколько тысяч на падающий электрон). Генерируемые носители заряда разделяются в области пространственного заряда p - n перехода. Этот процесс приводит к возникновению тока, индуцированного электронным пучком (ТИЭП), который может быть усилен и использован для контроля полупроводниковых приборов (например, для изображения p - n переходов, для локализации мест лавинного пробоя, для визуализации электрически активных дефектов).

Катодолуминесценция. Катодолуминесценция, то есть излучение ультрафиолетового или видимого света, вызванного электронным бомбардировкой, тоже служит источником аналитической информации. Сигнал катодолуминесценции имеет очень малую интенсивность, следовательно, нужен очень чувствительный детектор с большим углом сбора. Катодолуминесценция часто используется в комбинации с ТИЭП для исследования полупроводниковых приборов, в частности, для получения изображения дефектов решетки, которые влияют на скорость рекомбинации носителей заряда.

6.7. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) был изобретен в начале 1980-х годов Гердом Биннигом и Генрихом Рорером (Gerd Binnig, Heinrich Rohrer), которые в 1986 году за это изобретение получили Нобелевскую премию по физике.

Основными компонентами сканирующего туннельного микроскопа (рис. 6.15) являются:

- **атомарно острая игла.** Иглы обычно изготавливаются из металлической проволоки (например, W, Pt-Ir, Au). Процедура подготовки атомарно острой иглы включает в себя предварительную обработку иглы *ex situ* (такую как механическая полировка, скос или электрохимическое травление) и последующую обработку *in situ* в СВВ-камере (такую как отжиг, испарение полем или даже «мягкое крушение» («soft crash») иглы касанием поверхности образца;
- **сканер** для растрового движения иглы по исследуемому участку поверхности образца. Пьезоэлектрические керамики используются в сканерах в качестве электромеханических преобразователей, так как они могут преобразовывать электрический сигнал от 1 мВ до 1 кВ в механическое движение в диапазоне от долей Å до нескольких мкм;
- **электронная цепь обратной связи** для контроля величины промежутка игла-образец;
- **компьютерная система** для управления положением иглы, сбора данных и преобразования данных в изображение.

Вспомогательные, но также необходимые компоненты СТМ включают:

- **систему грубого подвода** для того, чтобы подвести иглу к образцу на расстояние туннельного контакта, а если необходимо (например,

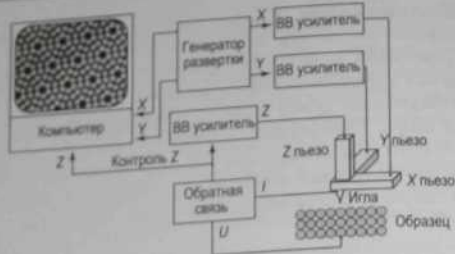


Рис. 6.15. Схематическая иллюстрация установки STM

для смены образца) отвести иглу назад на достаточное расстояние (несколько мм);

- **виброизоляция.** Для стабильной работы STM необходимо, чтобы изменения в расстоянии промежутка игла-образец, вызванные вибрациями, не превышали $\sim 0,01 \text{ \AA}$. Необходимая виброизоляция достигается путем подвешивания внутреннего блока STM с иглой и образцом на очень мягких пружинах, а эффективное демпфирование колебаний за счет взаимодействия вихревых токов, возбуждаемых в медных пластинах, прикрепленных к внутреннему блоку STM, и магнитного поля внешнего постоянного магнита.

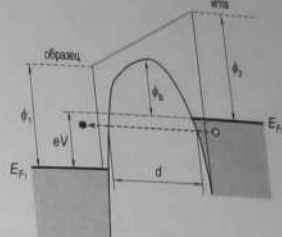
Рассмотрим принцип работы STM. Очень острая игла микроскопа помещается настолько близко к исследуемой поверхности, что волновые функции наиболее близкого атома иглы и атомов поверхности образца перекрываются. Это условие выполняется при величине промежутка игла-образец $\sim 5\text{--}10 \text{ \AA}$. Если приложить напряжение V между иглой и образцом, то через промежуток потечет туннельный ток. В упрощенной форме плотность туннельного тока j может быть представлена как:

$$j = \frac{D(V)V}{d} \cdot \exp(-A \phi_B^{1/2} d), \quad (6.2)$$

где d – эффективная ширина туннельного промежутка, $D(V)$ отражает плотность электронных состояний, A – константа, а ϕ_B – эффективная высота барьера туннельного перехода (рис. 6.16).

Экстремально высокое разрешение STM по вертикали обусловлено сильной зависимостью туннельного тока от ширины промежутка. Изменение промежутка на $\Delta d = 1 \text{ \AA}$ приводит к изменению тока на порядок величины, или если ток поддерживается постоянным с точ-

Рис. 6.16. Энергетическая диаграмма туннельного контакта иглы STM и металлического образца. E_{F1} и E_{F2} – уровни Ферми поверхности и иглы, ϕ_1 и ϕ_2 – работы выхода поверхности и иглы, ϕ_B – эффективная высота барьера, d – эффективная ширина туннельного промежутка, а V – приложенное напряжение. Диаграмма иллюстрирует ситуацию, когда STM зондирует незаполненные электронные состояния поверхности [6.10]



ностью 2%, то промежуток остается неизменным с точностью $0,01 \text{ \AA}$. Что касается горизонтального разрешения STM, то оно определяется тем фактом, что до 90% туннельного тока протекает через промежуток между «последним» атомом иглы и ближайшим к нему атомом поверхности. В STM можно различить атомы поверхности, находящиеся на расстоянии $\sim 2 \text{ \AA}$ друг от друга.

Сканируя иглой вдоль поверхности, можно получить картину топографии поверхности. Однако нужно иметь в виду, что STM чувствительна не столько к положению атомов, сколько к локальной плотности электронных состояний. Когда потенциал иглы по отношению к образцу, то картина STM соответствует отрицательным состояниям. При отрицательном потенциале на игре получают картину незаполненных состояний. Следовательно, максимумы на картине STM могут соответствовать и топографическим выпуклостям, и участкам с повышенной плотностью состояний.

В сканирующей туннельной микроскопии есть пять основных варьируемых параметров. Это горизонтальные координаты x и y , высота z , напряжение V и туннельный ток I . В зависимости от того, как эти параметры варьируются, выделяют три основных режима работы STM.

- **Режим постоянного тока.** В этом режиме I и V поддерживаются постоянными, x и y меняются в ходе сканирования иглы, а z измеряется.
- **Режим постоянной высоты,** который также называют режимом **токового изображения.** В этом режиме z и V поддерживаются постоянными, x и y меняются в ходе сканирования, а I измеряется.
- **Сканирующая туннельная спектроскопия (СТС).** Это целый набор режимов, в которых варьируется V .

Рассмотрим каждый из режимов более подробно.

Режим постоянного тока. Это наиболее часто используемый режим получения картин СТМ. В этом режиме игла движется вдоль поверхности при постоянном напряжении и токе. Для поддержания постоянного при фиксированном напряжении системы величина тока постоянно подстраивает вертикальное положение иглы, поддерживая напряжение V_z на z -электроэлектрическом элементе. В идеальном случае гомогенной (z — электроной точки зрения) поверхности, по мере сканирования (в направлении движения иглы) поверхность, по которой игла движется, повторяет все впадины и возвышения, то есть игла в ходе сканирования повторяет все особенности топографии поверхности (рис. 6.17, а). Высоты особенностей топографии поверхности определяются из величины V_z . В результате измерений на поверхности определяются из величины V_z . В результате измерений на поверхности определяются из величины V_z . В результате измерений на поверхности определяются из величины V_z . В результате измерений на поверхности определяются из величины V_z . В результате измерений на поверхности определяются из величины V_z .

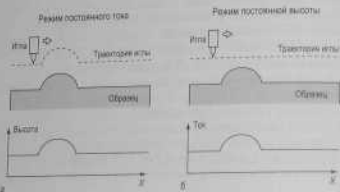


Рис. 6.17. Схематическая иллюстрация работы СТМ. а) — в режиме постоянного тока; б) — в режиме постоянной высоты

Режим постоянной высоты. В этом режиме иглой сканируют вдоль поверхности при постоянном измерении V_z , а электроны туннельный ток как функцию положения иглы (рис. 6.17, б). Напряжение между иглой и образцом поддерживается постоянным, а постоянная ишь образной связи велика, либо образная связь отключена. В этом

случае сканирование иглы можно вести со значительно большей скоростью по сравнению с режимом постоянного тока, так как от сложной системы не требуется реакция на все особенности поверхности, происходящие под иглой. Эта возможность особенно важна при изучении динамических процессов в реальном масштабе времени, в частности при съемке СТМ-видео. Недостатки же следующие: режим применим только для относительно гладких поверхностей; количественно определяете высот рельефа из изменения туннельного тока не столь просто, так как для него требуется независимое определение dI/dV для калибровки.

Сканирующая туннельная спектроскопия. Так как туннельный ток определяется тунелированием электронов состоящими в интервале энергий, определенном напряжением V , то, варьируя V , можно получить информацию о локальной плотности состояний как функции энергии. Один из путей — это получить в режиме постоянного тока набор СТМ-изображений одного и того же участка поверхности при разных значениях V и обеих полярности. Другой путь — это в каждой точке скана измерить зависимость туннельного тока I от напряжения V при постоянном расстоянии от иглы до образца. Из измеренных кривых $I-V$ можно рассчитать $(dI/dV)/I/V$, что близко соответствует плотности электронных состояний образца. Таким образом, можно получить пространственное распределение плотности данных состояний. Такую методику называют туннельной спектроскопией поперек изображений [6.11].

СТС дает возможность зондировать локальные электронные свойства заранее выбранной области, в принципе одного атома на поверхности (рис. 6.18). Это позволяет различить на поверхности атомы разной химической природы. В общем случае спектроскопическая информация весьма полезна при рассмотрении таких вопросов, как ширина запрещенной зоны, искривление зон у поверхности, химические связи.

Однако, в общем случае, нет простого и ясного способа интерпретации данных СТС. Для обоснованного рассмотрения необходимы тщательные теоретические расчеты, и даже в этом случае надо быть достаточно осторожным с выводами. Например, обычно считают, что игла не имеет каких-либо особенностей, а ее плотность электронных состояний аналогична газу свободных электронов в идеальном металле. На самом деле справедливость такого предположения требует проверки. Другая проблема связана с тем, что туннельный ток зависит также от плотности вероятности тунелирования. В результате бес-

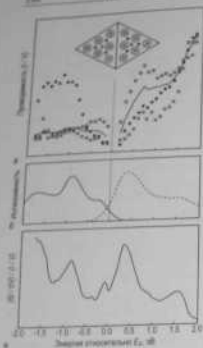


Рис. 6.18. Схематическая иллюстрация получения СТС данных.

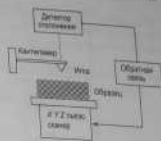
\circ – в виде спектров туннельной проводимости (I/V) для поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, усредненных по одной элементарной ячейке (сплошная линия), и измеренных в отдельных точках ячейки: (\square) на адрате, (\bullet) на рещ-атоме, (\times) в центральном положении; δ – поверхностные состояния поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, наблюдаемые с помощью ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии (сплошная линия) и обратной фотоэмиссионной спектроскопии (пунктирная линия); ϵ – усредненные по плоскости туннельные спектры $(dI/dV)/(I/V)$ [6.12].

ная плотность состояний не детектируется в СТС измерениях, если эти состояния не перекрываются с иглой.

6.8. Атомно-силовая микроскопия

Успех сканирующей туннельной микроскопии стимулировали развитие целого класса новых методов сканирующей зондовой микроскопии (например, атомно-силовая микроскопия, микроскопия латеральных сил, микроскопия магнитных сил и так далее). Подобно сканирующей туннельной микроскопии во всех методах используются пьезоэлектрические преобразователи, которые обеспечивают возможность контролировать положение иглы по отношению к поверхности образца с высокой точностью и, таким образом, получать карту измеренного свойства поверхности в нанометровом или атомном масштабе. Среди этих методов атомно-силовая микроскопия (АСМ) получила наиболее широкое применение.

Рис. 6.19. Схематическая иллюстрация работы атомно-силового микроскопа (АСМ) [6.14].



Атомно-силовой микроскоп был изобретен Биннигом, Клуэтом и Гербером (Binnig, Quate, Gerber) в 1986 году [6.13]. Атомно-силовой микроскоп чувствителен к силам, действующим между иглой и образцом. Принцип работы АСМ проиллюстрирован на рис. 6.19. Острая игла длиной в несколько мкм закреплена на свободном конце кантилевера (кромштейна), длина которого обычно составляет 100–200 мкм. Межатомные силы между иглой и атомами поверхности образца заставляют кантилевер изгибаться. Смещение кантилевера детектируется с помощью датчика. Для измерения малых смещений кантилевера используются несколько методов. В своей оригинальной работе Бинниг с сотрудниками использовали в качестве датчика иглу СТМ и измеряли туннельный ток между иглой СТМ и проводящей задней стороной кантилевера (рис. 6.20, а). Другие датчики используют оптическую интерферометрию (рис. 6.20, б), отражение лазерного луча от задней стороны кантилевера (рис. 6.20, в) или измерение электрической емкости между кантилевером и электродом, расположенным вплотную к задней стороне кантилевера (рис. 6.20, г). Обычно датчики позволяют детектировать отклонения на 10^{-2} Å. Измеряя отклонение кантилевера в ходе сканирования иглой поверхности образца, получают картину топографии поверхности. Очевидное преимущество атомно-силовой микроскопии – это то, что она применима для исследования любых типов поверхностей: и проводящих, и полупроводниковых, и диэлектрических.

Чтобы рассмотреть взаимодействие между иглой и образцом, обратимся к зависимости силы, действующей между атомами, как функции межатомного расстояния (рис. 6.21). Когда игла находится на достаточно большом расстоянии от образца (правая часть зависимости), кантилевер слабо притягивается к образцу. С уменьшением расстояния это притяжение усиливается до тех пор, когда расстояние становится настолько малым, что электронные облака иглы и атомов пе-

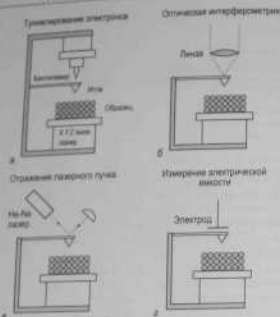


Рис. 6.20. Некоторые методы, используемые для детектирования отклонений кантилвера в АСМ.

а - туннелирование электронов; б - оптическая интерферометрия; в - отражение лазерного луча; г - измерение электрической емкости [6.15]



Рис. 6.21. Качественная зависимость силы ван-дер-Ваальса от величины межатомного расстояния. На зависимости отмечены диапазоны расстояний от иглы до образца, используемые для работы АСМ в контактном и бесконтактном режимах

высокости начинают испытывать электростатическое отталкивание. Суммарная сила обращается в ноль на расстоянии порядка длины атомической связи (несколько Å), и при меньших расстояниях происходит отталкивание.

Диапазоны расстояний от иглы до образца, используемые для получения АСМ изображений, определяют режим работы, а именно,

- контактный режим;
- бесконтактный режим;
- полуконтактный режим (tapping mode).

Контактный режим АСМ. В контактном режиме расстояние от иглы до образца составляет порядка нескольких Å. Таким образом, игла АСМ находится в мягком физическом контакте с образцом и подвержена действию сил отталкивания. Чтобы избежать повреждения исследуемой поверхности, кантилвер не должен быть слишком жестким, иными словами, упругая константа кантилвера должна быть меньше «эффективной» упругой константы атомных связей на поверхности образца. В этом случае взаимодействие между иглой и образцом заставит кантилвер изгибаться, повторяя топографию поверхности. Топографические изображения в АСМ обычно получают в одном из двух режимов:

- в режиме постоянной высоты или
- в режиме постоянной силы.

В режиме постоянной высоты высота сканера зафиксирована, и отклонения кантилвера измеряются для построения топографического изображения. Режим постоянной высоты предпочтителен для получения изображений атомного масштаба от атомарно гладких поверхностей (случай, когда отклонения кантилвера малы), а также для записи в реальном масштабе времени быстро меняющихся поверхностей (случай, когда необходимо быстрое сканирование).

В режиме постоянной силы в ходе сканирования поддерживается постоянным отклонение кантилвера (что означает неизменность суммарной силы, действующей на кантилвер) путем непрерывной подстройки высоты сканера с помощью системы слежения. Изображение строится на основе вертикальных перемещений кантилвера. Режим постоянной силы применяется наиболее часто, так как суммарная сила хорошо контролируется, а получаемый набор данных удобен для интерпретации. Недостаток этого режима - ограниченная скорость сканирования из-за конечной скорости функционирования цепи обратной связи.

Бесконтактный режим АСМ. В бесконтактном режиме расстояние от иглы до образца обычно порядка десятков или сотен \AA , то есть на кантилевер действует сила притяжения. В этом режиме жесткость кантилевера заставляло колебаться вблизи его резонансной частоты. Типичные частоты в диапазоне от 100 до 400 кГц, типичные амплитуды порядка десятков \AA . Из-за вынужденных с образцом резонансных частота кантилевера f_0 меняется согласно:

$$f_0 \propto \sqrt{c - F^*} \quad (6.3)$$

где c – упругая константа кантилевера, а F^* – градиент силы. Если резонансная частота (или амплитуда колебаний) поддерживается постоянной с помощью системы обратной связи, которая контролирует высоту сканера, то игла будет следовать по линиям постоянного градиента. Перемещение сканера используется для создания набора данных. Этот режим также называют режимом *востановленного градиента*. Эффективность такого выхода была продемонстрирована достиганием атомного разрешения в изображениях АСМ, полученных в бесконтактном режиме (рис. 6.22).

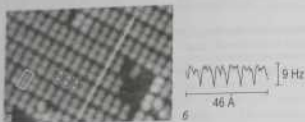


Рис. 6.22. а – АСМ-изображение, полученное в бесконтактном режиме. Учетки $60 \times 46 \text{\AA}$ шагной поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$. Изображение получено с использованием системы отражения лазерного луча, контролирующаяся с помощью частоты. Амплитуда колебаний кантилевера была около 65 \AA . Визуальная ячейка 2×1 области. б – Поперечный профиль вдоль белой линии на рис. а [6.16]

Полуконтактный режим АСМ. Этот режим аналогичен бесконтактному режиму с тем только отличием, что игла кантилевера в нижней точке своих колебаний слегка касается поверхности образца. Полуконтактный режим не обеспечивает атомного разрешения, но зато оказывается достаточно успешным для получения изображений шероховатых поверхностей с высоким рельефом.

Задачи

- В полевом эмиссионном микроскопе острый вольфрамовый иглы (работа выхода 4,5 эВ) имеет радиус кривизны 500 \AA и находится под потенциалом -5 кВ по отношению к окружающей среде;
 - оцените напряженность электрического поля у острого иглы;
 - на какое расстояние должен прокруцировать электрон, чтобы покинуть иглу?
 Для ответа обратиться к рис. 10.22.
- В просвечивающем электронном микроскопе объективная линза с фокусным расстоянием 2 мм формирует изображение на расстоянии 10 см от центра линзы. Рассчитайте увеличение изображения для приближения тонких дисков.
- Объясните почему в СТС для характеристики плотности состояний используется зависимость $(dI/dV)/(I/V)$ от V , тогда как просто зависимость I от V недостаточна.
- Кантилевер из кремния, используемый в атомно-силовом микроскопе, имеет упругую константу $k \sim 50 \text{ Н/м}$ и собственную частоту механических колебаний $\omega_0 = 175 \text{ кГц}$. Оценить массу кантилевера.

Дополнительная литература

- Миронов В. Д. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. 114 с.
- Bai C. Scanning tunneling microscopy and its application. В.: Springer, 1995. 368 p.
- Bauer E. Low energy electron microscopy // Rep. Progr. Phys. 1994. Vol. 57. P. 895–938.
- Heidenreich R. D. Fundamentals of transmission electron microscopy. N. Y.: Interscience, 1964. 414 p.
- Müller E. W., Tsong T. T. Field ion microscopy: Principles and applications. N. Y.: Elsevier, 1969. 314 p.
- Reimer L. Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis. В.: Springer, 1985. 457 p.

- Scanning tunneling microscopy II: Further applications and related scanning techniques / Ed. by H. Wiesendanger, H.J. Güntherodt. 2nd ed. B.: Springer, 1995. 349 p. (Springer Ser. in Surface Sci., Vol. 28).
- Tromp R.M. Spectroscopy with the scanning tunneling microscope: A critical review // *J. Phys. C*. 1989. Vol. 1. P. 10211-10228.
- Yagi K. Reflection electron microscopy: Studies of surface structures and surface dynamic processes // *Surface Sci. Rep.* 1993. Vol. 17. P. 305-362.

Глава 7. Атомная структура чистых поверхностей

Большинство исследований в физике поверхности начинается с приготовления чистой поверхности подложки. Поэтому знание об атомной структуре чистых поверхностей очень важно. Известно, что структура поверхности большинства кристаллов (особенно это касается полупроводников) сильно модифицирована по отношению к структуре соответствующих атомных плоскостей в объеме кристалла. В этой главе сначала будут определены основные типы этих модификаций (релаксация и реконструкция), а затем они будут проиллюстрированы на реальных примерах. Эти примеры, конечно, не могут охватить все многообразие атомных структур, но они должны дать представление о том, как может выглядеть чистая поверхность кристалла и какие физические явления могут отвечать за формирование конкретной структуры поверхности.

7.1. Релаксация и реконструкция

Представим, что бесконечный кристалл расколот вдоль определенной кристаллографической плоскости, и рассмотрим атомную структуру поверхности полубесконечного образца, образовавшегося в результате скола. Из-за того, что атомы с одной стороны отсутствуют, характер межатомных сил на поверхности должен измениться. В результате равновесная структура верхнего атомного слоя должна отличаться от соответствующей атомной плоскости в объеме. Это, в самом деле, и происходит в реальности, и поверхность, имеющая атомное строение подобно плоскости в объеме, скорее исключение, чем правило. Выделяют два основных типа атомной перестройки поверхности:

- релаксация;
- реконструкция.

Релаксация. В свою очередь релаксация подразделяется на нормальную и латеральную (последнюю называют также параллельной

для транзитивной). Нормальная релаксация соответствует случаю, когда атомная структура верхнего слоя та же, что и в объеме, но расстояние между вершинами в верхнем слое отличается от расстояния между плоскостями в объеме (рис. 7.1, а). В чистом виде нормальная релаксация наблюдается в металлах. В большинстве случаев вместо релаксации наблюдается межатомное расстояние. Для более глубокого понимания первого межатомного расстояния можно обратиться к глубинной (чисто осцилляторной). В дополнение к нормальной релаксации иногда имеет место однородное смещение верхнего слоя параллельно поверхности. В этом случае говорят о латеральной или некоординатной релаксации (рис. 7.1, б). Она наблюдается в основном на высокоиндексных плоскостях с низкой концентрацией атомов.

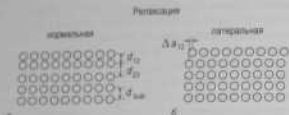


Рис. 7.1. Схематическая иллюстрация, а - нормальной; б - латеральной релаксаций верхнего атомного слоя поверхностного кристалла

Реконструкция. Многообразие случаев, когда атомная структура верхнего слоя модифицирована, характеризуется термином реконструкция. В большинстве случаев реконструированная поверхность имеет симметрию и периодичность, отличающиеся от таковых для плоскостей в объеме. Однако даже в том случае, когда решетка 1×1 сохраняется, но атомное строение дуэриной элементарной ячейки (то есть базиса) изменилось, тоже говорят о реконструкции.

В зависимости от того, сохраняется ли неизменным число атомов в верхнем слое (или слое), любую реконструкцию можно отнести к одному из двух типов, а именно:

- консервативной реконструкции;
- неконсервативной реконструкции.

При консервативной реконструкции число атомов сохраняется и реконструкция заключается только в смещении поверхностных ато-

мов из их идеальных положений. Поэтому консервативную реконструкцию в литературе иногда называют сдвигающей (*displacive*). Простой пример консервативной реконструкции — это спаривание атомов верхнего слоя (образование димеров), которое приводит к удвоению периода (рис. 7.2, а). Более сложный пример консервативной многократной реконструкции показан на рис. 7.2, в: хотя число атомов в каждом из трех верхних слоев отличается от числа атомов в объемных слоях, их суммарное число соответствует числу атомов в объемных слоях (в данном случае двум).

При неконсервативной реконструкции число атомов в реконструированном слое отличается от объема. Наглядный пример — это реконструкция с отсутствующими рядами (*missing-row reconstruction*) (рис. 7.2, б), в которой каждый второй атомный ряд удален, в результате чего в верхнем слое остается половина атомов. На рис. 7.2, з определен пример неконсервативной реконструкции, в которую включены три верхних слоя. В этом примере суммарное число атомов не равно числу атомов в целом количестве объемных слоев.



Рис. 7.2. Схематическая иллюстрация возможных типов реконструкций, а и в представляют консервативные реконструкции, то есть случаи, когда концентрация поверхностных атомов сохраняется; б и з представляют неконсервативные реконструкции, то есть случаи, когда концентрация поверхностных атомов уменьшается. На рис. а и б только атомы самого верхнего слоя участвуют в реконструкции; на рис. в и з реконструкция включены атомы нескольких верхних слоев

В то время как реконструкция наблюдается для ограниченного числа металлических поверхностей, она является характерной чертой

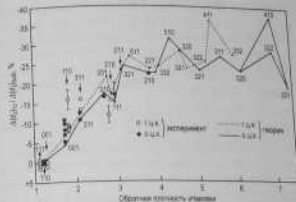
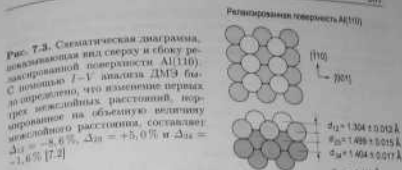
для большинства поверхностей полупроводников. В случае полупроводников объемноподобная свободная поверхность нестабильна из-за наличия большого количества незавершенных (оборванных) связей. Для того чтобы уменьшить свободную энергию поверхности, атомы стремятся к своим первоначальным положениям, чтобы образован связи между их своих первоначальными положениями, чтобы образован связи между s другим, насытить оборванные связи. Дальнейшее увеличение энергии поверхности происходит за счет переноса заряда между оставшимися незавершенными связями (в результате некоторые из них становятся ионизированными, а другие заполненными). Этот механизм называют автоионизацией [7.1]. С другой стороны, смещение атомов приводит к возникновению несимметрических напряжений в решетке, что приводит к возникновению энергии поверхности. Результат противодействия увеличивает свободную энергию поверхности. Результат противодействия этих двух тенденций и определяет конкретную структуру реконструированной поверхности. Обычно реконструкция верхнего слоя сопровождается релаксацией более глубоких слоев.

7.2. Релаксированные поверхности металлов

За редким исключением поверхности большинства металлов нереконструированные и подвержены релаксации. Для низкоиндексных плоскостей релаксации, как правило, чисто нормальная. Некоторые высокоиндексные плоскости характеризуются комбинацией нормальной и латеральной релаксаций.

7.2.1. Al(110)

Поверхность Al(110) (рис. 7.3) представляет типичный пример релаксации низкоиндексной металлической поверхности. Это чисто нормальная релаксация. Подобно большинству металлов, первое межслойное расстояние d_{12} сжато. Величина этого сжатия, нормированная на величину межслойного расстояния в объеме кристалла, $\Delta d_{12} = (d_{12} - d_{bulk})/d_{bulk}$, составляет $-8,6\%$. В общем случае, для г.д.к. и о.д.к. металлов эта величина находится в диапазоне от нуля до нескольких десятков процентов, причем она выше для поверхностей с низкой плотностью упаковки атомов (рис. 7.4). Отклонение межслойного расстояния от объемного значения убывает с глубиной, причем часто осцилляторно (таблица 7.1). В частности, в случае поверхности Al(110) второе межслойное расстояние растнуто на $+5,0\%$, а третье лишь сжато, хотя и незначительно, на $-1,6\%$ [7.2].



Идеальная и релаксированная поверхности (211) железа (о.д.к. металла) показаны на рис. 7.5. Примечательной особенностью поверхности Fe(211) является то, что атомы верхнего слоя в объемноподобных положениях несимметрично расположены по отношению к атомам второго слоя. Смещение атомов первого слоя в симметричные положения привело бы к тому, что у каждого атома будет четыре ближайших соседа, а не два как в объемноподобной структуре. Одна-

7.2.2. Fe(211)

Таблица 7.1. Максимальная релаксация поверхностей Fe (н.д.к.) и Ni (н.д.к.). Величины релаксации слоев в процентах для расстояний между слоями $(n, 2, 3, \dots)$ - верхнего слоя. Объемные значения d указывают, отклонения от значений релаксации, измеренные в той же строчке, к нормальной (d_n) или тангенциальной (d_t) релаксации

Плоск.	Объемн. знач., Å	Релаксация, %				Ссылка
		Δ_{12}	Δ_{13}	Δ_{14}	Δ_{15}	
Fe						
(100)	$d_n = 1,433$	-5 ± 2	$+5 \pm 2$			[7.9]
(110)	$d_t = 2,027$	перерелаксированная				[7.5]
(111)	$d_n = 0,827$	$-18,9 \pm 3$	$-9,8 \pm 3$	$+4,2 \pm 4$	$-2,2 \pm 4$	[7.6]
(210)	$d_n = 0,641$	$-22,0 \pm 5$	$-11,1 \pm 5$	$+17,0 \pm 5$	$-4,8 \pm 5$	[7.7]
	$d_t = 1,923$	$+7,1 \pm 1,6$	$+1,4 \pm 2,6$	$+0,0 \pm 2,6$	$+4,0 \pm 0,6$	
Ni						
(100)	$d_n = 1,762$	перерелаксированная				[7.8]
(110)	$d_n = 1,240$	$-8,5 \pm 1,5$	$+3,5 \pm 1,5$	$+1,0 \pm 1,5$		[7.9]
(111)	$d_n = 2,033$	$+3,0 \pm 1,5$				[7.10]
(311)	$d_n = 1,062$	$-15,9 \pm 1,0$	$+4,1 \pm 1,5$	$-1,6 \pm 1,6$		[7.11]
	$d_t = 1,878$	$-0,8 \pm 1,9$	$-1,4 \pm 1,9$	$-0,5 \pm 3,2$		

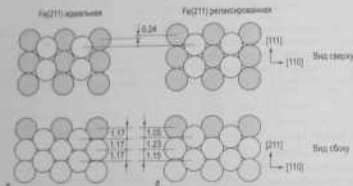


Рис. 7.5. Стереогрифическая диаграмма, показывающая вид сверху и сбоку: а - перерелаксированной; б - релаксированной поверхности Fe(211). Релаксация включает в себя латеральное смещение верхнего слоя на 14,5% и осевую нормальную релаксацию межслойных расстояний на $\Delta_{12} = -10,4\%$, $\Delta_{23} = +5,4\%$ и $\Delta_{34} = -1,3\%$ [7.12].

но такое смещение привело бы к уменьшению межслойного расстояния между атомами первого и третьего слоев. Таким образом, из латерального смещения верхнего слоя вытекает релаксация межслойных расстояний. С помощью I-V анализа ДМЭ были определены следующие величины для релаксированной поверхности Fe(211): латеральное смещение первого слоя относительно второго $-14,5 \pm 1,8\%$ и второго относительно третьего $+2,2 \pm 1,8\%$, первое межслойное расстояние относительно третьего $+10,4 \pm 2,6\%$, второе межслойное расстояние d_{23} сжато на $5,4 \pm 2,6\%$ и третье межслойное расстояние d_{34} сжато на $1,3 \pm 3,4\%$ [7.12].

7.3. Реконструированные поверхности металлов

Хотя поверхности большинства металлов переконструированы, на поверхности некоторых благородных и полублагородных г.д.к. металлов (например, Au, Ir и Pt), а также переходных о.д.к. металлов (W и Mo) наблюдаются реконструкции.

7.3.1. Pt(100)

Платина — это г.д.к. металл, а ее идеальная переконструированная поверхность (100) представляет собой массив атомов, образующих квадратную решетку. Упаковка атомов на идеальной поверхности Pt(100) плотная, в результате чего она находится под воздействием растягивающего напряжения и, следовательно, нестабильна. Более предпочтительной была бы более плотная упаковка атомов, а действительно, эта поверхность перестраивается в плотноупакованной квадратноосновательный слой (рис. 7.6-7.7). При реконструкции плотность атомов меняется на $\sim 20\%$. Другое следствие реконструкции верхнего слоя — это модификация его связи с нижележащим атомным слоем. Таким образом, реконструкция управляется балансом между выигрышем в энергии, связанным с увеличением плотности упаковки атомов, и проигрышем в энергии за счет межатомических напряжений из-за несоответствия решеток верхнего и нижележащего слоев. Из-за различия в симметрии верхнего слоя и подложки структура поверхности имеет либо очень большой период (например, 20×5 или 29×5), либо азорамерна, хотя в ранних работах с использованием ДМЭ считали, что ее периодичность 1×5 . Качественно похожие (хотя и не идентичные) квазипериодические реконструкции наблюдались также на поверхностях Au(100) и Ir(100).

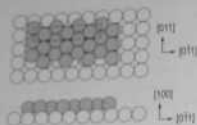


Рис. 7.6. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая гексагональную упаковку атомов Pt верхнего слоя (показаны серыми кружками) на атомной плоскости Pt(100) с квадратной решеткой (показаны белыми кружками). В показанной идеальной слезе поверхность имеет периодичность 1×5 . В реальности элементарная ячейка суперструктуры гораздо больше или может быть даже несоразмерна по отношению к подложке (см. рис. 7.7).

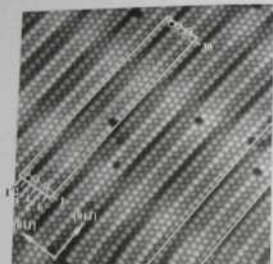


Рис. 7.7. STM изображение квадратичной реконструированной поверхности Pt(100). Элементарная ячейка суперструктуры содержит более 30 атомов в направлении $[011]$ и шесть атомов в направлении $[013]$. Однако в направлении $[011]$ видны длиннопериодические модуляции, которые указывают на то, что период в этом направлении не равен точно пяти периодам подложки [7,13].

7.3.2. Pt(110)

Идеальная грань (110) г.д.к. кристалла состоит из атомных рядов вдоль направления $[1\bar{1}0]$ (рис. 7.8, а). Для реальной атомарно чи-

стой поверхности Pt(110) (приготовленной, например, ионным распылением с последующим отжигом) было обнаружено удвоение периода вдоль направления $[001]$. На основе результатов разнообразных экспериментальных и теоретических исследований было установлено, что удвоение периода связано с отсутствием каждого второго ряда на поверхности (рис. 7.8, б). В частности, это ясно видно на STM изображениях (рис. 7.9). Детальный структурный анализ показал, что реконструкция сопровождается заметным искажением структуры прилежащих слоев, включая сжатие первого межслойного расстояния, которое спаривание рядов во втором слое и сближение третьего слоя.

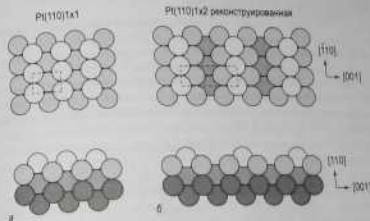


Рис. 7.8. Схематическая диаграмма, показывающая атомное строение, а - идеальной переконструированной поверхности Pt(110) 1×1 , б - реконструированной поверхности Pt(110) 2×1 со структурой отсутствующих рядов (missing-row structure).

Причину образования структуры отсутствующих рядов можно качественно понять, если принять во внимание то, что среди прочих низкоиндексных граней поверхность (111) имеет минимальную энергию. По существу поверхность Pt(110) 2×1 состоит из микрофасеток (111) , в результате чего ее энергия понижается. Структура отсутствующих рядов с периодичностью 2×1 наблюдается также на чистой поверхности Au(110), а на поверхностях Ir(110) и Pd(110) она, по-видимому, стабилизирована некоторым небольшим количеством примеси.



Рис. 7.9. STM изображение поверхности Pt(110) 2×1 после осаждения на нее субмонослойного количества Pt. Осажденные атомы Pt занимают места в канавках структуры отсутствующих рядов [7.14]

7.3.3. W(100)

Вольфрам — это металл с о.д.к. решеткой, следовательно, верхний слой атомов нереконструированной поверхности W(100) 1×1 образует квадратную структуру с периодом, равным постоянной объемной решетки (3.16 Å) (рис. 7.10, а).

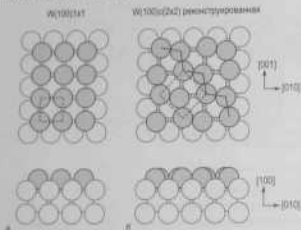


Рис. 7.10. Схематическая диаграмма, показывающая атомное строение, а — идеальной нереконструированной поверхности W(100) 1×1 , б — реконструированной поверхности W(100) $\sqrt{2} \times \sqrt{2} R45^\circ$ с зигзагообразными цепочками (указаны шпилькой линиями), образованными за счет попередного смещения атомов верхнего слоя из своих идеальных положений. Элементарная ячейка объема не пунктирной линией

При низких температурах (ниже ~ 300 K) на поверхности W(100) наблюдается реконструкция $c(2 \times 2)$ ($\sqrt{2} \times \sqrt{2} R45^\circ$). В этой структуре атомы верхнего слоя попеременно смещены от своих идеальных положений на небольшую величину (~ 0.2 Å) вдоль направлений $[011]$ и $[0\bar{1}1]$ и, таким образом, образуют зигзагообразные цепочки вдоль направления $[011]$ (рис. 7.10, б). В результате периодичность поверхности становится $c(2 \times 2)$. Существуют два типа доменов, так как атомы могут смещаться в направлениях $[011]$ и $[0\bar{1}1]$. Переход между структурами 1×1 и $c(2 \times 2)$ обратимый.

7.4. Поверхность графита

Графит представляет собой классический пример слоистого материала (рис. 7.11). Внутри атомного слоя каждый атом С образует связи с тремя соседними атомами С, и в результате чего образуется гексагональная структура с двумя атомами С на элементарную ячейку. Латеральные связи короткие (1.415 Å) и очень прочные. Межслойное же расстояние, напротив, большое (3.354 Å) и межслойные связи слабы. В результате внешняя поверхность (0001) графита сохраняет нереконструированную объемноподобную структуру, и релаксация (сжатие) расстояния между первым и вторым слоями мало (0.05 Å, то есть 1.5 % от величины в объеме) [7.15]. Поверхность графита химически инертна и, поэтому, является подходящей подложкой для изучения явлений физичесорбции. Чистая поверхность графита может быть легко приготовлена с помощью ленточной «сочетки» достаточно пружинящую ленту к плоской поверхности и потянуть. Лента удалит тонкий слой графита, оставив свежесколотую поверхность.

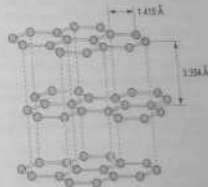


Рис. 7.11. Структура графита состоит из плоских атомных слоев, слабо связанных между собой. Внешняя поверхность (0001) нереконструированная, и первое межслойное расстояние слабо зависит на 0.05 Å (1.5 % от объемного значения)

7.5. Поверхности элементарных полупроводников

Кремний и германий имеют одну и ту же структуру алмаза. Напомним, что пространственная решетка структуры алмаза — с.п.к., а базис состоит из двух атомов с координатами $0,0,0$ и $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ в непермисивной г.д.к. ячейке. Атомы в структуре алмаза имеют тетраэдрическую координацию: каждый атом имеет четыре ближайших соседа. Постоянная решетки равна $5,43 \text{ \AA}$ для Si и $5,65 \text{ \AA}$ для Ge.

7.5.1. Si(100)

Настоящая объемноидальная поверхность Si(100) представляет собой квадратную решетку, образованную атомами Si, каждый из которых связан с двумя атомами второго слоя и имеет две незавершенные связи (рис. 7.12, а). На реконструированной поверхности Si(100) атомы спариваются, образуя димеры, в результате число незавершенных связей уменьшается вдвое (рис. 7.12, б). Из димеров формируются ряды, и поверхность имеет периодичность 2×1 . Димерная модель была предложена в 1959 году в димонерской работе Шлиера и Фарнворта (Schlier, Farnworth) [7.16], в которой периодичность 2×1 поверхности Si(100) была впервые обнаружена с помощью метода ДМЭ.

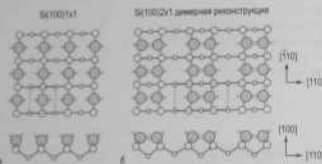
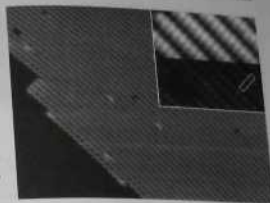


Рис. 7.12. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая атомное строение, а — идеальной черкоструктурированной поверхности Si(100)1x1; б — реконструированной (димеризованной) поверхности Si(100)2x1. Атомы Si первого слоя выделены, элементарные ячейки обведены штриховой линией

Ряды димеров ясно видны на STM изображениях, представленных на рис. 7.13. Димеры видны как вытянутые максимумы на изображениях заполненных состояний и как пара круглых максимумов на

Рис. 7.13. STM изображение заполненных состояний поверхности Si(100)2x1. На вставке показано STM изображение высоты распределения структуры димерного ряда заполненных состояний (верхняя часть) и незаполненных состояний (нижняя часть). Элементарная ячейка 2×1 обведена



изображениях незаполненных состояний. Хотя на STM изображениях димеры выглядят симметричными, хорошо установлено, что на самом деле они наклонены на угол около 18° . Более того, геометрический наклон сопровождается переносом электронного заряда от нижнего к верхнему атому. При комнатной температуре димеры динамически переключаются между двумя возможными состояниями. Переключение димеров — случайный процесс, и он происходит гораздо быстрее скорости записи в STM. Поэтому STM изображения отражают усредненное по времени положение димеров и отражают асимметричные димеры как симметричные. Однако можно заметить, что наклон димеров зафиксирован и рядах у краев ступеней и вблизи некоторых поверхностных дефектов. В STM изображениях заполненных состояний эти ряды выглядят как зигзагообразные цепочки.

Если поверхность Si(100) охладить ниже $\sim 200 \text{ K}$, переключение димеров замораживается, и число наклонных димеров, видимых на STM изображениях, значительно увеличивается. Взаимодействие между димерными рядами приводит к упорядочению наклонных димеров и образованию антисимметричной структуры, в которой димеры в соседних рядах наклонены в противоположных направлениях. Эта структура имеет периодичность $c(4 \times 2)$ (рис. 7.14) и считается основным состоянием атомарно чистой поверхности Si(100). Следует отметить, что атомарно чистая поверхность Ge(100) также состоит из наклонных димеров (таблица 7.2), упорядочение которых при низких температурах также приводит к реконструкции $c(4 \times 2)$.

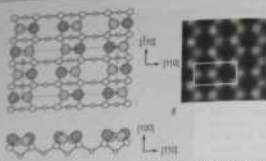


Рис. 7.14. а – Схематическая диаграмма структуры $\text{Si}(100)-(4 \times 2)$, образованной коррелированными наклонными соседними димерами. Верхний и нижний атомы наклонного димера показаны средло-серыми и темно-серыми кругами соответственно. б – СТМ изображение заполненных состояний поверхности $\text{Si}(100)-(4 \times 2)$, полученной охлаждением образца до 83К [7.17]. Круглые максимумы на СТМ изображении соответствуют вершинам атомов и наклонным димерам. Элементарная ячейка (4×2) обведена

Таблица 7.2. Структурные параметры поверхности (100) элементарных полупроводников, a_0 – постоянная решетки, a – длина связи (см. рис. 7.19)

Материал	a_0 , Å	a , Å	Длина димера, Å	Угол наклона, °	Ссылка
Si	3,431	2,35	$2,28 \pm 0,05$	18 ± 1	[7.18]
Ge	5,658	2,45	$2,34 \pm 0,01$	19 ± 1	[7.19]

7.5.2. $\text{Si}(111)$

На атомарно чистой поверхности $\text{Si}(111)$ наблюдаются две основные реконструкции: 2×1 и 7×7 , хотя некоторые другие реконструкции, связанные со структурой 7×7 , могут быть получены при определенных условиях. Поверхность со структурой 2×1 получается при сколе кристалла Si вдоль грани (111). Структура 2×1 метастабильна и необратимо переходит в реконструкцию 7×7 при прогреве до температуры около 400°C. Реконструкция 7×7 стабильна до температуры около 850°C, где она претерпевает переход типа «порядок-беспорядок» в структуру 1×1 . Этот переход обратимый, и при медленном охлаждении реконструкция 7×7 восстанавливается.

$\text{Si}(111)2 \times 1$. Установлено, что модель π -связанных цепочек (π -bonded chain model) дает правильное описание структуры сколотой поверхности $\text{Si}(111)2 \times 1$. Модель была предложена Пэнди (Pandey) [7.20], который предполагает радикальную перестройку поверхности, в которой

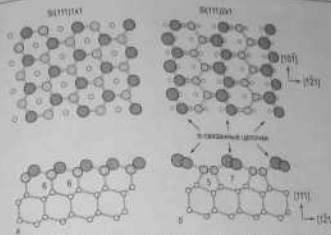


Рис. 7.15. а – Схематическая диаграмма, иллюстрирующая атомное строение идеальной перестроившейся поверхности $\text{Si}(111)1 \times 1$. Атомы Si второго и третьего периодов слоя показаны темно-серыми, светлыми и белыми кругками, соответственно. Заметно, что атомы первого и второго слоев образуют двойной слой $\text{Si}(111)$. На виде сбоку указаны π -связанные кольца. б – Модель π -связанных цепочек Пэнди реконструированной поверхности $\text{Si}(111)2 \times 1$, полученной сколом в вакууме. Атомы верхней поверхности $\text{Si}(111)$ показаны темно-серыми кругками. Si, образующие π -связанные цепочки, показаны светло-серыми кругками. На виде сбоку показаны пяти- и шести-членные кольца. Элементарная ячейка поверхности обведена пунктирной линией.

связи между половинтой атомов второго и третьего слоев перестраиваются таким образом, что шести-членные кольца объемноподобной поверхности (см. вид сбоку на рис. 7.15, а) преобразуются в последовательности семи- и пятичленных колец (рис. 7.15, б). В результате атомы Si первого и второго слоев образуют изгибообразные цепочки. Атомы Si в верхних цепочках связаны друг с другом π -связями и попеременно смещены вверх и вниз, делая π -связанные цепочки слегка покоробленными (buckled) [7.21]. Отмечается, что модель π -связанных цепочек Пэнди справедлива для описания и сколотой поверхности $\text{Ge}(111)2 \times 1$.

$\text{Si}(111)7 \times 7$. $\text{Si}(111)7 \times 7$ – очень примечательная структура, так как, с одной стороны, она показывает несколько сложной и красивой, может быть реконструкция, а с другой стороны, дает пример того, как совместные усилия многих исследовательских групп приводят в точной расшифровке очень сложной структуры.

Первое наблюдение поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ с помощью метода ДМЭ относится к 1959 году [7.16], но только в 1985 году Такэямаги (Takeyama) с соавторами [7.22] предложили свою знаменитую модель «димерно-адатомно-дефектное упорядочение» (*dimer-adatom-defect ordering* (DAS model) реконструкции 7×7 , которая увеличила исследовательскую активность научного сообщества на период в четверть века. То, что самый верхний слой поверхности состоит из адатомов, было предположено Харрисоном (Harrison) [7.23]. Данные дифракции медленных электронов [7.24] и рефлектордифракции [7.25, 7.26] указывали на присутствие дефекта упаковки в верхних слоях. Бинниг (Binnig) с соавторами [7.27] получили первое СТМ изображение поверхности 7×7 , на котором были видны глубокие ямки в углах элементарной ячейки и 12 максимумов внутри ячейки (рис. 7.16). Основываясь на этих наблюдениях, Хиншелл (Hinshel) [7.28] и МакРэй (McRae) [7.29] предположили, что граница между треугольными подъячейками с димером упаковки и без него содержит димеры. В заключение, Такэямаги с соавторами сконструировали окончательную модель, содержащую димеры, адатомы и дефекты упаковки, и подтвердили ее на основе данных просвечивающей электронной дифракции (рис. 7.17) [7.22].

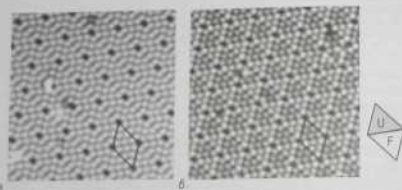


Рис. 7.16. СТМ изображение участка $200 \times 200 \text{ \AA}^2$ поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, полученное,

а – при +1,6 В на образце (незаряженные состояния); б – при –1,6 В на образце (заряженные состояния). Яркие круглые максимумы соответствуют адатомам Si, крупные темные углубления – угловым ямкам. Можно заметить, что на СТМ изображении заполненных состояний (рис. 6) треугольная подъячейка с дефектом упаковки (помечена буквой F (faulted) на схеме) выглядит немного выше (рис), чем подъячейка без дефекта упаковки (помечена буквой U (unfaulted))

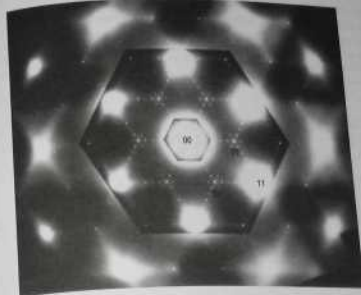


Рис. 7.17. Картина электронной дифракции на прожект из реконструированной поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ при практически нормальной падении электронного пучка из классической работы Такэямаги с соавторами [7.22]. Гексагональные участки взяты из пленок, снятых с различной экспозицией

DAS-модель поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ представлена на рис. 7.18. Основные структурные элементы, составляющие элементарную ячейку реконструкции, следующие:

- 12 адатомов,
- 2 треугольные подъячейки, одна из которых содержит дефект упаковки,
- 9 димеров, ограничивающие треугольные подъячейки,
- одна глубокая угловая ямка.

Адатомами занимают положения T_4 на поверхности второго слоя и образуют локальную структуру 2×2 . Двойной слой $\text{Si}(111)$, включающий в себя атомы второго и третьего слоев, состоит из трехэлементной подъячейки. Подъячейки попеременно содержат и не содержат дефекты упаковки и ограничены рядами димеров. В углах ячейки кольца из 12 атомов окружают угловые ямки, 36 из 42 атомов второго слоя связаны с адатомами и их химические связи насыщены. Оставшиеся шесть атомов, у которых незаполненные связи сохранились, называют

рост-атомами (*rest atoms* (оставшиеся атомы)). Легко видеть, что DAS-структура 7×7 содержит в сумме 19 незавершенных связей на элементарную ячейку, из которых 12 принадлежат на атомам, шесть на рост-атомах и одна на угловую ячейку. Отметим, что в случае идеальной объемноподобной поверхности элементарная ячейка 7×7 содержит 49 незавершенных связей.

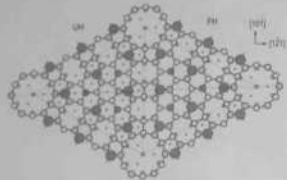


Рис. 7.18. Схематическая диаграмма, показывающая вид сверху и сбоку системы «димеры-адатомы-дефекты упаковки» (*dimer-adatom-stacking fault* (DAS) model) поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$. Адатомы показаны серыми кружками, атомы более глубоких слоев показаны белыми кружками, размер которых уменьшается с глубиной. Рост-атомы с обрывками связей показаны кружками с крестами. Помечены основные структурные элементы (угловая ячейка, рост-атом, димер, адатом) и номера атомных слоев [7-22]

Кроме основной структуры 7×7 существует целое семейство других $(2n+1) \times (2n+1)$ реконструкций DAS-типа: 3×3 , 5×5 , 9×9 , 11×11 и так далее (рис. 7.19). Структура 7×7 имеет самую низкую энергию среди других реконструкций DAS-типа. Последние формируются в неравновесных условиях например, на промежуточной стадии перехода от структуры 2×1 к структуре 7×7 , при эпитаксиальном росте Si при температурах, ниже необходимых для совершенной эпитаксии, или при быстром охлаждении (закалке) высокотемпературной муноноразомной структуры 1×1 .

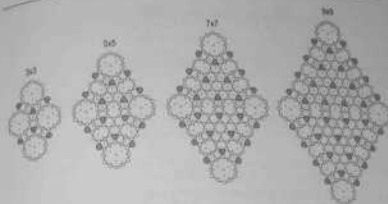


Рис. 7.19. Члены семейства $(2n+1) \times (2n+1)$ реконструкций DAS-типа: 3×3 , 5×5 , 7×7 , 9×9

7.5.3. Ge(111)

Сколотая поверхность Ge(111) имеет структуру 2×1 π -связанных цепочек, аналогичную структуре сколотой поверхности $\text{Si}(111)2 \times 1$ π -типа. Подобно поверхности $\text{Si}(111)2 \times 1$ реконструкция Ge(111) 2×1 также метастабильная, но в отличие от первой она необратимо переходит совсем в другую структуру (а именно, Ge(111) $c(2 \times 8)$) при нагреве до примерно 200°C . Поверхность Ge(111) $c(2 \times 8)$ может быть также приготовлена в результате нескольких циклов расплавления поверхности водами Ag⁺ и отжига. При температуре около 300°C поверхность Ge(111) $c(2 \times 8)$ претерпевает обратный переход разупорядочения в структуру 1×1 .

Ge(111) $c(2 \times 8)$. Атомная структура поверхности Ge(111) $c(2 \times 8)$ описывается простой моделью, в которой объемноподобная поверхность Ge(111) 1×1 продкорривана адатомами Ge, занимающими позиции T_4 (рис. 7.20). Решетка $c(2 \times 8)$ состоит из попеременного поворота подъячеек: гексагональной 2×2 и прямоугольной $c(2 \times 4)$. Адатомы Ge населяют $3/4$ слоев идеальной поверхности, оставляя $1/4$ слоев незавершенными. Атомы поверхности, которые сохраняют незавершенные связи, называются *рост-атомами* (*rest atoms*). Количество остается четыре незавершенные связи (у двух адатомов и у двух *рост-атомов*) на primitiveную ячейку $c(2 \times 8)$, содержащую восемь атомов 1×1 . Переход зарядка между адатомами и *рост-атомами* приводит к тому, что заполненные состояния в основном локализо-

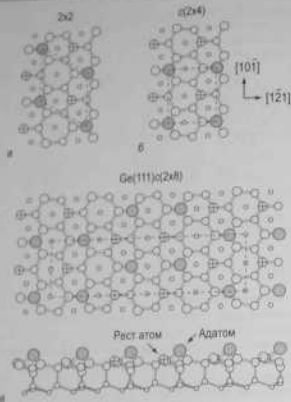


Рис. 7.20. Схематическая диаграмма атомной структуры поверхности $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$. Структура содержит адатомы Ge (показаны серыми кружками) на объемноподобной поверхности $\text{Ge}(111)1 \times 1$ (атомы показаны белыми кружками, включая рест-атомы, помеченные крестами). Поверхностная упаковка:

а - гексагональный 2×2 ; б - прямоугольный $c(2 \times 4)$ подъячейк образуют; в - структуру $c(2 \times 8)$.

ваны на рест-атомах, а незаполненные состояния на адатомах, в результате чего ликвидируются надполюсону заполненные состояния и поверхность стабилизируется. Различия в окружающей рест-атомов и подъячейках 2×2 и $c(2 \times 4)$ приводит к их некоторой асимметрии: рест-атомы в подъячейке 2×2 расположены на $\sim 0,03$ Å выше и аккумулируют несколько больше электричного заряда, чем рест-атомы в подъячейке $c(2 \times 4)$.

7.6. Поверхности сложных полупроводников типа $A^{III}B^V$

Помимо других полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$ арсенид галлия (GaAs) имеет структуру цинковой обманки с г.к. решеткой и двумя атомами в базисе: атомом Ga в положении $0,0,0$ и атомом As в положении $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ в непримитивной г.к. ячейке.

7.6.1. $\text{GaAs}(110)$

Поверхность $\text{GaAs}(110)$ — это плоскость скола кристалла. Идеальная поверхность $\text{GaAs}(110)$ (рис. 7.21, а) состоит из зигзагообразных цепочек, в которых чередуются атомы галлия и мышьяка. Каждый атом Ga (As) на поверхности образует две связи с соседними поверхностными атомами As (Ga) в цепочке, одну связь с атомом As (Ga) атомного слоя, и одна связь остается незаполненной. На реконструированной поверхности $\text{GaAs}(110)$ происходит перенос электронного заряда на поверхность $\text{GaAs}(110)$ происходит перенос электронного заряда вокруг поверхностных атомов As, а незаполненные состояния вокруг атомов Ga (рис. 7.22). Перенос заряда сопровождается смещением атомов As вверх, и атомов Ga вниз, при этом длина связи

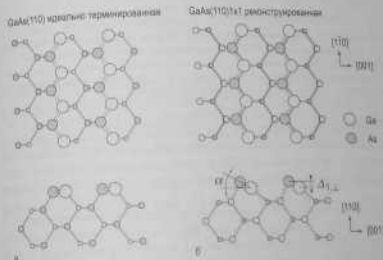


Рис. 7.21. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая атомное строение: а — идеальной нереконструированной поверхности $\text{GaAs}(110)1 \times 1$; б — реконструированной поверхности $\text{GaAs}(110)1 \times 1$, полученной сколом в направлении. Атомы As показаны серыми кружками, атомы Ga белыми кружками

остается практически неизменной (рис. 7.21, 6). Обратите внимание, что поверхность в этом случае сохраняет периодичность 1×1 . Эта реконструкция поверхности (110) типична для полупроводниковых решетчатых слоев с рихтовой асимметрией. Для всех этих полупроводников $A^{III}B^{V}$ со структурой рихтовой асимметрии угол наклона слоя составляет $\alpha = 29^\circ \pm 3^\circ$ независимо от материала (таблица 7.3).

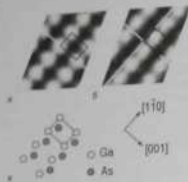


Рис. 7.22. СТМ изображения поверхности GaAs(110), полученные при направлении на образцы, $\mu = +1,9$ В (заполненные состояния); $\mu = -1,9$ В (заполненные состояния); \times – вид сверху на поверхность. Атомы мышьяка показаны серыми кружками, а атомы галлия – белыми. При прямоугольном показе элементарной ячейки, положение которой одно и то же для всех трех рисунков. Таким образом, незаполненные состояния локализованы у атомов Ga, а заполненные – у атомов As [7.30]

Таблица 7.3. Параметры структуры объема и поверхности (110) сложных полупроводников $A^{III}B^{V}$ со структурой цинковой обманки; a_0 – параметр элементарной решетки, $\Delta z_{\text{с.л.}}$ – разность высот между атомными слоями и катионами, α – угол наклона (см. рис. 7.21). Величина угла наклона была определена с помощью I-V анализа ДМЭ [7.31]

Материал	a_0 , Å	$\Delta z_{\text{с.л.}}$, Å	α , °	Материал	a_0 , Å	$\Delta z_{\text{с.л.}}$, Å	α , °
GaP	3,451	0,54	28,4	InP	3,869	0,69	30,4
AsP	3,467	0,63	27,5	InAs	6,055	0,78	31,0
GaAs	3,653	0,65	27,4	GaSb	6,096	0,77	30,0
AlAs	3,660	0,65	27,3	InSb	6,479	0,75	28,8

7.6.2. GaAs(111) и GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)

Поверхность GaAs(111) – это полярная поверхность, что означает, что самый верхний атомный слой может содержать либо только ато-

мов Ga, либо только атомы As. Условно поверхность (111), терминируемую атомами Ga, называют поверхностью GaAs(111), терминируемую атомами As, называют поверхностью GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) или GaAs(111)B. Таким образом, пластина с ориентацией (111) имеет плоскость GaAs(111)A с одной стороны и плоскость GaAs(111)B с другой. Это является естественным следствием того, что для того чтобы получить противоположную плоскость, удалить один атомный слой, необходимо разорвать три связи на атом, а не одну (рис. 7.23). Оказывается, что обе поверхности GaAs(111) и GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) имеют реконструкцию с решеткой 2×2 , но структуры этих реконструкций существенно различаются.

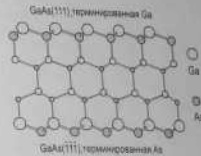


Рис. 7.23. Схематическая диаграмма, показывающая, что пластина GaAs с ориентацией (111) имеет поверхность, терминируемую атомами Ga (обозначается как GaAs(111)A) с одной стороны и терминируемую атомами As (обозначается как GaAs(111)B) с другой. Атомы Ga показаны белыми кружками, атомы As серыми кружками

GaAs(111) 2×2 . Атомарно чистую поверхность GaAs(111) обычно получают, повторяя шпатель ионного распыления и отжигать до тех пор, пока от поверхности не наблюдается четкая картина ДМЭ 2×2 . Реконструкция 2×2 поверхности GaAs(111), терминируемой атомами Ga, описывается моделью, в которой из каждых четырех атомов Ga один отсутствует, а приповерхностный слой As сильно напряжен, в результате чего образуется практически плоская атомная конфигурация (рис. 7.24).

Формирование этой реконструкции может быть объяснено уменьшением энергии, обусловленной сильной передачей заряда электронов от незавершенных связей Ga на незавершенные связи As [7.32]. В случае идеальной объемноподобной поверхности GaAs(111)A каждый атом Ga связан с тремя атомами As, оставляя одну связь, направленную к поверхности, незаполненной по отношению, что энергетически невыгодно. При удалении с поверхности атома Ga образуется три неза-

верхние слои, связанные с атомами Ga, и три незавершенные слои, связанные с атомами As. В результате передачи электронного заряда от незавершенных слоев Ga на незавершенные слои As образуется неустойчивая структура с незаполненными связями Ga и полностью заполненными связями As. Было обнаружено, что эта реконструкция является общей для поверхностей (111)A (термолированных атомов III группы) сложных полупроводников со структурой цинковой обманки (например, GaP, GaSb, InSb).

GaAs(111)2×2. Поверхность GaAs(111) с реконструкцией 2×2 формируется в результате анизотропно-лучевого роста в условиях избытка As. В случае же недостатка As (например, в результате отжига образца) формируется поверхность с реконструкцией $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ -R23, 4°, (рис. 7.25). Каждый атом As в триплете связан с двумя другими атомами As триплета и с атомом As нижнего слоя. Триплеты образуют гексагональный массив с решеткой 2×2. В элементарной ячейке 2×2 кро-

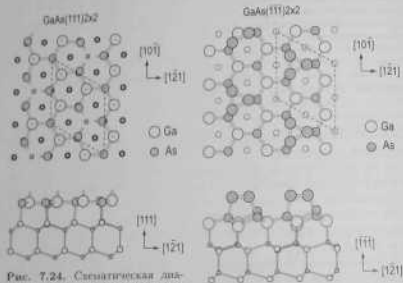


Рис. 7.24. Схематическая диаграмма анизотропно-лучевой модели поверхности GaAs(111)2×2. Атомы Ga показаны белыми кружками, атомы As — серыми. Незавершенные связи обозначены короткими стрелками

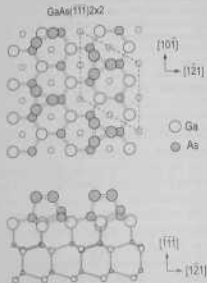


Рис. 7.25. Схематическая диаграмма модели триплетов As поверхности GaAs(111)2×2. Атомы Ga показаны белыми кружками, а атомы As — серыми

ме тримера As присутствует также один релакс-атом As. Аналогичная тримерная структура была обнаружена на поверхности GaAs(111) и InSb(111).

Задачи

7.1. Рассмотрите семейство реконструкций DAS-типа (рис. 7.18 и рис. 7.19) и заполните таблицу 7.4.

Таблица 7.4. Параметры моделей DAS-типа. Число оборванных связей, атомов и релакс-атомов относится к их числу на элементарную ячейку. Суммарное число атомов включает в себя все атомы, находящиеся в вершинах трех слоев (см. рис. 7.18)

Ячейка	Число				Общее число атомов	Плотность атомов Z_c , MC
	незаполн. связей	ад-атомов	релакс-атомов	двойн. рел.		
3×3						
5×5						
7×7	19	12	6	9	102	$\frac{102}{49} = 2,08$
9×9						
$(2n+1) \times (2n+1)$						

7.2. Если сколотая поверхность Ge(111)2×1 в результате прогресса переходит в поверхность Ge(111) c(2×8), то на больших террасах вдали от ступеней образуются ямки, глубина которых равна двойному слою (111) (см. рис. 7.26). Прямая во внимание атомную структуру поверхностей 2×1 и c(2×8), объясните происхождение этих ямок. Какова доля площади, занятая этими ямками в идеальном случае?

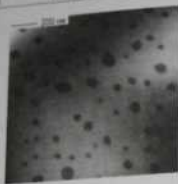


Рис. 7.26. Широкозонное зонграфическое СТМ изображение поверхности $\text{Ge}(111)(2 \times 8)$, полученной отжигом скользящей поверхности $\text{Ge}(111)2 \times 1$. Темные области — чужеродные в один двойной слой [7.33].

7.3. В результате продолжительного отжига на металлической поверхности $\text{Pt}(110)$ формируется суперструктура 3×1 . Подобно реконструкции $\text{Pt}(110)2 \times 1$ (рис. 7.8) реконструкция 3×1 также принадлежит к типу реконструкций отсутствующих рядов (missing row reconstructions), состоящих из микрорегионов (111) . Постройте возможные структурные модели реконструкции $\text{Pt}(110)3 \times 1$.

Дополнительная литература

- Duke C.B. Surface structures of tetrahedrally coordinated semiconductors: Principles, practice, and universality // Appl. Surface Sci. 1993. Vol. 65/66. P. 543-552.
- Fasolini A., Selloni A., Shroeder A. Surface reconstruction and relaxation / Physics of solid surfaces / Ed. by G. Chiarotti. B.: Springer, 1993. P. 125-224. (Landolt-Börnstein, Vol. III/24a).
- Methods of experimental physics. Vol. 27. Scanning tunneling microscopy / Ed. by J.A. Stroscio, W.J. Kaiser. San Diego: Acad. press, 1993. 459 p.
- Somorjai G.A. Introduction to surface chemistry and catalysis. N. Y.: Wiley, 1994. 667 p. Chap. 2.

Глава 8. Атомная структура поверхностей с адсорбатами

При изучении атомарно чистых поверхностей присутствие посторонних примесей абсолютно неизбежно. Однако большое количество исследований посвящено поверхности, на которые добавлено контролируемое количество чужеродных атомов или молекул. Чужеродные примеси могут быть доставлены на поверхность различными способами, включая конденсацию из пара (адсорбция), сегрегацию из объема и диффузию вдоль поверхности. Принимая во внимание, что адсорбция используется наиболее часто, примеси на поверхности обычно называют *адсорбатами*. Материал исходной поверхности называют *подложкой*. В этой главе обсуждается атомная структура чистых поверхностей с адсорбатами. Рассмотрение ограничено случаями адсорбции с эффективным покрытием до одного атомного слоя, а многослойные тонкие пленки в этой главе не рассматриваются. Другое ограничение заключается в рассмотрении уже сформировавшихся структур (чаще всего, равновесных), тогда как динамические процессы, задействованные в их формировании, будут рассмотрены в других главах.

8.1. Поверхностные фазы в субмонослойных системах адсорбат/подложка

В зависимости от силы взаимодействия между адсорбатом и подложкой адсорбция подразделяется на

- физисорбцию (слабое взаимодействие);
- хемисорбцию (сильное взаимодействие).

Заметим, что разделение между физисорбцией и хемисорбцией не очень резкое, и в качестве граничного значения принята энергия связи между адсорбатом и подложкой около $0,5 \text{ эВ}$ на молекулу (или атом) ($1 \text{ эВ/молекула} = 23,060 \text{ ккал моль}^{-1} = 96,485 \text{ кДж моль}^{-1}$).

Физичесорбция. Термин *физичесорбция* относится к случаю слабого взаимодействия между адсорбатом и подложкой под действием сил ван-дер-Ваальса. Типичные энергии связи в этом случае порядка 10–100 мэВ. Так как взаимодействие вблизи места адсорбции не нарушает структуру поверхности, физичесорбция не сопровождается заметными изменениями структуры поверхности. Физичесорбцию можно наблюдать (например, что при коморбции и при условии высоких температур (напомним, что при коморбции и при условии термической энергии $k_B T = 25$ мэВ, так как 1 эВ при комнатной температуре соответствует температуре $T = 11604$ К). Типичный пример физичесорбции – это адсорбция инертных газов на поверхности металлов при низких температурах.

Хемосорбция. *Хемосорбция* соответствует случаю, когда адсорбат образует прочную химическую связь с атомами подложки. Эта связь может быть либо ковалентной (с обобществленным электронами), либо ионной (с переносом заряда). Типичные энергии связи в этом случае составляют 1–10 эВ. Сильное взаимодействие может приводить к диссоциации адсорбата и в случае хемосорбции молекул может приводить к их диссоциации. Структура подложки тоже меняется: эти изменения связаны с релаксацией расстояния между верхними слоями подложки до реконструкции подложки, включающей в себя полную перестройку атомной структуры верхних слоев. В последнем случае, конечно, необходима термическая активация. Типичный пример хемосорбции – это адсорбция атомов металлов на поверхности металлов или полупроводников при повышенных температурах.

На поверхности монокристаллов взаимодействие между адсорбатами и подложкой часто приводит к возникновению дальнего порядка на границе раздела адсорбат/подложка. Двумерные слои, сформировавшиеся таким образом, могут состоять только из атомов адсорбата (как, например, в случае физичесорбции), а могут включать в себя и атомы подложки, что эквивалентно реконструкции исходной поверхности (как, например, в случае хемосорбции). В настоящее время не существует определенного термина для обозначения этого слоя, и обычно используются различные термины, такие как «реконструкция», «упорядоченная адсорбция», «двумерная структура», «упорядоченный слой адсорбата» или «упорядоченная поверхностная фаза». Как нам кажется, термин *поверхностная фаза* – наиболее подходящий, так как он указывает на то, что двумерный слой, по сути, является двумерной фазой, которая подобно объемным фазам характеризуется своей собственной атомной и электронной структурой, составом, областью температурной стабильности, свойствами и так далее.

Изучение атомной структуры какой-либо поверхностной фазы, как правило, включает в себя несколько ступеней. Сначала с помощью методов ДМЭ или ДВЭ определяется двумерная решетка поверх-

ностной фазы. Заметим, что поверхностная фаза обычно называется в соответствии со своей периодичностью относительно плоскости подложки (например, поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-D30}^\circ\text{-Au}$). Если в дополнение к периодичности известно покрытие адсорбата (например, из данных ЭОС или РФЭС), то можно построить предельную структурную модель фазы. СТМ дает изоброженное поверхность в благоприятных случаях с атомным разрешением. Для точности, в нескольких моделях выбрать наилучшую и уточнить координаты из нескольких моделей выработать наилучшую и уточнить координаты атомов в элементарной ячейке, используют количественный ДМЭ $I-V$ анализ, рентгеновскую дифракцию или полное рассеяние.

8.2. Состав поверхностных фаз

Химический состав поверхностных фаз описывается комбинацией двух величин:

- покрытие адсорбата;
- покрытие атомов подложки.

8.2.1. Покрытие адсорбата

Покрытие адсорбата – это поверхностная концентрация атомов (или молекул) адсорбата, выраженная в единицах *монослоев* (МС). *Один монослой соответствует концентрации, когда на каждую элементарную ячейку 1×1 идеальной перекристаллизованной поверхности подложки приходится один адсорбированный атом (или одна адсорбированная молекула)*. Обращаем внимание, что монослой – это относительная величина, связанная с длиной подложкой. Для того чтобы ее перевести в абсолютную концентрацию, надо покрытие, выраженное в единицах монослоев, разделить на площадь ячейки 1×1 .

На рис. 8.1, а схематически показаны гипотетические поверхностные фазы с покрытием адсорбата 1.0, 0.5 и 0.25 МС. Некоторые примеры действительно существующих поверхностных фаз приведены в таблице 8.1. Отметим, что все перечисленные фазы имеют одну и ту же периодичность $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, но различные покрытия адсорбата, а следовательно, и различное атомное строение. Хотя большинство упорядоченных поверхностных фаз характеризуются определенными значениями покрытия адсорбата, существуют исключения. Это *поверхностные фазы переменного состава*. Примером может служить так называемая мозаичная фаза $\text{Ge}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ (рис. 8.2), которая представляет собой двумерный раствор $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}/\text{Ge}(111)$, где x – это до-

Рис. 8.1. Схематическая иллюстрация поверхностных фаз различного состава. $\theta_s = 1$ MC, $\theta_s = 1/3$ MC, $\theta_s = 0,25$ MC, $\theta_s = 1/4$ MC, $\theta_s = 0,5$ MC, $\theta_s = 0,25$ MC

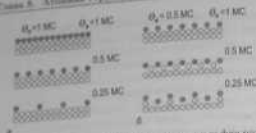


Рис. 8.1. Схематическая иллюстрация поверхностных фаз различного состава. θ_s — поверхностные фазы, имеющие одинаковое покрытие атомов подложки (1,0 MC), но различные покрытия атомов адсорбата (1,0, 0,5 и 0,25 MC). θ_s — поверхностные фазы с одинаковым покрытием атомов адсорбата (1,0, 0,5 и 0,25 MC), но с различным покрытием атомов подложки (1,0, 0,5 и 0,25 MC). Атомы адсорбата показаны серыми кружками, атомы подложки белыми кружками

Таблица 8.1. Покрытие адсорбата θ_s для некоторых поверхностных фаз со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Фаза	θ_s , MC	Фаза	θ_s , MC
Pt(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn	1/3	Ag(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Cl	1/3
Pt(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Xe	1/3	Ag(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Cl	2/3
Ni(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -S	1/3	Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi, Sb	1
Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B, Al, Ga, In	1/3	Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag	1
Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B	1/3	Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag	1
Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb	1/3	Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb	4/3

ля атомов Pb в структуре $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb, замещенных атомами Ge ($0 < x < 0,5$).

8.2.2. Покрытие атомов подложки

В литературе покрытие атомов подложки также называют плотностью *верхних атомов подложки*. Для пояснения смысла термина покрытие атомов подложки, мысленно удалим слой адсорбата из поверхностной фазы и рассмотрим оставшуюся поверхность подложки. Для удобства предположим, что идеальная поверхность подложки содержит один атом на элементарную ячейку 1×1 . После мысленного удаления атомов адсорбата поверхность подложки может быть отнесена к одному из трех возможных типов:

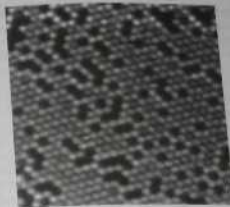


Рис. 8.2. Пример поверхностной фазы переменного состава. Изображение STM замкнутой состояний «мозаичной» фазы Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb. Атомы Pb выглядят более яркими, атомы Ge более темными. Замена атомов Pb атомами Ge приводит к изменению состава фазы в широком диапазоне: в идеале от 100% Pb (0% Ge) до 50% (50% Ge), а на практике от ~10% до ~40%. Фаза представляет собой твердый раствор Ge_xPb_{1-x}/Ge(111). Для поверхности, показанной на STM изображении, $x = 0,19$. Аналогичные «мозаичные» фазы также формируются в системах Pb/Si(111), Sn/Si(111) и Sn/Ge(111) [8.4]

- нереконструированные поверхности (включая релаксированные поверхности);
- поверхности, реконструированные консервативным образом;
- поверхности, реконструированные неконсервативным образом.

В случае *нереконструированной (релаксированной) поверхности* число атомов то же самое, что и на идеальной плоскости в объеме, то есть покрытие атомов подложки равно 1 MC. В случае поверхности, которая претерпела консервативную реконструкцию (см. стр. 204), общее число атомов в верхнем слое (или слоях) сохраняется, следовательно, покрытие атомов подложки тоже 1 MC. Если поверхность подложки претерпела неконсервативную реконструкцию (см. стр. 204), то покрытие атомов подложки не будет целым. На рис. 8.1, б схематически показано несколько примеров поверхностных фаз с одинаковым покрытием адсорбата (0,5 MC), но различным покрытием атомов подложки, а именно 1,0, 0,5, и 0,25 MC. Последние две поверхности подложки демонстрируют неконсервативные реконструкции отсутствующих атомных рядов: когда отсутствует каждый второй ряд

атомов, то покрытие атомов подложки равно 0,5 МС, когда отсутствуют три из четырех рядов, то покрытие атомов подложки составляет 0,25 МС. Некоторые из действительно существующих поверхностных фаз с низким покрытием атомов подложки перечислены в таблице 8.2.

Таблица 8.2. Покрытие атомами адсорбата θ_s и подложки θ_p для некоторых поверхностных фаз

Фаза	θ_s , МС	θ_p , МС	Фаза	θ_s , МС	θ_p , МС
Ag(100)(2×2)-Li	1/4	3/4	Cu(111)2×2-Li	3/4	3/4
Pt(100)2×2-Su	1/4	3/4	Pt(111)2×2-Su	1/4	3/4
Cu(100)2×2-Li	3/9	4/9	Su(100)(2×2)-Na	1/3	1/3
Su(100)(6×2)-Na	1/6	2/3	Ge(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag	1	1
As(110)(2×2)-K	1/2	1/2	Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag	1	1
Cu(110)4×1-Bi	3/4	3/4	Si(111)(3×1)-Li, Na	1/3	4/3
Ag(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Li, K	1/3	2/3	Si(111)(6×1)-Ag	1/3	4/3

8.2.3. Экспериментальное определение состава

Покрытие адсорбата. Существует набор методов для определения покрытия адсорбата. *Квадратный датчик титрования* (см. раздел 2.5.3.) обеспечивает прямое измерение покрытия адсорбата, поступившее на поверхность. Однако в этом случае мало быть уверенным, что коэффициент прилипания адсорбата для данной поверхности равен единице, иначе определенное значение покрытия будет завышено. Качественный анализ с помощью ЭОС и РФЭС наиболее часто используется для определения действительного покрытия адсорбата (см. разделы 4.2.3. и 4.4.3.). Обычно точность таких измерения ограничена величиной ~10–20%. Несколько реже для точных абсолютных измерений используется анализ рассеянием ионов и частиц отдачи. Дополнительное достоинство последнего метода заключается в возможности определить покрытия водорода, детектирование которого с помощью других методов затруднено или даже невозможно (см. раздел 5.4.).

Покрытие атомов подложки. Если состав поверхностной фазы таков, что в ней задействована только часть атомов верхнего слоя подложки, то в результате процесса формирования поверхностной фазы

происходит высвобождение «лишних» атомов подложки. Используя количественный анализ массопереноса, обусловленного перераспределением «лишних» атомов подложки, можно определить покрытие атомов подложки формирующейся поверхностной фазы.

В качестве примера рассмотрим формирование поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-R}30^\circ\text{-Ag}$ в результате осаждения Ag на поверхность $\text{Si}(111)7\times 7$ при температуре около 500°C. Обратим внимание, что идеальная переконструированная поверхность $\text{Si}(111)1\times 1$ по сути представляет собой двойной слой: она содержит два атома в элементарной ячейке 1×1 , следовательно, ее идеальное покрытие равно 2,0 МС. Также напомним, что поверхность $\text{Si}(111)7\times 7$ содержит 102 атома на элементарную ячейку 7×7 , то есть ее покрытие составляет $102/49 \approx 2,08$ МС. Известно, что поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ имеет структуру, описываемую сотовой моделью сплайсанных тримеров (honeycomb-chained-trimer model), которая декардно будет рассмотрена позже (см. стр. 256). В настоящий момент нам важно то, что фаза имеет покрытие атомов Si, равное 1,0 МС.

На рис. 8.3 представлено СТМ изображение, иллюстрирующее раннюю стадию формирования поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$. Наиболее интересна особенность роста заключающаяся в том, что фаза растет в виде двух связанных доменов, образующих так называемую пару «ямка-островок». И для «ямки» (видимое как темная

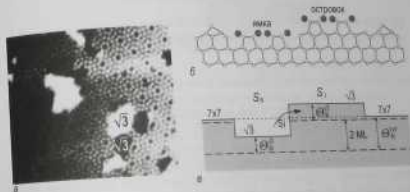


Рис. 8.3. а – СТМ изображение пар «ямка-островок» доменов поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, формирующихся на поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$. «Ямки» фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ выглядят как темные области, «островки» $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ как светлые области [8.2]. б – Схематическая диаграмма структуры пары «ямка-островок». Атомы Ag показаны серыми кружками, атомы Si белыми кружками [8.3]. в – Схематическая диаграмма, иллюстрирующая массоперенос Si при формировании пары «ямка-островок»

Рис. 7. Атомная структура поверхности с адсорбатами

область на СТМ (изображение), и вершина «островка» (видимая как небольшая область) покрыты фазой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, а остальная высота соответствует высоте одного двойного слоя Si(111) (2,08 МС), как спонтанически появилось из одного двойного слоя Si(111) 3,14 Å), как спонтанически появилось на рис. 8.3, а. Образование пары «ямка-островок» – это естественно на рис. 8.3, а. Образование пары «ямка-островок» – это естественно на рис. 8.3, а. Образование пары «ямка-островок» – это естественно на рис. 8.3, а. Образование пары «ямка-островок» – это естественно на рис. 8.3, а. Образование пары «ямка-островок» – это естественно на рис. 8.3, а.

Рассмотрим взаимодействие Si при образовании пары «ямка-островок» (рис. 8.3, в). Если $\theta_{Si}^{T \times T}$ и $\theta_{Si}^{T \times T}$ – это покрытия атомов Si в Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag и Si(111) 7×7 соответственно, а S_0 и S_1 – площади ямки и островка соответственно, то можно записать, что

$$\begin{aligned} (\theta_{Si}^{T \times T} - \theta_{Si}^{T \times T}) S_0 & \text{ – число атомов Si, которое высвободилось при} \\ & \text{образовании «ямки»;} \\ (\theta_{Si}^{T \times T} + 2 \cdot \theta_{Si}^{T \times T}) S_1 & \text{ – число атомов Si, которое пошло на} \\ & \text{формирование «островка»}. \end{aligned}$$

Предполагая сохранение числа атомов Si в ходе процесса перестройки, можно приравнять эти два количества атомов Si и получить:

$$\theta_{Si}^{T \times T} = \theta_{Si}^{T \times T} \frac{2}{1 + S_0/S_1} \quad (8.1)$$

Таким образом, из измеренных площадей «ямки» и «островка» с помощью выражения (8.1) можно определить покрытие атомов подложки формирующейся поверхностной фазы.

При дальнейшем осаждении Ag происходит рост числа и размера «ямки» и «островка» фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag за счет уменьшения площади, занятой структурами 7×7 , до тех пор пока два уровня фазы Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag не покроют всю поверхность (рис. 8.4). Взяв эту поверхность в качестве примера, рассмотрим способ построения уравнения баланса, отличный от описанного выше. Рассмотрим поверхность до и после перехода от Si(111) 7×7 к Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Исходная поверхность Si(111) 7×7 содержит $\theta_{Si}^{T \times T} S$ атомов кремния в верхних слоях, где S – общая площадь поверхности (рис. 8.5, а). В результате формирования двух уровней поверхностной фазы Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag

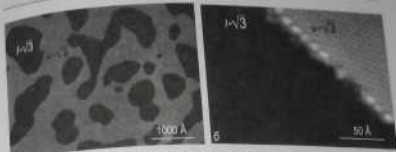


Рис. 8.4. а – Крупномасштабное СТМ изображение поверхности Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, представляющей собой двухуровневую систему с различной высотой в один двойной слой Si(111). Более яркие участки соответствуют $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag верхнего уровня ($l = \sqrt{3}$), а темные области соответствуют $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag нижнего уровня ($l = 1$). б – СТМ изображение высокого разрешения, показывающее, что на верхнем и нижнем уровнях наблюдается одна и та же структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag [8.4]

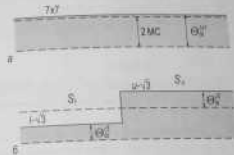


Рис. 8.5. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая перераспределение атомов Si при переходе от,

а – плоской поверхности Si(111) 7×7 к б – поверхности Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, формирующейся в двух уровнях – верхнем ($l = \sqrt{3}$) и нижнем ($l = 1$). Пунктирной линией показан уровень полного двойного слоя Si(111) (2МС) [8.4]

эти атомы Si перераспределились между нижними и верхним уровнями $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (рис. 8.5, б). Нижний уровень (сформирующийся за счет «ямки») занимает площадь S_1 и содержит $\theta_{Si}^{T \times T} S_1$ атомов кремния. Верхний уровень (сформирующийся из «островка») имеет площадь S_0 и содержит $(\theta_{Si}^{T \times T} + 2) S_0$ атомов кремния. При условии сохранения числа атомов Si суммарное число атомов Si в верхнем и нижнем уров-

как $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag должно быть то же, что и на исходной поверхности Si(111) $\times 7$, что позволяет записать уравнение баланса в виде:

$$\theta_{Si}^{2/3} S_1 + (\theta_{Si}^{2/3} + 2) S_2 = \theta_{Si}^{2/3} S \quad (8.2)$$

Учитывая, что $S_1 + S_2 = S$, получаем

$$\theta_{Si}^{2/3} = \theta_{Si}^{2/3} - 2S_2/S \quad (8.3)$$

Отметим, что выражения (8.1) и (8.3) по сути идентичны. Так как атомные ступени, присутствующие на исходной поверхности, могут служить дощучками или источниками для подвижных атомов, приведенное выше рассмотрение справедливо только для участков, расположенных достаточно далеко от ступеней.

Следует отметить однако, что изучение роста поверхностной фазы на краю ступени тоже позволяет определить покрытие атомов подложки формирующейся фазе. На рис. 8.6 проиллюстрировано формирование домена фазы Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag на краю ступени. Можно видеть, что избыточные атомы Si, наблюдающиеся при формировании фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag на верхней террасе, встраиваются в фазу $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag, формирующуюся на нижней террасе. По аналогии с выражением (8.3) можно записать:

$$\theta_{Si}^{2/3} = \theta_{Si}^{2/3} - 2s/S \quad (8.4)$$

где S — общая площадь сформировавшегося домена $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag, а s — это прирост площади за счет обременения ступени от ее исходного положения.

Если следить за перемещением ступени щелчком (как, например, в эксперименте с помощью метода отражательной электронной микроскопии [8.5]), то отношение площадей s/S можно заменить отношением l/L .

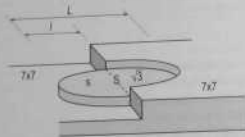


Рис. 8.6. Схематическая иллюстрация роста домена фазы Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag на краю ступени [8.5]

В методе, называемом *патирование атомного слоя* (atomic-layer etching) [8.6], для определения покрытия атомов подложки используется предварительное осаждение контролируемого количества материала подложки. Если количество осажденного материала подложки точно равно количеству, необходимому для формирования поверхностной фазы (то есть соответствует покрытию атомов подложки для этой фазы), то формируется плоская поверхность без остришков. Во всех прочих случаях поверхностная фаза всегда формируется в двух уровнях.

На рис. 8.7 схематически проиллюстрированы результаты экспериментов по определению покрытия Si в фазе Si(100) 2×3 Ag с помощью метода *патирования атомного слоя* [8.6]. Поверхностная фаза Si(100) 2×3 Ag формируется при осаждении Ag на поверхность Si(100) 2×1 при 550°C. Когда Ag осаждается непосредственно на плоскую поверхность Si(100) 2×1 , то формируется шероховатая поверхность Si(100) 2×3 Ag (см. рис. 8.7, а). Однако если Ag осаждается на поверхность Si(100) 2×1 , на которую предварительно осадил 0,5 МС Si, то в результате получается атомарно гладкая поверхность Si(100) 2×3 Ag (см. рис. 8.7, б). Это означает, что поверхностная фаза Si(100) 2×3 Ag имеет покрытие Si, равное 0,5 МС.

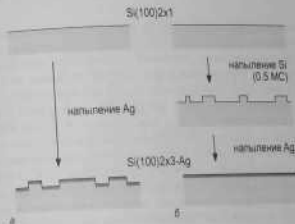


Рис. 8.7. Схематическая иллюстрация экспериментов с использованием метода *патирования атомного слоя* для определения покрытия атомов Si фазы Si(100) 2×3 Ag [8.6].

а — прямое осаждение Ag на гладкую поверхность Si(100) приводит к формированию шероховатой поверхности Si(100) 2×3 Ag; б — если предварительно на поверхность осадить 0,5 МС Si, то формируется атомарно гладкая поверхность Si(100) 2×3 Ag.

8.3. Фазовая диаграмма

Для того чтобы в компактной форме представить условия формирования в области стабильности поверхностных фаз, формирующихся в данной системе адсорбат-подложка, используются фазовые диаграммы. Фазовая диаграмма показывает области существования различных фаз в координатах «покрытие-температура». На рис. 8.8 представлена схематическая фазовая диаграмма.



Рис. 8.8. Схематическая фазовая диаграмма. Различные траектории соответствуют: А — осаждению адсорбата при фиксированной температуре; В и В' — изотермному отжигу адсорбата, осажденного при повышенных температурах (с и без десорбции адсорбата соответственно); С — изотермической десорбции адсорбата.

Фазовая диаграмма может быть построена с использованием различных экспериментальных методов. Во-первых, адсорбат может осаждаться фиксированными порциями на подложку при фиксированной температуре. После осаждения каждой порции с помощью метода ДМЭ или ДВЭ определяется структура поверхности. Соответствующие величины покрытий могут быть определены с помощью квадратного измерителя толщины или методом ЭОС или РФЭС. При использовании квадратного измерителя толщины это скорее номинальное покрытие, которое совпадает с действительными только когда коэффициент прилипания адсорбата равен единице. ЭОС и РФЭС позволяют определять действительное покрытие. Набор экспериментальных точек в такого рода измерениях находится на линии А на рис. 8.8. Повторение этой процедуры при различных температурах позволяет определить области покрытий и температуры, при которых формируются и существуют наблюдаемые поверхностные фазы. Фазовая диаграмма — это графическое представление такого набора данных.

Во-вторых, слой адсорбата с фиксированным покрытием может быть осажден при повышенной температуре, а потом ступенчато отожжен при все более низких температурах. В этом случае наблюдение структуры с помощью метода ДМЭ или ДВЭ проводится после

каждой ступени отжига. Этой процедуре соответствует траектория В на рис. 8.8. Отжиг при повышенных температурах может приводить к частичной десорбции адсорбата с поверхности (иногда к диффузии адсорбата в объем), и тогда истинная траектория (отмечена В') отличается от идеальной вертикали В. Поэтому важно обращать внимание на то, какое покрытие указано на оси: номинальное до отжига или действительное, оставшееся после отжига.

В третьих, относительно толстый слой адсорбата может быть осажден при пониженной температуре, а затем постепенно десорбирован в результате изотермического отжига. Соответствующая траектория отмечена буквой С. Можно заметить, что траектория С по сути является обратной для траектории А.

Пересечение грани на фазовой диаграмме соответствует переходу от одной структуры к другой. Переходы могут быть вызваны либо изменением покрытия адсорбата (траектория А), либо изменением температуры (траектория В). Рассмотрим сначала структурные переходы, происходящие при изменении покрытия адсорбата, для чего более детально рассмотрим траекторию А на рис. 8.9. Отметим, что за редким исключением, большинство поверхностных фаз характерно, за редким исключением, стехиометрическим покрытием адсорбата (указанным на рис. 8.9 как Θ_2 для Фазы 2 и Θ_3 для Фазы 3). В ре-

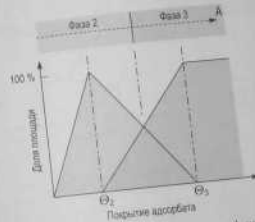


Рис. 8.9. Схематическая иллюстрация траектории А на рис. 8.8, показанная более детально. Стехиометрические покрытия адсорбата для Фазы 2 и Фазы 3 помечены как Θ_2 и Θ_3 соответственно. При увеличении покрытия адсорбата от Θ_2 до Θ_3 доля поверхности, занятой Фазой 2, уменьшается, а занятая Фазой 3 соответственно увеличивается. Граница на фазовой диаграмме соответствует покрытию адсорбата, когда обе фазы занимают примерно равные доли площади (то есть примерно по 50 %).

взаимно при любом покрытии в диапазоне от θ_2 до θ_3 на поверхности присутствуют दोनों типа фаз (рис. 8.10). С увеличением покрытия площадь поверхности, занятая Фазой 2, уменьшается, а занятая Фазой 3 соответственно увеличивается. Поэтому диапазон покрытий, принадлежащий данной фазе, это скорее диапазон, где эта фаза преобладает (то есть где она занимает большую часть площади и формирует ее (то есть где она занимает большую часть площади и формирует ее) основную картину ДМЭ или ДБЭ), а границы соответствуют покрытию адсорбата, когда соседние фазы занимают примерно равные доли поверхности.

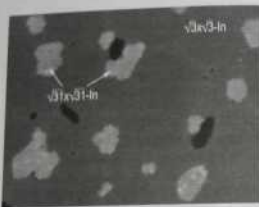


Рис. 8.10. STM изображение, показывающее сосуществование двух фаз: $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ (видна как однородная серая поверхность) и $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ (видна как яркие и темные области, соответствующие «выквы» и «островкам»). Стехиометрическое покрытие In фазе $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ равно 0,33 МС, и эта фаза занимает 85% площади; стехиометрическое покрытие In фазе $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ составляет 0,53 МС, и эта фаза занимает 15% площади. Среднее покрытие In на этой поверхности 0,36 МС.

Каждая упорядоченная поверхностная фаза стабильна в пределах ограниченного температурного диапазона. При пересечении границ этого диапазона происходит фазовые переходы. Эти переходы могут быть:

- обратимыми или
- необратимыми.

В случае обратимого перехода низкотемпературная фаза (Фаза 1 на рис. 8.8) переходит при нагреве в высокотемпературную фазу (Фаза 2 на рис. 8.8), но восстанавливается при последующем охлаждении.

В случае необратимого перехода высокотемпературная фаза, однажды сформировавшись, остается стабильной при охлаждении.

Другая классификация заключается в разделении переходов на:

- переходы типа «порядок-беспорядок»;
- переходы типа «порядок-беспорядок».

Переход типа «порядок-порядок» означает переход между двумя упорядоченными поверхностными фазами, имеющими различную структуру. Потери порядка описывается переходом типа «порядок-беспорядок».

Переходы также подразделяются на:

- переходы первого рода (скачкообразные);
- переходы второго рода (непрерывные).

При переходах первого рода система меняется скачкообразно от одной определенной поверхностной фазы к другой определенной поверхностной фазе. Сосуществование фаз, зарождение и рост доменов новой фазы являются характерными чертами переходов первого рода. При переходах второго рода, напротив, одна фаза непрерывно переходит в другую, и при температуре перехода эти фазы неразличимы.

Некоторые издвоэлектронных примеры экспериментальных фазовых диаграмм представлены на рис. 8.11-8.13.

На рис. 8.11 показана фазовая диаграмма для молекулярного водорода (H_2), адсорбированного на графите. Это пример физическое взаимодействие (энергия связи водород-графит = 40 мЭВ), которая наблюдается при низких температурах (5-35 К) и не вызывает никаких серьезных при низких температурах (5-35 К) и не вызывает никаких серьезных конструкций подложки. Взаимодействие между физическое взаимодействие молекулами H_2 приводит к формированию соразмерной структуры $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, в которой молекулы газа расположены поверх каждого третьего шестугольника, образуемого атомами углерода на поверхности графита. Формирование фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ завершается при покрытии молекула H_2 1/3 МС. При увеличении покрытия формируются несоразмерная плотноупакованная фаза. Расстояние между ближайшими соседями меняется от 4,26 Å в фазе $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ до 3,51 Å в несоразмерной фазе. Дальнейшая адсорбция приводит к росту второго молекулярного слоя.

На рис. 8.12 показана фазовая диаграмма системы $\text{H}/\text{Fe}(110)$. Водород адсорбируется диссоциативно с энергией адсорбции $\approx 1,1$ эВ, таким образом предоставляя пример хемisorбции. Однако хемisorбированный водород не вызывает реконструкции поверхности $\text{Fe}(110)$ (максимум, что имеет место, это слабая релаксация поверхности), и

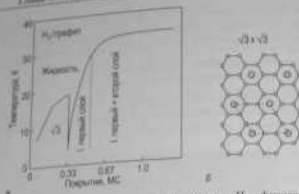


Рис. 8.11. а - Фазовая диаграмма для молекул H_2 , адсорбированных на поверхности (0001) графита. Символом Γ обозначена несоразмерная (incommensurate) фаза. б - Модель соразмерной фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [8.7]

система достаточно адекватно описывается моделью двумерного решетчатого газа. В этой модели предполагается, что адатомы могут занимать только определенные посадочные места на кристаллической подложке. Эти места могут быть либо пустыми, либо заняты максимум одним адатомом. Взаимодействие между адатомами, которое зависит только от расстояния между ними, определяет вид фазовой диаграммы этой системы. В системе $H/Fe(110)$ атомы H занимают

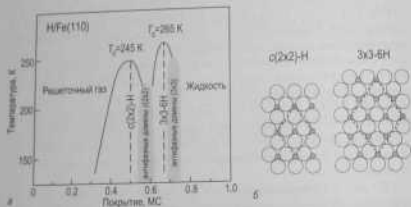


Рис. 8.12. а - Фазовая диаграмма для атомов H , хемосорбированных на поверхности $Fe(110)$. б - Сингапурская диаграмма, иллюстрирующая структурные модели формирующихся фаз [8.8]

места между тремя атомами железа, и формируются поверхностные фазы — это $c(2 \times 2)$ с покрытием H 0.5 MC и 3×3 с покрытием H 0.67 MC. При промежуточных покрытиях наблюдаются менее четкие варианты ДМЭ, которые предположительно отражают формирование доменных границ. Наблюдается также перемена типа аффинных бесорядок: при температуре 245 К для фазы $c(2 \times 2)$ и при 285 К для фазы 3×3 .

На рис. 8.13 показана фазовая диаграмма для субмонослойной системы $In/Si(111)$. Эта система служит примером сильного взаимодействия адсорбата с подложкой (энергия связи порядка $2-3 \times \Phi$), которая вызывает значительную перестройку поверхности подложки. Напомним, что исходная поверхность $Si(111) \times 7$ уже сама реконструируется и имеет DAS-структуру (см. рискил. 7.5.2.). При осаждении In на нагретую подложку $Si(111)$ реконструкция 7×7 разрушается и по мере нагреву подложку $Si(111)$ становится практически невозможной. Атомы индия образуют на этой поверхности структуру $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ In . Элементарным покрытием In 0.33 MC. При увеличении покрытия стехиометрическим покрытием In 0.53 MC. При этом покрытие In последовательно формируются поверхностные фазы $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ и 4×4 . Формирование обеих фаз сопровождается нерекогерентивной реконструкцией поверхности подложки $Si(111)$: покрытие атомов Si реконструкцией 0.88 MC для фазы $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ In и 0.5 MC для фазы 4×4 — составляет 0.88 MC для фазы $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ In и 0.5 MC для фазы 4×4 In . При больших покрытиях In ($\Theta_{In} \geq 1$ MC) наблюдается картина ДМЭ $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ (или более строго картина $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$), а STM наблюдены

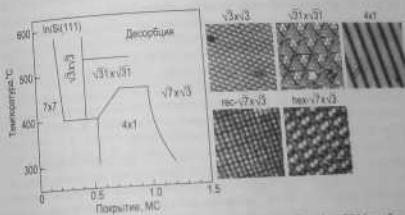


Рис. 8.13. Фазовая диаграмма системы $In/Si(111)$ [8.9] и STM изображения атомского разрешения поверхностных фаз $In/Si(111)$ [8.10, 8.11, 8.12]. Элементарные ячейки объединены на STM изображениях сплошной линией

показывают, что поверхность содержит домены квазигексагональной ($\text{hex-}\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$) и квазипрямоугольной ($\text{rec-}\sqrt{7}\times\sqrt{3}\text{-In}$) фаз.

8.4. Поверхности металлов с адсорбатами

В данном разделе представлены некоторые примеры поверхностей фаз «адсорбат-металл».

8.4.1. Семейство структур $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на поверхности (111) металлов с г.д.к. решеткой

Адсорбция ионизированных адсорбатов на поверхности (111) г.д.к. металлов приводит к формированию структур $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ с покрытием адсорбата 1/3 МС. В зависимости от положения адсорбата эти структуры $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ подразделяются на две основные категории:

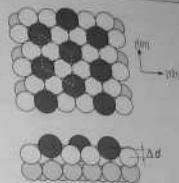
- фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ замещения (или поверхностный сплав);
- фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ адатомного типа.

В некоторых системах наблюдаются оба типа структур $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. Например, в системах K/Al(111) и Rb/Al(111) фаза $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ адатомного типа формируется при 100 К и фаза $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ замещения при 300 К, причем при нагреве первая необратимо переходит во вторую.

Фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ замещения. На рис. 8.14 схематически показана фаза $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ замещающего типа на поверхности (111) г.д.к. кристалла. В этой структуре атомы адсорбата занимают замещающие положения в первом слое подложки. Таким образом, покрытие атомов подложки в этой фазе составляет 2/3 МС. Формирование фаз $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ замещения зафиксировано при отжиге субмонослойных пленок Sn на поверхностях Cu(111), Ni(111), Pt(111) и Rb(111) при температуре около 700 °С, субмонослойных пленок Sb на поверхности Ag(111) при температуре около 300 °С и при осаждении щелочных металлов (Li, K, Na и Rb) на поверхность Al(111) при комнатной температуре.

Строго говоря, атомы адсорбата занимают квазизамещающие положения, так как смещены наружу от строго замещающих положений. Атомы адсорбата приводят к относительному смещению соседних атомов подложки. Величина этого смещения Δd растет с увеличением атомного размера адсорбата (например, она составляет 0,4 Å для Li на Al(111) и 2,4 Å для Rb на Al(111)) и уменьшается с ростом постоянной решетки подложки (например, она равна 0,46 Å для Sn на Ni(111) ($a_0 = 3,52$ Å) и 0,22 Å для Sn на Pt(111) ($a_0 = 3,92$ Å)).

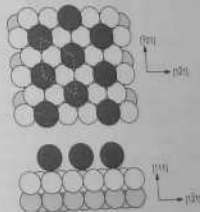
Рис. 8.14. Схематическое изображение фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ замещающего типа, формирующейся на поверхности (111) г.д.к. металла. Сокрытие атомов адсорбата относительно к атомам подложки отмечено символом Δd . Атомы адсорбата показаны темными кружками, атомы верхнего слоя подложки белыми кружками, атомы второго слоя подложки светлосерыми кружками. Элементарная ячейка $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ обведена пунктирной линией.



Фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ адатомного типа. В фазах $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ этого типа атомы адсорбата находятся в виде адатомов на поверхности (111) подложки (рис. 8.15). Таким образом, покрытие атомов подложки в этих фазах сохраняется равным 1 МС. Существует четыре типа различных адсорбционных положений адатомов на поверхности (111) г.д.к. металлов (рис. 8.16):

- положение «сверху» (on-top site),
- положение «в углублении г.д.к. типа» (fcc-hollow site),
- положение «в углублении г.п.у. типа» (hcp-hollow site),
- «мостиковое» положение (bridge site).

Рис. 8.15. Схематическое изображение фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ адатомного типа на поверхности (111) г.д.к. металлов. На показанном примере адатомы адсорбата занимают положения сверху атомов подложки (on-top sites), но возможны их нахождение и в других адсорбционных местах (см. рис. 8.16). Атомы адсорбата показаны темными кружками, атомы верхнего слоя подложки белыми кружками, атомы второго слоя подложки светлосерыми кружками. Элементарная ячейка $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ обведена пунктирной линией.



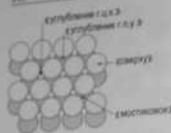


Рис. 8.16. Адсорбционные положения для азота на поверхности (111) г.д.ж. кристалла. Атомы верхнего слоя показаны белыми кружками, атомы второго слоя — светло-серыми кружками

Положение «сверху» — это положение атома адсорбата точно поверх атома верхнего слоя подложки; положение «в углублении г.д.ж. типа» и «в углублении г.п.у. типа» — это положения между тремя атомами и атомами второго слоя подложки поверх атома подложки третьего и атомами верхнего слоя подложки соответственно, а «мостиковые» положение — это положение между двумя атомами верхнего слоя подложки. Как оказалось, чаще всего между двумя атомами верхнего слоя подложки атом адсорбата может занимать любое из четырех возможных положений. Некоторые примеры приведены в таблице 8.3.

Таблица 8.3. Адсорбционные места для некоторых элементов, которые образуют фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ адсорбционного типа на поверхности (111) г.д.ж. металлов

Подложка	Ад.	Адсорбционное место
Ag(111)	Cl	«в углублении г.д.ж. типа»
	I	«в углублении г.д.ж. типа» + «в углублении г.п.у. типа»
	K	«в углублении г.п.у. типа»
	Rb	«в углублении г.п.у. типа»
Al(111)	Na	«сверху»
	Rb	«сверху»
Cu(111)	Cl	«в углублении г.д.ж. типа»
	S	«в углублении г.д.ж. типа»
Ir(111)	Cl	«в углублении г.д.ж. типа»
	CO	«мостиковое»
Ni(111)	S	«в углублении г.д.ж. типа»
	CO	«в углублении г.д.ж. типа»
Pd(111)	CO	«в углублении г.д.ж. типа»
	S	«в углублении г.д.ж. типа»

Подложка	Ад.	Адсорбционные места
Pt(111)	S	«в углублении г.д.ж. типа»
	Xe	«в углублении г.д.ж. типа» + «в углублении г.п.у. типа»
Rb(111)	CO	«сверху»
	Cs	«в углублении г.п.у. типа»
	I	«в углублении г.д.ж. типа»
	K	«в углублении г.п.у. типа»
	Na	«в углублении г.п.у. типа»
	S	«в углублении г.п.у. типа» + «в углублении г.д.ж. типа»

8.4.2. Ni(110)2×1-CO

Поверхностная фаза Ni(110)2×1-CO формируется при насыщающей адсорбции 1 МС молекул CO при 130 К. При комнатной температуре насыщающее покрытие молекулы CO в 1 МС может быть достигнуто только при поддержании в СВВ вакуума относительно высокого давления газа CO ($P_{CO} = 10^{-6}$ Торр). При этих условиях формируется поверхностная фаза Ni(110)2×1-CO, атомная структура которой показана на рис. 8.17. Молекулы CO находятся в «коротких мостиковых» положениях и связаны с поверхностью связями Ni-C. Вдоль атомных рядов Ni в направлении [110], молекулы CO попеременно отклонены от нормали к плоскости (001). Как было определено, угол отклонения составляет $19 \pm 2^\circ$. Для точного определения структуры использовались микробразные различные методов (например, ДМЭ для определения симметрии структуры, СХПЭЭ высокого разрешения и ИК спектроскопия для конденсированных систем, I-V анализ ДМЭ, рентгеновская дифракция, УФЭС с угловым разрешением и СТМ для определения адсорбционных мест и угла наклона. На рис. 8.18 показано СТМ

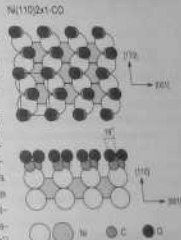


Рис. 8.17. Структурная модель поверхностной фазы Ni(110)2×1-CO

изображении высокого разрешения фазы $\text{Ni}(110)2 \times 1\text{-CO}$. Максимумы на изображении соответствуют атомам кислорода хемосорбированных молекул. В соответствии с моделью они образуют зигзагообразную цепочку.



Рис. 8.18. STM изображение поверхности фазы $\text{Ni}(110)2 \times 1\text{-CO}$. Элементарная ячейка 2×1 обведена сплошной линией. Зигзагообразные цепочки максимумов соответствуют расположению атомов O молекулы CO, хемосорбированных на поверхности $\text{Ni}(110)$ за счет образования связей C-Ni [8.13]

8.4.3. Структуры $n \times 1$ в системах $\text{Pb}/\text{Cu}(110)$, $\text{Bi}/\text{Cu}(110)$, $\text{Li}/\text{Cu}(110)$ и $\text{S}/\text{Ni}(110)$

Осаждение Pb на поверхность $\text{Cu}(110)$ при температуре, близкой к комнатной, приводит к последовательному формированию наборов структур с периодами $n \times 1$: 4×1 при $\Theta_{\text{Pb}} = 0,75 \text{ MC}$, 9×1 при $\Theta_{\text{Pb}} = 0,778 \text{ MC}$ и 5×1 при $\Theta_{\text{Pb}} = 0,80 \text{ MC}$. На основе STM изображения с атомным разрешением (рис. 8.19) было установлено, что рождение структур $n \times 1$ обусловлено замещением каждого n -го ряда атомов Cu в направлении $[001]$ атомами Pb. Между этими рядами

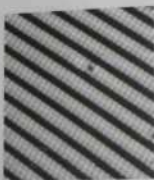
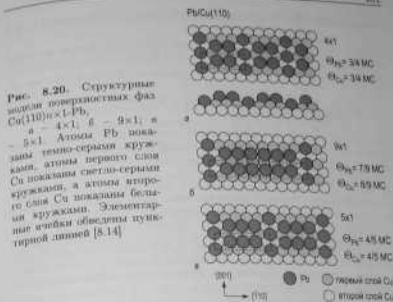


Рис. 8.19. STM изображение с атомным разрешением поверхности $\text{Cu}(110)5 \times 1\text{-Pb}$. Три атомных ряда Pb, образующих «полосу», хорошо видны. Ряд атомов Pb в «слабине» не виден из-за значительной разности высот. Элементарная ячейка 5×1 обведена пунктирной линией [8.14]



атомов Pb, которые встроены *внутри* верхнего слоя, расположены ряды атомов Pb вдоль направления $[110]$, которые расположены на верхнем слое атомов Cu (рис. 8.20). Можно видеть, что из-за разницы в атомных размерах «полосы» верхних атомов Pb содержат:

- 2 атомных ряда Pb на 5 никелевых ряда Cu в фазе 4×1 ,
- 6 атомных рядов Pb на 8 рядах Cu в фазе 9×1 ,
- 3 атомных ряда Pb на 4 ряда Cu в фазе 5×1 .

Соответственно стехиометрический состав этих фаз:

- $3/4 \text{ MC Pb}$ и $3/4 \text{ MC Cu}$ в фазе 4×1 ,
- $7/9 \text{ MC Pb}$ и $8/9 \text{ MC Cu}$ в фазе 9×1 ,
- $4/5 \text{ MC Pb}$ и $4/5 \text{ MC Cu}$ в фазе 5×1 .

Было установлено, что подобное атомное строение имеют поверхностные фазы $\text{Cu}(110)4 \times 1\text{-Bi}$ [8.15] (рис. 8.21) и $\text{Cu}(110)4 \times 1\text{-Li}$ [8.16]. Напротив, поверхностная фаза $\text{Ni}(110)4 \times 1\text{-S}$ имеет атомную структуру, которая может быть представлена как «обратная» по отношению к структуре фазы $\text{Cu}(110)4 \times 1\text{-Pb}$. В то время, как $\text{Cu}(110)4 \times 1\text{-Pb}$ и аналогичные ей структуры содержат два ряда атомов адсорбата в «полоске» и один ряд атомов адсорбата в «слабине», в фазе $\text{Ni}(110)4 \times 1\text{-S}$

Cu(110)4×1-Bi

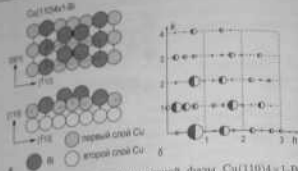


Рис. 8.21. а - Структура поверхностной фазы $\text{Cu}(110)4 \times 1\text{-Bi}$, определенная с помощью рентгеновской дифракции. Атомы Bi показаны темными кружками, атомы Cu первого слоя светло-серыми кружками, атомы второго слоя белыми кружками. Направления главных осей кристаллической решетки указаны стрелками. б - Сравнение атомов Cu первого и второго слоев (темные и белые полукруги) интенсивности дифракции для оптимизированной модели $\text{Cu}(110)4 \times 1\text{-Bi}$. Показан полукруг, пропорциональный интенсивности дифракционных рефлексов [8.19]

и имеет несложную комбинацию: один ряд в «полоске» и два ряда в «лаббите» (рис. 8.22). Таким образом, эта фаза имеет состав $\theta_{\text{Ga}} = 3/4\text{MC}$ и $\theta_{\text{Ni}} = 1/2\text{MC}$.

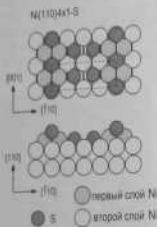


Рис. 8.22. Атомная структура поверхностной фазы $\text{Ni}(110)4 \times 1\text{-S}$, определенная на основе данных рентгеновской дифракции. Атомы S показаны темными кружками, атомы Ni первого слоя светло-серыми кружками, атомы Ni второго слоя белыми кружками. Элементарная ячейка обведена пунктирной линией [8.17]

8.5. Поверхности полупроводников с адсорбатами

Здесь мы рассмотрим несколько иллюстративных примеров из широкого разнообразия поверхностных фаз, формирующихся на поверхности кремния и германия.

8.5.1. Семейство структур $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ на $\text{Si}(111)$ и $\text{Ge}(111)$

Среди прочих суперструктур, образующихся на поверхности $\text{Si}(111)$ и $\text{Ge}(111)$ при адсорбции металла, суперструктура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ встречается наиболее часто. Однако это не одна и та же структура, а скорее семейство различных фаз, имеющих один и тот же период.

Структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ адатомного типа. Это наиболее простая структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Она содержит $1/3\text{MC}$ адатомов адсорбата, которые располагаются на практически объемноподобной поверхности $\text{Si}(111)$ (рис. 8.23). Каждый адатом связан с тремя атомами Si первого слоя (рис. 8.23). Каждый адатом насыщает все слои атомов кремния. В результате простейшей модели возникает вопрос, где располагаются адатомы, так как на поверхности $\text{Si}(111)$ существуют два адсорбционных положения, окружающих тремя атомами Si. Эти положения, обозначаемые T_3 и T_4 , показаны на рис. 8.24. Положение T_4 расположено над атомом Si второго слоя, а положение T_3 над атомом Si четвертого слоя. Истинное положение адатомов было предметом длительной дискуссии. В настоящее время окончательно установлено, что адатомы занимают положения T_4 .

Результаты STM наблюдений, показанные на рис. 8.25, дают явное подтверждение того, что адатомы занимают положения T_4 . В эквиваленте была приготовлена поверхность, на которой доминирующей фазой существовали с участками исходной поверхности 7×7 , $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga сосуществовали с участками исходной поверхности 7×7 , как видно на рис. 8.25, а. Используя в качестве отсчета известные положения адатомов Si в структуре 7×7 (это положения T_4), можно установить положение адатомов Ga на поверхности фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga. Профиль вдоль линии, пересекающей границу между доменами 7×7 и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, показывает, что атомы Ga занимают положения T_4 (рис. 8.25, б). Гипотетический профиль, который был бы, если бы адатомы были в положениях T_3 , приведен для того, чтобы показать, что STM позволяет четко различить эти две возможности.

Структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ с адатомами в положениях T_4 наблюдается при адсорбции $1/3\text{MC}$ атомов III группы (Al, Ga и In), атомов IV группы (Sn и Pb) и атомов VI V группы на поверхности $\text{Si}(111)$, а также при адсорбции Sn, Pb и Bi на поверхности $\text{Ge}(111)$.

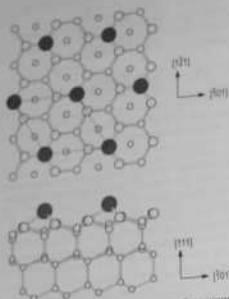


Рис. 8.23. Схематическое изображение структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, содержащей 1/3 МС атомов адсорбата в положениях T_4



Рис. 8.24. Основные адсорбционные места на объемноцентрической поверхности Si(111) и Ge(111). T_4 — положение между тремя атомами второго слоя над атомом второго слоя; T_2 — положение между тремя атомами верхнего слоя над атомом четвертого слоя; T_1 (on-top, «сверху») — положение над атомом первого слоя

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -В. Можно было бы ожидать, что подобно другим элементам III группы (Al, Ga и In) атомы бора также формируют структуру $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ адативного типа. Однако оказывается, что из-за малого размера атома В атомная конфигурация с адатомом В в положении T_4 нестабильна. Бор адсорбируется в стабильной структуре Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -В при относительно низких температурах, а стабильной структурой Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -В является структура, показанная на рис. 8.26, в которой атом В замещает атом Si второго слоя, который расположен под адатомом Si в положении T_4 . Это положение атома В обычно обозначают как положение S_2 . Следствием образования такой конфигурации является перенос электронного заряда от адатома Si к атому В, в результате чего поверхность становится, обусловленное ненасыщенной связью адатома Si, становится незаполненной.

Для получения фазы Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -В существует несколько способов. Это адсорбция элементарного бора, разложение бор-содержащих

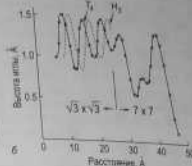
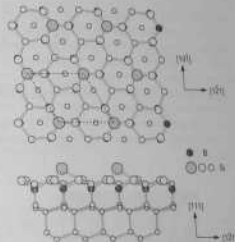


Рис. 8.25. а - Картина СТМ незаполненных состояний, показывающая сосуществование области структур 7×7 и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga на поверхности Si(111). б - Профиль вдоль линии А-А на рис. а. Нулевой линией показан типичный профиль, который бы был, если бы адатом Ga занимал положение H_2 [8, 18]

Рис. 8.26. Схематическое изображение структуры Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -В, образованной 1/3 МС атомов В, занимающих положения S_2



соединений (например, HBO_3 , $B_{10}H_{14}$) на поверхности Si(111) 7×7 , нагретой до 600–700°C, или просто отжиг сильно легированных бора образцов Si(111) при температуре 900–1300°C.

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ тримерного типа. Структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ этого типа формируется при адсорбции 1 МС атомов V группы (Sb и Bi) на поверхности Si(111), нагретой до ~500–700°C. В этой структуре (рис. 8.27) атомы адсорбата расположены, по существу, в положениях

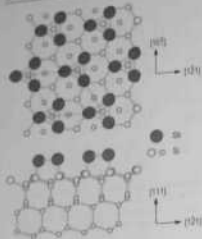


Рис. 8.27. Схематическое изображение структуры $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ с 1MC атомами Sb или Bi, образующих тримеры с центром в явлении T_4

«спираль» (T_1), но несколько смещены к общему центру в положении T_4 , в результате чего образуют тример. Сторона тримера примерно T_4 , в результате чего образуют тример. Сторона тримера примерно соответствует длине связи в металле (например, ~ 2.9 Å в случае триэтиленовый динитрил). Можно видеть, что каждый атом адсорбата образует одну связь с атомом Si верхнего слоя и две связи с двумя другими атомами адсорбата в тримере. Так как адсорбат — это элемент V группы, на адсорбата остаются два валентных электрона, которым соответствует полностью заполненное состояние. В STM изображениях заполненных состояний этой поверхности мы соответствующим интенсивным максимумам (рис. 8.28).

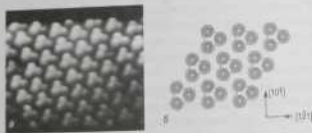


Рис. 8.28. а — Квадратное экспериментальное STM изображение поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sb}$, сделанное при смещении -2.0 В на образце (заполненное состояние). б — Теоретическая расчетная карта распределения плотности состояний, ориентированная от нуля до 2.5 эВ ниже E_F [8.19]

$\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$. Поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ формируется при насыщенной адсорбции Ag на поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$ при температуре около 500°C . Атомное строение фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ достаточно сложное, и прошло почти 25 лет от момента обнаружения этой фазы [8.20] до полного определения ее атомной структуры [8.21, 8.22]. В течение этого периода в исследовании были приняты практически все известные методы и было предложено около десяти различных структурных моделей. В качестве правильной была принята *сотовая модель сцепленных тримеров (honeycomb-chained-trimer model)*, показанная на рис. 8.29.

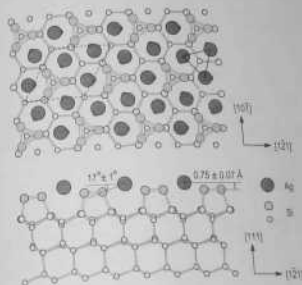


Рис. 8.29. Сотовая модель сцепленных тримеров поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, предложенная на основе данных южного рассеяния [8.21]

Согласно модели верхний слой фазы состоит из атомов Ag, образующих сотовую структуру сцепленных тримеров с расстоянием Ag-Ag, равным 5.1 Å. На 0.75 Å ниже слоя атомов Ag расположен слой тримеров Si. Состав поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ $\Theta_{\text{Ag}} = 1.0\text{MC}$ и $\Theta_{\text{Si}} = 1.0\text{MC}$. Как было установлено, поверхностная фаза $\text{Ge}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ имеет аналогичную структуру.

Плотноупакованная фаза $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ на $\text{Si}(111)$ и $\text{Ge}(111)$. При адсорбции Pb на поверхностях $\text{Si}(111)$ и $\text{Ge}(111)$ формируются

ся фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ двух типов. Фаза первого типа, называемая обычно $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb, образуется при покрытии Pb 1/3 МС и имеет простую структуру адсорбированного типа (см. рис. 8.23). Фаза второго типа, называемая обычно $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb, образуется при покрытии Pb 4/3 МС и представляет собой плотнотупикованную слои атомов Pb, поверхность представляет собой плотнотупикованную ячейку $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ содержит один атом на $2\pi^2$ (рис. 8.30). Элементарная ячейка $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ содержит один атом Pb в положении H_1 и три атома Pb, которые занимают положения на T_1 и T_2 в положении T_3 и T_4 . Эти положения называются стрелками, соотнесенными с положениями T_1 (off-centered T_1 sites). В случае неупорядоченных примесей T_1 слой Pb свисает на 1%, в фазе $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb на поверхности Ge(111) слой Pb свисает на 5%. Очевидно, главной причиной того, что он имеет несоизмеримую структуру Si(111) также была несоизмеримость фазы $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb на поверхности Pb на 5%. Очевидно, главной причиной, потребовавшей бы свисания слоя атомов Pb на 5%. Очевидно, что это перекрывает, поэтому фаза Si(111) $\beta\text{-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb несоизмерима.

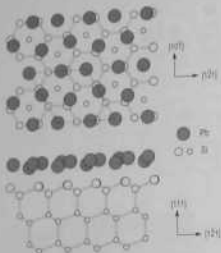


Рис. 8.30. Атомная структура плотнотупикованной фазы $\beta\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb на Si(111) и Ge(111) с покрытием Pb 4/3 МС. Элементарная ячейка $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ содержит один атом Pb в положении H_1 и три атома Pb, свисающие из положения T_1 и T_2 в сторону положения T_3 (в так называемом нецентрированном положении T_1)

8.5.2. Фазы 2×1 , 1×1 и 3×1 в системе H/Si(100)

Отметим, что заметное взаимодействие в системе H/Si(100) имеет место только в том случае, когда водород падает в атомарном виде, причем взаимодействие тогда достаточно сильное. Причиной этого является то, что молекулы H_2 самопроизвольно не диссоциируют на поверхности кремния. Поток атомарного водорода обычно получается разложением молекул H_2 на поверхности вольфрамовой спирав-

лы, нагретой до 1500–1800°С и разложившей перед поверхностью образца. В результате взаимодействия с атомарным водородом в зависимости от температуры подложки и дозы водорода формируются три упорядоченные фазы H/Si(100). Это Si(100)2 \times 1-H, Si(100)1 \times 1-H и Si(100)3 \times 1-H.

Моногидридная фаза Si(100)2 \times 1-H. На начальной стадии адсорбции при комнатной температуре (при температуре меньше ~25 К) адсорбции при покрытии H меньше ~1 МС) атомы водорода адсорбируются на незавершенных связях атомов Si, при этом структура димеров Si-Si сохраняется. В результате формируются моногидридная фаза Si(100)2 \times 1-H, показанная схематически на рис. 8.31, а.

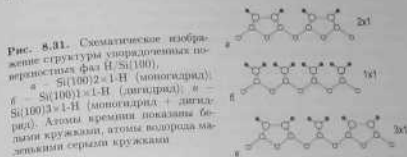


Рис. 8.31. Схематическое изображение структуры упорядоченных поверхностей фаз H/Si(100). а — Si(100)2 \times 1-H (моногидрид), б — Si(100)1 \times 1-H (дигидрид), в — Si(100)3 \times 1-H (моногидрид + дигидрид). Атомы кремния показаны большими кружками, атомы водорода — маленькими кружками

Заметим, что при насыщении связей атомами водорода, димеры Si-Si становятся симметричными. Следует, однако, признать, что адсорбция при комнатной температуре не приводит к формированию совершенной поверхности Si(100)2 \times 1-H, так как при этих условиях имеется место и формирование слабых гидридов. Для того чтобы лучше исследовать упорядоченную моногидридную фазу Si(100)2 \times 1-H, необходимо проводить адсорбцию водорода при температуре около 400°С. Выше этих гидриды нестабильны при температурах выше ~350°С и потому не образуются. В согласии со структурной моделью моногидридная фаза характеризуется насыщенным покрытием 1 МС (рис. 8.32).

Дигидридная фаза Si(100)1 \times 1-H. Фаза Si(100)1 \times 1-H формируется при покрытии 2 МС H (рис. 8.33, б), когда поступающие атомы водорода разрывают связи в димерах Si-Si и насыщают образовавшиеся незавершенные связи. Идеальная структура дигидридной фазы Si(100)1 \times 1-H показана на рис. 8.31, б. На практике эта фаза обычно содержит значительное количество дефектов, которые обусловлены разрывом связей атомов Si с подложкой, что приводит к образова-

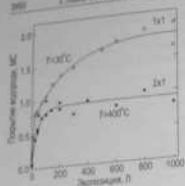


Рис. 8.32. Покрытие водорода на поверхности Si(100), как функция времени в газе H₂ для адсорбции атомарного водорода при постоянной температуре и 400°C [8.23].

нию триуглиров либо пикослоянного гелия (то есть к травлению поверхности кремния), при этом на поверхности остается некоторое количество наногидридной фазы.

Смешанная фаза Si(100)3×1-H. При адсорбции атомарного водорода при промежуточной температуре 110 ± 20°C формируется упорядоченная фаза Si(100)3×1-H. Как было установлено, в этой фазе ряды монокридной фазы чередуются с рядами дигидридной фазы, как показано на рис. 8.31, в. Таким образом, идеальное покрытие H этой фазы составляет 1,33 МС.

На рис. 8.33 представлены СТМ изображения, иллюстрирующие вид поверхностных фаз Si(100)2×1-H, Si(100)1×1-H и Si(100)3×1-H с атомным разрешением.



Рис. 8.33. СТМ изображения высокого разрешения упорядоченных наноразмерных фаз в системе H/Si(100). а — Si(100)2×1-H (монокридр); б — Si(100)1×1-H (дигидрид); в — Si(100)3×1-H (монокридр-дигидрид). Элементарные ячейки показаны сплошной линией [8.24].

Задачи

8.1. Рассмотрите замещающую адсорбцию на поверхности Si(111)7×7. Предположив, что атомы адсорбата замещают атомы Si в DAS-структуре, определите состав фазы (Θ_a и Θ_b): в — в случае, когда были замещены все атомы Si, и б — в случае, когда были замещены атомы Si только в какой-либо одной половине элементарной ячейки 7×7 (например, в половине с дефектом упаковки).

8.2. Фаза Si(111)6×1-Ag содержит 1/3 МС Ag и формируется при адсорбции Ag из поверхностной фазы Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag с покрытием 1 МС Ag. В эксперименте было определено, что на промежуточной стадии перехода от $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ к 6×1 домены различных фаз занимают следующие доли площади:

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (верхний уровень)	— 28%
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (нижний уровень)	— 37%
6×1 (верхний уровень)	— 20%
6×1 (нижний уровень)	— 15%

Приняв во внимание, что покрытие Si составляет 2,06 МС в Si(111)7×7 и 1,0 МС в Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, определите покрытие Si в фазе Si(111)6×1-Ag.

8.3. В системе In/Si(111) формируются два типа фаз со структурой $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ (или более строго со структурой $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$): квазиэквипотенциальная фаза (hex- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In) и квазипрямоугольная (re- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In) (см. рис. 8.13). На СТМ изображениях высокого разрешения видны пять максимумов на элементарной ячейке в случае hex- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In и шесть максимумов в случае re- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In. Предположив, что каждый максимум соответствует одному атому In, вычислите идеальное покрытие In для каждой фазы.

Дополнительная литература

- *Leibala V. G., Sarasin A. A., Zolner A. V.* Surface phases on silicon: Formation, structure and properties. Chichester: Wiley, 1994. 454 p.
- National Institute of Standards and Technology (NIST) Surface structure database (SSD), Version 3.0 <http://www.nist.gov/srd/nist42.htm>.
- *Physics of covered solid surfaces*. Ed. by H.P. Bonzel. B.: Springer, 2001. (Landolt-Börnstein; Vol. III 42).
- *Somorjai G. A.* Introduction to surface chemistry and catalysis. N. Y.: Wiley, 1994. 694 p.

Глава 9. Структурные дефекты поверхности

Совершенных упорядоченных поверхностей с полной трансляционной симметрией в реальности не существует. Любая реальная поверхность содержит определенное количество структурных дефектов. Обычно дефекты поверхности подразделяются в соответствии с их размерностью на

- нуль-мерные (точечные) дефекты;
- одномерные (линейные) дефекты.

К нуль-мерным дефектам относятся адатомы, вакансии и точечный выход дислокации на террасах; изломы, адатомы и вакансии на ступенях, а также дефекты атомного зацепления на поверхности соседней. Одномерные дефекты включают в себя ступени и границы доменов.

Коллективное действие поверхностных дефектов может кардинально менять структуру поверхности. Например, результатом формирования упорядоченного массива монокристаллических ступеней может стать видоизмененная поверхность, упорядоченная сетка доменных границ может приводить к образованию двумерноупорядоченных суперструктур, а сгущение или плавление поверхности можно рассматривать как процесс дефектообразования, в который вовлечены почти все атомы поверхности. Но даже в малых концентрациях дефекты могут играть решающую роль во многих процессах на поверхности, таких как адсорбция, поверхностная диффузия, химические реакции и рост тонких пленок.

9.1. Общее рассмотрение с использованием модели ТСИ

Большинство дефектов поверхности может быть статистически промоделировано с помощью так называемой модели террас-ступеней-звеньев (ТСИ) (terrace-step-kink (TSK) model) (см. рис. 9.1). Мо-

Модель ТСИ описывает простой кубический кристалл, в котором каждый атом решетки представлен кубиком или сферой. Отметим, что этот простой кубический кристалл широко используется для теоретического рассмотрения, в реальности известен только один пример простого кубического кристалла, а именно платина из кристаллической модификации металла лозована.

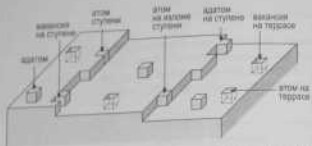


Рис. 9.1. Модель ТСИ, описывающая типичные атомные положения и дефекты на поверхности (100) простого кубического кристалла

9.1.1. Точечные дефекты

Используя модель ТСИ, рассмотрим сначала точечные дефекты. Они могут быть подразделены на два типа:

- кинетически стабильные дефекты;
- термодинамически стабильные дефекты.

Основные кинетически стабильные дефекты — это точки выхода дислокаций на поверхности. Дислокации — это линейные дефекты в объеме кристалла. Каждая дислокация оканчивается либо на другой дислокации, либо на поверхности кристалла. В точке выхода дислокации упорядоченное расположение атомов нарушено. На рис. 9.2, а и б показаны выходы краевой и винтовой дислокаций соответственно. Как видно, при выходе винтовой дислокации образуется атомная ступень, один конец которой закреплен в точке выхода дислокации.

Термодинамически стабильными являются те точечные дефекты, которые присутствуют на равновесной поверхности при любой температуре выше 0К. Это адатомы и вакансии на террасах, а также изломы, адатомы и вакансии на ступенях. Относительное количество дефектов каждого типа зависит от энергии их образования и

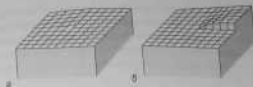


Рис. 9.2. Выход:
а — краевой дислокации; б — винтовой дислокации на поверхность (100) модельного ТСИ кристалла

температуры. Энергия образования определяется энергией связи в различных положениях. В свою очередь эти энергии в основном определяются числом ближайших соседей первого, второго, третьего и так далее порядков.

В качестве примера рассмотрим энергию точечных дефектов на поверхности (100) модельного ТСИ кристалла (см. рис. 9.1). Для простоты будем считать, что энергия связи атома в определенной позиции определяется только числом ближайших соседей. В этом случае энергия связи, выраженная количеством связей, будет 6 для атомов в объеме, 5 для атомов на террасе и так далее (см. таблицу 9.1).

Таблица 9.1. Положения атомов в кристалле и их энергии в простой кубической решетке

Положение	Энергия	Число соседей		
		1-х	2-х	3-х
В объеме	6А	1	4	4
Атом на ступени	5С ₁	2	6	4
Атом в изломе ступени	5С ₂	3	6	4
Атом на ступени	5С ₃	4	6	4
Атом на террасе	5С ₄	5	8	4
Атом в объеме	6В	6	12	8

Образование любого дефекта может быть представлено как перемещение атома из излома на ступени в другое положение или наоборот. Например, образование адатома на поверхности может быть представлено как отрыв атома от излома и помещение его на террасу. В этом процессе необходимо разорвать три связи, чтобы оторвать

или от исллома, и образовать одну связь, когда атом займет положение атома, следовательно, суммарное изменение составляет минус две связи. В более общем виде энергия образования атома может быть записана как

$$\Delta G_A = \epsilon_A - \epsilon_K \quad (9.1)$$

где ϵ_A и ϵ_K — это энергии связи атома в положении исллома и атома соответственно.

Равновесная концентрация атомов (n_A) при температуре $T > 0$ дается выражением

$$n_A = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{k_B T}\right) \quad (9.2)$$

где n_0 — это полное число положений атома на единицу площади.

Аналогичным образом, формирование вакансии на поверхности может быть представлено как удаление атома поверхности (разрыв пяти связей) и размещение его в исломе на ступени (образование трех связей). Следовательно,

$$\Delta G_V = \epsilon_K - \epsilon_T \quad (9.3)$$

и

$$n_V = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{k_B T}\right) \quad (9.4)$$

Читатель легко распространит этот вывод на атомы и вакансии на ступенях.

Можно заметить, что в приведенном выше рассмотрении энергии образования дефектов определяются по отношению к положению атома в исломе на ступени. Этот выбор неслучаен. Среди других возможных ислмов на ступени — это особое положение. Независимо от типа кристалла, атом в исломе на ступени имеет число связей, равное половине числу связей атома в объеме кристалла. Это справедливо также для числа соседей второго, третьего и так далее порядков. Отсюда второе название для положения в исломе — *положение полукристалла* (*half-crystal position*).

Энергия атома в исломе равна половине энергии атома в объеме. Но, с другой стороны, энергия сублимации кристалла также равна половине энергии атома в объеме, так как работу, необходимую для отрыва атома из объема, следует разделить пополам, чтобы избежать двойного счета (одна связь образована двумя атомами). Таким образом, изменение внутренней энергии, вызванное удалением атома из исллома на ступени, равно теплоте сублимации, которая может быть измерена экспериментально и дает масштаб для энергий образования

других точечных дефектов. Для более точного определения энергии дефектов необходимо учитывать релаксацию решетки вокруг дефекта, а также принимать во внимание эффекты, обусловленные состоянием второго и более высоких порядков. В таблице 9.2 представлено число соседей атома в объеме основных кристаллических решеток.

Таблица 9.2. Число ближайших соседей первого, второго и третьего порядка для атомов в объеме различных решеток

Решетка	Число соседей			Решетка	Число соседей		
	1-х	2-х	3-х		1-х	2-х	3-х
простая кубическая	6	12	8	с.п.у.	12	6	1
г.д.к.	12	6	24	структура алмаза	4	12	12
о.д.к.	8	6	12				

9.1.2. Ступени, сингулярные и терминальные поверхности, фасетки

С помощью модели ТСИ рассмотрим эффекты, связанные с атомными ступенями. В качестве исходной возьмем низкодисперсную поверхность без ступеней, например грань (100) простого кубического кристалла (рис. 9.3, а). Такие атомарно гладкие поверхности являются *сингулярными поверхностями*. (Более детальное рассмотрение сингулярных поверхностей и терминах свободной энергии будет дано ниже.) Поверхности, которые образуют малый угол θ с сингулярной поверхностью, называются *терминальными поверхностями*. В модели

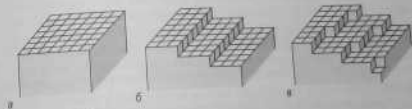


Рис. 9.3. ТСИ модель, а — сингулярной поверхности (100) и терминальных поверхностей, разориентированных по отношению к поверхности (100) в б — одним, в — двух направлениях

ТСИ (таже поверхности представлены террасами ближайшей ступенчатой плоскости и минимальными ступенями (рис. 9.3, б). Ширина террас определяется углом наклона. Если начальная поверхность ориентирована в двух направлениях, то ступени содержат ретаррирированные атомы (рис. 9.3, в).

Расширив энергию поверхности кристалла, исключив вклад, обусловленный присутствием ступеней. Поверхностная энергия кристалла, которую также называют *поверхностным натяжением* по аналогии с жидкостями, — это работа, которую надо совершить для создания поверхности кристалла единичной площади. При $T = 0$ половина поверхности кристалла приблизительно равна сумме энергий всех поверхностных связей, которые надо разорвать, чтобы получить данную поверхность. Минимумы $1/2$ возникают из-за того, что в результате разрыва связей образуются две свободные поверхности. Здесь аффективные энергии с релаксацией и реконструкцией, которые изменяются, не учитываются. Аналогично удельная энергия ступени — это работа, которую надо совершить, чтобы создать ступень единичной длины. Величина этой работы может быть оценена путем простого подсчета числа разорванных связей на единицу длины ступени.

Если $\gamma(0)$ — поверхностная энергия сингулярной поверхности террасы, а γ_2 — поверхностная энергия ступени, то поверхностная энергия начальной поверхности, образованной эквидистантными ступенями атомной высоты a , может быть записана в виде:

$$\gamma(\theta) = (\gamma_2/a) \sin \theta + \gamma(0) \cos \theta. \quad (9.5)$$

Для начальной поверхности $\{100\}$ ТСИ кристалла (см. рис. 9.4), учитывая только взаимодействие между ближайшими соседями, выражение (9.5) имеет вид:

$$\gamma(\theta) = \left(\frac{\Phi}{2a^2} \right) (\sin \theta + \cos \theta) \quad (9.6)$$

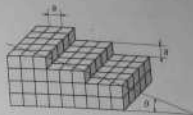
или

$$\gamma(\theta) = \left(\frac{\Delta H_N}{6a^2} \right) (\sin \theta + \cos \theta), \quad (9.7)$$

где Φ — энергия связи между ближайшими соседями, а ΔH_N — энтальпия сублимации.

В выражениях (9.5)–(9.7) не учтено взаимодействие между ступенями, что означает, что это приближение более справедливо для достаточно широких террас, то есть для малых углов θ . Отметим, что так как $(\sin \theta + \cos \theta) > 1$, энергии начальных поверхностей всегда выше энергии соответствующей им сингулярной плоскости.

Рис. 9.4. Иллюстрация для определения поверхностной энергии начальной поверхности, ориентированной относительно грани $\{100\}$ ТСИ кристалла на угол θ



Используя соотношения (9.5)–(9.7), рассмотрим анизотропию поверхностной энергии γ от угла θ для модели кубического кристалла с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями. Можно видеть, что при углах, соответствующих сингулярным поверхностям (видеть, что при углах, соответствующих сингулярным поверхностям $(\theta = 0, \pm\pi/2, \pm\pi, \dots)$, наблюдаются острые минимумы с разрывом производной $d\gamma/d\theta$, то есть точки сингулярности. Отсюда в проецированном направлении *сингулярные поверхности*. На рис. 9.5, б показана же функция, построенная в полярных координатах. Распространение модели на трехмерный случай дает поверхность, образованную восемью сферическими сегментами, с шестью острыми сингулярными точками, соответствующими граням $\{100\}$ (см. рис. 9.5, в). График такого типа называют *полярной диаграммой поверхностной энергии* (polar plot of γ) или просто γ -диаграммой (γ -plot).

При построении γ -диаграммы, показанной на рис. 9.5, учитывается взаимодействие только между первыми ближайшими соседями. Аналогичное рассмотрение может быть применено для взаимодействия между соседями второго порядка. При этом надо иметь в виду, что в простом кубическом кристалле связи между соседями второго порядка ориентированы под углом $\pi/4$ по отношению к слоям между ближайшими соседями и гораздо слабее, чем связи между ближайшими соседями. На рис. 9.1.2 показаны γ -диаграммы для вкладов, учитывающих отдельно взаимодействие между ближайшими соседями (γ_1) и соседями второго порядка (γ_2), а также суммарную диаграмму, учитывающую оба типа взаимодействий ($\gamma_1 + \gamma_2$). Можно видеть, что в этом случае образуются неглубокие минимумы, соответствующие граням $\{110\}$.

С помощью γ -диаграммы можно определить равновесную форму кристалла. Методика, известная как построение Вульфа, заключается в следующем. В каждой точке γ -диаграммы проводится плоскость, перпендикулярная радиус-вектору. Внутренняя оболочка, ограничивающая плоскостями, соответствует форме кристалла в равновесии. В

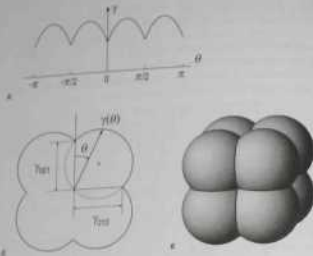


Рис. 9.5. Анизотропия поверхностной энергии $\gamma(\theta)$ для простого кубического кристалла. График $\gamma(\theta)$ в: а - прямоугольных координатах; б - полярных координатах (двумерное представление); в - сферических координатах (трехмерное представление). * - сферические координаты (трехмерное представление). Учтено взаимодействие только между ближайшими соседями [9.1]

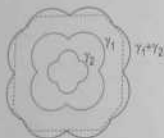
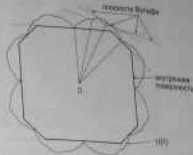


Рис. 9.6. Двумерное представление γ -диаграммы для простого кубического кристалла с учетом взаимодействия между ближайшими соседями и соседями второго порядка (внешний контур, помеченный $\gamma_1 + \gamma_2$). Контур, помеченный γ_1 и γ_2 , показывают γ -диаграммы, учитывающие отдельно вклады от взаимодействия между ближайшими соседями и соседями второго порядка соответственно. Равновесная форма кристалла показана пунктирной линией [9.2]

этом случае суммарная поверхностная энергия минимальна для кристалла фиксированного объема.

Легко видеть, что для модели ТСН кубического кристалла с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями равно-

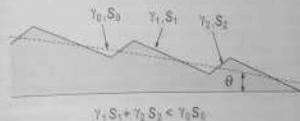
Рис. 9.7. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая построение Вульфа, которое дает равновесную форму кристалла (показана толстой сплошной линией) как внутреннюю оболочку, ограниченную так называемыми плоскостями Вульфа (показаны пунктирными линиями), проведенными перпендикулярно радиус-векторам $\gamma(\theta)$ -диаграммы (показаны тонкими сплошными линиями) [9.3]



весной формой кристалла является куб, обрисованный симметричными плоскостями, проведенными через глубокие минимумы. В более реалистичном случае (рис. 9.7) могут присутствовать менее глубокие минимумы. Является ли соответствующая грань стабильной или нет зависит от знака $\gamma(\theta)$. Критерием служит знак величины $\gamma(\theta) + \partial^2 \gamma(\theta) / \partial \theta^2$, называемой жесткостью поверхности (surface stiffness):

$$\begin{aligned} \gamma(\theta) + \partial^2 \gamma(\theta) / \partial \theta^2 > 0, \text{ поверхность стабильная;} \\ \gamma(\theta) + \partial^2 \gamma(\theta) / \partial \theta^2 < 0, \text{ нестабильная и распадется на фasetки.} \end{aligned}$$

В последнем случае увеличение площади поверхности компенсируется за счет замены высокоэнергетической поверхности на набор низкоэнергетических поверхностей, т.е. есть фasetки (рис. 9.8).



$$\gamma_1 S_1 + \gamma_2 S_2 < \gamma_0 S_0$$

Рис. 9.8. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая фазетирование нестабильной выпуклой поверхности. Хотя суммарная площадь поверхности увеличивается ($S_1 + S_2 > S_0$), ее суммарная энергия уменьшается ($\gamma_1 S_1 + \gamma_2 S_2 < \gamma_0 S_0$)

9.2. Некоторые реальные примеры

9.2.1. Адатомы

Адатомы на поверхности играют решающую роль во многих динамических процессах, связанных с поверхностной диффузией (например, в эпитакциальном росте, в зарождении и распаде неравновесной структуры на поверхности, в переходах между фазами, имеющими разную концентрацию атомов и так далее). В зависимости от их различного количества атомы могут быть *высокими* или *термическими* проводниками адатомов. В зависимости от неравновесных условий, связей, путей осаждения и так далее. Эксперименты с такими адатомами позволяют получать информацию об энергии и скорости диффузии адатомов. Однако такие характеристики, как скорость концентрации и энергии образования адатомов, могут быть определены только в экспериментах с двумерным газом адатомов в равновесии с атомными ступенями, то есть с термическими адатоподобными. Изучение адатомов в состоянии равновесия обычно сопряжено с серьезными экспериментальными трудностями, так как при температуре, когда термизируется достаточное количество адатомов, они могут быть плохо видны и не могут быть прямо зарегистрированы даже с помощью высокоразрешающих металлов, таких как СТМ. Поэтому для изучения термических адатомов требуются специальные эксперименты. Два примера представлены ниже.

Ад-димеры Si на поверхности Si(100). В эксперименте в работе [9.4] образцы Si(100) с очень широкими террасами нагревали до $750-1050^\circ\text{C}$, а затем быстро охлаждали до комнатной температуры. Наблюдения проводили *in situ* с помощью микроскопии медленных электронов в свете дифракционного пучка $(1, 2, 0)$. Как следствие, противоположные террасы с реконструкцией 1×2 и 2×1 имеют противоположный тензопольный контраст. На рис. 9.9, а представлено микроскопическое изображение террасы Si(100) при высокой температуре. Хотя область содержит множество термических адатомов, они не различимы в микроскопии. Когда температура быстро снижается, двумерный газ адатомов становится пересыщенным, что приводит к зарождению и росту островков. На рис. 9.9, б показана та же область, что и на рис. 9.9, а, но после охлаждения. На террасе (темная область) видны многочисленные двумерные островки монокатодной высоты (белые пятна). Концентрация адатомов при исходной температуре оценивалась по количеству атомов Si в образовавшихся двумерных островках.

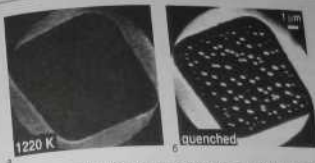


Рис. 9.9. Температурные изображения в свете рефлекса $(1, 2, 0)$ в микроскопии медленных электронов от большой атомной гладкой террасы Si(100): а — при 950°C , б — после охлаждения до комнатной температуры [9.4]

На рис. 9.10 представлены результаты экспериментов в виде графика зависимости концентрации адатомов от температуры. Можно видеть, что концентрация адатомов меняется в пределах от ~ 0.02 (2% монослой) при 750°C до ~ 0.04 при 1000°C . Сравнение экспериментальных данных с концентрацией адатомов, рассчитанной из соотношения (9.2), дает величину энергии формирования адатомов

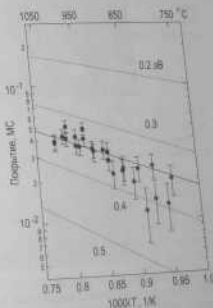


Рис. 9.10. Температурная зависимость концентрации адатомов Si на Si(100), определенная в экспериментах по быстрой охлаждению образцов. Пунктирными линиями показаны концентрации адатомов, рассчитанные, используя соотношение (9.2) для указанных значений энергии формирования. Наибольшее значение энергии $(0,35 \pm 0,05 \text{ eV})$ соответствует расчетной энергии формирования ад-димера, а не адатома [9.4]

$\Delta G_A = 0,35 \pm 0,05$ эВ. Из теории [9.5] следует, что эта величина соответствует скорости энергии формирования ад-димеров, чем отличаются ад-димеры (в последнем случае энергии формирования была бы вдвое больше). Таким образом, в случае поверхности Si(100) при повышенных температурах формируются ад-димеры, а не адатомы. В заключение отметим, что следует иметь в виду, что некоторые адатомы и экзимеры могут быть «заморожены» из-за анизотропии с вакансиями поверхности (поверхности островков, размер которых меньше разрешения из-за образования низких энергий (~ 100 А). Следовательно, величину энергии формирования в 0,35 эВ можно считать оценкой сверху.

Адатомы Ag на Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Используя сканирующую туннельную микроскопию, можно наблюдать «замороженные» термические адатомы, например в случае поверхности Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (рис. 9.11) [9.6].

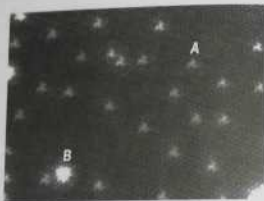


Рис. 9.11. СТМ изображение ($320 \times 280 \text{ \AA}^2$) адатомов Ag («замороженных») на поверхности Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag при температуре 6 К. Особенности A («звезды»), по-видимому, соответствуют одиночным адатомам Ag, а особенности B («спиральеры») группе из трех адатомов Ag [9.6]

Для того чтобы наблюдать адатомы Ag, использовали следующую процедуру. Сначала около 1,7 МС Ag было осаждено на чистую поверхность Si(111) 7×7 при температуре 500°C для формирования структуры Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Так как покрытие Ag в фазе Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag составляет 1,0 МС, избыток Ag (0,7 МС) образует трехмерные островки Ag в соответствии с механизмом роста Странского-Красламова. При любой постоянной температуре существует определенная концентрация атомов Ag, образующих димеры-

ный газ адатомов в равновесии с трехмерными островками Ag. В эксперименте образец выдерживался при комнатной температуре около минуты, а затем помещался в держатель образца СТМ при 6 К. «Замороженные» адатомы Ag видны на рис. 9.11 в виде «звезд» (обозначены буквой A) и «спиральеров» (обозначены буквой B). Предполагается, что «звезды» соответствуют одиночным адатомам Ag, а «спиральеры» группе из нескольких (по-видимому, трех) адатомов Ag. На основе этих СТМ наблюдений была получена оценка равновесной концентрации адатомов Ag при комнатной температуре, которая оказалась примерно 0,003 МС.

9.2.2. Вакансии

Димерные вакансии на поверхности Si(100) 2×1 . Высокорешающим наблюдением методом СТМ показала, что большинство структурных дефектов чистой поверхности Si(100) 2×1 — это дефекты вакансионного типа. Их называют димерными вакансиями (dimer-vacancy defects). Согласно обозначениям, предложенным в оригинальной работе Хаммера и Кёлера (Hamers, Köhler) [9.7], существует три типа дефектов: дефекты типа A, типа B и типа C. Дефекты всех трех типов видны на участке поверхности Si(100) 2×1 , показанном на рис. 9.12. Хорошо установлено, что дефекты типа A и типа B представляют собой соответственно одиночную или двойную димерную вакансию (рис. 9.13, а и б). В то же время атомы строки дефекта типа C до сих пор являются объектом дискуссий.

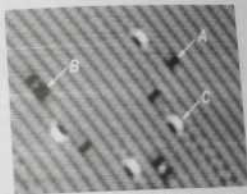


Рис. 9.12. Изображение СТМ ($150 \times 110 \text{ \AA}^2$) замороженных состояний от участка поверхности Si(100) 2×1 с димерными вакансиями. В соответствии с оригинальной работой [9.7], дефекты обозначены как дефекты типа A, типа B и типа C

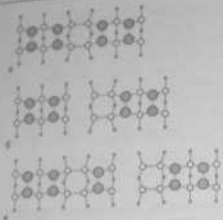


Рис. 9.13. Схематическое изображение атомной структуры типичных димерных вакансий на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$. а - одиночные димеры вакансий (дефект типа А), б - двойные димеры (дефект типа В), в - комплексы из одиночных и двойных димеров вакансий, разделенных ортогональным димером («split-off» dimer)

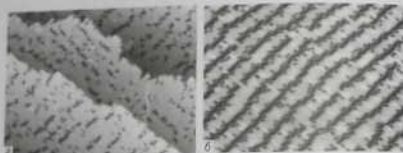


Рис. 9.14. С увеличением концентрации димерных вакансий на поверхности $\text{Si}(100)$ они выстраиваются в линии, бегущие перпендикулярно димерным рядам (рис. а), и в предельном образуют суперструктуру $\text{Si}(100)2 \times n$ (рис. б). Масштаб СТМ изображений, а - $700 \times 500 \text{ \AA}^2$, б - $400 \times 250 \text{ \AA}^2$

Концентрация димерных вакансий сильно зависит от условий приготовления поверхности образца и может варьироваться от менее 1% до более 10%. В частности, присутствие минимального количества Ni или некоторых других типов металлов в приповерхностной области может

резко увеличивать концентрацию дефектов. С ростом концентрации дефекты стремятся образовывать комплексы (например, комплексы, состоящие из одиночной и двойной димерных вакансий, разделенных ортогональным димером («split-off» dimer), как показано на рис. 9.13, в) и формировать «каналы», бегущие перпендикулярно димерным рядам (рис. 9.14, а). В предельном случае высокой концентрации дефектов упорядочение димерных вакансий приводит к образованию суперструктуры $\text{Si}(100)2 \times n$, где $6 \leq n \leq 10$ (рис. 9.14, б).

Вакансии фосфора на поверхности $\text{InP}(110)$. Присутствие вакансий может сильно влиять на электронные свойства полупроводникового типа A^{III}V , так как они могут приводить к появлению глубоких уровней в запрещенной зоне и в больших концентрациях нейтрализовать действие легирующихся примесей. Более того, вакансии могут давать действие легирующихся примесей. Более того, вакансии могут иметь заряд, и энергия образования заряженной вакансии зависит от положения уровня Ферми в запрещенной зоне. В результате определенного типа вакансий преобладает для определенного типа легирования. В частности, в случае образца $\text{InP}(110)$ p-типа преобладают положительными заряженные вакансии P (фосфора).

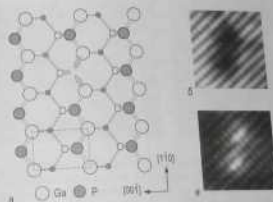


Рис. 9.15. а - Схематическое изображение атомной структуры вакансий P (фосфора) на поверхности $\text{GaP}(110)$. Вид двух вакансий P на $\text{GaP}(110)$ в СТМ изображениях, б - заполненных, в - незаполненных состояний [110]

Атомная структура вакансий P на поверхности $\text{GaP}(110)$ схематически показана на рис. 9.15, а, а рис. 9.15, б и в демонстрирует ее вид на СТМ изображениях заполненных и незаполненных состояний соответственно. Напомним, что на бездефектной поверхности (110) полупроводников типа A^{III}V из-за переноса заряда незаполненные

конденсированные состояния индийскаллы на катнодах (атомах III группы), а незаполненные состояния на анодах (атомах V группы). Поэтому на СТМ изображениях вакансий Р (индия) один максимум заполнения состояний отсутствует (рис. 9.15, б), и то же время на СТМ изображениях незаполненных состояний присутствуют все максимумы индия (рис. 9.15, а). Это характерное проявление в СТМ изображениях индия. Обратите внимание, что на рис. 9.15, б и в, показаны две вакансии.

Можно видеть, что на картине СТМ заполненных состояний (см. рис. 9.15, б) вакансии окружены впадиной примерно 40–50 Å в диаметре, в то время как на картине незаполненных состояний эта область выглядит приподнятой (рис. 9.15, а). Это является следствием изгиба зон крив, вызванного положительным зарядом вакансии Р.

Зависимость скорости формирования и концентрации вакансий от температуры и времени нагрева (рис. 9.16) указывает на термический механизм формирования вакансий. Предполагается, что этот механизм включает в себя следующие последовательные стадии. На первой стадии на террасе образуется пара вакансия-адатом. (Отметим, что хотя обычно образование адатома энергетически более выгодно в месте атома на ступени (см. (9.3)), этот механизм в данном случае не является эффективным, так как после отрыва от ступени ряда атомов Р на ступени остается ряд атомов In, и эта ступень уже не может служить источником адатомов Р.) Образующиеся адатомы Р мигрируют по поверхности и, если не аннигилируют с имеющимися вакансиями, могут образовывать молекулы P_2 и десорбировать с поверхности. Насы-

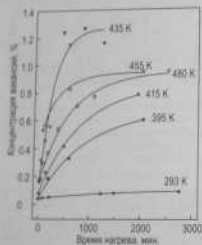


Рис. 9.16. Концентрация вакансий на поверхности InP(110) (для незаполненных мест Р в решетке) как функция времени прогресса при различных температурах в интервале от 293 до 480 К [9.8]

щающая концентрация вакансий растет с температурой и достигает максимальной величины около 1,2% при 435 К. При более высоких температурах становится заметной диффузия фосфора из объема на поверхность, что приводит к снижению концентрации вакансий Р.

9.2.3. Дефекты замещения

Дефекты замещения на поверхности GaP(110). В соединении могут иметь место дефекты замещения (anti-site defects), то есть некоторые места, которые обычно заняты атомами одного компонента, могут быть заняты атомами другого компонента. Например, в кристалле GaP атом Р может занимать место атома Ga (дефект замещения P_{Ga}) и наоборот (дефект замещения Ga_P). На рис. 9.17, а показаны СТМ изображения заполненных состояний поверхности GaP(110) с четырьмя дефектами замещения P_{Ga} . Известно, что заполненные состояния на поверхности GaP(110) локализованы на атомах Р. Поэтому дефекты P_{Ga} проявляются в виде дисциplinированных максимумов между рядами (рис. 9.17, б).

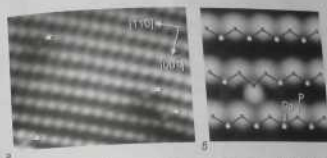


Рис. 9.17. а – СТМ изображение заполненных состояний (-2.7 В) участка $55 \times 45 \text{ \AA}^2$ сыпчатой поверхности кристалла GaP(110) в титла с четырьмя дефектами замещения P_{Ga} (помечены стрелками). б – Расширенное СТМ изображение для дефекта замещения P_{Ga} с наложением на него синтетическим изображением атомной структуры поверхности [9.9]

Дефекты замещения в фазе $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ элементов III группы. Адсорбция металлов III группы (Al, Ga, In) на поверхности Si(111) приводит к формированию поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Эта фаза состоит из адатомов металла, занимающих положения T_4 на практически объемноподобной поверхности Si(111) (см. раздел 8.5.1.). На СТМ изображениях эти поверхности выглядят как упорядоченный массив крупных максимумов, которые соответствуют адатомы

III группы. Два типа точечных дефектов может быть выделено на поверхности. Дефекты первого типа (помечены буквой *V* на рис. 9.18) выглядят при обеих полярностях как глубокие впадины и обусловлены выщелачиванием. Дефекты второго типа (помечены буквой *S* на рис. 9.18) выглядят по сравнению с обычными максимумами темнее при отрицательной полярности и ярче в заряженных состояниях. Впервые эти дефекты были обнаружены на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. Вскоре эти дефекты были обнаружены и в случае адсорбции In и Ga. Был [9.10], но позднее из наблюдений и в случае адсорбции In и Ga. Было сделано вывод, что дефекты *S*-типа соответствуют адатомам Si, которые замедляют процесс адатомии металла в структуре $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, то есть их также можно считать дефектами замещения.

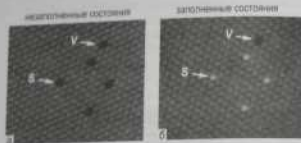


Рис. 9.18. СТМ изображения одного и того же участка поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In, полученные при а) – положительном (+2,3В), б) – отрицательном (-2,0В) смещении на образце. Точечные дефекты (вакансия и дефект замещения) помечены буквами *V* и *S* соответственно

Было обнаружено, что адатомы Si, встроенные в слой $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, становятся подвижными при температурах выше $\sim 200^\circ\text{C}$. Они мигрируют посредством обмена местами с соседними атомами металла. Энергия активации для скорости обмена с адатомами Al, Ga и In находится в диапазоне 1,4–1,7 эВ, а предэкспоненциальный множитель в диапазоне 10^{10} – 10^{13} с⁻¹ [9.11].

9.2.4. Дислокации

Выход винтовой дислокации на поверхность NaCl(100). Выход винтовой дислокации оказывает сильное влияние на рост кристалла из паровой фазы, а также на травление кристалла при термическом испарении. Рост (травление) происходит за счет присоединения (отрыва) атомов к спиральной атомной ступени, возникающей вокруг

точки выхода винтовой дислокации. В качестве примера, на рис. 9.19 схематически проиллюстрирован процесс роста. Очевидно, что процесс травления может быть представлен аналогичным образом.

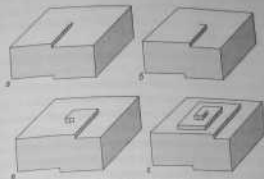


Рис. 9.19. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая последовательные стадии от (а) в (г) формирования пирамиды роста вокруг точки выхода винтовой дислокации

Экспериментальный пример представлен на рис. 9.20, который показывает структуру ступеней в точках выхода двух дислокаций, полученных испарением кристалла $\text{NaCl}(100)$. Изображение получено в просвечивающем электронном микроскопе с использованием дефокусирования поверхности $\text{NaCl}(100)$ зонитом (см. раздел 6.3). Высота



Рис. 9.20. Структура ступеней в точках выхода винтовых дислокаций, полученных сублимацией кристалла NaCl при 400°C в течение 90 мин в вакууме [9.12]

ступеней равна вертикальной компоненте вектора Бюргерса. Для левой дислокации, у которой спираль ступеней имеет округлую форму, порядковый компонент вектора Бюргерса равен одному межплоскостному расстоянию решетки ($b/2 = 2.8 \text{ \AA}$), в то время как для правой ступени с квадратной формой спирали ступеней она вдвое больше — это есть 5.6 \AA . Условие высоты ступеней ясно видно в точках, где две спирали ступеней пересекаются.

Поверхностные дислокации в слое Au(100). Подобно поверхности Pt(100), описанной в разделе 7.3.1, реконструированная поверхность Au(100) состоит из дозипуаказанного квазитетрагонального атомного слоя, реконструированного поверх слоев Au(100), в которых атомы образуют квадратную решетку. Реконструированная поверхность имеет периодичность $5 \times n$ ($n = 25$) и выглядит на СТМ изображении в виде ряда, ширина которых соответствует короткому периоду (14.4 \AA) реконструкции. Ряды бегут вдоль направлений (011) подложки. Верхний слой атомов относительно слабо связан с нижележащими слоями.

Если поверхность Au(100) подвергнуть малой дозе ($\sim 0.05 \text{ MC}$) бомбардировки ионами Ar^+ с энергией 600 эВ при температуре 300 K , на ней образуются дефекты двух типов (рис. 9.21).

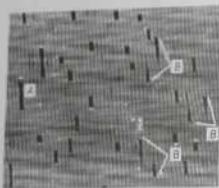


Рис. 9.21. СТМ изображение ($830 \times 830 \text{ \AA}^2$) поверхности Au(100) после бомбардировки 0.05 MC ионами Ar^+ с энергией 600 эВ . Видны два типа дефектов: впадины (*A*) и индивидуальные 2D дислокации (*B*). Последние существуют парами, как это отмечено стрелками [9.13].

Это удивительные впадины (помечены *A* на рис. 9.21) и особенности, имеющие форму впадин и возникающие обычно парами (помечены *B* на рис. 9.21). Особенности *B* соответствуют индивидуальным двумерным дислокациям, а впадины — это пара дислокаций, имеющих противоположные векторы Бюргерса [9.13]. Эти дефекты представляют собой пример дислокационных структур в квазидвумерных системах. Обратите внимание, что двумерные дислокации, обсуждаемые выше,

наблюдаются в верхнем атомном слое, который заканчивается на границе между реконструированным слоем и обычной кристалли. В случае мерных дислокаций добавляется атомный ряд в отличие от случая двумерных дислокаций, где добавляется атомная плоскость. Следовательно, в отличие от 3D дислокаций, которые являются линейным дефектом, 2D дислокации — это точечные дефекты.

9.2.5. Доменные границы

Непрерывная область поверхности, занятая данной поверхностью фазой, то есть домен поверхности всегда имеет конечный размер. Любой домен, по крайней мере, ограничен шириной террасы. Даже в пределах одной террасы обычно наблюдается несколько доменов, разделенных доменными границами, которые также называют доменными стыками. Это имеет место и в случае, когда домены по обе стороны границы имеют одну и ту же атомную структуру, то есть относятся к одной и той же поверхностной фазе. Формирование многодоменной структуры является естественным следствием того факта, что зарождение новой фазы происходит независимо в нескольких точках поверхности. Когда растущие домены приходят в контакт друг с другом, они образуют один большой домен только в том случае, когда их структуры находятся «в фазе». В противном случае их называют антифазными доменами, а границу между ними называют антифазной доменной границей.

На рис. 9.22 представлен иллюстративный пример антифазных доменов фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-In}$. Как можно видеть, адатом In в данном домене $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ занимает одно из трех эквивалентных положений Ti внутри элементарной ячейки (отмеченных буквами *A*, *B* и *C* на рис. 9.22, б). Таким образом, число эквивалентных доменов равно трем. Все они присутствуют на СТМ изображении на рис. 9.22, а.

Формирование многодоменной поверхности происходит и тогда, когда симметрия поверхностной фазы ниже симметрии нижележащей подложки. Например, фаза $\text{Si}(111)\sqrt{4} \times \sqrt{4}\text{-In}$, имеющая структуру шестигранных доменов из-за наличия оси вращения третьего порядка у подложки $\text{Si}(111)$ (рис. 9.23).

Приведенные выше примеры антифазных и ротационных доменов касаются в основном фаз с соразмерной структурой. В этих случаях размер доменов может варьироваться в широких пределах в зависимости от условий приотщепления (например, температуры подложки или скорости осаждения адсорбата), и не существует видимой причины для упрочнения доменных границ. Однако совсем другой случай

Глава 9 Структурные дефекты поверхности

284

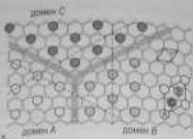
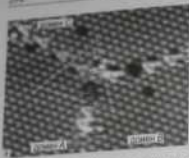


Рис. 9.22. а — STM изображение, показывающее границу между тремя антиферромагнитными доменами фазы $\text{Si}(111)4 \times 3-1b$; б — схематическая диаграмма, иллюстрирующая формирование трех антиферромагнитных доменов из-за сульфидной подложки: копия формирования трех антиферромагнитных положений T_4 внутри элементарной ячейки строения трех эквивалентных атомов In . Эти места отмечены буквами $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, которые может занимать атом In . Эти места обозначены как домены А, В и С, а соответствующие им домены $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ обозначены как домен А, домен В и домен С. Доменные границы закрыты сериями цветов. Элементарные ячейки 1×1 и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ обведены сплошной линией. Пунктирные линии, пересекающие границы, приведены для удобства сравнения STM изображения и схематической диаграммы

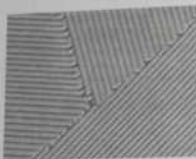


Рис. 9.23. STM изображение ($500 \times 350 \text{ \AA}^2$), показывающее три эквивалентных ротиционных домена поверхностной фазы $\text{Si}(111)4 \times 1-\text{In}$

представляет фазы с несоизмеримой структурой, характерной чертой которых является формирование более или менее упорядоченной сетки доменных границ. Период этой сетки (то есть размер доменов) определяется несоответствием решеток подложки и слоя адсорбата.

Природу доменных границ, обусловленных несоответствием решеток слоя и подложки, можно качественно понять с помощью одномерной модели, которая была предложена Френкелем и Конторовой еще в 1930 году и подробно проанализирована Франком и ван-дер-Меером в 1940 году. Рассмотрим цепочку атомов адсорбата, связанных упругими пружинками и находящаяся в периодическом потенциале

Фиг. 9.24. Пружинки моделируют взаимодействие между атомами адсорбата, а потенциал описывает взаимодействие между адсорбтом и подложкой. Предполагается, что потенциал подложки жесткий, что и подложкой. Предполагается, что потенциал подложки жесткий, что и подложкой. Предполагается, что потенциал подложки жесткий, что и подложкой. Предполагается, что потенциал подложки жесткий, что и подложкой. Предполагается, что потенциал подложки жесткий, что и подложкой.

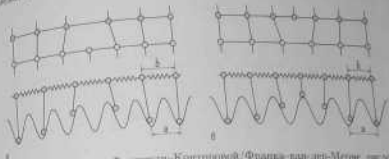


Рис. 9.24. Модель Френкеля-Конторовой/Франка-ван-дер-Меера дислокаций несоответствия при:
а — положительном ($b > a$); б — отрицательном ($b < a$) несоответствии
а — положительном ($b > a$); б — отрицательном ($b < a$) несоответствии
а — положительном ($b > a$); б — отрицательном ($b < a$) несоответствии
а — положительном ($b > a$); б — отрицательном ($b < a$) несоответствии

Возможны два предельных случая. Если $b = a$, то все атомы находятся в потенциальных минимумах, фаза соразмерна, а несоответствие решеток адаптируется за счет однородной деформации слоя. Если $b \neq a$, атомы в среднем сохраняют свое межатоомное расстояние, а несоответствие полностью адаптируется за счет образования дислокаций несоответствия. Расстояние между дислокациями дано выражением:

$$s = \frac{ab}{|b-a|} \quad (9.5)$$

В общем случае b находится между a и b , а несоответствие в первом приближении адаптируется за счет суммы однородной деформации и периодической деформации из-за дислокаций несоответствия.

Более тщательное количественное рассмотрение показывает, что для одного и того же среднего межатоомного расстояния система име-

ет между поверхью, если атомы адсорбата образуют домены, в пределах которых они занимают положения, близкие к потенциальным минимумам, в несоответствии адаптируются в основном за счет сжатия или растяжения межатомных расстояний на доменных границах. Механические напряжения, накапливающиеся внутри доменов, также внутри доменов, то он растущий в области доменных границ. Также внутри доменов, в которых концентрация атомов адсорбата меньше, чем на границах, называются *механическими доменными стенками*. Противоположный случай характеризуется термином *толстые доменные стенки*.

Поверхностные фазы, состоящие из доменов, имеющих почти соразмерную структуру, ограниченных периодической сеткой доменных границ, иногда называют «слабо» несообразными.

Экспериментальные примеры представлены на рис. 9.25–9.26. На рис. 9.25 показана структура гексагонального плотноупакованного слоя Рb на поверхности Си(111). Отношение объемных констант решетки для Рb и Си составляет 4,11/3. Константа решетки слоя Рb меньше для Рb и около 0,6МС Рb (идеальное покрытие $9/16 = 0,5625$ МС) почти точно равно 4/3 постоянной решетки Си. Это приводит к образованию обширных областей, которые демонстрируют идеальную периодичность 4×4 , соответствующую сетке дислокаций несоответствия. Таким образом, большая часть 37%-ного несоответствия между Рb и Си адаптируется за счет дислокаций несоответствия и только несколько процентов за счет однородного сжатия слоя Рb.

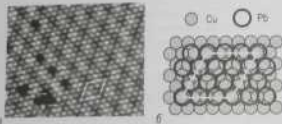


Рис. 9.25. а – STM изображение гексагонального плотноупакованного слоя Рb на поверхности Си(111). Картина муара имеет периодичность 4×4 в тех направлениях, где три атома Рb располагаются на четырех атомах Си, образуя таким образом дислокацию несоответствия; б – Атомная модель фазы Си(111) 4×4 -Рb. Элементарная ячейка 4×4 обведена белой линией [9.14]

На рис. 9.26 показана «слабо» несообразная структура так называемой γ -фазы Ga/Ge(111), которая формируется при максимальном покрытии Ga около 0,7МС. Структура γ -фазы представляет собой квазипериодическую сверхрешетку, образованную доменами со средним размером около $7,4a$ ($a = 4,0 \text{ \AA}$ для Ge(111) $\times 1$) (рис. 9.26, а). Как видно на STM изображении высокого разрешения (рис. 9.26, б), внутри домена атомы Ga, занимающие замещающие положения, образуют гексагональную решетку, период которой примерно на 10% больше, чем период подложки Ge(111). В центральной части каждого домена атомы Ga располагаются практически в идеальных положениях объемной решетки. Но по мере приближения к периферии домена

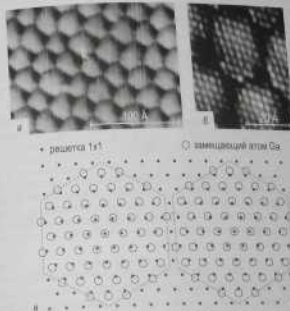


Рис. 9.26. «Слабо» несообразная Ga/Ge(111) γ -фаза; а и б – STM изображения немодулированной составной Ga/Ge(111) γ -фазы с различными увеличениями; а – схематическая модель атомной структуры Ga/Ge(111) γ -фазы. Атомы Ga (показаны большими кружками) занимают верхние атомы Ge, в результате чего образуется поверхностный слой с гексагональной решеткой. Механические напряжения поверхности из-за ~10%-ного несоответствия решеток приводит к образованию доменной структуры с длиной стенками. Показанные два домена имеют размер 8×8 . В реальности размер доменов варьируется между 7×7 и 8×8 и в среднем составляет $7,4 \times 7,4$ [9.15]

плоской Ga все дальше сдвигается от идеальных положений. Деформация скатива внутри домена компенсируется за счет димерной границы, обходящей атомы Ga (левой димерной ступени). На рис. 9.26, в это проиллюстрировано схематически для идеализированного домена и ферме правильного шестиугольника [9.15].

9.2.6. Ступени

Атомные ступени на vicinalной поверхности Si(100). Рассмотрим vicinalную поверхность Si(100), отклоненную в направлении [011] (рис. 9.27).

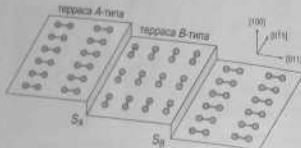


Рис. 9.27. Схематическое изображение vicinalной поверхности Si(100), ориентированной в направлении [011]. На соседних террасах димерные ряды повернуты на 90° . На террасе A-типа димерные ряды параллельны нижней ступени, называемой ступенью S_A . На террасе B-типа димерные ряды перпендикулярны нижней ступени, называемой ступенью S_B .

В идеальном случае поверхность представляет собой массив эквидистантных параллельных ступеней. Высота ступени равна одному атомному слою, то есть $a_0/4$, где постоянная решетки Si $a_0 = 3,57 \text{ \AA}$. Расстояние между ступенями (то есть ширина террас) равно $a_0/(4 \tan \alpha)$, где α — угол наклона. Как видно, направление рядов димеров Si поворачивается на 90° при пересечении ступени, и, следовательно, ступени ориентированы попеременно то параллельно, то перпендикулярно димерным рядам. В соответствии с обозначениями, предложенными Чади (Chadi) [9.16], существуют два типа ступеней в зависимости от ориентации ступени относительно димерных рядов на верхней террасе, ступени A-типа и B-типа.

- Выше ступени A-типа (обозначается S_A) терраса (называемая верхней A-типа) содержит димерные ряды, ориентированные параллельно краю ступени.
- Выше ступени B-типа (обозначается S_B) терраса (называемая верхней B-типа) содержит димерные ряды, ориентированные перпендикулярно краю ступени.

Различие в энергии формирования ступеней S_A и S_B можно качественно понять из следующего простого рассмотрения. Формирование ступени S_A можно мысленно себе представить как отщепление верхнего слоя между двумя димерными рядами и удаление одной полуцелости на бесконечность (рис. 9.28). При этом не происходит появления новых оборванных связей, и поэтому энергия формирования ступени S_A должна быть низкой. Для образования ступени S_B нужно отщепить верхний слой между двумя соседними димерами и удалить полуцелосты на каждый атом на ступени, и, следовательно, энергия образования ступени S_B должна быть высокой.

Рис. 9.28. а — Схема воображаемого процесса формирования ступени S_A , включающего отщепление верхней атомной плоскости между двумя димерными рядами и удаление полуцелости на бесконечность. б — Сформированная ступень S_A . Димеризованные атомы показаны серыми кружками.

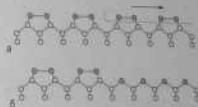
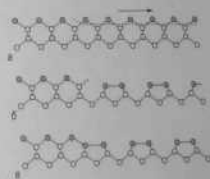


Рис. 9.29. а — Схема воображаемого процесса формирования ступени S_B , включающего отщепление верхней атомной плоскости между двумя димерами и удаление полуцелости на бесконечность. б — Сформированная перестроившаяся неперестроившаяся (non-banded) ступень S_B . в — Перестроившаяся (rebanded) ступень S_B , образованная из неперестроившейся ступени S_B в результате переключения связей между атомами. Димеризованные атомы показаны серыми кружками.



Ступень, показанную на рис. 9.29, б, называют *неперестроенной (non-bonded) ступенью* S_B . Можно видеть, что оборванные связи могут быть устранены в результате процесса перестроения связей между атомами, как показано на рис. 9.29, б и в. Сформированная ступень называется *перестроенной (rebonded) ступенью* S_A . Очевидно, что энергия перестроенной ступени S_A ниже, чем энергия неперестроенной ступени S_B .

В своей классической работе [9.16] Чадл предложил атомную структуру одиночных ступеней S_A и S_B и двойных ступеней D_A и D_B (рис. 9.30) и рассчитал энергии их формирования:

$$\epsilon(S_A) = 0,01 \pm 0,01 \text{ эВ/атом};$$

$$\epsilon(S_B) = 0,15 \pm 0,03 \text{ эВ/атом};$$

$$\epsilon(D_A) = 0,54 \pm 0,10 \text{ эВ/атом};$$

$$\epsilon(D_B) = 0,05 \pm 0,02 \text{ эВ/атом}.$$

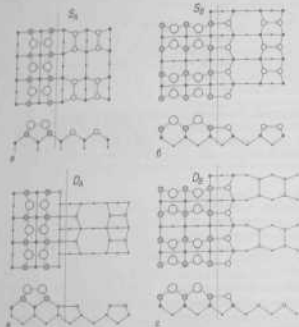


Рис. 9.30. Атомная структура различных типов ступеней на поперечной поверхности Si(100).

а - одиночная ступень S_A ; б - одиночная ступень S_B ; в - двойная ступень D_A ; г - двойная ступень D_B [9.16]

Отметим, что энергия $\epsilon(S_A)$ относится к перестроенной ступени S_B (по оценке энергии неперестроенной ступени S_B , по крайней мере, на $0,16 \pm 0,02$ эВ/атом выше).

Величины энергий $\epsilon(S_A)$ и $\epsilon(S_B)$, определенные из данных СТМ и ДМЭ, совпадают по порядку величины с энергиями, рассчитанными Чадлом. Однако экспериментальные величины $\epsilon(S_A)$ ($0,028 \pm 0,002$ эВ/атом [9.17], $0,023 \pm 0,001$ эВ/атом [9.18], $0,025 \pm 0,003$ эВ/атом [9.19]) систематически выше, а в случае $\epsilon(S_B)$ ($0,09 \pm 0,01$ эВ/атом [9.17], $0,065 \pm 0,005$ эВ/атом [9.18], $0,053 \pm 0,006$ эВ/атом [9.19]) систематически ниже, чем величины, рассчитанные Чадлом. Результаты более поздних расчетов ($\epsilon(S_A) = 0,019 \pm 0,005$ эВ/атом; $\epsilon(S_B) = -0,08 \pm 0,01$ эВ/атом [9.18]) выносятся в лучшем соответствии с экспериментальными результатами.

Как можно видеть, изломы на ступенях одного типа представляют собой сегменты ступеней другого типа, во всяком случае на ступени S_B излом содержит фрагмент длиной $2a$ ступени S_A и наоборот. По существу, энергия формирования излома - это работа, необходимая для создания фрагмента длиной $2a$ ступени другого типа. Следовательно, энергия образования излома выше для ступени с более низкой энергией формирования. В свою очередь, это означает, что ступени S_A должны быть менее изломанные (более прямые), чем ступени S_B . СТМ наблюдения ясно подтверждают этот вывод (рис. 9.31).

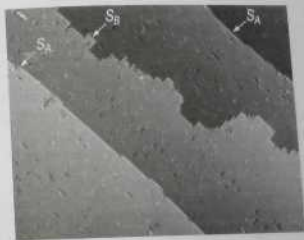


Рис. 9.31. СТМ изображение ($900 \times 600 \text{ \AA}^2$) начальной поверхности Si(100), иллюстрирующее структуру ступеней. Из-за различия в энергии формирования изломы ступени S_A гладкие, а ступени S_B шероховатые.

появляются только из фасеток (331) и (111). Широкие фасетки (111) между островками реконструкцией 7×7 , а реконструкция 5×5 наблюдается только на узких фасетках (111), прилегающих к фасеткам (331) (рис. 9.34). Можно видеть, что фасетирование исходной поверхности Si(111) вызвано переходом 1×1 - 7×7 и, следовательно, представляет собой пример фасетирования, вызванного изменением реконструкции.

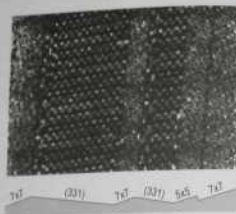


Рис. 9.34. СТМ изображение ($600 \times 420 \text{ \AA}^2$) исходной поверхности Si(111), реконструированной на 10° в направлении [112], при 620°C [9.23]

Фасетирование исходной поверхности Si(100), индуцированное осаждением Au. В качестве примера фасетирования, вызванного адсорбцией, рассмотрим эффект адсорбции Au на морфологично изогнутой поверхности Si(100), выклоненной на угол 4° в направлении [011]. До осаждения Au поверхность имела однодомную структуру 1×2 на террасах В-типа, ограниченных двойными ступенями D_B (рис. 9.35, а и в). В результате адсорбции Au при 800°C на террасах формируется несовершенная структура $5 \times 3,2$ -Au. Сформировавшаяся реконструкция меняет энергию поверхности и исходная решетка регулярных ступеней трансформируется в структуру «гор и долины» («hill-and-valley»), состоящую из широких террас (100) и малоросступеней. Последние затем трансформируются в фасетки (911) со структурой 8×2 -Au (рис. 9.35, б и з). Интересно, что ДМЭ наблюдения указывают на формирование однодомной структуры $5 \times 3,2$ -Au с периодом $5a$ перпендикулярно ступеням. Это означает, что все тер-

расы (100) А-типа, хотя исходная поверхность Si(100) 1×2 содержала только террасы В-типа [9.23, 9.34].

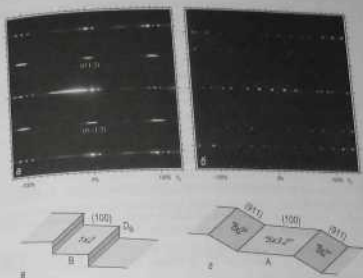


Рис. 9.35. Фасетирование исходной поверхности Si(100), вызванное адсорбцией Au. Картины ДМЭ, синтезы.

а — до; б — после индуцированного Au фасетирования при 800°C . На (а) и (з) схематически показана структура поверхности до и после перехода [9.23].

Задачи

- Используя модель ТСИ с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями, напишите выражения для энергии формирования атома на ступени и вакансии на ступени.
- Используя построение Вульфа, определите равновесную форму трехмерного простого кубического ТСИ кристалла, учитывая взаимодействие:
 - только между ближайшими соседями;
 - между первыми и вторыми соседями.

- 8.3. При высокой концентрации димерные вакансии на поверхности $\text{Si}(100)$ образуют упорядоченную суперструктуру $\text{Si}(100)2 \times 1$ с $6 \times 6 \times 6$ (см. рис. 9.14, б). Суперструктура состоит из элементов димерных рядов, разделенных димерными вакансиями. Оцените диапазон концентраций, при которых наблюдается суперструктура 2×1 . Предположите, что линия димерных вакансий состоит из:
- двойных димерных вакансий;
 - вакансионных комплексов, содержащих одиночную и двойную вакансии, разделенных «отщепленным» димером (см. рис. 9.15).

Дополнительная литература

- Chernoi A.A. Modern crystallography III. Crystal growth. B.: Springer, 1984. Chap. 1.
- Ebert P. Nano-scale properties of defects in compound semiconductor surfaces // Surface Sci. Rep. 1999. Vol. 33. P. 121-303.
- Hender M., Rankie W. Structural defects at surfaces // Physics of solid surfaces / Ed. by G. Chiarotti. B.: Springer, 1993. Chap. 2.3. (Landolt-Börnstein, Vol. III/24a).
- Jeong H.-C., Williams E.D. Steps on surfaces: Experiment and theory // Surface Sci. Rep. 1999. Vol. 34. P. 171-294.
- Markov I.V. Crystal growth for beginners. Singapore: World Scientific, 1995. 564 p. Chap. 1.

Глава 10. Электронные свойства поверхности

Из-за разрыва трехмерной периодичности объемного кристалла электронные свойства вблизи поверхности сильно отличаются от электронных свойств в объеме. Дополнительные модификации вносят реконструкция поверхности. Модификация касается перераспределения плотности заряда в приповерхностной области и появления специальных электронных состояний, называемых поверхностными состояниями. Электронная структура проявляется в таких свойствах поверхности, как поверхностная проводимость и работа выхода.

10.1. Основы теории функционала плотности

Для того чтобы охарактеризовать электронную структуру твердого тела, необходимо решить уравнение Шредингера для всех электронов в твердом теле. Это очевидно нерешаемая задача, так как твердое тело содержит порядка 10^{23} электронов на см^3 , а то время как для точного решения уравнения Шредингера возможно только для очень малого числа электронов (порядка одного). Поэтому требуются значительно упрощающие приближения. С другой стороны, хотелось бы сохранить достаточную точность и надежность теоретических предсказаний. Теория функционала плотности (ТФП) (Density functional theory (DFT)) показала себя как особенно удачный подход для достижения этой цели. Ее достижения были высоко оценены в наде присуждения Нобелевской премии по химии в 1998 году Вальтеру Коху (Walter Kohn) за развитие теории функционала плотности. Существует альтернативный подход, а именно теория Хартри-Фока, которая позволяет рассчитывать электронную структуру молекул и небольших кластеров, но оказывается слишком грубой в случае больших систем, вроде поверхностей кристаллов, и поэтому здесь обсуждаться не будет.

Теория функционала плотности основывается на теореме, сформулированной Хоэнбергом (Hohenberg) и Кохом [10.1], которая гласит

ств, что полная энергия системы (например, кристалла или его поверхности) полностью определяется распределением электронной плотности $n(\mathbf{r})$ в его основном состоянии (ground state). Более того, можно определить функционал энергии

$$E = E[n(\mathbf{r})], \quad (10.1)$$

обладающий тем свойством, что он имеет минимум, когда $n(\mathbf{r})$ соответствует распределению плотности в основном состоянии.

Обычно $E[n(\mathbf{r})]$ представляют в виде суммы трех членов: кинетической энергии T , электростатической (или кулоновской) энергии U и обменно-корреляционного члена E_{xc} :

$$E[n(\mathbf{r})] = T + U + E_{xc}. \quad (10.2)$$

Член кинетической энергии соответствует кинетической энергии независимых взаимодействующих неоднородного электронного газа в его основном состоянии. Кулоновский член чисто классический и описывает электростатическую энергию, возникающую из-за кулоновского притяжения между валентными электронами и ионами ядер остова, отталкивания электронов между собой и отталкивания между ионами остова:

$$U = U_{ev} + U_{ei} + U_{ii} \quad (10.3)$$

$$U_{ev} = -e^2 \sum_{\mathbf{R}} Z \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{r}, \quad (10.4)$$

$$U_{ei} = \frac{1}{4} e^2 \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (10.5)$$

$$U_{ii} = e^2 \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \frac{ZZ'}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \quad (10.6)$$

где \mathbf{R} описывает положение атомов (ионов остова), а Z — это атомный номер атома. Суммирование ведется по всем атомам, а интегрирование по всему пространству.

Обменно-корреляционный член E_{xc} объединяет в себе вклады от квантово-механических эффектов многих тел. Наиболее важный из этих вкладов — обменный член, который связан с действием принципа Паули: в реальном пространстве электрона с одинаковым спином избегают сближения, в результате чего электрон-электронное кулоновское отталкивание уменьшается. Соответствующий вклад в энергию называют обменной энергией. Вклад дополнительных членов,

описывающих взаимодействие между электронами с противоположно направленными спинами, определяются как корреляционная энергия. Обычно кинетическая энергия и кулоновский член имеют большие значения, в то время как величина обменно-корреляционного члена составляет примерно 10% от этого значения, при этом обменная энергия больше корреляционной.

Распределение электронной плотности $n(\mathbf{r})$, которое минимизирует функционал энергии $E[n(\mathbf{r})]$ (10.2), находится как самосогласованное решение системы одноэлектронных уравнений шредингеровского типа (называемых уравнениями Кона-Шэма [Kohn-Sham]) (10.2):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + v_{eff}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (10.7)$$

с эффективным одноэлектронным потенциалом $v_{eff}(\mathbf{r})$, определяемым как

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = -e^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[n(\mathbf{r})]. \quad (10.8)$$

Искомая электронная плотность находится по одноэлектронным волновым функциям как

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (10.9)$$

Формально решение точное, но на практике обменно-корреляционная энергия E_{xc} и, следовательно, обменно-корреляционный потенциал $v_{xc}[n(\mathbf{r})] = \delta E_{xc} / \delta n(\mathbf{r})$ неизвестны, и требуется соответствующая аппроксимация. Так называемое приближение локальной плотности (ЛДП) (local density approximation (LDA)) обеспечивает простой, но удивительно удачный подход. В этом приближении плотность обменно-корреляционной энергии локальной электронной плотности $n(\mathbf{r})$ неоднородного распределения электронов аппроксимируется величиной для однородного электронного газа с такой же плотностью электронов, и, таким образом, обменно-корреляционная энергия записывается как

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}', \quad (10.10)$$

где $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ — обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон однородного электронного газа.

Ее точные значения известны для всех плотностей, представляющих физический интерес. Для практических вычислений $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ выражается в виде аналитической функции плотности электронов.

10.2. Модель желе

В модели желе ионы остова считаются равномерным фоном положительного заряда с плотностью, равной величине, получаемой при распределении по пространству распределения заряда ионов. Эта предельная по пространству плотность описане электронных свойств простых металлов, таких как Na, Mg или Al, для которых жону проводимости составляют только s - и p -электроны.

Давайте применим модель желе для задачи размерности. Для полубесконечной поверхности с направлением z вдоль нормали к поверхности распределение положительного заряда $n^+(r)$ имеет вид ступени при $z = 0$, то есть

$$n^+(r) = \begin{cases} n_0, & z \leq 0 \\ 0, & z > 0. \end{cases} \quad (10.11)$$

На практике принято выражать плотность положительного заряда фоном N в термальных безразмерных единицах r_0 (среднего расстояния между электронами) и радиуса Бора $a_0 = \hbar^2/mc^2 = 0,529 \text{ \AA}$. По определению r_0, a_0 — это радиус сферы, содержащей ровно один электрон, то есть

$$\frac{4\pi}{3}(r_0, a_0)^3 = \frac{1}{N}. \quad (10.12)$$

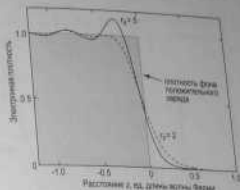
Плотность электронов должна удовлетворять следующим условиям:

$$\lim_{z \rightarrow -\infty} n(r) = \begin{cases} n_0, & z \rightarrow -\infty \\ 0, & z \rightarrow +\infty. \end{cases} \quad (10.13)$$

Профиль концентрации электронов в основном состоянии для полубесконечной модели желе, рассчитанный в классической работе Лэнга (Lang) и Кова [10.3] с использованием подхода ТФП-ПДП, показан на рис. 10.1. Ясно видны две основные особенности.

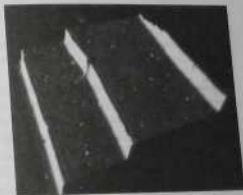
- Во-первых, распределение электронов проникает через поверхность в вакуум, спадая до нуля на расстоянии 1–3 \AA от поверхности. Перезаполнение приводит к дисбалансу положительного и отрицательного зарядов, в результате чего на поверхности формируется электростатический двойной с отрицательным полюсом сверху.
- Во-вторых, в глубь объема плотность электронов осциллирует, асимптотически приближаясь к величине объемной плотности n_0 . Это осцилляции Фриделя (Friedel), имеющие период π/k_F , где волновой вектор Ферми равен $k_F = (3\pi n_0)^{1/3}$. Осцилляции Фриделя возникают как ответ электронного газа на резкое изменение в распределении положительного заряда фона. Они движутся характерной

Рис. 10.1. Профили электронной плотности у поверхности в модели желе для двух значений плотности положительного фона: $r_0 = 2$ (сплошная линия) моделирует Al и $r_0 = 5$ (пунктирная линия) моделирует Cs. Расстояние дано в единицах длины волны Ферми $2\pi/k_F$, которая равна 3,45 \AA для $r_0 = 2$ и 8,65 \AA для $r_0 = 5$ [10.3]



особенностью дефектов в металлах в целом, а не только поверхности. Более того, в то время как тяжело пронаблюдать осцилляции Фриделя в объеме, осцилляции электронной плотности на поверхности, вызванные ступенями и зарядовыми дефектами, ясно видны с помощью сканирующей туннельной микроскопии (рис. 10.2).

Рис. 10.2. СТМ изображение ($500 \times 500 \text{ \AA}^2$) в режиме постоянного тока от поверхности $\text{Cu}(111)$, полученное при положительном потенциале на образце 0,1 В. Ясно видны осцилляции Фриделя поверхности Фриделя плотности электронов (окно ступень и точечных дефектов). Вертикальные масштаб изображения сильно растянут, чтобы осцилляции Фриделя были видны более четко [10.4]



Присутствие поверхностного джоша приводит к вариации электростатического потенциала $\psi(z)$, как показано пунктирной линией на рис. 10.3. Вариации полного эффективного потенциала, который

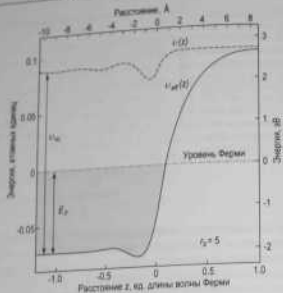


Рис. 10.3. Пространственное распределение электростатического потенциала $v(z)$ (пунктирная линия) и полного эффективного одноэлектронного потенциала $v_{eff}(z)$ (сплошная линия) вблизи поверхности в модели железа для $\gamma_0 = 5$ [10.3]

включает в себя также члены, ответственный за обменно-корреляционные эффекты, $v_{eff}(z) = v(z) + v_{ex}(z)$ показан на рис. 10.3 сплошной линией.

Знание о величине потенциалов позволяет определить работу выхода, которая равна минимальной энергии, необходимой для перемещения электрона из объема кристалла в точку пространства, удаленную на макроскопическое расстояние от поверхности кристалла. Принимая во внимание, что наиболее энергетические электроны в металле имеют кинетическую энергию, равную энергии Ферми $E_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2 n)^{2/3}$, на рис. 10.3 можно видеть, что работа выхода ϕ равна

$$\phi = v_{eff}(+\infty) - v_{eff}(-\infty) - E_F. \quad (10.14)$$

Величины работы выхода, рассчитанные для простых металлов в рамках модели желе, находятся в разумном соответствии с экспериментально определенными значениями (рис. 10.4).

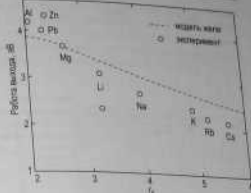


Рис. 10.4. Экспериментально определенные значения работы выхода (показаны кружками) в сравнении с результатами расчетов в рамках модели желе (показаны пунктирной линией) [10.5]

10.3. Поверхностные состояния

Основной вывод электронной зонной теории твердых тел заключается в существовании зон разрешенных энергий, разделенных зонами запрещенных энергий. Решение уравнения Шредингера для периодического потенциала, связанного с бесконечной кристаллической решеткой, воспроизводит эти основные тенденции для объема кристалла. Наличие свободной поверхности приводит к прерыванию периодичности и, следовательно, изменяет крайние условия уравнения Шредингера. Для одномерной задачи потенциал можно принять в упрощенном виде, показанном на рис. 10.5, а. В этом случае выскочит два типа решений.

- Первый тип решения (рис. 10.5, б) соответствует *объемным* состояниям с волновыми функциями, распространяющимися в объеме и экспоненциально затухающими в вакууме.
- Второй тип решения (рис. 10.5, в) соответствует *поверхностным* состояниям, волновые функции которых локализованы в области поверхности, затухая экспоненциально и в объеме, и в вакууме.

При обсуждении поверхностных состояний принято отличать состояния Шокли от состояний Тамма и «истинные» поверхностные состояния от поверхностных резонансных состояний.

- *Состояния Шокли* возникают как решение уравнения Шредингера в рамках модели почти свободных электронов. В этом приближении электрон-электронным взаимодействием пренебрегают, а реше-

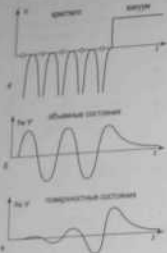


Рис. 10.5. а - Одномерный модельный потенциал полупроводниковой решетки. Два типа волновых функций в полупроводниковом кристалле, б - объемные состояния; в - поверхностные состояния

ходят в виде плоских волновых функций. Существование состояний Шюкли обусловлено только наличием границы кристалла и не требует каких-либо отклонений от объемных параметров. Этот подход в основном применим для нормальных металлов и в некоторых узких случаях полупроводников.

- **Состояния Тамма** получают при использовании модели сильной связи, в которой имеют дело с волновыми функциями, построенными из атомодобных орбиталей. Этот подход применяется для достаточно локализованных электронов. Наличие состояний Тамма предполагает значительные возмущения потенциала в области поверхности (например, из-за реконструкции поверхности или присутствия неактивных (оборванных) связей). Этот подход применим для d -электронов переходных металлов, а также для полупроводников и изоляторов.

В одномерном представлении $E(k_{\perp})$ поверхностные состояния всегда возникают внутри запрещенной зоны объема (рис. 10.6, а). В трехмерной картине следует рассматривать дисперсию поверхностных состояний $E(k_{\parallel})$ совместно с проекцией объемных зон на зону Бриллюэна поверхности (рис. 10.6, б). Если поверхностные состояния расположены внутри запрещенной зоны спроектированных объемных зон, то говорят об «истинных» *поверхностных состояниях* (показаны сплошной линией на рис. 10.6, б). Состояния, которые пересекают

проекции объемных зон, называют *поверхностными резонансными состояниями* (показаны пунктирной линией на рис. 10.6, б). Резонансные состояния являются энергетически вырожденными с объемными зонами. Резонансные волновые функции подобны объемным, но имеют увеличенную амплитуду в области поверхности (рис. 10.6, в).

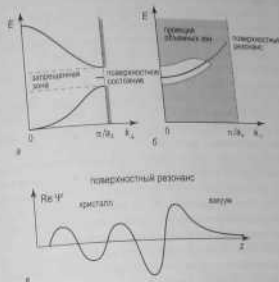


Рис. 10.6. а - Одномерное представление структуры объемных зон в направлении, перпендикулярном к поверхности, $E(k_{\perp})$. Проекция объемных зон на зону Бриллюэна поверхности показана серыми отрезками. Поверхность на зону запрещенной зоны возникает в запрещенной зоне. б - Дисперсия поверхностных состояний в направлении, параллельном поверхности, $E(k_{\parallel})$, выделенная на проекцию объемных зон (область, закрашенная серым цветом). «Истинное» поверхностное состояние показано сплошной линией, поверхностное резонансное состояние пунктирной линией. в - Волновая функция поверхностного резонансного состояния

Тип поверхностных состояний, о которых говорилось выше, обычно называют *собственными* *поверхностными состояниями* (intrinsic surface states) или «кристаллическими» *поверхностными состояниями* («crystal-induced surface states») с целью подчеркнуть, что эти поверхностные состояния характеризуют хорошо упорядоченную поверхность кристалла и ее основное состояние. Кроме собственных состояний существуют другие *поверхностные состояния*, которые обусловлены возмущениями потенциала идеальной поверхности. Это

необходимые поверхностные состояния и поверхностные состояния локализованных изображений.

- **Необитаемые поверхностные состояния (extrinsic surface states)** связаны с нарушением структуры поверхности, такими как вакансии, чужеродные атомы, ступени. Обычно поверхностные состояния, обусловленные дефектами, не обладают двумерной трансляционной симметрией вдоль поверхности, и их волновые функции локализованы вблизи дефекта.
- **Поверхностные состояния, обусловленные потенциалом изображения (image-potential induced surface states)**, (или для краткости просто **поверхностные состояния потенциала изображения**) относятся к поверхностным состояниям, возникающим из-за электростатического взаимодействия электрона с его зарядом изображения на поверхности. Присутствие электрона над поверхностью металла приводит к нераспределению заряда в кристалле таким образом, что возникает потенциал притяжения. Притяжение можно представить в виде кулоновского взаимодействия реального электрона с зарядом кристалла и его положительного заряда изображения внутри кристалла. В простейшем случае потенциал изображения имеет вид $V_{\text{image}} = -e^2/4z$, где z – расстояние от поверхности. Если проекция обменных зон на поверхность содержит запрещенную зону вблизи уровня вакуума, то электрон, находящийся у поверхности, не может проникнуть в объем твердого тела. В результате электрон может быть заключен в связанное состояние. Эти состояния потенциала описываются набором уровней, подобным серии Ридберга, и локализованы в вакууме на расстоянии в несколько Å над верхним слоем атомов.

Для исследования поверхностных состояний существует несколько экспериментальных методов, наиболее важными из которых являются:

- ультрафиолетовая фотомиссия с угловым разрешением;
- обратная фотомиссия с разрешением по k_{\parallel} ;
- сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

Ультрафиолетовая фотомиссия с угловым разрешением (УФЭС-УР) – это основной метод для исследования локализованных состояний. Основной принцип использования УФЭС-УР заключается в измерении кинетической энергии и волнового вектора электронов, испускаемых кристаллом в результате фотомиссии, и построении на основе полученных данных кривой дисперсии поверхностных состояний. Детальное описание этого метода дано в разделе 4.4.

Обратная фотомиссия с разрешением по k_{\parallel} (ОФЭС-РК) (*Reverse photoemission (KRIPS)*) дает информацию о незаполненных состояниях. В процессе обратной фотомиссии (рис. 10.7, а) электрон с энергией eU попадает в твердое тело и занимает возбужденное состояние $E_1 = eU$, а затем переходит в более низкое незаполненное состояние E_2 . Выделяющаяся при этом энергия уносится фотоном $h\nu = E_1 - E_2$. Существуют два метода для регистрации спектра незаполненных состояний,

- **Изохромная спектроскопия (isochromate spectroscopy)**, в которой варьируется энергия первичных электронов, а измеряется выход фотонов с фиксированной энергией (рис. 10.7, б);
- **Спектроскопия тормозного излучения (Bremsstrahlen spectroscopy)**, в которой энергия первичных электронов фиксирована, а измеряется спектр испускаемых фотонов (Fig. 10.7, в).

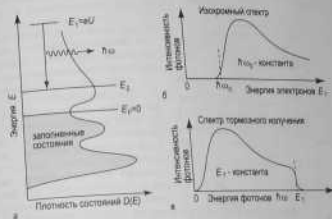


Рис. 10.7. а – Схематическая иллюстрация процесса обратной фотомиссии. б – Схематический изохромный спектр. в – Схематический спектр тормозного излучения

Разрешение по углам, которое необходимо для определения закона дисперсии $E(k)$ поверхностных состояний, достигается путем изменения направления пучка электронов и использования перестраиваемого детектора фотонов.

Другой метод для исследования незаполненных состояний – **двух-фотонная фотомиссионная спектроскопия**. Принцип этого метода заключается в заселении незаполненных состояний путем фотовоз-

будет излучать свет, а затем конденсировать их с помощью Фотониста.

Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия (СТМ/СТС) (см. раздел 6.7.) зондирует либо латентные, либо медленные состояния и зависит от полярности приложенного напряжения. В режиме СТС можно получить данные о плотности состояний в двукратной области атомного масштаба. В режиме СТМ получают в двукратной области пространственного распределения определенной плотности пространственного распределения определенной плотности состояний. Для определения закона дисперсии $E(k_{\parallel})$ поверхности состояний с помощью СТМ измеряют период поверхностных состояний Фриделя (рис. 10.2), из которого прямо находится параллельный Фриделевский вектор k_{\parallel} при энергии E , связанной с напряжением, приложенным между иглой и образцом (рис. 10.8).

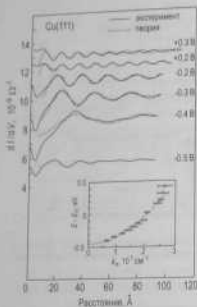


Рис. 10.8. Определение дисперсии поверхностных состояний $E(k_{\parallel})$ по периоду осцилляций Фриделя поверхностной плотности электронов вблизи края ступени (см. рис. 10.2). Пространственное распределение плотности состояний дается величиной dI/dV , измеренной как функция расстояния (на верхней террасе) от края ступени при различных напряжениях смещения. С помощью изменения величины напряжения зондируется плотность состояний при различных энергиях и, следовательно, для различных параллельных волновых векторов $k_{\parallel} = (2m^*E/\hbar)^{1/2}$, где E — зондируемая энергия, а m^* — эффективная масса электронов поверхностных состояний. Период осцилляций равен π/k_{\parallel} . Определенная таким образом дисперсия поверхностных состояний показана на вставке [10.4].

На рис. 10.9 представлен пример экспериментального определения закона дисперсии поверхностных состояний с помощью набора методов (УФЭС-УР, ОФЭС-РК и СТМ) для поверхности $\text{Cu}(111)$. Дисперсию поверхностных состояний ниже энергии Ферми E_F определя-

ли с помощью УФЭС-УР, и оказалось, что она имеет параболлическую форму с эффективной массой электрона m^* , составляющей 0,46 от массы свободного электрона m , и минимумом зоны на 0,30 эВ ниже E_F . Дисперсия выше E_F , определенная с помощью ОФЭС-РК, сходно с данными УФЭС-УР. Результаты, полученные с помощью ступеньки с данными УФЭС-УР. Результаты, полученные с помощью СТМ (рис. 10.8), охватывают энергии выше и ниже E_F и тоже дают параболлический закон дисперсии с минимумом на 0,44 эВ ниже E_F и $m^* = 0,38m$.

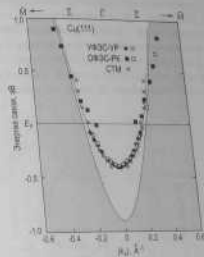


Рис. 10.9. Закон дисперсии для поверхностной зоны ниже E_F на поверхности $\text{Cu}(111)$, экспериментально определенной с помощью различных методов, а именно: УФЭС-УР (белые и черные кружки для энергии фотонов 16,8 эВ и 11,5 эВ соответственно [10.6]), ОФЭС-РК (белые и черные квадраты для энергии фотонов 11,0 эВ и 10,2 эВ соответственно [10.7]), и СТМ (кресты) [10.4]. Затененная область соответствует проекции объемных зон.

10.4. Электронная структура некоторых поверхностей

Здесь будет рассмотрена электронная структура нескольких поверхностей. Все примеры относятся к поверхности $\text{Si}(111)$, что позволяет нам проследить влияние реконструкции ($\text{Si}(111)2 \times 1$ в сравнении с $\text{Si}(111)7 \times 7$) и адсорбатов ($\text{Si}(111)2 \times 1$ и $\text{Si}(111)7 \times 7$ в сравнении с $\text{Si}(111)1 \times 1$ -А и $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In) на электронную структуру поверхностных состояний. Этот выбор еще обусловлен тем, что атомная структура рассматриваемых поверхностей широко известна, что позволяет установить связь между наблюдаемой поверхностными электронными состояниями и особенностями атомной структуры поверхности.

10.4.1. Si(111)2×1

Известно, что складчатая поверхность Si(111)2×1 имеет структуру, описываемую моделью π -связанных цепочек Пэнди (см. рис. 7.15, 6). Характерной чертой этой модели являются zigzagобразные цепочки поверхностных атомов, связанных друг с другом π -связями по краям поверхности, тогда как это происходит в органических материалах. Образование π -связей приводит к возникновению двух поверхностных зон, в то время как π -связи соответствуют связывающим π -орбиталам, из которых заполненная соответствующе связывающим π -орбиталам, а незаполненная антисвязывающим была определена экспериментально. Дисперсия этих зон поверхностных состояний была определена экспериментально с помощью методов УФС-УР и ОФС-РК и теоретически рассчитана на основе модели π -связанных цепочек (рис. 10.10). Зоны проводящей дисперсии вдоль направления цепочек (FZ) и слабо дисперсионной дисперсии перпендикулярно цепочек (TK). Зоны π и π^* разделены в точке Γ запрещенной зоной шириной ~0.5 эВ.

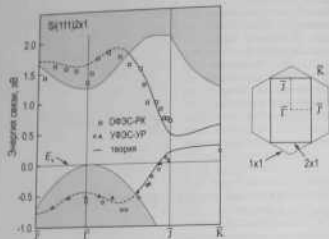


Рис. 10.10. Дисперсия зон поверхностных состояний складчатой поверхности Si(111)2×1. Данные УФС-УР показаны кружками [10.8] и треугольниками [10.9], данные ОФС-РК квадратами [10.10]. Результаты расчетов на основе модели π -связанных цепочек Пэнди [10.11] показаны сплошной линией для «интальных» поверхностных состояний и пунктирной линией для поверхностных резонансных состояний. Закрашенная область соответствует проекции объемных зон. Справа показана поверхностная зона Бриллюэна для поверхностей Si(111)1×1 и Si(111)2×1. Соответствующие точки симметрии указаны для зоны Бриллюэна 2×1.

10.4.2. Si(111)7×7

Хорошо известно, что наиболее стабильная реконструкция поверхности Si(111) имеет DAS-структуру, показанную на рис. 7.18. Испытывая поверхность Si(111)7×7 с помощью метода УФС-УР выявлены наличие трех зон поверхностных состояний в районе 0,2 эВ, 0,8 эВ и 1,7 эВ ниже уровня Ферми. Эти состояния обозначают S_1 , S_2 и S_3 соответственно. Результаты исследований методом ОФС-РК показывают существование зоны незаполненных состояний U_1 в районе 0,5 эВ выше уровня Ферми. Данные, полученные разными методами, объединены на рис. 10.11.

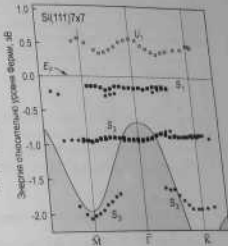


Рис. 10.11. Структура поверхностных зон поверхности Si(111)7×7 (относительных к зоне Бриллюэна для поверхности Si(111)1×1), определенная с помощью методов УФС-УР (черные кружки [10.12] и черные квадраты [10.13]) и ОФС-РК (белые кружки [10.12]). Закрашенная область соответствует проекции объемных зон

Прояснение каждого из поверхностных состояний было выполнено в исследовании с помощью СТМ/СТС [10.14], где было определено пространственное распределение поверхностных состояний внутри элементарной ячейки 7×7 (рис. 10.12). Оказалось, что заполненное состояние S_1 , а также незаполненное состояние U_1 локализованы на адатоме, а состояние S_2 локализовано на $rest$ -атомах. Состояние S_3 было приписано связям адатомов с подложкой (adatom backbonds).

Отметим, что рис. 10.11 дает только грубое представление о дисперсии поверхностных состояний, так как данные сведены в зоне Бриллюэна поверхности 1×1, а не в зоне Бриллюэна 7×7. Размер зоны Бриллюэна поверхности 7×7 в семь раз меньше, чем зоны для поверхности 1×1, и углового разрешения обычных установок УФС-УР

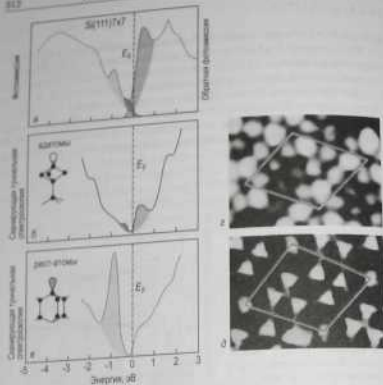


Рис. 10.12. Поверхностные составы поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, определенные с помощью:

а - фотоэмиссии и обратной фотоэмиссии [10.15]; б, в - сканирующей туннельной спектроскопии [10.16]. На поверхности присутствуют оборванные связи двух типов: полностью заполненные на релакс-атомах и частично заполненные на адатомах. Пространственная доминантность составов определяется в экспериментах с помощью СТМ/СТС с использованием напряжений в эксперименте с помощью энергетического положения данного состояния, соответствующего энергетическому положению данного состояния: $\delta - V = -0,35 \text{ В}$ для состояния адатомов и $\delta - V = -0,8 \text{ В}$ для состояния релакс-атомов [10.14, 10.17]

(обычно это несколько градусов) недостаточно для того, чтобы различить тонкую структуру внутри маленькой зоны Бриллюэна 7×7 . Эта задача была решена только на установке с чрезвычайно высоким разрешением $\sim 0,3^\circ$ [10.18]. Закон дисперсии поверхностного состояния адатомов, измеренный для зоны Бриллюэна 7×7 , показан на рис. 10.13.

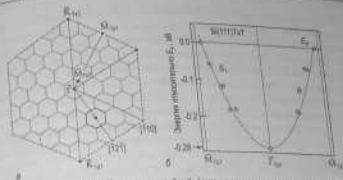


Рис. 10.13. а - Зона Бриллюэна 1×1 (показана пунктирной линией) с зоной Бриллюэна 7×7 (показаны точечными линиями) внутри. Точки симметрии указаны. б - Закон дисперсии поверхностных состояний адатомов, экспериментально определенный в зоне Бриллюэна 7×7 , обведенной сплошной линией на рис. а [10.18]

10.4.3. $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-As}$

Поверхностную фазу $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-As}$ получают отжигом поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ в потоке As_4 . При адсорбции As реконструкция 7×7 разрушается, и формируется объемноподобная поверхность 1×1 , в которой атомы Si самого верхнего слоя замещены атомами As (рис. 10.14, а)

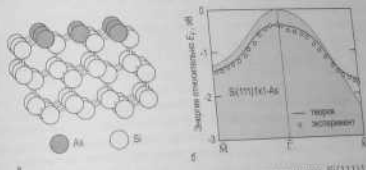


Рис. 10.14. а - Модель атомной структуры поверхности $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-As}$ с атомами As (закрашены), замещающими атомы Si верхнего слоя. б - Дисперсия зоны заполненных поверхностных состояний, связанных с поведением незаполненной оборванной связью (love pair) атомов, определенная экспериментально с помощью метода УФС-УР [10.19] (белые кружки), и рассчитанная теоретически [10.20] (сплошная линия). Закрашенная область соответствует проекции объемных зон

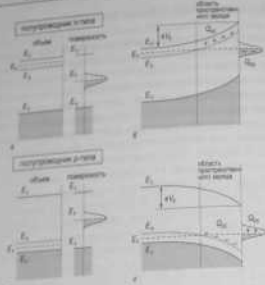


Рис. 10.16. Схематическая иллюстрация изгиба зон у поверхности полупроводника.

а, б — n-тип; в, г — p-тип. Рис. а и в иллюстрируют неравновесную ситуацию. Рис. б и г показывают изгиб зон при равновесии. E_C и E_V — края зон проводимости и валентной зоны, E_F — энергия Ферми, E_S — энергия объемных донорных и акцепторных уровней, $Q_{SC} = -Q_{SS}$ — заряды, накопленные на поверхности и в слое пространственного заряда. $\psi(z) = eV(z=0)$ обозначает изгиб зон.

слой называют *слоем пространственного заряда*. Неравномерное распределение заряда приводит к возникновению электростатического потенциала, который называют *встроенным потенциалом*. При упрощающем предположении, что концентрация доинтринсивных доноров N_d постоянна по всему слою пространственного заряда толщиной d , встроенный потенциал $\psi(z)$ внутри слоя пространственного заряда имеет вид:

$$\psi(z) = \psi_{\text{bulk}} - \frac{2eN_d}{\epsilon} (z-d)^2, \quad (10.15)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная полупроводника, а z — расстояние от поверхности.

Для того чтобы представить себе изгиб зон, обусловленный параболическим встроенным потенциалом, надо вспомнить, что отрицательный заряд поверхности отталкивает электроны и объем, то есть

для перемещения электрона из объема на поверхность надо совершить работу: зона изогнута вверх к поверхности. Аналогичное рассмотрение для случая полупроводника p-типа показывает, что поверхность аккумулирует положительный заряд и зона изогнута вниз к поверхности (рис. 10.16, г).

Примеры, приведенные на рис. 10.16, соответствуют случаю, когда слой пространственного заряда представляет собой обедненный слой (то есть носители вытеснены из приповерхностной области, и, следовательно, проводимость слоя пространственного заряда мала). Когда же зона поверхностных состояний расположена близко к краю запрещенной зоны объема, то изгиб зон может привести к образованию *обогатенной зоны*. Этот слой обогатен дырками, если зона близко расположена к валентной зоне объема, и поверхностных состояний вблизи низкого валентной зоны объема, если поверхностная зона ближе для зоны проводимости электронами, если поверхностная зона ближе для зоны проводимости. Обогатение свободными носителями приводит к увеличению вероятности проводимости. В случае сильного изгиба зон возможные носители могут преобладать в слое пространственного заряда, то есть образуется *инверсный слой*.

Рассмотрим поверхностную проводимость. Связь между структурными превращениями на поверхности и изменением поверхностной проводимости была обнаружена еще в 70-х годах прошлого века [10.24]. В качестве примера на рис. 10.17 показаны результаты эксперимента, в котором одновременно проводились измерения проводимости и наблюдения структуры поверхности методом ДМЭ в виде микроскопного отжига скелетного образца $\text{Si}(111)2 \times 1$. Как видно, поверхностная проводимость уменьшается при разрушении реконструктивной проводимости через четко выраженный минимум при температуре около 370°C и возрастает снова при формировании на поверхности

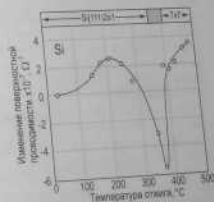


Рис. 10.17. Изменение поверхностной проводимости и картин ДМЭ как функции температуры отжига. Измерения проводились при 300 К после каждого шага микроскопного отжига [10.24].

структуры 7×7 . Однако следует заметить, что интерпретация этих результатов неоднозначна даже сейчас, так как ток, протекающий через образцы, в действительности представляет собой сумму трех основных вкладов. Эти вклады обусловлены тремя параллельными каналами проводимости. Это

- зоны поверхностных состояний;
- слой пространственного заряда;
- объем образца.

Потому для слюевой проводимости σ образца, имеющего форму квадрата произвольного размера и толщину d , можно записать:

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma_{SC} + \Delta\sigma_{SB} \quad (10.16)$$

Здесь σ_0 — это вклад объема в слюевую проводимость. Она выражается в единицах [S/кв.см] и связана с объемной проводимостью σ в $\Omega^{-1}\text{см}^{-1}$ выражением $\sigma_0 = \sigma d$. $\Delta\sigma_{SC}$ и $\Delta\sigma_{SB}$ описывают вклады от [S/см] выражением $\sigma_0 = \sigma d$. $\Delta\sigma_{SC}$ и $\Delta\sigma_{SB}$ описывают вклады от [S/см] выражением $\sigma_0 = \sigma d$. $\Delta\sigma_{SC}$ и $\Delta\sigma_{SB}$ описывают вклады от [S/см] выражением $\sigma_0 = \sigma d$. $\Delta\sigma_{SC}$ и $\Delta\sigma_{SB}$ описывают вклады от [S/см] выражением $\sigma_0 = \sigma d$.

В общем случае очень трудно разделить эти вклады. Более того, в большинстве случаев вклад объема намного превосходит вклады поверхности. Чтобы минимизировать вклад объема требуется использовать специальные экспериментальные решения.

На рис. 10.18 иллюстрированы размер четырехрезонансной головки. Набить узел при уменьшении размеров четырехрезонансной головки.

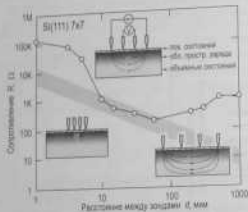


Рис. 10.18. Сопротивление образца $\text{Si}(111)7 \times 7$, измеренное четырехрезонансным методом, как функция расстояния между электродами. Вставка схематически показывает распределение тока в образце при использовании четырехрезонансного метода при различных расстояниях между электродами. Серой сплошной полосой показана расчетная зависимость для полубесконечного образца $R = \rho/2d$ с удельным сопротивлением $\rho = 5-15 \Omega \text{ см}$ [10.25]

помним, что четырехрезонансный метод — это наиболее часто используемая методика для измерения электрической проводимости. В ней постоянный ток I пропускается через внешнюю пару электродов, а падение напряжения V измеряется на внутренней паре электродов, как показано на вставке на рис. 10.18. Сопротивление, измеренное четырехрезонансным методом, равно $R = V/I$ (с геометрическим поправочным множителем, зависящим от формы образца и расстояния между электродами). Экспериментальные точки на рис. 10.18 показывают сопротивление кристалла кремния (n -тип, удельное сопротивление $5-15 \Omega \text{ см}$, размер $4.5 \times 15 \times 0.4 \text{ мм}^3$) с реконструкцией $\text{Si}(111)7 \times 7$ на поверхности, измеренной четырехрезонансным методом, как функция расстояния между электродами d . Для сравнения серой полосой показана расчетная зависимость для полубесконечного однофазного образца, сопротивление которого дается выражением $R = \rho/2d$, где ρ — удельное сопротивление кристалла. Характер зависимости $R \propto 1/d$ можно видеть, если предположить, что при расстоянии между электродами, равном d , ток в основном протекает через объем кристалла, длина, ширина и толщина которого также порядка d .

На рис. 10.18 видно, что экспериментальные данные согласуются с расчетными только в интервале межэлектродных расстояний $10-100 \text{ мкм}$ и заметно выше и при больших, и при меньших значениях d . Правильно во внимание, что толщина образца 0.4 мм , приближение полубесконечного образца годится только для случая, когда d порядка $10-100 \text{ мкм}$, но для больших d , и когда величина d превышает толщину образца, распределение тока ограничено толщиной образца и зависимость $R \propto 1/d$ перестает выполняться. При $d < 10 \text{ мкм}$ ток протекает только вблизи поверхности, и экспериментальная зависимость показывает, что сопротивление пропорционально глазу выше, чем объему. Этот результат согласуется с тем фактом, что слой пространственного заряда вблизи поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ объединяет подвижными носителями заряда.

Приведенные результаты показывают, что при уменьшении расстояния между электродами измеренным становится более чувствительным ко вкладу поверхности. Это до видно при сравнении результатов, полученных при измерениях, проводимых с помощью микрозондов на микрозондах на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ и $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$. Сопротивления поверхности $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$ и 7×7 , измеренные с помощью микрозондов, отличаются на два порядка величины (сопротивление поверхности 7×7 выше), тогда как при измерениях с помощью микрозондов различие не превышает 10% [10.26].

Имея дело с поверхностной проводимостью, нельзя забывать о присутствии дефектов на поверхности. Атомные ступени и точечные

Глава 10. Электрозные свойства поверхности

дефекты действуют как барьеры для электронов поверхностных состояний, что доказываются наблюдениями осцилляций Фридаги области ступеней и дефектов (см. рис. 10.2). Это должно приводить к возникновению дополнительного сопротивления на ступенях, что было независимо подтверждено с помощью микроволнов. Сопротивление, измеренное поперек микроступеней, много выше, чем сопротивление, измеренное на террасе без ступеней (рис. 10.19).

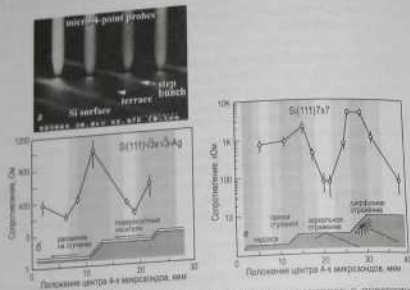


Рис. 10.19. а – СЭМ изображение микрозондов в контакте с поверхностью для измерения проводимости в СВЧ условиях. Более яркие полосы на поверхности образуются совместно с микрозондами, более широкие темные полосы – террасы. «Профиль» сопротивления на поверхности β – Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag; в – Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$, измеренные с помощью микрозондов (расстояние между зондами 8 нм); в – Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$, измеренная с помощью микрозондов. Морфология поверхности образцов, определенных с помощью СЭМ, изображена схематически в нижней части графиков. Заземляемые области соответствуют ситуации, когда микрозонд приходит между внутренним парем зондов (как показано на рис. а). Незаземленные (бежевые) области соответствуют ситуации, когда оба внутренних зонда находятся на одной террасе (то есть между ними нет микроступеней). Области светло-серого цвета относятся к ситуации, когда один из внутренних зондов находится на террасе, а второй – в области микроступени. Сопротивление, измеренное поперек ступеней, много выше, чем измеренное на террасе без ступеней [10.27, 10.28].

10.6. Работа выхода

10.6.1. Работа выхода металлов

Работу выхода металла часто определяют как минимальную работу, необходимую для удаления электрона из металла. В этом определении работа выхода равна разности энергий двух состояний этого кристалла. В начальном состоянии электрически нейтральный кристалл с N электронами находится в своем основном состоянии с энергией E_N . В конечном состоянии один электрон удален из кристалла и обладает только электростатической энергией, соответствующей уровню локального электростатического потенциала E_{loc} . Кристалл с оставшимися $N-1$ электронами переходит в новое основное состояние с энергией E_{N-1} . Таким образом, работу выхода можно записать как

$$\phi = E_{N-1} + E_{\text{loc}} - E_N \quad (10.17)$$

Для термодинамического изменения состояния энергии $E_{N-1} - E_N$ может быть представлена в виде производной свободной энергии F по числу частиц N при постоянной температуре T и постоянном объеме V . Производная $(\partial F / \partial N)_{T, V}$ – это электростатический потенциал μ электронов (при ненулевых температурах энергия Ферми E_F):

$$E_{N-1} - E_N \rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \mu \quad (10.18)$$

и, следовательно, обобщенное выражение для работы выхода имеет вид

$$\phi = E_{\text{loc}} - E_F \quad (10.19)$$

Когда имеют дело с кристаллом конечного размера, следует уточнить конечное положение электрона, так как оно определяет величину E_{loc} . В случае чистой грани многокристалла принято считать, что расстояние электрона от поверхности должно быть достаточно большое, чтобы силы изображения уже были незначительными (обычно на расстоянии ~ 1 з.а.), но, с другой стороны, должно оставаться малым по сравнению с расстоянием до других граней кристалла, характеризуемых иными значениями работы выхода.

Для удобства работу выхода часто выражают в виде суммы двух вкладов. Первый вклад связан с объемными свойствами кристалла и определяется электростатическим потенциалом в ступене объема (уровень Ферми при этом принимается за ноль). В термичеком потенциальном диаграмме, показанной на рис. 10.3, это $v(-\infty)$. Второй вклад – член, чувствительный к свойствам поверхности, который выражается разностью электростатических потенциалов ступени:

$$\Delta\phi = \psi(+\infty) - \psi(-\infty) = 4\pi e \int z [n(z) - n_+(z)] dz, \quad (10.20)$$

где $n(z)$ — распределение плотности электронного заряда, а $n_+(z)$ — плотность положительного заряда фона.

Этот член называют *барьером электростатического диполя*, так как он соответствует работе, которую необходимо совершить для перемещения электрона через дипольный слой поверхности.

Величина дипольного момента является характеристикой поверхности и меняется от одной поверхности к другой. Для одного и того же металла плотно упакованные (атомарно-гладкие) грани обычно имеют большой дипольный момент по сравнению с «рыхлыми» (или ориентационно-шероховатыми) гранями. Это можно понять на качественном уровне, если представить себе шероховатую поверхность, как сумму уровней, если ионов остатка, смещенных в область заряженного отделяющую часть ионов остатка, что приводит к уменьшению дипольного момента, и наоборот, в работы выхода. Действительно, многие металлы в соответствии с эмпирическим правилом, что работа выхода меньше для более рыхлых граней (см. таблицу 10.1).

Таблица 10.1. Экспериментальные величины работы выхода для некоторых металлов [10.29]

Металл	Структура	Работа выхода ϕ , эВ			
		Грань			
		(110)	(100)	(111)	
Св	о.т.к.				2,9
Li	о.т.к.				2,30
Ag	г.т.к.		4,42	4,56	4,3
Св	г.т.к.	4,48	4,63	4,88	4,65
Pt	г.т.к.		5,84	5,82	5,65
Ir	г.т.к.	5,42	5,67	5,76	5,3

Адсорбция атомов или молекул изменяет дипольный момент и, следовательно, изменяет работу выхода образца. В качестве примера на рис. 10.20 показано изменение работы выхода, вызванное адсорбцией хлора и цинка на поверхности Cu(111). Так как *электростатический* Si притягивает электроны металла, суммарный дипольный момент поверхности увеличивается, приводит к росту работы выхода

(рис. 10.20, а). Напротив, электрорепulsive Si отдают электроны в металл, где они остаются в неизорбционной близости от поверхности и экранируют адсорбированные ионы. Дипольный момент, вызванный адсорбцией, направлен в противоположную сторону по отношению к дипольному моменту чистой поверхности Cu(111), что приводит к уменьшению работы выхода (рис. 10.20, б). Форма зависимости для Si типична для адсорбции щелочных металлов на металлических поверхностях и том, что на ней после быстрого (и почти линейного) начального уменьшения работы выхода следует минимум, а затем небольшое увеличение в области насыщающего максимума. Это поведение можно просто объяснить следующим образом. Вначале каждый адсорбированный ион дает свой индивидуальную вклад в работу выхода. Поэтому из наклона зависимости $\Delta\phi$ от покрытия можно оценить величину дипольного момента одного атома. С увеличением же покрытия диполи начинают «чувствовать» поля соседних диполей. Результатом междипольного взаимодействия становится деполаризация плотноупакованных диполей.

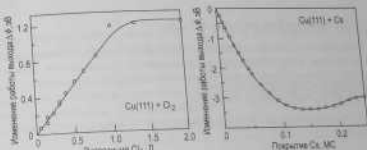


Рис. 10.20. Изменение работы выхода, вызванное адсорбцией, а — хлора; б — цинка на поверхности Cu(111). Работа выхода чистой поверхности Cu(111) составляет 4,88 эВ [10.20, 10.31]

10.6.2. Работа выхода полупроводников

Для полупроводников возникает дипольный эффект изгиба зон и суммарная работа выхода полупроводника обычно описывается суммой трех членов (рис. 10.21):

$$\phi = \chi + eV_2 + (E_C - E_F). \quad (10.2)$$

Здесь χ — это средство к электрону, eV_2 описывает изгиб зон, член $(E_C - E_F)$ обозначает разность энергий между уровнями Ферми

двух зоны проводимости в объеме. Диполи, вызванные адсорбатами, влияют на первые два члена, и легирование полупроводника на третий член.

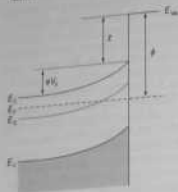


Рис. 10.21. Схематическая зонная диаграмма для поверхности полупроводника. ϕ — работа выхода, χ — средство к электроду, eV_s — изгиб зон, E_c — потенциал валентной зоны, E_v — дно зоны проводимости, в E_F — уровень Ферми

10.6.3. Измерения работы выхода

Существует несколько экспериментальных методов для измерения работы выхода. Они подразделяются на две группы:

- абсолютные методы измерения;
- относительные методы измерения.

Абсолютные методы основываются на явлениях электронной эмиссии, таких как

- полевая эмиссия (эмиссия электронов, вызванная высокими электрическими полями);
- термоэлектронная эмиссия (эмиссия электронов, вызванная высокими температурами);
- фотоэмиссия (эмиссия электронов, вызванная облучением фотоном).

Полевая эмиссия. Основы полевой эмиссии проиллюстрированы на рис. 10.22, который показывает схематическую потенциальную диаграмму в случае присутствия электрического поля F вблизи поверхности. Исходный барьер (аппроксимированный здесь потенциалом изображения $\sim -e^2/4z$) деформируется потенциалом приложенного поля $-Fz$ и приобретает форму, представленную кривой «суммарного потенциала». Этот эффективный барьер имеет уменьшенную высоту и конечную ширину. Ширина равна $\sim \phi/eF$ на уровне Ферми



Рис. 10.22. Диаграмма потенциальной энергии для электрона вблизи поверхности металла в присутствии внешнего электрического поля, напряженности F . Суммарный потенциал (показан сплошной линией) равен сумме потенциала изображения (показан штриховой линией) и потенциала приложенного поля (показан штриховой линией). ϕ — работа выхода в отсутствие приложенного поля. Уменьшение потенциала на расстоянии ϕ/F из-за эффекта Шоттки отмечено z_0 — положение максимума суммарного потенциала

и для электрических полей порядка 1 В/Å (достигаемых при приложении $\sim 1000 \text{ В}$ к острой игле с радиусом кривизны $\sim 1000 \text{ Å}$) составляет несколько Å . В этом случае электрон может покинуть металл в результате квантово-механического туннелирования через барьер. Плотность тока j для этого процесса описывается выражением Фовлера-Нордгейма (Fowler-Nordheim):

$$j = \frac{1.54 \times 10^{-6} F^2}{\phi^2 f(\xi)} \exp \left[\frac{-(6.83 \times 10^7 \phi^{3/2} f(\xi))}{F} \right] [\text{A/cm}^2], \quad (10.22)$$

где F — это приложенное напряжение в В/см , ϕ — работа выхода металла в эВ, а $f(\xi)$ и $f(\xi)$ — медленноменяющиеся функции безразмерного параметра ξ . Последние имеются в табличном виде. Экспериментальные графики зависимости $\ln(j/F^2)$ от $(1/F)$ используются для определения работы выхода ϕ , как проиллюстрировано на рис. 10.23. Полевая эмиссия также составляет основу работы полевого эмиссионного микроскопа, описание которого посвящен раздел 6.1.

Термоэлектронная эмиссия. При ненулевой температуре электроны имеют конечную вероятность преодолеть потенциальный барьер поверхности и покинуть кристалл. Плотность термоэлектронного тока j с односторонней поверхности металла при температуре T описывается выражением Ричардсона-Душмана (Richardson-Dushman):

$$j = AT^2 \exp(-\phi/k_B T), \quad (10.23)$$

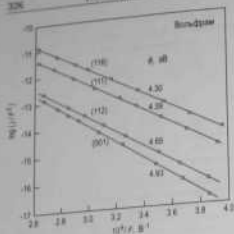


Рис. 10.23. График Фоллера-Нордгейна для полевой эмиссии с различных граней вольфрама [10.32]

120°

$$A = \frac{4\pi m k^2 e^2}{h^3} \approx 120 \text{ А см}^{-2} \text{ К}^{-2}, \quad (10.24)$$

а m и e — масса и заряд электрона соответственно, h — постоянная Планка, а k_B — постоянная Больцмана.

В термоэлектронных экспериментах работа выхода определяется из наклона зависимости $\ln(I/T^2)$ от $(1/T)$, как показано на рис. 10.24 для нескольких граней кристалла вольфрама. В таблице 10.2 объединены вместе данные о работе выхода вольфрама, определенные в экспериментах по полевой и термоэлектронной эмиссии.

Таблица 10.2. Величины работы выхода некоторых граней кристалла вольфрама, определенные в экспериментах по полевой эмиссии [10.32] и термоэлектронной эмиссии [10.33]

Плоскость	Работа выхода ϕ , эВ	
	Полевая эмиссия	Термоэлектронная эмиссия
(110)	4,30	4,29
(111)	4,39	4,39
(112)	4,65–4,93	4,65
(011)	5,70–5,99	~5,26

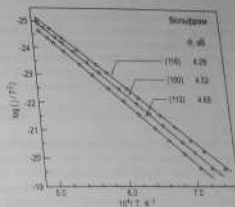


Рис. 10.24. График Рихардсона-Душмана для термоэлектронной эмиссии с различных граней кристалла вольфрама [10.33]

Следует заметить, что на практике для измерения насыщающегося термоэлектронного тока необходимо приложить к образцу ускоряющее поле, что приводит к понижению потенциального барьера поверхности. Это явление известно как эффект Шоттки. Как видно на рис. 10.22, уменьшение работы выхода может быть оценено из условия для поиска максимума на кривой суммарного потенциала:

$$\frac{d}{dz} \left(-\frac{e^2}{4z} - Fz \right) = 0. \quad (10.25)$$

В результате получаем положение максимума z_0 :

$$z_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} F^{-1/2}}. \quad (10.26)$$

и значение работы выхода ϕ_0 , как функцию напряженности ускоряющего напряжения:

$$\phi_0 = e^{3/2} F^{1/2}. \quad (10.27)$$

Если твердое тело излучается фотонами, то некоторые электроны могут поглотить энергию фотона и покинуть твердое тело. Этот процесс называют фотоэлектронной эмиссией или просто фотоэмиссией (детально фотоэмиссия рассмотрена в разделе 4.4). Испускаемые электроны называют фотоэлектронами. Для металла при нулевой температуре минимальная энергия фотона, необходимая для рождения фотоэлектрона (порог фотоэмиссии), равна работе выхода:

$$h\nu_0 = \phi.$$

При конечной температуре некоторые электроны занимают состояния выше уровня Ферми, и фотоны с энергией меньше, чем $h\nu_0$, могут вызывать фотоэмиссию. Фототок насыщения из однородного металла при температуре T описывается выражением Фоллера:

$$j = B(k_B T)^2 f\left(\frac{h\nu - \phi}{k_B T}\right), \quad (10.29)$$

где B — параметр, зависящий от материала, а f — универсальная функция Фоллера [10.34].

Для $h\nu - \phi > 2k_B T$, выражение (10.29) может быть аппроксимировано зависимостью $j \propto (h\nu - \phi)^2$. На практике, чтобы определить равнозначную зависимость $j^{1/2}$ от $h\nu$. За исключением поворота вокруг закругления абриса порога из-за хвоста распределения Ферми-Дирака при конечной температуре эти же зависимости представляют собой прямые линии, которые пересекают ось $h\nu$ при $h\nu_0 = \phi$. В качестве примера, на рис. 10.25 проиллюстрировано определение работы выхода для нескольких граней кристалла меди с помощью фотоэлектрического метода.

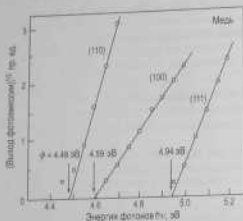


Рис. 10.25. Квадратный корень фототока фотоэлектронов как функция энергии фотонов для нескольких граней кристалла меди. Пересечение экстраполированных зависимостей с осью абсцисс дает величину работы выхода с точностью $\pm 0,03$ эВ [10.35]

Кроме абсолютных методов, описанных выше, существует набор относительных методов измерения работы выхода. Все относительные методы основываются на том факте, что между двумя металлическими образцами, имеющими внешнее электрическое соединение, образуется контактная разность потенциалов (КРП), которая равна разности их работ выхода (поделенных на заряд электрона). Изменение работы выхода поверхности образца в результате каких-либо фи-

зических процессов (например, в результате адсорбции) могут быть определены относительно эталонной работы выхода зонда путем измерения величин КРП между этими двумя поверхностями. Если работа выхода зонда точно известна, то относительные изменения работы выхода образца могут быть переведены в абсолютные значения. Наиболее часто используемые относительные методы:

- метод колеблющегося конденсатора (или метод Кельвина) и
- дуодный метод.

Метод колеблющегося конденсатора. Принцип этого метода проиллюстрирован на рис. 10.26. Электрод зонда и поверхность образца образуют конденсатор переменного тока. Во внешний цепи два электрода соединены через амперметр переменного тока и перестраиваемый источник напряжения. Напряжение между образцом и зондом равно

$$U = \Delta\phi/e + U_{\text{comp}}, \quad (10.30)$$

где $\Delta\phi/e = (\phi_2 - \phi_1)/e$ — контактная разность потенциалов, а U_{comp} — напряжение перестраиваемого источника.

Таким образом, конденсатор, образованный зондом и образцом и имеющий емкость C , несет заряд

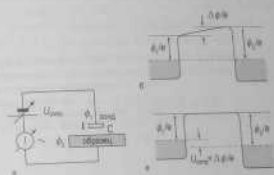


Рис. 10.26. Принцип метода колеблющегося конденсатора (метода Кельвина) для относительных измерений работы выхода.

а — схема электрической цепи, включающая в себя переменный конденсатор, образованный колеблющимся зондом и поверхностью образца, перестраиваемый источник напряжения и амперметр переменного тока. Переменный ток, генерируемый колеблющимся зондом, компенсируется встройкой напряжения U_{comp} источника. б — Форма потенциала между зондом и поверхностью, когда $U_{\text{comp}} = 0$, в — Форма потенциала между зондом и поверхностью, когда $U_{\text{comp}} = -\Delta\phi/e$.

$$Q = C U = C(\Delta\phi/e + U_{\text{ист}}) \quad (10.31)$$

Если جهد колеблется с некоторой постоянной частотой, то величина периодически меняется, приводя к генерации во внешней цепи переменного тока

$$I = \frac{dC}{dt} U = \frac{dC}{dt} (\Delta\phi/e + U_{\text{ист}}) \quad (10.32)$$

Настройкой напряжения $U_{\text{ист}} = U_{\text{ист}0}$ источника ток устанавливается равным нулю. Как видно из выражения (10.32), это имеет место, когда $U_{\text{ист}0}$ равно контактной разности потенциалов:

$$U_{\text{ист}0} = -\Delta\phi/e \quad (10.33)$$

Таким образом находится работа выхода образца по отношению к эталонному электроду.

Двудный метод. В этом методе используется двудная схема, где в качестве катода используется эталонный электрод, а исследуемый образец служит анодом. Методика измерения основана на том факте, что изменение работы выхода диода на величину $\Delta\phi_0$ смещает вольт-амперную характеристику диода на $\Delta U_0 = \Delta\phi_0/e$, как показано на рис. 10.27. На практике изменение работы выхода осуществляется путем поддержания анодного тока при постоянной величине настройкой потенциала анода.

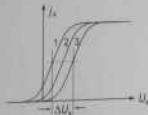


Рис. 10.27. Принцип двудного метода для определения изменения работы выхода: вольт-амперная характеристика диода (I_a от U_a) смещается, следуя изменению работы выхода ϕ анода. Здесь $\phi_1 < \phi_2 < \phi_1$, величина смещения характеристики $\Delta U_0 = (\phi_1 - \phi_2)/e$

Задачи

- 10.1 В рамках модели желе рассчитайте период осциллиющей Фриделя для Na, который является щелочным металлом и имеет о.д.к. структуру с постоянной решетки 4,23 Å.
- 10.2 Из графика зависимости изменения работы выхода, названного го адсорбцией цезия на поверхности Cu(111), показанном на

рис. 10.20, б, оцените дипольный момент одиночного атома Cs на Cu(111). Поверхностная концентрация атомов на поверхности Cu(111) равна $1,77 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Выразите полученный результат в Дебаях (1 Дебай = 10^{-18} ед. СГСЭ см).

- 10.3 Используя выражение Ричардсона-Душмана (10.23), выберите температуру, при которой катоды из материалов, перечисленных в таблице, обеспечивают плотность термоэлектронного тока 1 А/см^2 .

Катод	ϕ , эВ	j , А/см ²	T , °С
W	4,6	1	
Th-W	3,2	1	
LaB ₆	2,8	1	
BaO	1,5	1	

Дополнительная литература

- Davison S.G., Spřayick M. Basic theory of surface states. Oxford: Oxford Univ. press, 1992. 240 p.
- Electronic structure. Handbook of surface science/ Ed. by K. Horn, M. Scheffler. Vol. 2. Amsterdam: Elsevier, 2000. 1070 p.
- Hasegawa S., Grey F. Electronic transport at semiconductor surfaces - from point-contact transistor to micro-four-point probes // Surface Sci. 2002. Vol. 500. P. 84-104.
- Hölzl J., Schulte F.K. Work function of metals: Solid state physics. B.: Springer, 1979. 347 p. (Springer Tracts in Modern Phys.; Vol. 86).

Глава 11. Элементарные процессы на поверхности I.

Адсорбция и десорбция

Явления адсорбции и десорбции уже обсуждались в главе 8, посвященной структуре поверхностей с адсорбатами. В частности, там были названы основные термины, такие как адсорбат, подложка, физическая, хемисорбция, покрытие. Однако в ней обсуждался уже финальный результат процессов адсорбции и десорбции, а те сами процессы. Это является предметом настоящей главы, в которой явления адсорбции и десорбции будут рассмотрены в рамках кинетического подхода. Этот подход заключается в установлении связи между скоростями адсорбции и десорбции атомов или молекул, как функций внешних параметров, таких как давление пара, температура подложки и пара, структура поверхности подложки и так далее. Кинетика — это внешнее проявление динамических процессов атомного масштаба, пронизывающих поверхность. Анализ кинетических данных позволяет заглянуть внутрь атомных механизмов, задействованных в адсорбции и десорбции. В частности, энергию адсорбции и десорбции (высоту энергетических барьеров и глубину потенциальных ям) обычно определяют именно из экспериментальных кинетических данных.

11.1. Кинетика адсорбции

Рассмотрим применение кинетического подхода для случая однородной поверхности в контакте с газом адсорбата. Согласно кинетической теории газов поток I молекул (атомов) газа, попадающий на поверхность, описывается выражением:

$$I = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (11.1)$$

где p — парциальное давление газа адсорбата, m — масса молекул (атомов) газа, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Однако не все попадающие на поверхность молекулы адсорбируются на ней и дают вклад в скорость адсорбции. Отношение потока

адсорбции к падающему потоку определяется как коэффициент прилипания (*sticking coefficient*) или вероятность прилипания s . Таким образом, скорость адсорбции v_a равна

$$v_a = sI \quad (11.2)$$

Общее выражение для коэффициента прилипания в случае активной адсорбции определяется как

$$s = \sigma f(\theta) \exp(-E_{act}/k_B T) \quad (11.3)$$

Он содержит следующие члены:

- σ , называемая коэффициентом конденсации, отвечает за ориентационные эффекты (стерический (пространственный) множитель (steric factor)) и за передачу энергии адсорбирующейся молекуле.
- $f(\theta)$ — функция, зависящая от покрытия, которая описывает вероятность молекулы найти адсорбционное состояние. Так реакция адсорбции (то есть с диссоциацией молекулы или без), статистика заполнения состояний и подвижность молекул в прекурсорном адсорбционном состоянии (если такое имеется) вкладают во член $f(\theta)$.
- Больцмановский член, зависящий от температуры, $\exp(-E_{act}/k_B T)$ обусловлен энергетикой активной адсорбции.

Рассмотрим вклады этих множителей более детально.

11.1.1. Зависимость от покрытия

Модель адсорбции Ленгмюра. В качестве отправной точки рассмотрим простейший случай, известный как модель адсорбции Ленгмюра. Эта модель основывается на следующих предположениях.

- Адсорбция ограничена монослойным покрытием.
- Все адсорбционные места эквивалентны.
- Только одна молекула может занять адсорбционное место.

Рассмотрим недиссоциативную и диссоциативную адсорбцию в термиче модели Ленгмюра (рис. 11.1)

Недиссоциативная адсорбция Ленгмюра. В случае недиссоциативной адсорбции падающие на поверхность молекулы занимают свободные места, и $f(\theta)$ просто

$$f(\theta) = 1 - \theta, \quad (11.4)$$

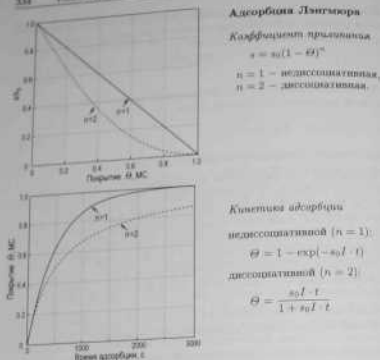


Рис. 11.1. Коэффициент прилипания и кинетика адсорбции для недиссоциативной кинетики адсорбции Ленгмюра первого порядка ($n = 1$) и диссоциативной кинетики адсорбции Ленгмюра второго порядка ($n = 2$). Кинетические кривые рассчитаны для потока адсорбата 0,002 МС/с.

а кинетика адсорбции Ленгмюра дается выражением:

$$d\Theta/dt = s_0 I (1 - \Theta). \quad (11.5)$$

где s_0 — вероятность прилипания при нулевом покрытии.

Диссоциативная адсорбция Ленгмюра. Для диссоциативной адсорбции двухатомных молекул, где падающая молекула диссоциирует на два атома, которые затем занимают адсорбционные места,

$$f(\Theta) = (1 - \Theta)^2, \quad (11.6)$$

если продукты диссоциации подвижны, и

$$f(\Theta) = \frac{2}{1 - \Theta} (1 - \Theta)^2, \quad (11.7)$$

если продукты диссоциации неподвижны. Здесь τ — это число ближайших соседних мест. В действительности различие между выражениями (11.6) и (11.7) не столь велико и становится пренебрежимо малым при относительно низких Θ .

Если же адсорбирующаяся молекула диссоциирует на n фрагментов, то показатель степени в выражении (11.6) меняется с 2 на n и (например, для диссоциации молекулы Sh_4 на четыре атома $f(\Theta) = (1 - \Theta)^4$). Таким образом, в общем виде кинетика Ленгмюра записывается как

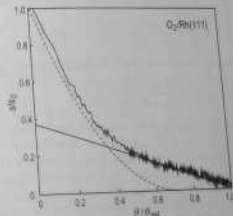
$$f(\Theta) = (1 - \Theta)^n, \quad (11.8)$$

где n дает порядок кинетики.

Оказывается, что простая кинетика Ленгмюра описывает процесс адсорбции в некоторых реальных случаях. В качестве примера, на рис. 11.2 показаны данные для адсорбции энергетических молекул O_2 на поверхности $\text{Rh}(111)$. Видно, что на экспериментальной зависимости $s(\Theta)$ можно выделить два участка, соответствующие кинетике Ленгмюра второго и первого порядка, что указывает на то, что сначала кислород адсорбируется диссоциативно, а затем в молекулярном виде.

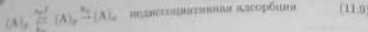
Прекурсорная адсорбция. Часто хемсорбция молекул происходит не прямо, а через промежуточное, так называемое прекурсорное состояние (*precursor state*), в которое сначала попадает молекула и из которого она стремится продиссоциировать и занять окончательное из хемсорбционное состояние. Прекурсорное состояние может быть и в случае недиссоциативной адсорбции. В этом случае это означает, что

Рис. 11.2. Изменение во времени коэффициента прилипания O_2 на $\text{Rh}(111)$. Энергия падающих молекул 490 мэВ, температура подложки 110 К. Пунктирная и сплошная линии — аппроксимирующие зависимости, построенные с использованием кинетики Ленгмюра второго и первого порядков, соответственно [11.4].



свободными молекулами может адсорбировать на поверхности до тех пор, пока не займет земсорбционное состояние с большей энергией связи.

Если адсорбция протекает через образование прекурсорного состояния, то кинетику адсорбции можно схематически представить в виде



Здесь $(A)_g$ и $(A)_s$ обозначают молекулы в газовой фазе, $(A)_p$ и $(A)_s$ — адсорбированной молекулы в прекурсорном состоянии, $(A)_s$ — земсорбированные молекулы, k_p — вероятность перехода из газовой фазы в прекурсорное состояние, k_1 — константа скорости для адсорбции из прекурсорного состояния в окончательное земсорбционное состояние, k_2 — константа скорости десорбции из прекурсорного состояния. Прекурсорное состояние может быть пространственно расположено над вакантным адсорбционным местом (*собственный прекурсор* (*intrinsic precursor*)) или над занятым местом (*внешний прекурсор* (*extrinsic precursor*)). Результирующая кинетика адсорбции зависит от того, энергетически эквивалентны или нет собственный и внешний прекурсоры.

Прекурсорная адсорбция с не взаимодействующими адсорбатами. Если предположить, что собственный и внешний прекурсоры энергетически эквивалентны, то скорость адсорбции можно записать в виде:

$$r_{ads} = \frac{n_p k_a (1 - \theta)^n}{k_d + k_a (1 - \theta)^n} \quad (11.11)$$

и соответственно полный коэффициент прилипания имеет вид:

$$f(\theta) = \frac{(1 + K)(1 - \theta)^n}{1 + K(1 - \theta)^n} \quad (11.12)$$

где $K = k_a/k_d$, а n — порядок кинетики.

На рис. 11.3, а показан график зависимости (11.12) для диссоциативной кинетики первого порядка ($n = 1$) с различными значениями параметра K . На рис. 11.3, б показан аналогичный график для диссоциативной кинетики четвертого порядка ($n = 4$). Когда $K \rightarrow \infty$ (случай малой скорости десорбции из прекурсорного состояния), $\alpha \rightarrow 1$. Когда $K \rightarrow 0$ (случай высокой скорости десорбции из прекурсорного

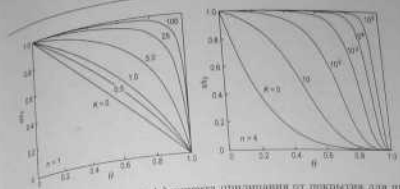


Рис. 11.3. Зависимость коэффициента прилипания от покрытия для прекурсорной адсорбции не взаимодействующих адсорбатов, рассчитанная по формуле (11.12). а — для кинетики первого порядка ($n = 1$); б — для кинетики четвертого порядка ($n = 4$). $K = k_a/k_d$ [11.2]

состояния), $\alpha \rightarrow 1 - \theta$, то есть наблюдается кинетика Лэнгмюровского типа. Обращаем внимание, что K зависит от температуры и, следовательно, кинетика адсорбции может меняться с температурой.

На рис. 11.4 приведен экспериментальный пример диссоциативной адсорбции молекулы Sb_4 на поверхности $Si(100)$. Как видно, полученные данные хорошо описываются зависимостью, рассчитанной по формуле (11.12) с $n = 4$. Кинетика четвертого порядка — это естественное следствие диссоциации молекулы Sb_4 на четыре атома Sb .

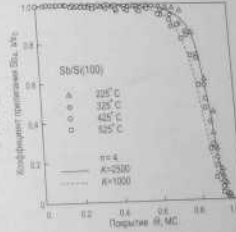


Рис. 11.4. Зависимость коэффициента прилипания Sb_4 на $Si(100)$ от покрытия. Кривые рассчитаны по формуле (11.12) для $n = 4$ и $K = 2500$ (сплошная линия) и $K = 1000$ (пунктирная линия) [11.3]

Прекурсорная адсорбция взаимодействующих адсорбатов. В этом случае собственный и внешний прекурсоры считаются энергетически неэквивалентными. Таким образом,

k_1 обозначает скорость десорбции из собственного прекурсорного состояния (расположенного над пустым положением хемосорбции),
 k_2 обозначает скорость десорбции из внешнего прекурсорного состояния (расположенного над занятым положением хемосорбции).

Статистический анализ дает следующие выражения для диссоциативной адсорбции в таких условиях:

$$f(\theta) = [1 + K^*(1/P_{v_1} - 1)]^{-1}, \quad (11.13)$$

где $K^* = k_1^0/(k_1 + k_2)$, и P_{v_1} - вероятность того, что два соседних места адсорбции пусты. P_{v_1} зависит от θ и параметра близкого порядка B , который описывает вероятность образования упорядоченной структуры в хемосорбированном слое: $B = 1$ соответствует полному порядку, а $B = 0$ полному беспорядку.

Семейство кривых, рассчитанных по формуле (11.13), показано на рис. 11.5, а для фиксированного значения B и нескольких значений K^*

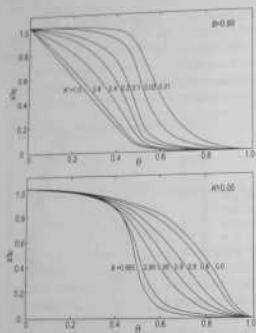


Рис. 11.5. Расчетные зависимости коэффициента прилипания от покрытия для прекурсорной хемосорбции взаимодействующих адсорбатов,

а - фиксированное значение параметра близкого порядка ($B = 0.99$) и различные значения $K^* = k_1^0/(k_1 + k_2)$; б - фиксированное значение $K^* = 0.05$ и различные значения B [11.4]

в оборот на рис. 11.5, б. Для сравнения на рис. 11.6 показаны экспериментальные кривые для адсорбции N_2 на поверхности $W(100)$. Как видно, экспериментальные кривые воспроизводят расчеты с величиной B , близкой к единице. Это согласуется с результатами ДМЭ наблюдений, которые показывают формирование упорядоченной структуры $W(100)c(2 \times 2)-N$.

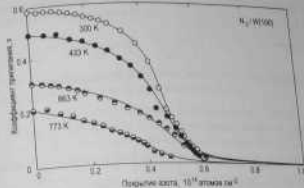


Рис. 11.6. Экспериментальные зависимости коэффициента прилипания N_2 на $W(100)$, как функция покрытия, при температуре 300 К, 433 К, 663 К и 773 К в сравнении с аппроксимирующими кривыми, рассчитанными по формуле (11.13) [11.4]

11.1.2. Зависимость от температуры

Температурная зависимость коэффициента прилипания прямо связана с энергетикой адсорбции. Для иллюстрации основных закономерностей этой связи рассмотрим одномерный потенциал Леннарда-Джонса для взаимодействия молекул газа с поверхностью. Случай с одной потенциальной ямой для хемосорбции (рис. 11.7) соответствует простой адсорбции без прекурсорного состояния. Так как для большинства хемосорбированных систем $E_{ads} \gg k_B T$, испарение адсорбата незначительно, и, следовательно, коэффициент прилипания для простой адсорбции практически не зависит от температуры.

В случае прекурсорной хемосорбции потенциальная диаграмма содержит две ямы: мелкую яму для фисосорбционного состояния и глубокую яму для конечного хемосорбционного состояния (рис. 11.8). Например, такое поведение характерно для диссоциативной адсорбции молекул, где процесс адсорбции включает в себя физи-

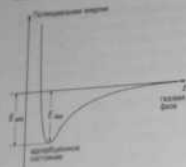


Рис. 11.7. Схематическое изображение потенциала хемisorбции, как функции расстояния между адсорбированной молекулой (или атомом) и поверхностью: случай прототипической физисорбции

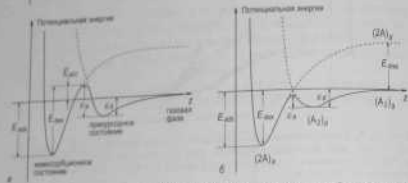


Рис. 11.8. Схематическое изображение кривых потенциальной энергии для прекурсорной адсорбции.

а - случай активационной хемisorбции с активационным барьером $E_{акт} = E_{пр} - E_{адс}$; б - случай безактивационной хемisorбции, когда $E_{адс} < E_{пр}$. Траектория для прекурсорной диссоциативной адсорбции $(A_2)_г \rightarrow (A_2)_п \rightarrow (2A)_{адс}$ показан на рис. (б). $E_{адс}$ - энергия связи в хемisorбированном состоянии, $E_{пр}$ - барьер для десорбции из хемisorбированного состояния, $E_{акт}$ и $E_{адс}$ - барьеры соответственно для адсорбции и десорбции из прекурсорного состояния, $E_{газ} = E_{адс} - E_{адс}$ - активационный барьер для хемisorбции, а $E_{дисс}$ - энергия диссоциации молекулы в газовой фазе

сорбцию молекулы с последующей диссоциацией ее на отдельные атомы, которые образуют прочные химические связи с подложкой. Две ямы разделены активационным барьером, величина которого определяет температурную зависимость коэффициента прилипания.

Расемотрим молекулу в прекурсорном состоянии. Она может либо десорбироваться назад в газовую фазу, либо адсорбироваться в хемisorбированное состояние. Скорости десорбции и адсорбции из прекурсорного состояния могут быть записаны соответственно как

$$k_d = \theta_p v_d \exp(-\varepsilon_d/k_B T) \quad (11.14)$$

$$k_a = \theta_p v_a \exp(-\varepsilon_a/k_B T) \quad (11.15)$$

где v_d и v_a - константы скорости, а θ_p - покрытие в прекурсорном состоянии.

Соответственно начальный коэффициент прилипания может быть записан в виде:

$$s_0 = \frac{k_a}{k_a + k_d} = \left[1 + \frac{v_d}{v_a} \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_a}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (11.16)$$

Как можно видеть, температурная зависимость s_0 имеет разный вид для различных относительных величин ε_d и ε_a .

- Если $\varepsilon_d < \varepsilon_a$ (то есть в случае активационной адсорбции (см. рис. 11.8, а)), s_0 увеличивается с увеличением температуры.
- Если $\varepsilon_d > \varepsilon_a$ (то есть в случае безактивационной адсорбции (см. рис. 11.8, б)), s_0 уменьшается с увеличением температуры.

Величину $(\varepsilon_d - \varepsilon_a)$ можно извлечь из наклона экспериментальных графиков Аррениуса $(1/s_0 - 1)$, как функции $1/T$, например, также как показано на рис. 11.9 для адсорбции N_2 на W(100). Из графика видно, что коэффициент прилипания уменьшается с ростом температуры, а наклон графика дает величину $(\varepsilon_d - \varepsilon_a) = 0,19 \text{ эВ}$.

Другой пример представлен на рис. 11.10, где представлены данные для диссоциативной адсорбции молекул H_2 и D_2 на поверхности

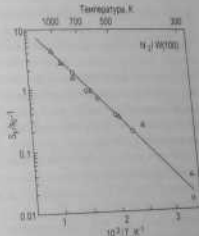


Рис. 11.9. График Аррениуса для $(1/s_0 - 1)$, как функции $1/T$, для адсорбции N_2 на поверхности W(100) (см. рис. 11.6) [11.4]

Si(100). Так как здесь $\theta_0 \ll 1$, то построен график θ_0 от $1/k_B T$. Коэффициент прилипания увеличивается с ростом температуры, показывая, что адсорбция имеет активационный характер с высотой активационного барьера $E_{act} = E_a - E_d = 0,87$ эВ.

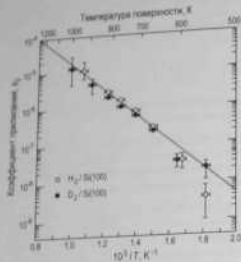
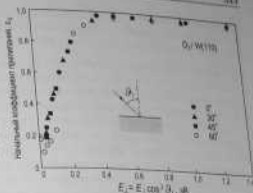


Рис. 11.10. Начальный коэффициент прилипания для молекул газа N_2 и D_2 при $T_{des} = 300$ K на поверхности Si(100), как функция ее обратной температуры [11.5]

11.1.3. Зависимость от угла и кинетической энергии

В случае активационной адсорбции молекулы, попадающие на поверхность с достаточно высокой кинетической энергией, могут прямо преодолеть активационный барьер, минуя прекурсорное состояние. Имея в виду, что потенциал взаимодействия молекулы с поверхностью — это функция координаты z , нормальной к поверхности, можно ожидать, что нормальная компонента скорости молекулы наиболее важна для взаимодействия. Поэтому коэффициент прилипания может быть представлен как функция величины $E_{\perp} = E_i \cos^2 \theta_i$, так называемой нормальной кинетической энергии. Такое поведение иллюстрируется на примере экспериментальной зависимости коэффициента прилипания от нормальной кинетической энергии для диссоциативной хемосорбции O_2 на W(110) (рис. 11.11). Коэффициент прилипания составляет примерно 40% при $E_{\perp} = 0,1$ эВ и возрастает практически до единицы выше $E_{\perp} = 0,4$ эВ, отражая порядок величины активационного барьера.

Рис. 11.11. Начальный коэффициент диссоциативной хемосорбции O_2 на W(110) при температуре подложки 800 K, как функция «нормальной» падающей энергии для углов θ_i между 0° и 60° [11.6]



11.2. Термическая десорбция

11.2.1. Кинетика десорбции

Процесс, в котором атом (или молекула) адсорбата получает от тепловых колебаний атомов поверхности достаточно энергии, чтобы уйти из адсорбционной потенциальной ямы и покинуть поверхность, называе́т термической десорбцией. В кинетическом приближении десорбция описывается в терминах скорости десорбции Γ_{des} , которая равна числу частиц (атомов или молекул), десорбирующихся с единицы площади в единицу времени. В наиболее общей форме скорость десорбции имеет вид

$$\Gamma_{des} = \sigma^* f^*(\theta) \exp(-E_{des}/k_B T). \quad (11.17)$$

Здесь $f^*(\theta)$ описывает зависимость от покрытия, а σ^* — это сферический коэффициент десорбции.

Уравнение Полани-Вигнера. В предположении, что все адсорбируемые атомы или молекулы занимают идентичные места и не взаимодействуют друг с другом, скорость десорбции выражается уравнением Полани-Вигнера (Polanyi-Wigner):

$$\Gamma_{des} = -d\theta/dt = k_n \theta^n = k_n^0 \theta^n \exp(-E_{des}/k_B T), \quad (11.18)$$

где E_{des} — энергия активации десорбции, n — порядок кинетики десорбции, а k_n^0 — константа скорости десорбции.

Порядок кинетики. Порядок кинетики десорбции дается величиной показателя степени n в выражении (11.18). Наиболее общие случаи проиллюстрированы на рис. 11.12.

- При кинетике нулевого порядка ($n = 0$) скорость десорбции не зависит от покрытия, то есть является постоянной при данной температуре. Кинетика нулевого порядка наблюдается в случае клапированного мезопористого существования разреженного двумерного газа, адаптированного к поверхности твердой фазы. Она также имеет место при десорбции из спондиальной многоосевой пластики.
- При кинетике первого порядка ($n = 1$) скорость десорбции пропорциональна θ . Это соответствует наиболее простому случаю, когда адсорбированные атомы десорбируются прямо и независимо из своих адсорбционных мест. Кинетика скорости кинетики первого порядка k_1^0 имеет размерность частоты: s^{-1} . Эта частота, называемая частотой попыток (*attempt frequency*) ν_0 , по порядку величины соответствует частоте колебаний кристаллической решетки ($\sim 10^{13} s^{-1}$). Часто используется обратная величина $\tau = 1/\nu_0$, называемая средним временем ожидания в адсорбционном состоянии или средним временем жизни на поверхности.
- При кинетике второго порядка ($n = 2$) скорость десорбции пропорциональна θ^2 . Это случай ассоциированной молекулярной десорбции, когда десорбирующаяся молекула образуется из двух радикалов, занимающих изначально отдельные адсорбционные места.

Следует отметить, что в реальности сложные кинетики могут приводить к различным порядкам десорбции, включая нецелые.

Энергия десорбции. Для того чтобы покинуть поверхность, адсорбированная частица (атом или молекула) должна преодолеть активационный барьер для десорбции, называемый энергией десорбции E_{des} . На рис. 11.8 видно, что

- в случае ассоциативной хемосорбции (см. рис. 11.8, а) энергия десорбции равна сумме энергии связи в хемосорбционном состоянии и энергии активации адсорбции: $E_{des} = E_{ads} + E_{act}$;
- в случае безактивационной хемосорбции (см. рис. 11.8, б) энергия десорбции просто равна энергии связи в хемосорбционном состоянии: $E_{des} = E_{ads}$.

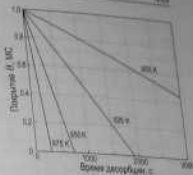
Отметим, что в общем случае энергия десорбции может зависеть от покрытия адсорбата, что может приводить к выражениям для скорости десорбции значительно более сложным, чем относительно простое выражение Полани-Вигнера. Например, изменение энергии ак-

Нулевой порядок ($n = 0$)

$$\theta = \theta_0 \left(1 - \frac{k_0 - t}{\theta_0} \right)$$

$$k_0 = k_0^0 \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right)$$

$$|k_0| = \left[\frac{MC}{c} \right]$$

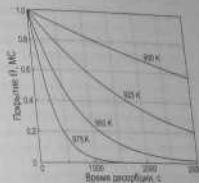


Первый порядок ($n = 1$)

$$\theta = \theta_0 \exp(-k_1 \cdot t)$$

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right)$$

$$|k_1| = \left[\frac{1}{c} \right]$$



Второй порядок ($n = 2$)

$$\theta = \frac{\theta_0}{1 + k_2 \theta_0 \cdot t}$$

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right)$$

$$|k_2| = \left[\frac{1}{MC \cdot c} \right]$$

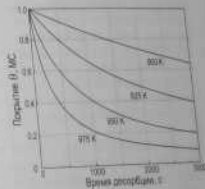


Рис. 11.12. Идеальные зависимости покрытия адсорбата от времени, рассчитанные для кинетики десорбции нулевого, первого и второго порядков в разных температурах. В расчетах все константы k_0 , предположены равными $10^{13} s^{-1}$, энергия активации десорбции равной $E_{des} = 3 \text{ эВ}$, а $\theta_0 = 1 \text{ MC}$

таковыми можно ожидать, если в ходе десорбции происходит фазовый переход.

Зависимость от угла и кинетической энергии. В идеале в условиях медленного равновесия дифференциальный поток десорбирующихся молекул дается выражением:

$$d\dot{v}_{\text{des}} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^3 \cos \theta dv. \quad (11.19)$$

Таким образом, идеальное распределение скорости десорбции по углам подчиняется закону косинуса, а распределение по скоростям является максвелловским. В реальности, однако, отклонения от зависимости (11.19) могут быть существенными. В случае активационной адсорбции распределение потока десорбции по углам более острое в направлении по сравнению с предсказываемым законом косинуса, а средняя энергия десорбирующихся молекул выше, чем можно ожидать из соотношения (11.19) для данной температуры подложки.

Десорбция молекул D_2 с поверхности $\text{Cu}(100)$ дает яркий пример такого поведения. Данные на рис. 11.13 показывают, что угловое распределение потока D_2 следует закону $\sim \cos^2 \theta$. Отметим, что в общем случае закон распределения может быть феноменологически представлен как $\cos^n \theta$, где n обычно принимает значения в интервале от 1 до 10. Данные на рис. 11.14 показывают, что распределение десорбирующихся молекул D_2 по энергии более узкое, чем распределение Максвелла, и соответствует значительно более высокой средней энергии молекул для той же температуры 1000 К.

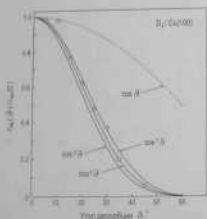
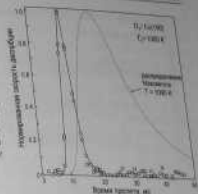


Рис. 11.13. Распределение по углам потока молекул D_2 , десорбирующихся с поверхности $\text{Cu}(100)$, нагретой до 1000 К. Экспериментальные данные следуют закону $\sim \cos^2 \theta$, а не $\cos \theta$ (распределение Максвелла (пунктирная линия)) [11.7].

Рис. 11.14. Временипролетный спектр молекул D_2 , десорбирующихся с поверхности $\text{Cu}(100)$, нагретой до 1000 К. Пунктирной линией показан спектр, различий из распределения Максвелла при температуре 1000 К. Во временипролетных спектрах более короткие времена пролета соответствуют более высоким энергиям [11.8].



11.2.2. Десорбционная спектроскопия

Для определения порядка кинетики и энергии десорбции используют два основных экспериментальных метода:

- изотермический метод;
- метод программирования температуры.

Изотермический метод. В изотермическом методе (который также называют *изотермической десорбционной спектроскопией*) температуру образца быстро поднимают и поддерживают при фиксированном значении T_d в ходе эксперимента, то есть процесс десорбции происходит в *изотермических* условиях. В эксперименте измеряют скорость десорбции или покрытие адсорбата, как функцию времени. По форме измеренных зависимостей можно определить порядок кинетики n и величину константы скорости k_{des} (см. рис. 11.12). Имея набор зависимостей, измеренных при различных температурах, можно получить величину десорбционной энергии E_{des} из наклона зависимости Арренюса $\ln k_{\text{des}}$ от $1/T_d$.

В качестве примера, на рис. 11.15 и рис. 11.16 приведены результаты экспериментального исследования термической десорбции в системе $\text{Ag}/\text{Si}(111)$. На рис. 11.15 показаны кинетические зависимости Θ_{Ag} от времени, аппроксимированные набором кривых нулевого порядка. Исходная поверхность представляла собой поверхность порядка $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag с покрытием 1 МС Ag, на которой располагаются трехмерные островки Ag. Сначала десорбция происходила

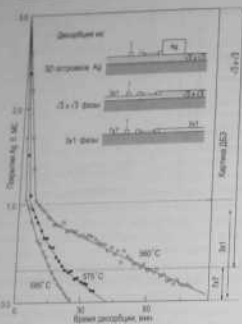
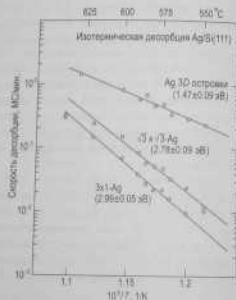


Рис. 11.15. Плотности покрытия Ag на поверхности Si(111) в ходе изотермической десорбции, проводимой при температуре 360°C, 375°C и 385°C. Десорбция проводилась набором кинетики нулевого порядка с константами скорости, зависящими от структуры поверхности. Картины, наблюдаемые в ходе десорбции, указаны на правой панели. На вставке показан механизм десорбции, соответствующий кинетике нулевого порядка [11.9]

Рис. 11.16. Графики Аррениуса скоростей десорбции атомов Ag из каждой фазы в системе Ag/Si(111). Скорости десорбции получены из наклона соответствующих отрезков на логистических зависимостях на рис. 11.15 [11.9]



из островков Ag, а когда они исчерпываются, то из фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Уменьшение покрытия Ag приводит к появлению атомов фазы Si(111) 3×1 -Ag с покрытием $1/3$ МС Ag. При дальнейшем охлаждении происходит десорбция из фазы 3×1 -Ag, которая продолжается до тех пор, пока не десорбируются все атомы Ag и не восстановится чистая поверхность Si(111) 7×7 . Кинетику нулевого порядка усложняет на то, что десорбция Ag происходит из двумерного газа адатомов Ag, которые отрываются от края доменов «твердой» фазы (то есть островков Ag или некоторой поверхностной фазы Ag/Si(111)). Каждый случай (островки Ag, фаза $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag и фаза 3×1 -Ag) характеризуется своей константой скорости десорбции. Наклон зависимости скорости от температуры (рис. 11.16) дает следующие величины энергии десорбции: 1,47 эВ для трехмерных островков Ag, 2,78 эВ для фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag и 2,99 эВ для фазы 3×1 -Ag.

Метод программирования температуры. В этом методе температура образца со слоем адсорбата монотонно увеличивается согласно заданной программе, а увеличение давления, вызванное десорбцией адсорбата, одновременно регистрируется как функция температуры. Общая связь между скоростью десорбции адсорбата и его парциальным давлением в вакуумной камере описывается уравнением отжигки (2.11):

$$-A \frac{d\theta}{dt} = \frac{V}{k_b T} \left(\frac{dp}{dt} + \frac{S}{V} p \right), \quad (11.20)$$

где A — площадь поверхности образца, V — объем камеры, p — парциальное давление адсорбата, S — скорость откачки.

В зависимости от соотношения величин скорости десорбции и скорости откачки выделяются два возможных режима получения данных.

- Если скорость откачки очень мала, скорость нарастания давления пропорциональна скорости десорбции: $(dp/dt \propto d\theta/dt)$, как видно из выражения (11.20). Этот режим называют *мигновенной десорбцией (flash desorption)*, и он достаточно редко используется на практике. Его возможное применение — это оценка общего количества адсорбата.
- Если скорость откачки очень велика, то давление пропорционально скорости десорбции: $(p \propto d\theta/dt)$. Это наиболее часто используемый режим, и название *температурно-программированная десорбция (TPD) (temperature programmed desorption (TPD))* и *термическая десорбционная спектроскопия (TDC) (thermal desorption spectroscopy (TDS))* обычно относится именно к этому конкретному режиму. Последующее рассмотрение относится только к этому режиму ППД.

В большинстве экспериментов методом ТПД применяется линейный рост температуры:

$$T(t) = T_0 + \beta t, \quad (11.21)$$

где t — время, а β — скорость роста температуры (обычно порядка $1\text{--}10\text{ K/s}$).

Из соотношений (11.18) и (11.21) следует

$$p \propto \frac{d\theta}{dt} = \frac{k_0^* \theta^n}{\beta} \exp(-E_{des}/k_B T). \quad (11.22)$$

Общий вид зависимости $p(T)$, описываемой соотношением (11.22), можно представить себе следующим образом. При низких температурах экспоненциальный член пренебрежимо мал, следовательно, очень мала и скорость десорбции. При достаточно высоких температурах скорость десорбции быстро увеличивается, следуя росту экспоненциального члена. Однако неизбежное уменьшение покрытия адсорбата в ходе десорбции замедляет рост скорости десорбции, пока она не обрывается в ноль, когда адсорбат полностью испарится. В результате на зависимости $p(T)$ наблюдается пик при определенной характеристической температуре T_m .

В общем случае температура пика T_m зависит от энергии десорбции, порядка кинетики, начального покрытия адсорбата и так далее. Для случая кинетики первого порядка и в предположении, что E_{des} и ν_1 не зависят от покрытия, Redhead (Redhead) [11.10] установил приблизительное соотношение между E_{des} и T_m :

$$E_{des} = k_B T_m \left(\ln \frac{\nu_1 T_m}{\beta} - 3,64 \right). \quad (11.23)$$

График соотношения (11.23) для $\nu_1 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ и $\beta = 1, 10, 100$ и 1000 K/s показан на рис. 11.17. Он предоставляет удобную возможность для оценки величины E_{des} из данных ТПД. Однако при этом надо помнить, что получаемый результат зависит от предположения о величине ν_1 .

Форма кривых ТПД, как функции начального покрытия адсорбата, содержит информацию о порядке кинетики десорбции. В качестве примера на рис. 11.18 показан набор идеальных спектров ТПД для рассинхронизованных кинетик нулевого, первого и второго порядков. Можно выделить следующие характерные черты указанных кинетик.

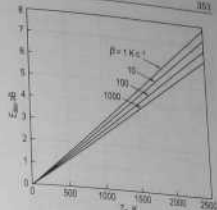


Рис. 11.17. Энергия десорбции E_{des} как функция температуры пика T_m на спектре нагрева для кинетики десорбции ТПД для кинетики десорбции ТПД для кинетики десорбции ТПД первого порядка и линейного роста температуры $T(t) = T_0 + \beta t$ в предположении, что $\nu_1 = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ [11.10]

- Для кинетики нулевого порядка ($n = 0$) кривые для всех начальных покрытий имеют общий передний фронт и резко убывают при температурах выше T_m ; температура пика T_m смещается в сторону более высоких температур при росте начального покрытия θ_0 .
- Для кинетики первого порядка ($n = 1$) пик имеет характерную асимметричную форму; температура пика T_m остается постоянной при увеличении θ_0 .
- Для кинетики второго порядка ($n = 2$) пик имеет почти симметричную форму; температура пика T_m смещается в сторону более низких температур при увеличении θ_0 .

Экспериментальные спектры ТПД для Au на W(110) представлены на рис. 11.19. При начальном покрытии Au менее $\sim 1 \text{ ML}$ наблюдается единственный пик около 1430 K (показан сплошной линией на рис. 11.19). Когда покрытие Au превышает $\sim 1 \text{ ML}$, появляется второй пик в районе 1300 K (показан пунктирной линией на рис. 11.19). Таким образом, высокотемпературный пик соответствует атомам Au первого монослоя, связанным с подложкой W(110), а низкотемпературный пик соответствует атомам Au второго монослоя, расположенным на атомах Au первого слоя. Форма пика для второго монослоя указывает на кинетику нулевого порядка, а форма пика для первого монослоя соответствует кинетике первого порядка с постоянными величинами E_{des} и ν_1 в диапазоне покрытий от $0,2 \text{ ML}$ до $0,8 \text{ ML}$, но с некоторыми отклонениями при более низких и более высоких покрытиях [11.11].

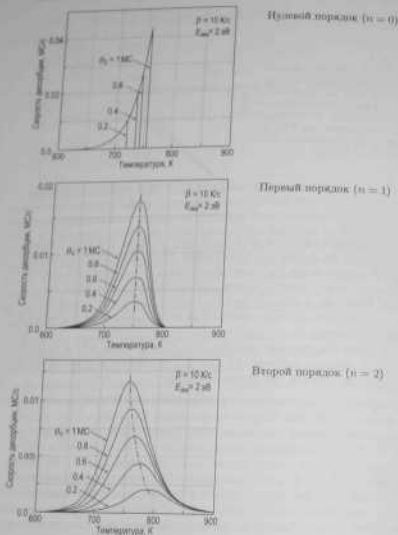


Рис. 11.16. Спектры ТПД, рассчитанные для десорбионных кинетик нулевого, первого и второго порядков и различных начальных покрытий Θ_0 . В расчетах предполагалось, что предэкспоненциальный множитель и энергия активации десорбции не зависят от покрытия Θ . Рост температуры предполагался линейным с $\beta = 10 \text{ K/s}$. Обратите внимание, что для различных порядков десорбции использовались разные шкалы скорости десорбции. Пикваль под пиком пропорциональна начальному покрытию Θ_0 .

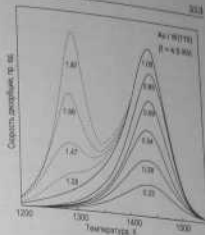


Рис. 11.19. Спектры ТПД для Au на W(110). Высокоэнергетической пик (показан сплошной линией) соответствует десорбции первого микросостояния атомов Au, низкоэнергетической пик (показан пунктирной линией) соответствует десорбции второго микросостояния атомов Au. Приведенные на графике параметры указывают начальное покрытие Au в монослоях [11.11]

11.3. Изотермы адсорбции

В условиях термодинамического равновесия между слоем адсорбата и газовой фазой скорость адсорбции равна скорости десорбции:

$$r_{ads} = r_{des}. \quad (11.24)$$

Из выражений (11.24) с учетом соотношений (11.1), (11.3) и (11.17) можно получить

$$P = \frac{1}{K} \frac{f^*(\Theta)}{f(\Theta)}, \quad (11.25)$$

где

$$K = \frac{\sigma \exp(E_{ads}/k_B T)}{\sigma^* \sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (11.26)$$

что по сути есть отношение констант скорости адсорбции и десорбции k_{ads}/k_{des} , так как $k_{ads} \propto 1/\sqrt{2\pi m k_B T}$, а $k_{des} \propto \exp(-E_{ads}/k_B T)$.

Из соотношения (11.25) при определенных предположениях о характере зависимостей $f^*(\Theta)$ и $f(\Theta)$ можно установить связь между равновесным покрытием адсорбата и давлением газа при постоянной температуре, то есть определить *изотерму адсорбции*.

Закон Генри. В простейшем случае, когда все атомы адсорбируются независимо друг от друга и все адсорбционные места эквивалентны, $f(\Theta) = 1$, а $f^*(\Theta) = \Theta$, и изотерма адсорбции имеет вид

$$\Theta(p) = Kp. \quad (11.27)$$

который известен как закон Генри: равновесное покрытие адсорбата прямо пропорционально давлению газа. Закон Генри справедлив для многих систем при низких давлениях и малых покрытиях.

Изотерма Ленгмюра. Для адсорбции Ленгмюра первого порядка (см. раздел 11.1.1) $f(\theta) = 1 - \theta$ и $f'(\theta) = -\theta$, в результате получается изотерма адсорбции Ленгмюра следующего вида:

$$\theta(p) = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (11.20)$$

Вид изотермы Ленгмюра для различных значений K проиллюстрирован на рис. 11.20. Как можно видеть, чем больше K , тем резче зависимость $\theta(p)$. Для одной и той же системы адсорбат/подложка большее значение K соответствует более низкой температуре. При сравнении различных систем большее значение K соответствует большей энергии адсорбции E_{ads} , то есть более прочной адсорбции. При больших давлениях $\theta \rightarrow 1$, то есть формируется полный монослой. При низких давлениях $\theta \rightarrow Kp$, то есть изотерма Ленгмюра может быть проинтерпретирована законом Генри.

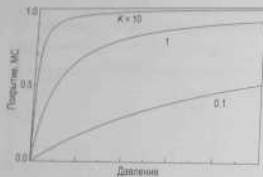


Рис. 11.20. Изотермы адсорбции Ленгмюра, рассчитанные для различных значений K .

Двумерная конденсация. Для усовершенствования модели Ленгмюра следует принять во внимание взаимодействие между адсорбированными частицами. Изотерма адсорбции для двумерного газа адсорбата с притяжением между частицами описывается соотношением, известным как уравнение Хилла-ДеБура (Hill-DeBoer):

$$f(\theta) = \frac{1}{K} \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \exp \left[\left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) - \left(\frac{2a\theta}{k_B T b} \right) \right] \quad (11.29)$$

где a характеризует широкое взаимодействие между ближайшими соседями среди адсорбированных частиц, а b — минимальная область

поверхности, занимаемая частицей. Видно, что в дополнение к соотношению Ленгмюра и уравнению (11.29) добавился два новых экспоненциальных члена. Первый член отвечает за эффекты отталкивания, а второй за взаимодействие латерального взаимодействия.

График изотермы Хилла-ДеБура, рассчитанные для модельной системы с $E_{ads} = 200$ мэВ и $2a/b = 60$ мэВ, показаны на рис. 11.21. При высоких температурах и низких покрытиях изотермы во существу имеют вид изотерм Ленгмюра. Однако при температурах ниже критической зависимости имеют два значения при каждом давлении, что совпадает неустойчивости системы, приводящую к переходу первого рода от двумерного газа к двумерной конденсированной фазе, может быть либо упорядоченным двумерным кристаллом, либо двумерной жидкостью (последняя представляет собой плотную двумерную фазу без внутреннего порядка). Область сосуществования фаз, где двумерная конденсированная фаза находится в равновесии с двумерным газом, показана затененной областью на диаграмме $\theta - p$ на рис. 11.21. При более высоких покрытиях присутствует только двумерная конденсированная фаза. При температурах выше критической точки нет реального разделения фаз между двумерной конденсированной фазой и двумерным газом. Отметим, что явление двумерной

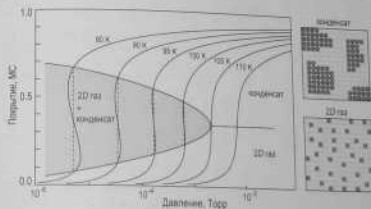


Рис. 11.21. Изотермы Хилла-ДеБура, рассчитанные по соотношению (11.29) для модельной системы с $E_{ads} = 200$ мэВ и $2a/b = 60$ мэВ, демонстрирующие двумерную конденсацию. Схематические изображения на правой панели иллюстрируют конденсированную двумерную фазу в раздельный двумерный газ.

аккумуляции во многом слабо конденсации газа ван-дер-Ваальса в трехмерном случае.

Многослойная адсорбция. Если коэффициент прадлиания остается ненулевым после полного заполнения первого монослоя, то происходит многослойная адсорбция. Случай многослойной адсорбции был подробно рассмотрен Брунауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ) (Brunauer, Emmett, and Teller (BET)), которые вывели изотерму следующего вида (модель БЭТ):

$$\theta(p) = \frac{K_{BET} p p_0}{(p - p_0)[p_0 + K_{BET} (p - p_0)]}, \quad (11.30)$$

где p_0 - равновесное давление паров объемной фазы адсорбата, а K_{BET} характеризует отношение времени жизни адсорбата на первом слое и последующих слоях.

В модели предполагается, что все слои выше первого имеют одинаковую энергию адсорбции. Взаимодействие между атомами одного слоя в рассмотрении не учитывалось. Форма изотерм для различных значений K_{BET} проиллюстрирована на рис. 11.22.

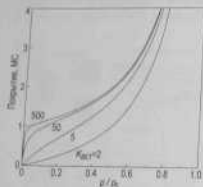


Рис. 11.22. Изотермы, рассчитанные в рамках модели многослойной адсорбции (модели БЭТ) для различных значений параметра K_{BET} .

В рамках предположения о том, что энергия адсорбции идентична для всех слоев выше первого, следует ожидать, что рост нового слоя должен начинаться до того, как закончено формирование предыдущего слоя, то есть должна формироваться шероховатая поверхность. В действительности же многослойная адсорбция часто протекает послойным образом, как это иллюстрируют экспериментальные результаты для адсорбции Кг на графите (рис. 11.23). Постлойный рост пред-

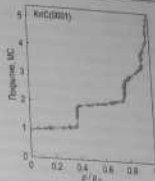


Рис. 11.23. Экспериментальная изотерма адсорбции криптона на графите при 77,3 К [11.12]

полагает, что энергия адсорбции меняется от слоя к слою. Адекватное описание таких изотерм требует более сложной формулы, чем относительно простая изотерма БЭТ.

11.4. Нетермическая десорбция

Существует набор десорбиционных явлений, в которых температура не играет определяющей роли. Наиболее важные из них следующие:

- электронно-стимулируемая десорбция;
- фотодесорбция;
- десорбция пошым ударом;
- полевая десорбция.

Электронно-стимулируемая десорбция (ЭСД). Типичные значения энергий, используемых в ЭСД, лежат в диапазоне ниже ~ 500 эВ. Кинетическая энергия, передаваемая атому или молекуле при столкновении с электроном, достаточно мала. Например, это всего лишь $\sim 0,2$ эВ даже для легких атомов H, бомбардируемых электронами с энергией 100 эВ (для оценки см. (5.5)). Поэтому прямая передача импульса может вызвать десорбцию только в случае физически адсорбированных частиц, но не может оказать заметный эффект на хемисорбированные частицы. Более эффективным являются процессы ЭСД, основанные на возбуждении электронной системы адсорбата. Известны два основных механизма электронно-стимулируемой десорбции. По имени основателей первой из них называют механизмом Мензель-Тонера-Редхеда (Menzel-Gomer-Rodhead), а второй - механизмом Кнотеля-Фейбельмана (Knotek-Feibelman).

Металлом Металла-Гамера-Редведа соответственно проиллюстрированы на рис. 11.24, который показывает потенциальные кривые для адсорбированной частицы в основном состоянии (нижняя кривая) и в возбужденном (или возбужденном) состоянии (верхняя кривая). На большом расстоянии от поверхности кривые расходятся в энергию ионизации (возбуждения) частиц в свободном состоянии. Электроиндуцированная ионизация (возбуждение) адсорбированных частиц означает переход с нижней на верхнюю кривую, как показано вертикальной стрелкой на рис. 11.24, а. Переход «вертикальный», так как за время быстрого электронного перехода возмущение адсорбированной частицы остается неизменным. Как видно, если переход происходит в область отталкивания на верхней кривой, то частица может десорбироваться в виде иона или возбужденного атома (или молекулы) с кинетической энергией, находящейся в диапазоне, указанном на рис. 11.24, а.

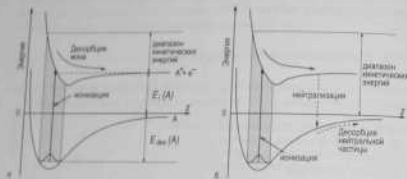


Рис. 11.24. Диаграммы потенциальной энергии, иллюстрирующие процессы, участвующие в электроиндуцированной десорбции адсорбированных частиц.

а - в виде ионов, б - в виде нейтральных частиц в соответствии с металлом Металла-Гамера-Редведа

Однако на своем пути от поверхности ион имеет конечную вероятность нейтрализоваться (соответственно возбужденные частицы имеют конечную вероятность вернуться в невозбужденное состояние). Возможные механизмы нейтрализации ионов гидридно рассмотрены в разделе 5.1.6. В результате частица возвращается на энергетическую кривую основного состояния, но с избыточной кинетической энергией, запасенной за то время, когда она была в возбужденном (возбужденном) состоянии (рис. 11.24, б). Если кинетическая энергия доста-

точно высока, то частица десорбирует в нейтральном невозбужденном состоянии с кинетической энергией, указанной на рис. 11.24, б.

Механизм Клетке-Фейбельмана относится к электроиндуцированному разложению ионных кристаллов с преимущественной десорбцией анионов. На рис. 11.25 этот механизм проиллюстрирован для случая оксида TiO_2 . На первой стадии процесса в результате электронного удара образуется электронная вакансия на уровне энергии металла. В ионном кристалле у атомов металла нет валентных электронов и вблизи вакансии возможно только в результате межкатодного оже-процесса, при котором вакансия заполняется электроном от атома кислорода и при этом высвобождается оже-электрон. Из-за потери двух электронов атом кислорода становится нейтральным. При двухкратном оже-процессе атом кислорода становится ионом O^{2-} , который окружен положительно заряженными атомами металла и иному легко десорбируется с поверхности.

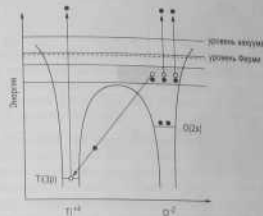


Рис. 11.25. Энергетическая диаграмма для TiO_2 , иллюстрирующая механизм электроиндуцированной десорбции Клетке-Фейбельмана. Электронная вакансия, образующаяся на уровне Ti^{3+} в результате электронного удара, заполняется электроном с соседнего атома кислорода в результате межкатодного оже-процесса. В результате атом кислорода становится положительно заряженным и испытывает электростатическое отталкивание со стороны соседних атомов металла, которые также заряжены положительно. Электроны показаны черными кружками, вакансии - белыми кружками [11.13]

Распределение по углам ионов и нейтральных частиц, генерируемых в процессе ЭСД, отражает геометрию связей адсорбированных

части, так как они десорбируются приблизительно вдоль направления связи, разрываемой в результате возбуждения. Эта особенность ЭСД используется в экспериментальном методе, называемом *узловым распределением точек при электронно-стимулированной десорбции* (УРЭСД). Пример использования метода УРЭСД для изучения геометрии адсорбции Cl на поверхности Si(100)2x1 [11.14] представлен на рис. 11.26. Наблюдения показывают, что при низкотемпературной адсорбции атомы Cl занимают соседние положения, что отражается в картине УРЭСД с одним максимумом. После отжига картина УРЭСД инвертируется: на ней появляются четыре максимума с азимутальной симметрией второго порядка, соответствующей ориентации димеров Si в двух доменах. Изменение картины УРЭСД отражает образование энергетически стабилизированных связей Si-Cl, образующих угол $25^\circ \pm 4^\circ$ с нормалью к поверхности.

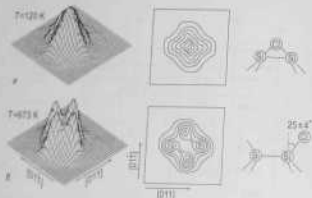


Рис. 11.26. Картины УРЭСД (трехмерное и двумерное представления) атомов Cl на Si(100), полученные.

α – после диссоциативной адсорбции Cl₂ при 120 К; β – после отжига при 673 К в течение 60 с. Схематически показаны соответствующие атомные конфигурации Cl на Si(100). α – метастабильная структура с атомом Cl в соседнем положении; β – стабильная структура с атомом Cl, образующим авалонную связь с атомом Si [11.14].

Фотодесорбция. Электронное возбуждение может быть вызвано фотонами соответствующей энергии в процессе фотодесорбции в целом подобен электронно-стимулированной десорбции. Однако сечение ионизации для фотонов обычно меньше, чем для электронов. При использовании интенсивного пучка фотонов невозможно избежать на-

грева образца и часто невозможно четко разделить фотодесорбцию и обычную термическую десорбцию.

Десорбция ионным ударом. Энергетические ионы (например, ионы Ar⁺ с энергией 100 эВ) при столкновении с образцом передают свою кинетическую энергию атомам поверхности, вызывая их десорбцию. Это известные процессы *прямого выбивания атомов* ионы в *схотчетственно*.

Полевая десорбция. Интенсивные электрические поля порядка 10^8 В/см могут также вызывать десорбцию атомов и молекул с поверхности ионным микроскопом (см. раздел 6.2.) и для некоторых атомных манипуляций с помощью сканирующего туннельного микроскопа (см. раздел 14.2.).

Задачи

- 11.1. Рассчитайте начальный коэффициент прилипания кислорода, если газ O₂ при давлении 10^{-7} Торр диссоциативно адсорбируется на поверхности Ni(100) с начальной скоростью 0,045 МС/с. Температура 300 К. Кристалл Ni имеет г.д.к. структуру с постоянной решетки 3,52 Å.
- 11.2. Двухатомный газ хемисорбируется диссоциативно на поверхности металла через фисорбционное прекурсорное состояние. Энергия активации для десорбции из хемисорбционного в прекурсорное состояние составляет 1,3 эВ и 0,2 эВ соответственно. Барьер между хемисорбционным и прекурсорным состояниями имеет высоту 0,1 эВ. Оцените равновесное покрытие в каждом адсорбционном состоянии, если $p = 10^{-6}$ Торр, а $T = 400$ К. Предположите, что все константы скорости 10^{13} Гц, а $\nu_0 = 10^{15}$ см⁻².
- 11.3. Время жизни атома алюминия в состоянии адсорбции на поверхности Si(111) составляет 30 с при 850°C и 1000 с при 750°C. Найдите энергию активации десорбции Al.

Дополнительная литература

- Coman G., David R. Dynamical parameters of desorbing molecules // *Surface Sci. Rep.* 1985. Vol. 5. P. 145-198.
- Braden J.B. *Surface science: An introduction*. N. Y.: Wiley, 1994. Pt II.
- King D.A., Wells M.G. Reaction mechanism in chemisorption kinetics: Nitrogen on the (100) plane of tungsten // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1974. Vol. 339. P. 245-269.
- Lombardo S.L., Bell A.T. A review of theoretical models of adsorption, diffusion, desorption, and reaction of gases on metal surfaces // *Surface Sci. Rep.* 1991. Vol. 13. P. 1-72.
- Ramsay R.D., Yates J.T., Jr. Electron-stimulated desorption: Principles and applications // *Surface Sci. Rep.* 1991. Vol. 12. P. 243-378.

Глава 12. Элементарные процессы на поверхности II. Диффузия

Поверхностная диффузия — это движение адсорбированных частиц, таких как атомы или молекулы, по поверхности подложки. Диффундирующие частицы могут принадлежать материалу подложки (в этом случае говорят о *самодиффузии*) или быть чужеродными (это случай *гетеродиффузии*). В большинстве случаев адсорбированная частица становится подвижной из-за термической активации и ее движение имеет вид случайного блуждания. В присутствии градиента концентрации (в более общем случае градиента химического потенциала) случайное блуждание большого числа частиц приводит к их усредненному диффузионному движению в направлении, противоположном градиенту. На процесс диффузии влияют многие факторы, такие как взаимодействие между диффундирующими частицами, образование поверхностных фаз, присутствие дефектов и так далее.

12.1. Основные уравнения

12.1.1. Случайное блуждание

Рассмотрим тепловое движение атома на идеальной кристаллической поверхности (рис. 12.1). В атомном масштабе поверхность представляет собой периодический массив адсорбционных положений, которые соответствуют положениям минимумов энергии (положение 1 на рис. 12.1, а). Благодаря термическим возбуждениям атомы могут перескакивать из одного адсорбционного положения в другое. Движение атома по поверхности может быть представлено как процесс случайных перескоков, для которого среднеквадратичное смещение атома за время t равно

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \nu a^2 t, \quad (12.1)$$

где a — длина перескока (то есть расстояние между адсорбционными местами), а ν — частота скачков.

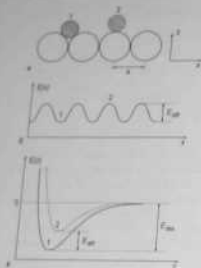


Рис. 12.1. Одномерная схематическая диаграмма, показывающая, а — видимость (большие кружки) и адатом (тупый кружок) в адсорбционном положении (помечено 1) и в состоянии перехода в соседней точке (помечено 2), z — расстояние от поверхности, x — координата вдоль поверхности. б — Схематическая диаграмма потенциальной энергии для движения адатома вдоль поверхности. в — Схематическая диаграмма потенциальной энергии адатома, как функция z , в положениях 1 и 2, отмеченных на (а). Энергия активации поверхностей диффузии E_{diff} равна разности энергий минимумов кривых 1 и 2. Для сравнения показана энергия десорбции E_{des} [12.1]

Отметим, что nt дает число скачков. Для одного адатома (Δr^2) — это значение, усредненное для большого числа выключений с периодом длительностью t .

Независимое от времени отношение среднеквадратичного смещения (Δr^2) и времени t известно как коэффициент диффузии D :

$$D = \frac{[\Delta r^2]}{2t} = \frac{vz^2}{2} \quad (12.2)$$

где z — число соседних положений, куда может перескочить атом.

Очевидно, что

$z = 2$ для одномерной диффузии (как показано на рис. 12.1, б, где атом может перескочить либо в левое, либо в правое соседнее положение),

$z = 4$ для поверхностной диффузии на квадратной решетке и

$z = 6$ для поверхностной диффузии на гексагональной решетке.

Перескок атома из одного адсорбционного положения в другое требует преодоления потенциального барьера, то есть это активационный процесс. Если частота колебаний атома в потенциальной яме (которая по существу является частотой попыток преодолеть барьер) равна ν , а высота барьера составляет E_{diff} , то частота перескоков

может быть представлена в виде:

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_{diff}/k_B T),$$

где E_D — постоянная Больцмана, а T — температура. (12.4)

Как видно на рис. 12.1, энергия активации диффузии E_{diff} равна разности потенциальной энергии адатома в равновесном адсорбционном состоянии (положение 1) и в переходной седловой точке (положение 2). E_{diff} много меньше энергии десорбции E_{des} (обычно E_{diff} составляет ~ 5-20% от E_{des}).

Для хемосорбированных частиц $E_{diff} \gg k_B T$, и в этом случае диффузионный механизм определяется как скачкообразная диффузия (hopping diffusion). Если E_{diff} меньше, чем $k_B T$, то атомы свободно перемещаются по поверхности как двумерный газ. Такой тип движения редкой случай, наблюдаемый лишь для нескольких физический систем, мы рассматривать не будем.

12.1.2. Законы Фика

В присутствии градиента концентрации случайные блуждания большого числа атомов приводит к их усредненному диффузионному движению в направлении области с меньшей концентрацией. Основные закономерности такого диффузионного процесса описываются двумя законами Фика.

Первый закон Фика. Первый закон Фика гласит, что диффузионный поток J пропорционален градиенту концентрации ∇c с коэффициентом пропорциональности, равном коэффициенту диффузии D . Для одномерной диффузии, когда концентрация изменяется только вдоль одного определенного направления x , первый закон Фика записывается в виде:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (12.4)$$

Отрицательный знак в выражении (12.4) указывает, что поток направлен в сторону, противоположную градиенту концентрации.

Второй закон Фика. Второй закон Фика описывает нестационарную ситуацию, когда диффузионный поток и концентрация меняются во времени. Для одномерного случая он записывается как:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (12.5)$$

Если D не зависит от концентрации c , следовательно, от координаты x , выражение (12.5) сводится к

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (12.6)$$

Второй закон Фика — это по существу комбинация выражения (12.4) и уравнения непрерывности. Он отражает сохранение вещества в ходе процесса диффузии, то есть показывает, что если число атомов, попадающих в данную область поверхности, отличается от числа атомов, покидающих ее (сюда же, пренебрегая ею), то локальная концентрация в этой области изменяется (увеличивается) на величину этой разности.

Некоторые простые аналитические решения уравнения (12.6) для выборочных начальных и граничных условий приведены ниже. Отметим, что решения выражаются с помощью функции ошибок

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (12.7)$$

и дополнительной функции ошибок

$$\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z). \quad (12.8)$$

Диффузия из источника с постоянной концентрацией. Если начальное распределение концентрации имеет форму ступени, а концентрация на границе поддерживается при постоянной величине c_0 , то есть

$$\begin{aligned} c(0, t) &= c_0, \\ c(x, 0) &= 0 \quad \text{для } x > 0, \end{aligned} \quad (12.9)$$

то решение уравнения (12.6) дается выражением

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (12.10)$$

На рис. 12.2 показаны графики выражения (12.10) для четырех различных значений $2\sqrt{Dt}$. Величина $2\sqrt{Dt}$, часто называемая *диффузионной длиной*, является характерной величиной для многих задач диффузии.

На практике описанная ситуация моделирует случай поверхностной диффузии из щельки, которая представляет собой субмикрометрическую щельку с трехмерными островками на ней. Непрерывное поступление адатомов из трехмерных островков может обеспечить сохранение концентрации адатомов на границе щельки на примерно постоянном уровне.

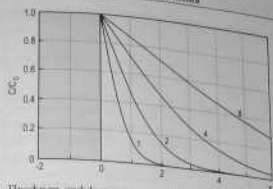


Рис. 12.2. Профили диффузии для бесконечного источника. Концентрация, нормированная на величину постоянной начальной концентрации c_0 , построена для четырех различных значений диффузионной длины $2\sqrt{Dt}$

Диффузия из полубесконечного источника. Если начальное распределение

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= c_0 \quad \text{для } x < 0, \\ c(x, 0) &= 0 \quad \text{для } x \geq 0, \end{aligned} \quad (12.11)$$

то решение имеет вид

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (12.12)$$

показанный на рис. 12.3

Это решение моделирует поверхностную диффузию в случае, когда половина образца изначально покрыта субмикрометрической пленкой. Источник можно считать полубесконечным до тех пор, пока \sqrt{Dt} много меньше, чем протяженность источника в направлении диффузии.

Диффузия из конечного источника ограниченной протяженности. Если источник представляет собой щельку, ширина которой $h \geq \sqrt{Dt}$,

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= c_0 \quad \text{для } |x| < h, \\ c(x, 0) &= 0 \quad \text{для } |x| \geq h, \end{aligned} \quad (12.13)$$

то решение имеет вид

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (12.14)$$

(рис. 12.4).

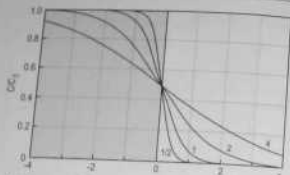


Рис. 12.3. Профили диффузии для полубесконечного источника. Концентрация, нормированная на начальную концентрацию C_0 , построена для четырех различных величин диффузионной длины $z\sqrt{Dt}$. Отметим, что $z = C_0/2$ при $z = 0$ для всех $t > 0$.

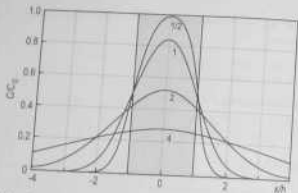


Рис. 12.4. Профили диффузии для конечного источника ограниченной протяженности. Концентрация, нормированная на начальную концентрацию C_0 , построена для четырех различных значений диффузионной длины $z\sqrt{Dt}/\lambda$.

Эта модельная ситуация возникает естественным образом в случае, когда изначально субмонослойная фаза занимает область полосы конечной ширины. Например, такая полоска может быть приготовлена напылением через маску.

Отметим, что приведенные решения справедливы только тогда, когда \sqrt{Dt} много меньше размера образца в направлении диффузии. При этом условии образец можно считать бесконечным или полубесконечным.

12.2. Диффузия отдельного атома и химическая диффузия

В зависимости от покрытия и типа диффундирующих частиц выделяют

- диффузию отдельного атома (траекторная диффузия) (очень высокие покрытия, частицы между собой не взаимодействуют);
- химическую диффузию (покрытия от средних до высоких, значительное взаимодействие между частицами).

Диффузия отдельного атома. В идеальном случае коэффициент диффузии отдельного атома относится к движению единственного атома по поверхности, чей путь или «след» (стагов) он оставляет. Этот коэффициент диффузии дается выражением (12.2). Для высоких покрытий он остается хорошим приближением до тех пор, пока все частицы мигрируют независимо друг от друга. Это справедливо для случая очень малых покрытий (обычно порядка 0,01 ММС) независимо действующих частиц. Отметим, что имея дело с ансамблем большого количества частиц (в идеале бесконечного числа частиц), не обязательно ждать очень долгого времени для точного определения D (как предвидается в (12.2)), а нужно усреднить квадрат смещения по всем частицам ансамбля:

$$D = \frac{1}{zNt} \sum_{i=1}^N (\Delta r_i^2), \quad (12.15)$$

где N — число частиц, а Δr_i^2 — квадрат смещения i -й частицы.

Химическая диффузия. Для более высоких покрытий, когда взаимодействие между диффундирующими частицами становится существенным, первый закон Фика (12.4) следует записать в более общей форме

$$J = -L \frac{\partial \mu}{\partial z}, \quad (12.16)$$

где μ — химический потенциал диффундирующих частиц, а константа L называют коэффициентом переноса (transfer coefficient).

Выражение (12.16) можно преобразовать в

$$J = -L \frac{\partial \mu}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} = -D_c(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad (12.17)$$

с химическим коэффициентом диффузии D_c , зависящим от покрытия частиц θ и, следовательно, координаты z .

Можно показать [12.1], что для квадратной решетки

$$D_s(\theta) = \frac{v(\theta)a^2}{4k_B T} \theta \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta} \right)_T = \frac{8}{4} v(\theta)a^2 \left(\frac{\partial(\mu/k_B T)}{\partial(\ln \theta)} \right)_T \quad (12.18)$$

Член $\partial(\mu/k_B T)/\partial(\ln \theta)$ называют *термодинамическим множителем*. При малых покрытиях ($\theta \ll 1$) и в отсутствии взаимодействия μ выражается просто как $\mu = \mu_0 + k_B T \ln \theta$, где μ_0 — стандартный химический потенциал, и выражение (12.18) сводится к выражению (12.2).

Полуэмпирическое выражение (12.18) показывает, что оба члена в частоте перескоков $v(\theta)$ (которая может зависеть от θ) и термодинамический множитель могут влиять на зависимость D_s от покрытия. В частности, так как μ зависит от величины и знака взаимодействия между диффундирующими частицами, коэффициент диффузии сильно зависит от покрытия адсорбата, особенно когда формируются упорядоченные поверхностные фазы.

12.3. Собственная диффузия и диффузия массопереноса

В зависимости от особенностей поверхности, где протекает диффузия, выделяют

- собственную диффузию (intrinsic diffusion) (то есть диффузию в отсутствие источников и ловушек диффундирующих частиц);
- диффузию массопереноса (mass transfer diffusion) (то есть диффузию, на которую влияет генерация и захват диффундирующих частиц).

Собственная диффузия. В идеале коэффициент *собственной диффузии* описывает движение по поверхности с однородным потенциалом (то есть с эквивалентными местами адсорбции). На практике это означает, что для определения коэффициента собственной диффузии нужно следить за движением частицы в пределах одной террасы при условии, что исследуемая область свободна от дефектов. Это накладывает ограничение на величину диффузионной длины (обычно это порядка 100 Å). В пределах исследуемой области источника и ловушки отсутствуют, следовательно, число подвижных частиц в диффузионном процессе не меняется. Поэтому иногда собственную диффузию определяют как соответствующую ситуацию, когда число диффундирующих частиц остается постоянным при изменении температуры [12.2]. Так как экспериментальные условия для наблюдения

собственной диффузии и диффузии идеального атома практически идентичны, то часто в литературе между ними не делают существенного различия.

Диффузия массопереноса. Реальные поверхности (даже хорошо упорядоченные шихтоподобные поверхности монокристаллов) содержат различные дефекты, такие как ступени, изломы, атомы, кластеры вакансий и так далее. Эти дефекты представляют собой места, в которых энергия связи отличается от энергии связи на плоской террасе. Если диффузия простирается на расстояния, превышающие среднее расстояние между этими дефектами, то на коэффициент диффузии будут влиять захват или генерация подвижных частиц в этих местах, и тогда говорят о *диффузии массопереноса*. В этом случае число подвижных частиц зависит от температуры, и эту особенность также можно считать признаком диффузии массопереноса [12.2]. Коэффициент диффузии массопереноса D_M формально связан с коэффициентом собственной диффузии D_s соотношением [12.3]

$$D_M = \frac{n}{n_0} D_s, \quad (12.19)$$

где n — действительное число подвижных частиц, а n_0 — их максимальное число.

Для самодиффузии n_0 соответствует поверхностной концентрации атомов подложки. Обычно $n/n_0 < 1$ и это отношение сильно зависит от температуры. Предположим, что самодиффузия массопереноса осуществляется за счет миграции атомов. Для равновесной концентрации адатомов можно написать:

$$n_A = n_0 \exp \left(- \frac{\Delta G_A}{k_B T} \right), \quad (12.20)$$

где ΔG_A — энергия формирования адатома.

Таким образом, из выражений (12.2), (12.3), (12.19) и (12.20) получаем

$$D_M = \frac{v_0 a^2}{z} \exp \left(- \frac{\Delta G_A + E_D \theta}{k_B T} \right). \quad (12.21)$$

Как можно видеть, активационный барьер для диффузии массопереноса включает в себя барьер для миграции и барьер для образования подвижных частиц, в данном случае адатомов. Если диффузия массопереноса управляется образованием вакансий или пар атомов-вакансий, то в выражении (12.21) следует подставить соответствующую энергию формирования.

В случае гетеродиффузии v_0 обозначает поверхность концентрированно адсорбированных чужеродных атомов. Если все адсорбированные частицы подвижны, то $v = v_0$ и, следовательно, $D_M = D_1$. Однако атомы адсорбата могут становиться неподвижными при захвате дефектами или при встраивании в поверхностную фазу. В этом случае v/v_0 становится малым, и D_M будет значительно отличаться от D_1 .

12.4. Анизотропия поверхностной диффузии

Обычно различают два типа анизотропии диффузии:

- ориентационная анизотропия (orientational anisotropy);
- анизотропия по направлениям (directional anisotropy).

Ориентационная анизотропия. Поверхности различных кристаллографических ориентаций имеют различную атомную структуру и, следовательно, представляют для поверхностной диффузии различные потенциальные рельефы. Зависимость коэффициента диффузии от ориентации поверхности определяется как *ориентационная анизотропия*. Яркий пример ориентационной анизотропии дают данные подробного исследования с помощью позевой ионной микроскопии [12.4] собственной самодиффузии атомами Rh на лицах различных граней кристалла Rh (рис. 12.5 и таблица 12.1). Как можно видеть, при данной температуре различие в коэффициентах диффузии для различных граней может достигать нескольких порядков величины.

Таблица 12.1. Параметры собственной самодиффузии атомов родия на лицах различных граней кристаллов родия [12.4]

Граль	D_0 , см ² /с	E_{0D} , эВ
(111)	$2 \cdot 10^{-9}$	$0,16 \pm 0,02$
(311)	$2 \cdot 10^{-2}$	$0,54 \pm 0,05$
(110)	$3 \cdot 10^{-1}$	$0,60 \pm 0,03$
(331)	$1 \cdot 10^{-2}$	$0,64 \pm 0,04$
(100)	$1 \cdot 10^{-3}$	$0,88 \pm 0,07$

Анизотропия по направлениям. Анизотропия диффузии на данной поверхности (то есть когда коэффициент диффузии зависит от направления на поверхности) называют *анизотропией по направлениям*. Существуют две основные причины, приводящие к анизотропии по направлениям в поверхностной диффузии:

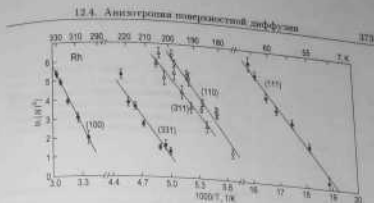


Рис. 12.5. Ориентационная зависимость собственной поверхностной самодиффузии Rh. На гранях (110), (311) и (331) диффузия одномерная (направление [110] слишком мелководна, чтобы ее можно было измерить при этих температурах. На гранях (111) и (100) диффузия двумерная (изотропна по направлениям). Время диффузии 3 мин. N — число скачков за этот интервал, l — длина скачка. Параметры диффузии приведены в таблице 12.1 [12.4]

- кристаллографическая анизотропия (связана с анизотропией атомной структуры поверхности);
- морфологическая анизотропия (связана с анизотропией структуры ступеней на поверхности).

Рассмотрим сначала *кристаллографическую анизотропию*. В то время как поверхностная диффузия изотропна по направлениям на поверхностях с квадратной и гексагональной решетками, можно ожидать анизотропию по направлениям в случае прямоугольной решетки, особенно если поверхность содержит каналы атомного масштаба вдоль одного из основных направлений. Действительно диффузия вдоль каналов обычно идет быстрее, чем поперек их. Если на прямоугольной решетке максимальный коэффициент диффузии D_x вдоль оси x , а минимальный коэффициент диффузии D_y вдоль оси y , то тогда коэффициент диффузии в произвольном направлении, определяемом величиной полярного угла φ , будет

$$D(\varphi) = D_x \cos^2 \varphi + D_y \sin^2 \varphi. \quad (12.22)$$

Эта функция, построенная в полярных координатах для нескольких значений отношения D_x/D_y , показана на рис. 12.6.

Диффузия молекул CO на поверхности Ni(110) дает пример анизотропии диффузии по направлениям из-за кристаллографической



Рис. 12.6. График в полярных координатах функции (12.22), показывающий анизотропию поверхностной диффузии. D_0 и D_1 — максимальный и минимальный коэффициент поверхностной диффузии соответственно

анизотропии поверхности подложки. Диффузия идет гораздо быстрее вдоль рядов плотноупакованных атомов в направлении $[11\bar{1}]$, чем поперек этих рядов в направлении $[100]$. Как можно видеть на рис. 12.7, различие в коэффициентах диффузии в этих двух направлениях составляет порядок величины, а угловая зависимость коэффициента диффузии хорошо описывается выражением (12.22).

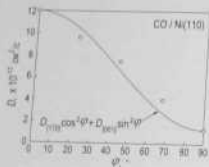


Рис. 12.7. Коэффициент диффузии D для $\text{CO}/\text{Ni}(110)$ при $T \approx 110$ К, как функция угла φ , отсчитанного от направления $[110]$ [12.5]

Ясная демонстрация того, как ступени влияют на анизотропию поверхностной диффузии по направлениям (то есть на *морфологическую анизотропию*), представлена на рис. 12.8 для диффузии массового носителя Ni на ступенчатой поверхности $\text{W}(110)$. Можно видеть, что диффузия идет быстрее вдоль ступеней. Есть также некоторое различие в коэффициентах диффузии в направлениях вниз и вверх по ступеням.

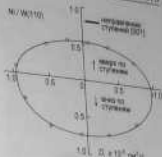


Рис. 12.8. Полярная диаграмма коэффициента диффузии массового носителя D для Ni на ступенчатой поверхности $\text{W}(110)$ при $T = 1170$ К [12.6]

12.5. Атомные механизмы поверхностной диффузии

Эксперимент и теория свидетельствуют, что поверхностная диффузия может протекать за счет различных атомных механизмов. Некоторые из основных механизмов представлены ниже.

12.5.1. Прыжковый механизм

Диффузионный механизм, элементарным актом которого является термически активированный перескок из одного равновесного адсорбционного положения в другое, называют прыжковым (*hopping*) механизмом. Хотя это простейший из возможных механизмов, оказывается, что он дает правильное общее описание самодиффузии и гетеродиффузии в многочисленных реальных системах. В качестве примера на рис. 12.9 и 12.10 проиллюстрирована прыжковая диффузия отдельных атомов азота на поверхности $\text{Fe}(100)$. В эксперименте [12.7] снимался СТМ фильм с выбранного участка поверхности $\text{Fe}(100)$ с адсорбированными атомами азота при фиксированных температурах в диапазоне от 299 до 325 К. Скорость записи составляла от 6 до 30 изображений в минуту. На рис. 12.9, а показан один «кадр» из этого СТМ фильма. Атомы азота (видны как затемненные участки на СТМ-изображении) занимают положения в углублениях между четверными соседними атомами Fe поверхности $\text{Fe}(100)$. Отслеживая движения отдельных атомов в СТМ фильме, было установлено, что скорость перескоков подчиняется соотношению Аррениуса с предэкспоненциальным множителем $\nu_0 = 4,3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и диффузионным барьером $E_{\text{акт}} = 0,92 \pm 0,04 \text{ эВ}$ (рис. 12.9, б).

Следует отметить, что физика, стоящая за прыжковой диффузией, не столь простая, как это может показаться с первого взгляда.

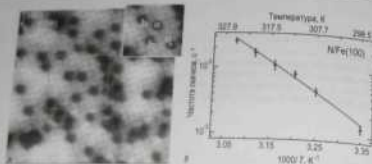


Рис. 12.9. Приближенная диффузия адатомов азота на поверхности Fe(100). а - STM изображение ($78 \times 76 \text{ \AA}^2$) из STM фильма, записанного при 300 К. На вставке показана область, обведенная пунктирной линией, при 300 секунды спустя. Адатомы азота видны как темные пятна. Круглыми на вставке показаны несколько положений адатомов азота. Можно видеть, что за прошедшее время адатомы совершили один или более скачков. б - График Аррениуса частоты перескока адатомов азота, из которого следует, что $E_{0, D} = 0.92 \pm 0.04 \text{ эВ}$, а $\nu = 4.3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ [12.7].

Теоретические расчеты [12.7] показывают, что диффузия азота сопровождается возмущением решетки Fe(100). Другой результат - это обнаружение присутствия мелкого метастабильного минимума в энергетическом положении, которое соответствует седловой точке для диффузионного перескока (рис. 12.10).

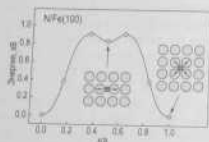


Рис. 12.10. Приближенная диффузия адатомов азота на поверхности Fe(100): расчетная форма потенциального барьера между двумя адсорбционными состояниями; энергия максимума 0.91 эВ с мелким метастабильным уровнем с энергией 0.83 эВ . На вставке проиллюстрировано возмущение верхнего слоя поверхности Fe(100) (указано стрелками), вызванное присутствием адатомов азота в стабильном адсорбционном состоянии и в метастабильной седловой точке [12.7].

12.5.2. Механизм атомного обмена

Диффузионный механизм, который включает в себя обмен местами атома и атома поверхности, называют *механизмом атомного обмена* или *механизмом обмена местами*. В этом механизме атомом замещает атом подложки, а высвободившийся атом переходит в соседнее положение атома. Во время атомного обмена все атомы сохраняют большое количество связей с соседними атомами, и поэтому в некоторых случаях этот механизм оказывается энергетически более предпочтительным, чем простой перескок атома через соседнее положение.



Рис. 12.11. Схематическая иллюстрация механизма атомного обмена

Было установлено, что самодиффузия на перестроенных поверхностях $(110)1 \times 1$ и $(100)1 \times 1$ г.д.к. металлов Pt и Ir идет по механизму атомного обмена. В качестве примера, на рис. 12.12 показано атомное обмена проиллюстрирован для диффузии адатомов Pt на поверхности Pt(100). Как можно видеть (рис. 12.12, а), если адатом мигрирует посредством обменного механизма, то он может «перепрыгнуть» только вдоль направлений $[100]$ и $[010]$ и, следовательно, может посетить только половину возможных соседних мест, а именно таких, которые образуют подрешетку $c(2 \times 2)$. Именно это и наблюдается в эксперименте с помощью полевого зонного микроскопа [12.8] (рис. 12.12, б): места, посещаемые адатомом, образуют квадратную решетку $c(2 \times 2)$ с векторами примитивных трансляций, параллельными направлениям (100) .

Если адатомом является чужеродный атом, то атомный обмен приведет к тому, что в результате адатомом станет атом подложки. В экспериментах по определению химической природы адатомов с помощью полевого зонного микроскопа [12.9] было установлено, что после перескока адатомов W поперек ридов на поверхности Ir(110) атом адатомом на самом деле является атом Ir. Механизм обмена положений между адатомом и атомом подложки наблюдался в ряде гетеросистем (например, для Pt на Ni(110), Ir на Pt(100), Re на Ir(100)). Следует, однако, отметить, что если атомный обмен происходит в те-

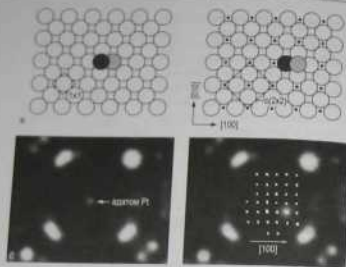


Рис. 12.12. а – Схематическая иллюстрация механизма атомного обмена на поверхности (100) г.п.к. кристалла. Перескоки возможны только в направлениях [100], в узлах, в которых может оказаться атомом (отмечены черными точками) образуют подрешетку $1(2 \times 2)$. б – Изображение в поле-вом ионном микроскопе, иллюстрирующее механизм атомного обмена для самодиффузии на поверхности Pt(100). Атомы Pt видны как яркие пятна (см. левое изображение). На правом изображении представлены положения, посещаемые атомами за 300 перескоков, наложенные на изображении грани выщелки. Позиционные положения образуют подрешетку $1(2 \times 2)$, что подтверждает механизм атомного обмена [12.8]

теросистеме, то миграция атомов адсорбата на большие расстояния невозможна. Вместо этого атомный обмен приводит к образованию силана на атомарном уровне.

12.5.3. Механизм туннелирования

Если диффундирующая частица имеет малую массу, а диффузионный барьер велик, то частица может туннелировать через барьер и ее миграция будет происходить по *механизму квантового туннелирования*. При достаточно низких температурах механизм туннелирования может доминировать над классическим прыжковым механизмом. Очевидный кандидат для наблюдения туннельной диффузии – это водород на поверхности металлов. Действительно, диффузия по механизму туннелирования была обнаружена с помощью полевой по-

ной микроскопии для H на W(110) [12.1] и с помощью сканирующей туннельной микроскопии для H на Cu(100) [12.10]. В последний раз исследована диффузия одиночных атомов водорода. Скорости перескока атомов водорода (которые видны на СТМ изображениях как небольшие темные пятна) измеряли как функцию температуры, и полученная зависимость показана на рис. 12.13.

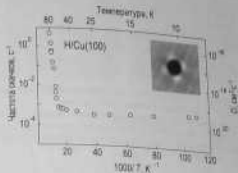


Рис. 12.13. Классическая и квантовая диффузия H на Cu(100): график Аррениуса частоты прыжков для одиночных атомов H в интервале температур между 80 и 9 К. На правой оси представлен коэффициент диффузии D , который связан с частотой перескоков ν выражением $D = \nu^2 \lambda^2 / 4$, где постоянная решетка $\lambda = 2,55 \text{ \AA}$. На вставке показано СТМ изображение $[15 \times 15 \text{ \AA}^2]$ атома H на поверхности Cu(100) [12.10].

При температурах выше 60 К, когда атомы водорода имеют достаточно энергии, чтобы преодолеть диффузионный барьер, преобладает классическая прыжковая диффузия, которая описывается зависимостью Аррениуса с $\nu = 10^{12.9250.3} \text{ с}^{-1}$ и $E_{aH} = 0,197 \pm 0,01 \text{ эВ}$. При температурах ниже 60 К миграция осуществляется по механизму квантового туннелирования со скоростью, практически не зависящей от температуры.

12.5.4. Вакансионный механизм

Миграция атомов внутри заполненного атомного поверхностного слоя (то есть в случае когда подавляющее большинство атомных оккупированных мест занято) часто упрощается образованием и миграцией вакансий, другими словами, протекает по *вакансионному механизму*. В редких случаях движение вакансий можно наблюдать непосредственно [12.11], как, например, на рис. 12.14, на котором показано пода-

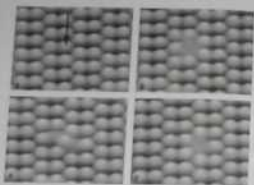


Рис. 12.14. STM изображения, кластеризующее формирование и последующую диффузию одиночной атомной вакансии, а – атомом, который будет удален с помощью иглы STM отмечен стрелкой; б – атомом удален. Вакансия движется за счет перемещения соседнего атома через промежуточное метастабильное состояние (рис. в) на вакантное место (рис. г) [12.11]

ние и последующая диффузия одиночной атомной вакансии на поверхности Ge(111)c(2x8). (Напомним, что поверхность Ge(111)c(2x8) представляет собой упорядоченный массив атомов Ge, занимающих положения T_4 на обменноподобной поверхности Ge(111)1x1 (см. рис. 7.20)). Вакансия была создана искусственно удалением выбранного атома Ge с помощью иглы STM (рис. 12.14, а и б). Созданный вакансия движется по поверхности посредством термически активируемых перескоков соседних атомов на свободное место (см. рис. 12.14, в и г).

Гетеродиффузия по вакансионному механизму наблюдалась для атомов In и Pt, встроенных в верхний атомный слой поверхности Cu(100) [12.12, 12.13]. Было определено, что скорость перескоков атомов определяется концентрацией *естественных* вакансий и их подвижностью. Отметим, что в этих экспериментах отдельные вакансии могут быть прямо зарегистрированы, так как концентрации вакансий очень высока, а их подвижность, напротив, очень мала. Согласно оценке [12.12] при комнатной температуре концентрации вакансий на поверхности Cu(100) $\sim 10^{-10}$, а частота их перескоков $\sim 10^5$ Гц.

12.6. Поверхностная диффузия кластеров

В ходе миграции отдельные атомы могут объединяться друг с другом и при наличии взаимного притяжения образовать стабильный кластер. В зависимости от многих обстоятельств кластер может содержать от двух атомов (димер) до сотни атомов (островок). Динамика кластеров включает два аспекта: перераспределение атомов внутри кластера и диффузию кластеров. Поверхностная диффузия кластеров характеризуется перемещением центра масс кластера. В этом отношении миграцию кластеров можно рассматривать так же, как и миграцию одиночных атомов. Многочисленные экспериментальные наблюдения показывают, что обычно чем больше кластер, тем легче он движется. В качестве примера на рис. 12.15 представлены коэффициенты диффузии кластеров Pt различного размера на поверхности Pt(111).

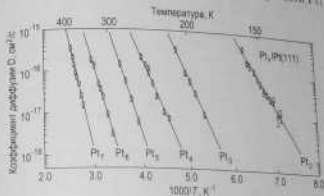


Рис. 12.15. Температурная зависимость собственного коэффициента диффузии кластеров Pt на Pt(111), определенная в экспериментах с помощью метода поляризованной микроскопии [12.14]

Данные на рис. 12.16 показывают, что в этом случае энергия активации миграции кластеров монотонно увеличивается с ростом размера кластера.

Следует отметить, что уменьшение подвижности с ростом размера кластера – это общая тенденция. Однако заметные отклонения от нее могут иметь в отдельных системах, когда форма кластера также влияет на подвижность кластеров. Например, оксидаторный характер зависимости коэффициента диффузии от размера кластера был зарегистрирован для кластеров Rh об Rh(100) (рис. 12.17). В этой системе для кластеров компактной формы наблюдаться более высокие величины энергии активации.

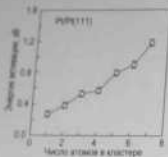
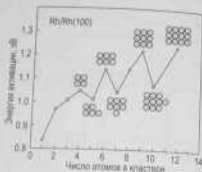


Рис. 12.16. Энергия активации диффузии кластера P1 на Pt(111) как функция размера кластера [12.14]

Рис. 12.17. Зависимость энергии активации диффузии кластера P₀ на Pt(100) от числа атомов в кластере. Символически показаны стабильные формы кластера. Низкие подвижности кластера с компактной геометрической формой приводит к осцилляции энергии активации, как функция размера кластера [12.15]



Разнообразие и сложность процессов диффузии, естественно, выше, когда диффундирующие частицы – это кластеры, а не одиночные атомы. В зависимости от конкретных условий движение кластеров может происходить различными способами, поэтому было предложено много различных механизмов движения кластеров. Некоторые из них рассмотрены ниже. Все предложенные механизмы можно разделить на два основных типа:

- индивидуальные механизмы (основанные на движении одиночных атомов);
- коллективные механизмы (включающие в себя одновременное перемещение группы атомов).

Индивидуальные механизмы. Индивидуальные механизмы относятся к случаям, когда перемещение всего кластера является результатом независимого движения отдельных атомов, из которых состоит кластер. Примеры индивидуальных механизмов представлены на рис. 12.18. Это следующие механизмы.

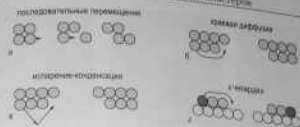


Рис. 12.18. Индивидуальные механизмы движения кластеров, то есть механизмы, в которых кластер перемещается как целое за счет независимого движения атомов, составляющих кластер.

а – механизм последовательных перемещений; б – механизм краевой диффузии; в – механизм испарения-конденсации; г – механизм «чехарды». Каждый рисунок иллюстрирует начальную и конечную стадии элементарного процесса. На рис. а, б и в показан вид сверху, а на рис. г – вид сбоку.

- Механизм последовательных перемещений (рис. 12.18, а), то есть движение отдельных атомов один за другим.
- Механизм краевой (или периферийной) диффузии (рис. 12.18, б), в котором перемещение крайних атомов, высшей или низшей вдоль края кластера вызывает перемещение центра масс кластера.
- Механизм испарения-конденсации (рис. 12.18, в), который описывает диффузию кластера за счет обмена атомов между кластером и двумерным газом адатомов.
- Механизм «чехарды» (leapfrog mechanism) (рис. 12.18, г), в котором один из крайних атомов, проходящий поверх кластера и встраивается с противоположной стороны.

Коллективные механизмы. Согласованные коллективные механизмы описывают ситуацию, когда перемещение кластера происходит за счет одновременного коррелированного перемещения, по крайней мере, нескольких атомов кластера. В качестве примера на рис. 12.19 проиллюстрированы некоторые из предложенных коллективных механизмов.

- Механизм скопления (рис. 12.19, а), который относится к случаю, когда кластер складывается как целое.
- Механизм сдвига (shearing mechanism) (рис. 12.19, б), в котором группа атомов (например, ряд атомов) в кластере совершает согласованное движение. Другими словами, это скопление, но не всего кластера, а его части.
- Механизм перепалания (reptation mechanism) (рис. 12.19, в), который заключается в последовательном сдвиге соседних участков

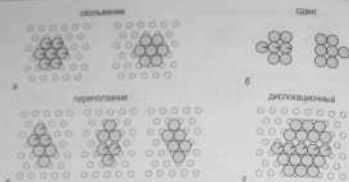


Рис. 12.19. Схематическое представление механизмов движения кластера, то есть механизмов, в которых движение кластера осуществляется за счет контролируемого одностороннего перемещения группы атомов, а – механизм скольжения; б – механизм сдвига; в – механизм перемещения; г – дислокационный механизм

кластера, которое приводит к зигзагообразному скользящему движению.

- **Дислокационный механизм** (рис. 12.19, в), который относится к случаю, когда два соседних участка кластера образуют дефект упаковки и разделены дислокацией несоответствия. Движение одного атомного ряда за другим этой дислокации устраняет дефект упаковки и приводит к смещению центра масс кластера. Диффузия такого кластера на большие расстояния происходит за счет зарождения и движения дислокаций несоответствия.

Что касается применимости предложенных механизмов для реальной диффузии кластеров, то следует отметить, что в большинстве случаев механизм не может быть определен прямо. Экспериментальные методы, такие как полевая ионная микроскопия и сканирующая туннельная микроскопия, позволяют получать «снимки» кластера до и после диффузионного события, но, как правило, не позволяют зафиксировать коротко живущее переходное состояние. Поэтому о механизме диффузии обычно судят по непрерывным данным, таковы как величина активационного барьера, зависимость подвижности от размера кластера, изменение формы кластера в ходе диффузии. В этом отношении представляется особенно ценным прямое наблюдение металлов «чехарды» в линейном кластере Pt, расположенном в канале отсутствующего ряда на поверхности Pt(110)2×1 (рис. 12.20).

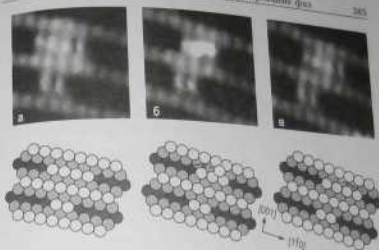


Рис. 12.20. Наблюдение методом STM диффузии по механизму «чехарды» в линейном кластере из четырех атомов Pt, расположенном в канале отсутствующего ряда на поверхности Pt(110) 2×1. На трех последовательных STM изображениях показано перемещение кластера вперед на один период решетки. Обратным движением на изображении рис. б, шаг длины кластера уменьшается до трех атомов, а увеличив атом или атомов поперек кластера. Это наблюдение дает прямое подтверждение механизма «чехарды», который проиллюстрирован моделью структуры для каждой наблюдаемой стадии [12.16]

12.7. Поверхностная диффузия и формирование фаз

Если покрытие адсорбата находится в диапазоне от ~0,1 до ~1 МС, а температура достаточно высока, то происходит формирование поверхностных фаз в соответствии с фазовой диаграммой. В этих условиях диффузия идет по всей поверхности фаз, и перераспределение адсорбата вызывает фазовые переходы. Поэтому фазовые переходы в кинетика диффузии тесно переплетены, и диффузия в присутствии фазовых переходов, по-видимому, представляет наиболее сложный случай химической диффузии.

Обычно основное внимание формирования поверхностных фаз на диффузию подразумевает два аспекта.

- Во-первых, подвигаясь атом, после встраивания в поверхностную фазу, становится крепко связанным со своим последним местом, следовательно, теряет свою подвижность и больше не дает вклад в диффузионный поток.
- Во-вторых, каждая поверхностная фаза адсорбат-подложка имеет свою собственную структуру поверхности и, следовательно, характеризуется собственным потенциальным рельефом, который отличается как от рельефа поверхности подложки, так и от рельефа других поверхностных фаз. В результате коэффициент диффузии адсорбата меняется от одной фазы к другой (в некоторых случаях на несколько порядков величины) и испытывает разрыв в точке перехода.

В упрощенной форме диффузия, сопровождающаяся формированием фаз, может быть представлена в термине *механизма раскатывания ковра (unrolling carpet mechanism)* (рис. 12.21). Согласно этому механизму, атомы адсорбата «первого слоя» крепко связаны с подложкой (то есть хемосорбированы), в отличие от слабо связанных (физисорбированных) атомов «второго слоя». В результате атомы «первого слоя» по существу неподвижны, а атомы «второго слоя» обладают высокой подвижностью. В этих условиях распространение слоя адсорбата идет за счет движения атомов «второго слоя» к краю «первого слоя», где они встраиваются и становятся атомами «первого слоя». Когда дело касается поверхностных фаз, то термин «первый слой» в действительности относится к *поверхностной фазе адсорбат-подложка с некоторым фиксированным покрытием (которое не обязательно составляет один монослой, как изображено на упрощенной схеме на рис. 12.21)*. Термин «атомы второго слоя» обозначает подвижные атомы адсорбата на *поверхностной фазе*. При соответствующей модификации механизм раскатывающегося ковра может быть использован для качественного рассмотрения диффузии в систе-



Рис. 12.21. Механизм раскатывающегося ковра, иллюстрирующий диффузию адсорбата, сопровождающуюся формированием поверхностной фазы. Подвижные атомы (представленные «атомами второго слоя») движутся по поверхностной фазе (представленной прочно связанными «атомами первого слоя») для того, чтобы встроиться в ее край

мах, где при росте покрытия адсорбата формируются две или более поверхностные фазы.

Экспериментальный пример поверхностной диффузии, сопровождающейся фазовыми переходами, представлен на рис. 12.22, который показывает изменение профиля концентрации In в ходе диффузии In по поверхности Si(111). Быстрые диффузии атомов In по упорядоченным поверхностным фазам In/Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ и 4×1 проявляются в виде двух плато на профилях концентрации. Такое поведение в целом согласуется с тем, что можно ожидать в соответствии с механизмом раскатывающегося ковра.

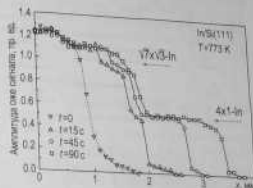


Рис. 12.22. Диффузия In на Si(111). Плато на профилях концентрации In соответствуют быстрой диффузии адсорбата In по упорядоченным поверхностным фазам In/Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ и 4×1 [12.17]

12.8. Поверхностная электромиграция

Присутствие внешней силы может сильно влиять на процесс диффузии. Яркий пример этого – *поверхностная электромиграция*, то есть направленное движение атомов на поверхности при пропускании электрического тока через образец. Поверхностная электромиграция наблюдается и в гомо- и в гетеросистемах. В случае гомоэлектромиграции изменение направления тока изменяет морфологию поверхности, в частности структуру ступеней (в качестве примера см. рис. 6.9). При гетероэлектромиграции имеет место преимущественный массоперенос адсорбата в сторону либо катода, либо анода. В качестве примера на рис. 12.23 проиллюстрирована электромиграция Ag на поверхности Si(111). При нагреве образца пропускаемым через него постоянным током видно тонкий пленки Ag распространяется в основном в сторо-

ну катод. Распространяющийся слой Ag имеет постоянную толщину 1 мс, который соответствует поверхностной фазе $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$.

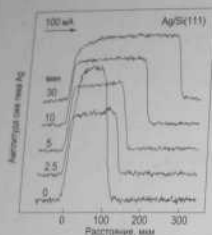


Рис. 12.23. Изменения профиля слоя Ag на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ в результате электромиграции Ag. Пленка Ag распространяется в сторону катода, и то время как край пленки с анодной стороны практически остается неподвижным. Изначально на поверхность было осаждено пятно золота Ag с покрытием 3,4 мс и размерами 100×100 мкм², после чего проводился отжиг образца при пропускании постоянного тока 100 мА. Температура образца была 319 °C [12.15].

При формальном описании поверхностной электромиграции эффективная сила F , действующая на мигрирующий атом, пропорциональна электрическому полю E и записывается как сумма двух компонент:

$$F = F_d + F_w = e(Z_d + Z_w)E = eZE, \quad (12.23)$$

где

$Z = Z_d + Z_w$ — суммарный эффективный заряд (эффективная валентность) атома (измеренная в единицах заряда электрона e),

F_d представляет «прямую» силу, действующую на атом (ион) за счет электростатического взаимодействия его с приложенным полем.

F_w — это сила «ветра», которая возникает из-за передачи импульса от носителей тока (электронов) при их рассеянии на атоме.

Для электромиграции атома на поверхности металлов сила электронного «ветра» обычно преобладает, поэтому знак Z всегда отрицательный (то есть направление движения атома совпадает с направлением потока электронов в сторону анода). Для электромиграции на поверхности полупроводников в зависимости от конкретного случая знак Z может быть как отрицательным (например, для Ag или In на $\text{Si}(111)$), так и положительным (например, для Au на $\text{Si}(111)$).

12.9. Экспериментальное изучение поверхностной диффузии

Для изучения поверхностной диффузии существует большое разнообразие экспериментальных методов. Некоторые из них будут рассмотрены ниже.

12.9.1. Прямое наблюдение за атомами

В экспериментах такого типа прямо следят за случайными движениями отдельных атомов в *собственной* коэффициент диффузии выдает непосредственно из стандартной выражения для среднего квадратичного смещения (12.2). Этот метод пригоден для изучения *одно- и гетеродиффузии*. Экспериментальные методы, которые позволяют получать изображения отдельных атомов, это

- вольфовая зонная микроскопия и
- сканирующая туннельная микроскопия.

Большинство экспериментов с помощью вольфовой зонной микроскопии проводится в режиме «наблюдение-отжиг-наблюдение»: после получения изображения атома на термостате поле выключают и иглу нагревают до определенной температуры (обычно 200–500 К), чтобы вызвать диффузию атома. После отжига в течение фиксированного времени иглу быстро охлаждают и записывается новое изображение для того, чтобы отследить перемещение атома. С помощью вольфовой туннельной микроскопии было получено большое количество данных о диффузии отдельных атомов и кластеров (см. рис. 12.3, 12.12, 12.13–12.17). Ограничение вольфовой туннельной микроскопии заключается в том, что она пригодна только для изучения атомов металла на поверхности тугоплавких или благородных металлов.

Сканирующая туннельная микроскопия применима для изучения обширного набора адсорбатов и подложек и стала наиболее широко используемым методом для получения изображений атомов на поверхности. Кроме работы в режиме «наблюдение-отжиг-наблюдение» она позволяет проводить наблюдения в ходе отжига, если используется микроскоп для работы при переменной температуре. Набор большого числа изображений, получаемых в ходе отжига, составляют STM фильм движения атома. Разрешение по времени определяется временем, необходимым для записи одного STM изображения (обычно от 1 до 100 с).

Разрешение по времени значительно увеличивается, если использовать метод *слежения за атомом (atom tracking)* [12.19]. В этом методе игла STM постоянно подвигается над исследуемой частью

(адсорбтом или кластером) с помощью цепи обратной связи, которая заставляет иглу двигаться вверх по доковальному градиенту поверхности. Когда происходит диффузионный перескок, игла быстро переходит в новое положение частицы. Таким образом СТМ все время отслеживает перемещение выбранной частицы и возможность СТМ различать отдельные диффузионные события увеличивается на порядки величины. Рисунок 12.24 иллюстрирует применение метода для исследования миграции димера Si по поверхности Si(100).

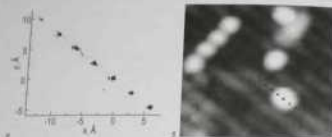


Рис. 12.24. Применение метода атомного слежения (STM atom tracking) для изучения миграции ад-димера Si на поверхности Si(100).

а — график потенциалов, занимаемых ад-димером при 65°С в течение 540 с. В яде измеренный ад-димер посетил семь положений поверх димерного ряда подложки, совершив 41 скачок. б — Данное атомное слежение ад-димера [12.19]

Следует отметить, что в ходе получения СТМ изображений поверхность подвергается действию очень больших электрических полей и тока большой плотности. Это обстоятельство порождает вопрос о влиянии иглы СТМ на поверхностную диффузию, особенно для адсорбатов, характеризующихся большим эффективным зарядом или высокой полярностью. Поэтому количественные СТМ измерения требует предварительных тестов для того, чтобы установить тушесные параметры, при которых процесс тунелирования имеет малые последствия (или вовсе их не имеет) на получаемые данные.

12.9.2. Метод изменения профиля

Метод изменения профиля, называемый также методом градиента концентрации, относится к типу экспериментов, в которых следит за размытием изначально резкого профиля концентрации адсорбата.

Для того чтобы сформировать резкий профиль, обычно используют напыление адсорбата через маску. Изменение профиля контролируют с помощью методов зондирования поверхности: концентрация адсорбата с пространственным распределением (например, ЭОС, ВИСМ, СЭМ или докального измерения работы выхода). Диффузионные измерения второго уравнения Фика (12.5) для соответствующих профиля с ясных условий. В результате может быть определен химический коэффициент гетеродиффузии массотермоя.

Имея дело с химической диффузией, можно ожидать, что коэффициент диффузии зависит от покрытия. Метод Больцмана-Маттиа позволяет определить коэффициент диффузии как функцию покрытия из измеренных профилей концентрации. В этом методе используется замена переменной

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}, \quad (12.24)$$

которая сводит второй закон Фика (12.5) к обычному дифференциальному уравнению

$$\frac{\eta}{2} \frac{d\theta(\eta)}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D(\theta) \frac{d\theta}{d\eta} \right), \quad (12.25)$$

в предположении, что коэффициент диффузии зависит только от θ . Для размытия профиля в форме ступени (случай, соответствующий диффузии из полубесконечного источника (см. (12.11) и рис. 12.3) интегрирование уравнения (12.25) дает

$$D(\theta^0) = \frac{1}{2} \left. \frac{dx}{d\theta} \right|_{\theta=\theta^0} \int_0^{\theta^0} x d\theta, \quad (12.26)$$

то есть коэффициент диффузии для данного покрытия θ^0 .

Положение исходной ступени (то есть точка $x=0$) является критической для вычисления интеграла (12.26). Обычно эта точка выбирается на экспериментальном профиле так, чтобы

$$\int_0^{\theta^0} x d\theta = 0. \quad (12.27)$$

что просто соответствует сохранению числа частиц в ходе диффузии.

Из набора зависимостей $D(\theta)$, полученных для разных температур, можно формально вычислить зависимость от покрытия предэкспоненциальной константы $D_0(\theta)$ и энергию активации $E_a(\theta)$. Однако

следует отметить, что эти эффективные величины являются результатом усреднения конденсационного ускорения процессов, происходящих в кинетическую диффузию массопереноса, и не характеризует кинкой-либо конкретный атомный процесс.

Пример обработки экспериментальных профилей с помощью метода Больцмана-Матвио представлен на рис. 12.25. В эксперименте [12.20] профиль покрытий для Dy на Mo(112) определенла, используя локальные измерения работы выхода (рис. 12.25, в).

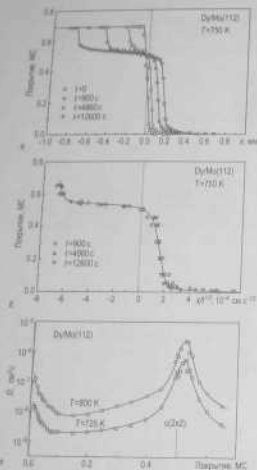


Рис. 12.25. Определение коэффициента диффузии D_y на Mo(112) с помощью метода Больцмана-Матвио,

и экспериментальные профили покрытий, записанные после отжига при 750 K в течение разного времени, б - профили покрытий (рис. а), перестроенные относительно $x^2/4Dt$; в - коэффициент диффузии D_y на Mo(112) при 725 и 800 K, как функция покрытий [12.20]

Применимость метода Больцмана-Матвио была обоснована прямой тем, что профили инвариантны, когда отложены в виде зависимости от x/\sqrt{t} (рис. 12.25, б). Определенный коэффициент диффузии, как функция покрытия D_y , показан на рис. 12.25, в.

12.9.3. Капиллярные методы

Диффузионные константы для самодиффузии массопереноса могут быть определены в экспериментах по контролю перераспределения атомов поверхности, вызванного капиллярными эффектами. Такой массоперенос является следствием зависимости химического потенциала μ от локальной кривизны K , которая описывается уравнением Гиббса-Томсона:

$$\mu(K) = \mu(0) + \gamma \Omega K, \quad (12.26)$$

где γ - зависящая от ориентации удельная энергия поверхности, а Ω - атомный объем.

Поэтому пространственные градиенты величин K приводят к пространственным градиентам μ и, следовательно, вызывают диффузию (рис. 12.26).

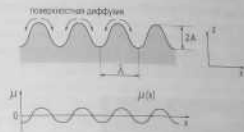


Рис. 12.26. Схематическая диаграмма, показывающая синусоидальный рельеф поверхности и соответствующую ему пространственную вариацию химического потенциала $\mu(x)$.

В экспериментах искусственно создается поверхность, сильно отличающаяся от равновесной (например, путем создания царапин, нанок или шероховатостей), а затем ее подвергают нагреву, при котором она могла бы релаксировать за счет диффузии. Из измеренной скорости релаксации может быть определен коэффициент диффузии, используя соответствующее решение уравнения диффузии. Например, решение для выравнивания синусоидального рельефа (рис. 12.26) посредством поверхностной самодиффузии имеет вид [12.21]:

$$A(t) = A(0) \exp(-Bq^4 t), \quad (12.29)$$

$$B = \frac{\gamma D_0 \Gamma^2}{k_A T^2}, \quad \gamma = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (12.30)$$

где A – амплитуда, а λ – длина волны синусоидального профиля, D – коэффициент поверхностной самодиффузии, ν_0 – число атомов поверхности на единицу площади, а t – время диффузии.

На рис. 12.27 представлены экспериментальные результаты по выравниванию поверхности Si(100). В эксперименте поверхность Si(100) была пропарана для создания одномерного стохастического рельефа. Для контроля процесса выравнивания профиля поверхность облучали монохроматическим светом He-Ne лазера (длина волны 0,6328 мкм) и сигналами углового распределение интенсивности рассеянного света (рис. 12.27, а). Угол рассеяния света φ связан через закон дифракции с соответствующей Фурье-компонентой с частотой q , и интенсивность рассеянного света $I(\varphi)$ пропорциональна квадрату амплитуды $A^2(q)$ этой Фурье-компоненты. Принимая во внимание выражения (12.29) и (12.30), зависимость от времени интенсивности света, рассеянного на угол φ , записывается как

$$I(\varphi, t) = I(\varphi, 0) \exp(-2Bq^4 t). \quad (12.31)$$

Экспериментальные зависимости $I(\varphi, t)$ для нескольких углов рассеяния показаны на рис. 12.27, б. Обработка временных зависимостей при фиксированной температуре в соответствии с выражениями

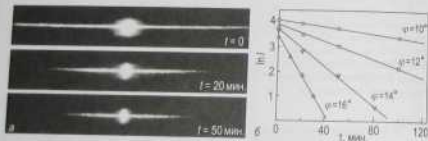


Рис. 12.27. Изучение самодиффузии маспереноса на Si(100) при выравнивании поверхности под действием цилиндрических эффектов.

а – картины рассеяния света от одномерного стохастического рельефа на поверхности Si(100) на разных стадиях отжига; б – зависимости от времени интенсивности рассеянного света $I(\varphi, t)$ для нескольких выборочных углов рассеяния. Испльзуя выражения (12.29)–(12.31), коэффициент диффузии был определен из скорости затухания интенсивности [12.22]

(12.29)–(12.31) позволяет определить коэффициент диффузии; аналогичный эксперимент, проведенный при нескольких температурах, дает набор данных для определения предэкспоненциального множителя и энергии активации. Для поверхностной самодиффузии маспереноса на поверхности Si(100) в диапазоне температур от 1050 до 1200°C определенная коэффициенту диффузии равен $9.5 \times \exp(-2.2 \text{ эВ}/k_B T)$ [$\text{см}^2/\text{с}$].

12.9.4. Метод островков

Этот метод основывается на анализе поверхностной концентрации стабильных островков, формирующихся при наращивании субмонотонной пленки (см. раздел 13.2.1). Он позволяет определить собственный коэффициент диффузии осаждаемых атомов. В ходе наращивания зарождение новых островков и разрастание уже существующих являются конкурирующими процессами. С увеличением диффузионной длины атома вероятность его встраивания в существующий островок превышает вероятность зародышеобразования. В результате поверхностная концентрация островков обычно уменьшается с ростом температуры. Точная связь между концентрацией островков и величиной коэффициента поверхностной диффузии устанавливается в рамках кинетической теории зародышеобразования. В общем случае эта связь может быть достаточно сложной. Однако в некоторых благоприятных случаях она может быть представлена простой степенной зависимостью. Например, если испарение атомов незначительно мало, размер критического островка $i = 1$ (то есть уже два атома образуют стабильный островок (димер)), формирующиеся островки двумерные, а диффузия изотропная, то концентрация островков N может быть представлена как

$$N \sim \left(\frac{R\Theta}{\nu} \right)^k, \quad (12.32)$$

где R – скорость наращивания, ν – частота перескоков атомов, Θ – суммарное покрытие осажденного адсорбата, а $k = 1/(i+2) = 1/3$.

Анализ, основанный на перечисленных выше предположениях, был применен для гомозитаксиального роста островков Fe на Fe(100) [12.23]. В результате были получены следующие величины: $E_{0,0} = 0.45 \pm 0.04 \text{ эВ}$ и $D_0 = 7.2 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ (рис. 12.28).

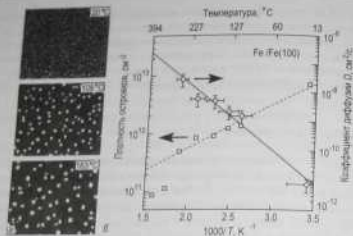


Рис. 12.28. а – STM изображения ($1000 \times 800 \text{ \AA}^2$) индивидуальных островков Fe на поверхности Fe(100), сформировавшихся при напылении $0,07 \text{ МС}$ со скоростью $0,016 \text{ МС/с}$ ($1 \text{ МС} = 1,214 \times 10^{15}$ атомов/ см^2) при различных температурах. б – Температурная зависимость концентрации островков Fe (квадраты), измеренной на STM изображениях (таких, как показаны на рис. а, и коэффициента диффузии (кружки), определенного с помощью формулы (12.32) [12.23].

Задачи

- 12.1. Атом Ag случайно мигрирует по поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Ag. Определите среднее смещение атома за 1 с, 1 мин и 1 час при температуре 450°C . $D_0 = 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $E_{\text{диф}} = 0,33 \text{ эВ}$.
- 12.2. Скорость скачков атома азота по поверхности Fe(100) составляет 10^{-2} с^{-1} при 300 K и $3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 330 K . Оцените коэффициент диффузии и вычислите энергию активации, принимая во внимание, что железо – это о.д.к. кристалл с простой решеткой $2,87 \text{ \AA}$. Предположите, что частота колебаний равна $\nu_0 = 4,3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$.
- 12.3. После напыления равных количеств алюминия с постоянной скоростью на поверхность Si концентрация островков Al была равна 10^{10} см^{-2} при 350°C и 10^{12} см^{-2} при 80°C . Оцените энергию активации поверхностной диффузии атомами Al, считая что размер критического островка $i = 1$.

Дополнительная литература

- Bonzel H. P. Surface diffusion on metals // Diffusion in solid metals and alloys. Ed. by O. Madelung. B.: Springer, 1990. Chap. 13. (Landolt-Börnstein, Vol. III/26).
- Comer R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces // Rep. Progr. Phys. 1990. Vol. 53. P. 917–1002.
- Kellogg G. L. Field ion microscope studies of single-atom surface diffusion and cluster nucleation on metal surfaces // Surface Sci. Rep. 1994. Vol. 21. P. 1–88.
- Nannarets A. G., Vedala Yu. S. Surface diffusion of adsorbates // Ibid. 1985. Vol. 4. P. 365–434.
- Seibauer H. P. E. G., Jung M. Y. L. Surface diffusion on metals, semiconductors, and insulators // Physics of covered solid surfaces. Ed. by H. P. Bonzel. B.: Springer, 2001. Chap. 3.11. (Landolt-Börnstein, Vol. III/42A1).
- Yasunaga H., Natori A. Electromigration on semiconductor surfaces // Surface Sci. Rep. 1992. Vol. 15. P. 265–280.

Когда покрытие адсорбата превышает монослойный диапазон, то говорят о *росте тонких пленок*. Ориентированный рост кристаллической пленки на монокристаллической подложке называется *эпитаксией*, которая, в свою очередь, подразделяется на *гетэроэпитаксию* (когда материал пленки и подложки один и тот же) и *гетероэпитаксию* (когда материалы пленки и подложки различны). Рост пленки управляется конкурсирующей термодинамикой и кинетикой. Общие тенденции в росте пленки можно понять в рамках термодинамического подхода в терминах относительных энергий поверхности и границы раздела. С другой стороны, рост пленок – это неравновесный кинетический процесс, в котором лимитирующие стадии определяют механизм роста. В этой главе обсуждаются поверхностные процессы, участвующие в росте пленок, и их влияние на механизмы роста, структуру и морфологию пленок.

13.1. Механизмы роста

Обычно выделяют три основных механизма роста пленок (рис. 13.1). Эти механизмы названы по именам их авторов и перечислены ниже.

- **Послойный рост по механизму Франка-ван дер Мерве (Frank-van der Merve)**, (рис. 13.1, а) относится к случаю, когда атомы пленки сильнее связаны с подложкой, чем друг с другом. В результате, пока не завершено формирование одного слоя, не начинается рост следующего, то есть имеет место строго двумерный рост.
- **Островковый рост по механизму Вольмера-Вебера (Vollmer-Weber)** (рис. 13.1, в) соответствует ситуации, когда атомы пленки сильнее связаны между собой, чем с подложкой. В этом случае трехмерные островки зарождаются и растут прямо на поверхности подложки.
- **Послойный плюс-островковый рост по механизму Странского-Кростанова (Stranski-Krastanov)** (рис. 13.1, б) представляет промежу-

точный случай между послойным и островковым ростом. После завершения формирования двумерного слоя идет рост трехмерных островков. Природа и толщина промежуточного слоя (часто называемого слоем *Странского-Кростанова*) зависят от конкретного случая (например, этот слой может быть субмонослойной поверхностной фазой или напряженной пленкой толщиной в несколько монослоев).

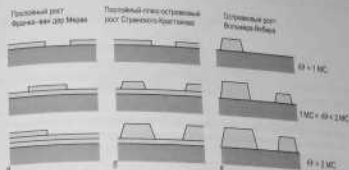


Рис. 13.1. Схематическое представление трех основных механизмов роста пленок.

а – послойный рост Франка-ван дер Мерве; б – послойный плюс-островковый рост Странского-Кростанова; в – островковый рост Вольмера-Вебера.

Существование различных механизмов роста можно качественно понять в терминах натяжения поверхности и границы раздела γ . Напомним, что поверхностное натяжение определяется как работа по созданию поверхности (или границы раздела) единичной площадью. Идем в виду, что γ может быть также проинтерпретирована как сила, действующая на единицу длины границы, рассмотрим точку контакта между островком пленки и подложкой (рис. 13.2). Если угол смачивания равен φ , то равновесие сил можно записать в виде:

$$\gamma_S = \gamma_{S/P} + \gamma_P \cos \varphi, \quad (13.1)$$

где γ_S – поверхностное натяжение поверхности подложки, γ_P – поверхностное натяжение поверхности пленки, а $\gamma_{S/P}$ – поверхностное натяжение границы раздела «пленка/подложка».

В случае послойного роста $\varphi = 0$, следовательно, из выражения (13.1) можно получить следующее условие:

$$\gamma_S \geq \gamma_{S/P} + \gamma_P \quad (\text{послойный рост}). \quad (13.2)$$

Для островкового роста $\varphi > 0$, и, следовательно, соответствующее уравнение имеет вид:

$$\gamma_s < \gamma_{s/F} + \gamma_F \quad (\text{островковый рост}) \quad (13.3)$$

Для послонийно-плоско-островкового роста сначала выполняется условие (13.2) для послонийного роста, но формирование промежуточного слоя изменяет величины γ_s и $\gamma_{s/F}$, в результате чего выполняется условие (13.3) для последующего островкового роста.



Рис. 13.2. Схематическое изображение островка на поверхности подложки. γ_s — поверхностное натяжение пленки на подложке, γ_F — поверхностное натяжение поверхности пленки, $\gamma_{s/F}$ — поверхностное натяжение границы раздела «пленка/подложка». Валие сил, действующих вдоль поверхности подложки, дает выражение (13.1)

Механизм роста можно определить экспериментально, контролируя изменения оже-сигнала от пленки и подложки в ходе роста пленки. Типичные зависимости представлены на рис. 13.3.

Послойный рост проявляется в виде кривых, состоящих из линейных сегментов, как показано на рис. 13.3, а. Островковый рост

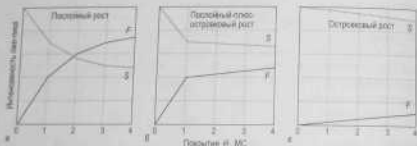


Рис. 13.3. Схематические графики зависимости амплитуд оже-пиков от времени (t) для пленки (F) и подложки (S) для трех основных механизмов роста.

а — послонийного роста; б — послонийно-плоско-островкового роста; в — островкового роста.

приводит к очень медленному росту и затуханию сигнала от пленки и подложки соответственно (рис. 13.3, в). Рост на массивную Странского-Красавина (рис. 13.3, в) характеризуется небольшим линейным участком, соответствующим формированию промежуточного слоя, до точки перегиба, после которой оже-амплитуды начинают очень медленно, что соответствует островковому росту поверх дуперного слоя Странского-Красавина.

13.2. Зарождение и рост островков

13.2.1. Поверхностная концентрация островков

Основные элементарные процессы, происходящие при формировании и росте островков, иллюстрированы на рис. 13.4. Атомы поступают из газовой фазы со скоростью R и остаются на поверхности в виде адатомов с энергией связи E_{att} . Это создает плотность одиночных адатомов n_1 на поверхности подложки с количеством посаженных мест n_0 на единицу площади. Атомы мигрируют по поверхности с коэффициентом диффузии $D = (v/4n_0) \exp(-E_{att}/k_B T)$ до тех пор, пока не исчезнут в результате одного из следующих процессов. Во-первых, если температура подложки достаточно высока, то адатомы могут испариться назад в газовую фазу. Этот процесс характеризуется временем жизни адатома $\tau_{vol} = \nu^{-1} \exp(E_{att}/k_B T)$. Во-вторых, адатомы могут присоединиться к существующим островкам или дефектам, таким как ступени. В-третьих, адатомы могут соединиться вместе и образовать островок (кластер). Маленькие островки, как правило, нестабильны и часто распадаются назад на отдельные атомы. Однако, по мере роста, островки становятся все более стабильными, и вероятность их роста превышает вероятность их распада. Размер критической островка i определяется как минимальный раз-

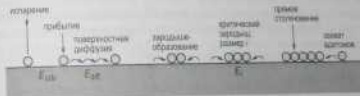


Рис. 13.4. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая атомные процессы, действующие в зарождении и росте островков на поверхности.

мер островка, присоединение к которому лишь одного атома делает островок стабильным.

Анальные процессы могут быть количественно описаны в терминах кинетических уравнений. Рассмотрение основано на оценке скорости формирования и распада островков. В качестве примера, на рис. 13.5 показаны потоки, определяющие концентрацию n_j метастабильных островков размера $j < i$, где i — размер критического островка.



Рис. 13.5. Схематическая диаграмма, показывающая потоки, которые управляют концентрацией островков размера j

Четыре процесса влияют на концентрацию n_j островков размера j .

- Два процесса дают вклад в увеличение n_j .
 - Во-первых, дополнительный островок размера j образуется, когда атом присоединяется к островку размера $j-1$. Суммарный поток в этом процессе записывается в виде: $\sigma_{j-1} D n_{j-1} n_j$.
 - Во-вторых, отрыв атома от островка размера $j+1$ (то есть распад $(j+1)$ -го островка) производит островок размера j и атомом. Поток распада равен $\delta_{j+1} n_{j+1}$.
- Два процесса уменьшают n_j .
 - Во-первых, присоединение атома к j -м островкам преобразует их в $(j+1)$ -е островки со скоростью $n_j D n_j n_j$.
 - Во-вторых, распад j -х островков производит $(j-1)$ -е островки со скоростью $\delta_j n_j$.

Здесь n_i — концентрация атомов, D — коэффициент диффузии, σ — число, характеризующее способность островков захватывать диффундирующие атомы, а $\delta_{j+1} \sim \exp(-\Delta E_{j+1}^*/k_B T)$ — скорость распада, где ΔE_{j+1}^* — разность в энергии между $(j+1)$ -м островком и j -м островком.

Используя аналогичный подход для оценки концентрации атомов n_i и стабильных кластеров с $j > i$, обозначенных n_s , можно получить следующую систему кинетических уравнений:

$$\frac{dn_i}{dt} = R - \frac{n_i}{\tau_{adv}} + \left(2\delta_j n_j + \sum_{j=1}^i \delta_j n_j - 2\sigma_i D n_i^2 - n_i \sum_{j=2}^i \sigma_j D n_j \right) - n_i \sigma_i D n_i \quad (13.4)$$

$$\frac{dn_j}{dt} = n_i (\sigma_{j-1} D n_{j-1} - \delta_j n_j + \delta_{j+1} n_{j+1} - n_i \sigma_j D n_j) \quad (13.5)$$

$$\frac{dn_s}{dt} = n_i \sigma_i D n_i \quad (13.6)$$

Уравнение (13.4) описывает изменение во времени концентрации атомов n_i . В нем учтено увеличение n_i за счет потока R и уменьшение за счет десорбции со скоростью n_i/τ_{adv} . Члены в скобках представляют скорости прихода и расхода атомов за счет образования и распада субкритических островков. Члены $2\delta_j n_j$ и $2\sigma_i D n_i^2$ описывают распад и образование димеров (множитель 2 отражает то, что в каждом из этих процессов атомы возникают или уходят парами). Члены с σ_j отвечают за распад и формирование островков размером от 3 до i . Последний член описывает скорость захвата атомами стабильными островками с размером больше, чем i .

Уравнение (13.5) описывает концентрацию метастабильных островков размера j . Члены в правой части проиллюстрированы на рис. 13.5 и были обсуждены выше. Уравнение (13.6) описывает рост концентрации стабильных островков n_s из-за присоединения атомов к островкам критического размера. Отметим, что при составлении этих уравнений некоторыми процессами (например, коалесценцией островков или прямым попаданием атома из газовой фазы на островок или атомом) пренебрегли, хотя в принципе они могут быть учтены добавлением соответствующих членов.

Интегрирование уравнений (13.4)–(13.6) дает концентрацию островков и атомов как функцию времени. В качестве примера на рис. 13.6 представлены результаты численных расчетов для случая $i=1$ (то есть когда димер уже является стабильным кластером) и для достаточно низких температур, когда можно пренебречь испарением атомов и подвижностью димеров. Как можно видеть, в динамическом поведении концентрации атомов (n_i) и островков (n_s) можно выделить четыре режима:

- режим зародышеобразования при малых покрытиях (отмечен буквой L на рис. 13.6),
- режим промежуточных покрытий (отмечен буквой Γ),
- режим агрегации (отмечен буквой A) и
- режим коалесценции и перколяции (отмечен буквой C).

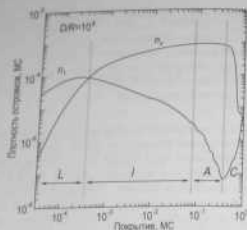


Рис. 13.6. Концентрация адатомов (n_1) и островков (n_2), как функции покрытия для случая $i = 1$ и $D/R = 10^4$. Можно выделить четыре режима: режим зародышеобразования при низких покрытиях (I), режим промежуточных покрытий (A), режим агрегации (A) и режим коалесценции и перколяции (C) [13.1]

На начальной стадии в режиме зародышеобразования концентрация адатомов много выше концентрации островков, и вероятность зарождения островка в уже существующему островку. В этом режиме $n_1 \propto \Theta$, а $n_2 \propto \Theta^2$. В ходе осаждения концентрация островков увеличивается и становится сопоставимой с концентрацией адатомов. При этом для адатома вероятности столкнуться с другим адатомом или присоединиться к островку также становится сопоставимыми. Эта точка соответствует началу режима *примечательных покрытий*. В этом режиме концентрация адатомов достигает максимума и начинает уменьшаться ($n_1 \propto \Theta^{-1/2}$), при этом концентрации островков продолжает увеличиваться, но уже с невысокой скоростью ($n_2 \propto \Theta^{1/2}$). Когда концентрация островков увеличивается до такой степени, что среднее расстояние между островками становится равным средней длине миграции адатомов, дальнейшее осаждение приводит исключительно к росту размера островков, а концентрации островков достигает своей *насыщающей* величины. Это соответствует режиму *агрегации*, который обычно наблюдается при покрытии между 0,1 и 0,4МС. Далее в режиме *коалесценции* и *перколяции* островки соединяются

вместе (коалесцируют) и перколируют, что ведет к увеличению их концентрации, после чего начинается рост второго слоя и цилиндрическая адатомов вновь возрастает.

В случае ланной конденсации (когда испарение адатомов пренебрежимо мало) насыщающая концентрация двумерных островков, нормированная на концентрацию мест адсорбции n_0 , дается выражением:

$$\frac{n_c}{n_0} = \eta(\Theta, i) \left(\frac{R}{Dn_0^2} \right)^{i+2} \exp \left(\frac{E_c}{(i+2)k_B T} \right), \quad (13.7)$$

где $\chi = i/(i+2)$, а i – размер критического островка. E_c – энергия связи критического островка, которая приблизительно определяется числом связей между ближайшими соседними атомами. $\eta(\Theta, i)$ – предэкспоненциальный численный множитель, который обычно меняется в диапазоне от 10^{-2} до 10 в зависимости от режима конденсации, покрытия и размера критического островка. В интересующем нас диапазоне от 0,1 до 0,4МС $\eta(\Theta, i)$ слабо зависит от Θ и имеет типичные значения в диапазоне от 0,1 до 1 (например, для $i = 1-5$ $\eta \approx 0,2-0,3$) [13.2].

Учитывая температурную зависимость коэффициента диффузии, уравнение (13.7) можно переписать для квадратной решетки в виде:

$$\frac{n_c}{n_0} = \eta(\Theta, i) \left(\frac{4R}{D_0 n_0} \right)^{i/(i+2)} \exp \left(\frac{iE_{diff} + E_c}{(i+2)k_B T} \right), \quad (13.8)$$

Применение кинетической теории для обработки экспериментальных данных проиллюстрировано на рис. 13.7–13.8, показывающих результаты СТМ исследования начальных стадий эпитаксии Si на поверхности Ni(100) [13.3]. На рис. 13.7 показана температурная зависимость насыщающей концентрации островков, построенная в виде графика Аррениуса. Ясно видны три диапазона, характеризующиеся разным наклоном зависимости. Диапазон, в котором концентрация не зависит от температуры (отмечен как *исп.зарождение* (post-nucleation)), притязывается встраиванию адатомов в существующие островки после завершения формирования. Два диапазона, начинающихся выше 160 и 320 К, соответствуют различным размерам критического островка. Для того чтобы определить эти размеры, была измерена зависимость концентрации островков от скорости осаждения при 215 и 345 К, то есть при температурах, лежащих по середине соответствующих диапазонов на графике Аррениуса (рис. 13.8). При 215 К показатель экспоненты равен $0,32 \pm 0,01$, что дает $i = 1$ согласно выражению (13.8). При 345 К показатель экспоненты $0,58 \pm 0,02$ и соответствует $i = 3$. Зная размеры критических островков, можно определить энергию активации диффузии E_{diff} , энергию связи димера E_d и частоту

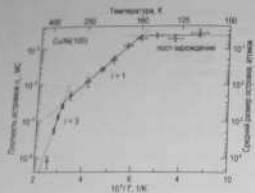


Рис. 13.7. Температурная зависимость измерений насыщающей концентрации островков Si на Ni(100) при покрытии 0.1 МС и потоке $1.34 \cdot 10^{-3}$ МС/с [13.3].

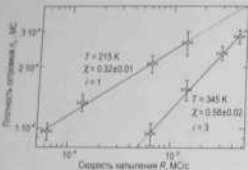


Рис. 13.8. Зависимость насыщающей концентрации островков от величины потока при различных температурах, построенная в двойном логарифмическом масштабе. Наклон графика дает величину $\chi = i/(i+2)$, что позволяет определить размер критического кластера i [13.3].

колебаний ν_0 из графика Аррениуса насыщающей концентрации островков на рис. 13.7. Такая оценка дает $E_{diff} = 0.351 \pm 0.017$ эВ; $E_b = 0.46 \pm 0.10$ эВ (с учетом, что адсорбционные места образуют квадратную решетку, было предположено, что $E_d \cong 2E_b$), а $\nu_0 = 4 \times 10^{11 \pm 0.3}$ Гц для $i = 1$ и $5 \times 10^{12 \pm 2}$ Гц для $i = 3$.

13.2.2. Форма островков

В зависимости от условий роста островки могут иметь различную форму. В соответствии с компактностью их формы островки можно разделить на два широких класса.

- Разветвленные (ramified) островки (то есть островки дивергентного фракталоподобного типа, имеющие шероховатые края).
- Компактные островки (то есть островки квадратной, треугольной или шестиугольной формы с относительно прямыми и равнобедренными краями).

Компактность островка во многом определяется способностью законченного атома мигрировать вдоль края островка и пересекать угол, где сходится два края.

Обычно формирование разветвленного островка происходит при относительно низких температурах, когда диффузия вдоль края медленна. В предельном случае (так называемой режисе *diffusionless*, то есть «прилип, куда попал») атом присоединяется к островку и остается неподвижным в месте присоединения. Этот случай описывается классической моделью агрегации при ограниченной диффузии (АОД) [13.4], которая предсказывает, что при таких условиях будут образовываться фрактальные островки с толщацией ветвей порядка одного атома, независимо от геометрии решетки (рис. 13.9).



Рис. 13.9. Фрактальный островок из 3600 частиц на квадратной решетке, построенный в рамках классической модели агрегации при ограниченной диффузии (АОД) [13.4].

При реальном росте кластеризация молекул АОД никогда не выражается, как при адсорбции, присоединяющихся к островку, всегда идет вдоль края некоторой щели до тех пор, как найдут более энергетически выгодное положение. Чем выше скорость краевой диффузии, тем больше толщина ветвей. Фрактальные островки, наблюдаемые с помощью СТМ, всегда имеют толщину ветвей больше одного атома, присоединяемому молекуле АОД. Даже если атомам может диффундировать вдоль края островка, возможно, что они не смогут пересечь угол островка, так как при ограничении углового положения число соседей у атома заметно уменьшается. Когда атомам не может пересечь угол, то также формируются разветвленные фракталоподобные островки.

Рост Pt на Pt(111) при низких температурах [13.5] дает пример формирования разветвленных островков (рис. 13.10).



Рис. 13.10. Формирование разветвленных островков, а – экспериментальное СТМ изображение ($500 \times 500 \text{ \AA}^2$); б – модельная форма островка в системе Pt/Pt(111) при 245 К; в – модель, иллюстрирующая механизмы анизотропного роста островка. Светло-серый атом в угловом положении имеет только одного атома-соседа островка. Пуширными и сплошными стрелками указаны пути диффузионных перескоков в положении с двумя соседями через положение над атомом подложки (предпочтительный путь) и через соседнее положение между атомами подложки (предпочтительный путь) соответственно [13.5]

Формирующиеся фрактальные островки имеют толщину ветвей порядка четырех атомов. Островки имеют явно выраженную тригональную симметрию. Для объяснения анизотропии роста было предположено, что вероятности перескока атома в угловом положении (где у него только один сосед) в двух направлениях различны. На рис. 13.10, в для каждого такого атома (показаны светло-серыми кружками) указаны два различных пути в ближайшем положении, где число соседей два атома, движущийся по пути, указанному сплошной стрелкой, сохраняет больше атомов-соседей подложки (проходит через

соседнее положение), чем атом, движущийся по пути, указанному пунктирной стрелкой (через положение сверху атома подложки). Поэтому путь вдоль сплошной стрелки является предпочтительным. Моделирование методом Монте-Карло в рамках описанных предположений (рис. 13.10, в) хорошо воспроизводит форму островков Pt, наблюдаемых в эксперименте.

Когда атомы легко перескакивают углы, то формируются компактные островки. Смена роста островков от фрактального типа к компактному происходит при увеличении температуры. Для системы Pt/Pt(111) переход происходит между 300 и 400 К и приводит к росту островков Pt треугольной формы (рис. 13.11, б). В общем случае форма компактного островка управляется конкуренцией ступеней различной ориентации и способностью адсорбировать проходящие атомы. В росте задействовано много кинетических процессов, и поэтому форма островка может отличаться от равновесной из-за кинетических ограничений. Например, равновесная форма монокристаллического островка Pt на Pt(111) не треугольная (которая наблюдалась в ходе роста) (рис. 13.11, в), а скорее шестиугольная (которая наблюдается после последующего отжига) (рис. 13.12, а).

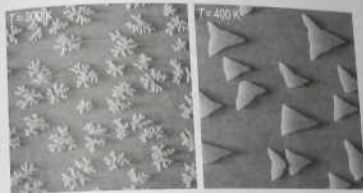


Рис. 13.11. Влияние температуры роста на форму островков при тонкопленочном росте Pt на Pt(111).

а – рост при 300 К приводит к формированию разветвленных островков; б – при 400 К формируются компактные островки треугольной формы [13.6]

Равновесная форма трехмерных кристаллитов отражает анизотропию удельной свободной энергии поверхностей (см. раздел 9.1.2). В случае двумерных кристаллов равновесная форма отражает ани-



Рис. 13.12. а - СТМ изображение ($2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$) монокристаллических островков Pt на поверхности Pt(111), формирующихся при осаждении 0.1 МС при 425 К в последующем отжиге при 700 К в течение 60 с . Островок равновесной формы с радиусом эквивалентным ступеням (ступени А-типа) имеет форму ступеней В-типа, отношение длин составляет 0.66 ± 0.05 . б - Схематическая диаграмма, иллюстрирующая применение теоремы Вульфа (случай 2D) для определения отношения свободных энергий ступеней. Для Pt(111) отношение энергий ступеней В-типа и А-типа составляет 0.87 ± 0.02 [13.8]

точно удельной свободной энергии ступеней. Теорема Вульфа для двумерного случая гласит: В двумерном кристалле в равновесии расстояние от грани до центра кристалла пропорционально из свободной энергии на единицу длины (рис. 13.12, б). Следовательно, отношение удельных свободных энергий ступеней γ_A/γ_B может быть прямо определено из отношения расстояний r_A/r_B . В частности, такая оценка для Pt(111) дает отношение свободных энергий ступеней В-типа и А-типа, равное 0.87 ± 0.02 [13.7].

13.2.3. Распределение островков по размеру

На распределение островков по размеру влияет набор различных параметров, таких, например, как размер критического островка, покрытие, структура подложки. При относительно высоких покрытиях возрастает роль коалесценции островков.

Влияние размера критического островка. Функция распределения по размеру N_s дает концентрацию островков размера s (где s - число атомов в островке). Отсюда полнее число стабильных островков N в покрытии Θ можно представить как:

$$N = \sum_{s \geq 1} N_s \quad \text{и} \quad \Theta = \sum_{s \geq 1} s N_s \quad (13.9)$$

В этих терминах средней размер островка (\bar{s}) определяется как

$$\langle s \rangle = \frac{\sum_{s \geq 1} s N_s}{\sum_{s \geq 1} N_s} = \frac{\Theta - \sum_{s \geq 1} s N_s}{N} \quad (13.10)$$

Для малых размеров критического островка, таких как $i = 1$,

$$\langle s \rangle = \frac{\Theta - N_1}{N} = \frac{\Theta}{N} \quad (13.11)$$

так как относительное число одиночных атомов N_1 мало по сравнению с общим числом островков N .

В этих предположениях теория масштабирования (scaling theory) [13.1] дает выражение

$$N_s = \Theta(s)^{-2} f_i(s/\langle s \rangle) \quad (13.12)$$

где $f_i(s/\langle s \rangle)$ - масштабная функция (scaling function) для распределения островков по размерам при размере критического островка i . Выражение (13.12) справедливо для случаев, когда отношение Dn_0^2/R велико. График рассчитанных масштабных функций для i от 1 до 4 представлен на рис. 13.13. Как видно, пик распределения растет и становится более острым с увеличением размера критического островка.

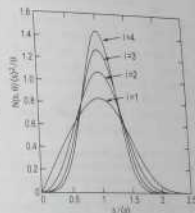


Рис. 13.13. Рассчитанная масштабная функция f_i распределения островков по размеру для значений размера критического островка в диапазоне $i = 1-4$ [13.1]

Сравненная масштабную функцию, полученную в эксперименте, с расчетной (такой, как показала на рис. 13.13), можно определить размер критического островка. Для получения экспериментальной масштабной функции надо представить измеренное распределение островков по размеру $N_s(s)$ в виде $N_s(s/\langle s \rangle)$ и построить $N_s(s/\langle s \rangle) \langle s \rangle^2 / \Theta$

как функцию x/δ . Из соотношения (13.12) следует, что в этом случае получается график масштабной функции f . Пример применения такого подхода представлен на рис. 13.14, где приведены данные для роста островков Fe на Fe(100).

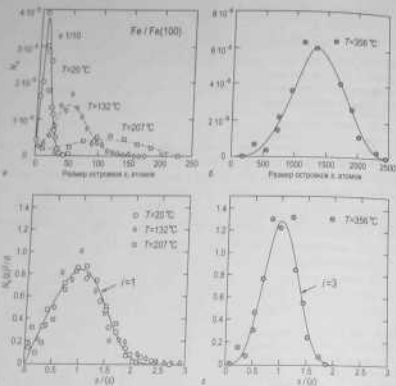


Рис. 13.14. Определение размера критического островка для роста Fe на Fe(100) из масштабированного распределения островков по размеру

а – Экспериментальное распределение островков Fe по размеру при низких температурах: 20, 132 и 207°C. Концентрация островков в единицах посадочных мест ($2,8 \times 2,8 \text{ \AA}^2$) N_i , построенная как функция числа атомов (размера) x . δ – Тв же, что и в (а), но для более высокой температуры роста 356°C. б – Масштабированное распределение островков по размеру для роста при низких температурах 20, 132 и 207°C, полученное на рассчитанную масштабную функцию f для критического размера $i = 1$, взятую из рис. 13.13. в – Масштабированное распределение островков по размеру для роста при повышенной температуре 356°C, полученное на рассчитанную масштабную функцию f для критического размера $i = 3$ [13.9, 13.1].

На рис. 13.14, а показаны распределения островков по размерам, определенные в СТМ измерениях при относительно низких температурах роста: 20, 132 и 207°C. На рис. 13.14, б показаны распределения по размерам при относительно высокой температуре 356°C. На рис. 13.14, в показано масштабированное распределение (то есть масштабированная масштабная функция f) для роста при низких температурах 20, 132 и 207°C. Можно видеть, что после масштабирования все три распределения сводится в одну кривую, которая воспроизводит форму расчетной масштабной функции f для $i = 1$, взятой на рис. 13.13. Для более высокой температуры 356°C масштабированное распределение совпадает с расчетной функцией f для $i = 3$ (рис. 13.14, г). Таким образом, полученные результаты показывают, что в диапазоне от 20 до 207°C размер критического островка равен одному атому ($i = 1$) и становится равным трем атомам ($i = 3$) при более высокой температуре 356°C.

Укрупнение островков. Проще увеличения среднего размера островков за счет уменьшения их числа происходят укрупнением (*coarsening*). Известно два механизма укрупнения островков:

- коалесценции (слияние островков в результате контакта) и
- «дозревание» (*ripening*) (рост более крупных островков за счет диффузионного потока атомов от более мелких островков).

При коалесценции два отдельных островка, сливаясь, образуют один островок (рис. 13.15). Для моноатомных островков площадь нового большого островка равна сумме площадей исходных островков. Форма образующегося островка зависит от кривой подложки атомов. Если она низкая, то островки соединяются без существенного изменения своей формы. Однако часто подложка атомов достаточна для того, чтобы образующийся островок смог принять равновесную форму, как это показано на схематическом примере на рис. 13.15.

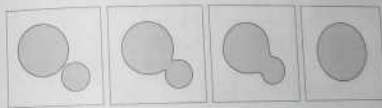


Рис. 13.15. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая последовательные стадии коалесценции

Если островки подвижны, то они могут при своем движении сталкиваться друг с другом и в результате с образованием более крупных островков. Этот процесс называют *динамической коалесценцией* или «дозреванием» *Смолуховским (Smoluchowski ripening)* (названным по имени Смолуховского, который в 1916 году сформулировал кинетическую теорию укрупнения коллоидных частиц за счет динамической коалесценции). Статистическая коалесценция соответствует случаю, когда неподвижные соседние островки коалесцируют за счет увеличения их размера в ходе выплеска. Динамическая коалесценция может происходить при достаточно низких покрытиях около 0,1 МС, в то время как для статической коалесценции необходима более высокая плотность (обычно около 0,4–0,5 МС). При дальнейшем увеличении покрытия наблюдается *перколяционный рост*, то есть образование связанной непрерывной системы островков. Начало перколяции часто проявляется в резком изменении некоторых физических свойств (например, проводимости металлических пленок).

«Дозревание» часто называют «дозреванием» *Оствальда (Ostwald ripening)* (названным по имени Оствальда, который в 1900 году описал изменение размера гранул в твердом растворе за счет диффузии частиц между гранулами). В случае двумерных наноатомных островков «дозревание» обусловлено термодинамическим стремлением системы понизить свободную энергию за счет уменьшения суммарной длины края островков. Согласно соотношению Гиббса-Томпсона химический потенциал круглого островка радиуса r можно записать в виде:

$$\mu(r) = \mu_0^{\infty} + \frac{\gamma}{r}, \quad (13.13)$$

где γ — линейное натяжение ступени, а μ_0^{∞} — площадь, занимаемая одним атомом. Следовательно, островок меньшего размера создает вокруг себя более высокое давление адатомов, что в среднем приводит к возникновению потока адатомов от более мелких к более крупным островкам (рис. 13.16).

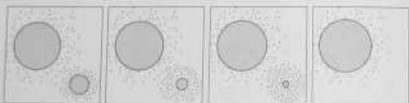


Рис. 13.16. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая последовательные стадии процесса «дозревания» островков (island ripening)

Отметим, что «дозревание» происходит только тогда, когда давление газа адатомов очень мало, поэтому в большинстве экспериментов уже после прекращения выплеска.

Магические островки. Когда из-за их сферической структуры островки отдельных размеров демонстрируют повышенную стабильность, то говорят о *магических островках (magic islands)* или *магических кластерах*. Два примера, приведенные ниже, относятся к треугольным островкам, для которых непрерывный рост размера сопровождается существованием барьера для образования нового ряда атомов. Это приводит к кинетической стабилизации островков магических размеров, которые проявляются в виде заметных пиков на распределении островков по размеру.

Первый пример касается образования двумерных островков Ga атомного масштаба при осаждении примерно 0,15 МС Ga на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga с последующим отжигом при температуре 200–500 °C [13.10]. STM наблюдения показывают, что большинство формирующихся островков имеют треугольную форму с явным предпочтением определенных размеров (рис. 13.17). На распределении островков по размерам ясно видно существование магических островков с размером $N(N+1)/2$, где N (2, 3, 4 или 5) — это число атомов на каждой стороне треугольных островков. Среди прочих, димеры ($N=1$) представляют наиболее часто встречающиеся стабильные кластеры.

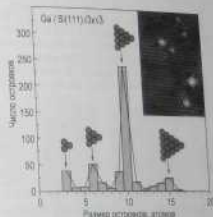


Рис. 13.17. Распределение по размерам двумерных островков Ga на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga, укрупненное на существование островков магических размеров. На вставке показано STM изображение ($110 \times 160 \text{ \AA}^2$) треугольных магических островков [13.10]

Второй пример относится к росту эпитаксиальных двумерных островков Si при осаждении в 14 МС на поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$ при температуре 450°C [13.11]. Как и в предыдущем примере, островки Si также имеют треугольную форму, но их размер существенно больше. Их структура имеет форму 7×7 «строгой решетки» кривоугольных растущих островков валентии и половина координатной ячейки (ПЭЯ) 7×7 , содержащая 24 атома. Распределение островков по размеру, построенное в единицах ПЭЯ, показано на рис. 13.18. На распределении ясно видны несколько пиков, соответствующих размерам магических островков N^2 ($N = 2, 3, 4, 5, 6$ или 7) ПЭЯ.

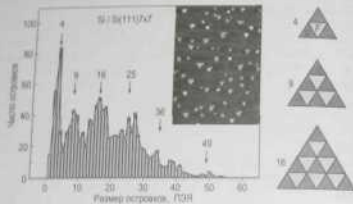


Рис. 13.18. Распределение по размерам двумерных эпитаксиальных островков Si, выращенных на $\text{Si}(111)$ при 450°C. На распределении видны несколько пиков, соответствующих размерам магических размеров. Размер островков выражен в единицах половины координатной ячейки (ПЭЯ) 7×7 . На вставке показано СТМ изображение ($2000 \times 3000 \text{ \AA}^2$) эпитаксиальных треугольных островков. В качестве примера, на правой панели специально показана структура магических островков с размером 4, 9 и 16 ПЭЯ [13.11].

13.2.4. Островки ванадия

По аналогии с образованием островков из адатомов в ходе осаждения материала процесс объединения ванадиев, образующихся, например, при ионной бомбардировке, в ямки можно представить себе как формирование островков ванадиев (*vanadium islands*). В этом описании образование глубоких ямок соответствует росту трехмерных островков

ванадиев, а последующее растапливание последующему росту. Основные закономерности в поведении ванадиев и адатомов во многом схожи. Например, равновесная форма островков обоих типов обусловлена минимизацией свободной энергии ступеней, ограничивающих островок. В результате островок ванадиев и островок адатомов имеют практически равновесную форму с тем только отличием, что эти островки повернуты на 180° относительно друг друга (рис. 13.19). Это является естественным следствием того, что ориентация ступеней вниз и островки ванадиев обратная по сравнению с островком адатомов.

Рис. 13.19. СТМ изображение ($2400 \times 2400 \text{ \AA}^2$) островков адатомов и ванадиев равновесной формы на поверхности $\text{Pt}(111)$ [13.7]



Полобю островкам адатомов поведение островков ванадиев также определяется такими процессами, как миграция островков, «эрозия» и коалесценция островков. В качестве примера, на рис. 13.20 иллюстрируется процесс коалесценции двух островков ванадиев на поверхности $\text{Ag}(111)$, наблюдаемый с помощью СТМ.

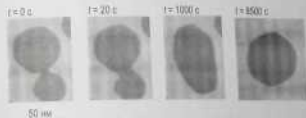


Рис. 13.20. СТМ изображения, иллюстрирующие последовательные стадии коалесценции двух островков ванадиев на поверхности $\text{Ag}(111)$ при комнатной температуре [13.12]

13.3. Кинетические эффекты в гомозитаксии

Для случая гомозитаксии (когда подложка и адатом состоят из одного материала) термодинамическое рассмотрение, основанное на уравнении свободной энергии поверхности пленки и подложки и граниче раздела пленка/подложка, предсказывает послойный рост по механизму Фрайна-ван дер Мерве (см. раздел 13.1). Однако рост происходит при условиях, которые часто очень далеки от равновесных, и кинетические ограничения, связанные с конечными скоростями массопереноса, могут сильно влиять на механизм роста.

Существуют два диффузионных процесса, которые представляют наибольший интерес:

- *внутрислоевой* массоперенос (то есть диффузия атомов по плоской поверхности);
- *межслоевой* массоперенос (то есть диффузия атомов с террасы на террасу через ступень).

Для характеристики процесса межслоевого переноса рассмотрим потенциальный рельеф поверхности для адатома вблизи ступени (см. рис. 13.21). Как можно видеть, адатом, сталкивающийся со ступенью с нижней стороны, должен присоединиться к ступени, так как адсорбционное место на нижней террасе непосредственно у ступени характеризуется большим количеством ближайших соседей по сравнению с адатомом на террасе и, следовательно, большей энергией связи. Потому диффузией вверх по ступени обычно пренебрегают. Адатом, приведенный к краю ступени с верхней стороны, сталкивается с барьером, который может быть больше, чем диффузионный барьер на террасе E_{diff} . Дополнительный барьер E_{ES} , известный как барьер



Рис. 13.21. Схематическое изображение потенциального рельефа поверхности вблизи ступени. E_{ES} — барьер Эрлиха-Шюбеля, который адатом (темный кружок) должен преодолеть в дополнение к диффузионному барьеру на террасе для того, чтобы пересечь край ступени и оказаться на нижней террасе [13.13].

Эрлиха-Шюбеля (Ehrlich-Schwoebel barrier) [13.14, 13.15], возникает из-за того, что при пересечении края ступени адатом проходит через положение с пониженным числом ближайших соседей. Эффективность межслоевого массопереноса может быть выражена коэффициентом проходимости (transmission factor):

$$\lambda = \exp\left(-\frac{E_{ES}}{k_B T}\right), \quad (13.14)$$

который описывает вероятность пересечения ступени адатомом (относительно диффузии по террасе и в предположении, что предэкспоненциальные множители для диффузии по террасе и вверх по ступени равны) [13.15]. Если барьер Эрлиха-Шюбеля очень мал, то $\lambda \approx 1$, а если очень велик, то $\lambda \approx 0$.

В зависимости от относительных скоростей внутрислоевого и межслоевого массопереноса гомозитаксиальный рост proceeds по одному из трех возможных механизмов, показанных на рис. 13.22. Эти механизмы следующие:

- рост за счет движения ступеней (step-flow growth);
- послойный рост;
- многослойный рост.

Рост за счет движения ступеней (рис. 13.22, а) наблюдается при условиях, близких к равновесным. В этом случае притяжение двумерного газа адатомов мало, а подвижность адатомов высока, в результате все адатомы достигают ступеней и образуются островки

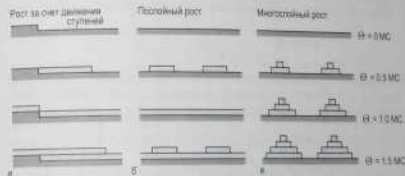


Рис. 13.22. Механизмы гомозитаксиального роста.

а — рост за счет движения ступеней; б — послойный рост; в — многослойный рост [13.15].

на террасах не происходит. Как можно видеть, межслоистый массоперенос в этом механизме не играет существенной роли.

Если ширина террасы превышает среднюю длину миграции адатомов, то рост пленки идет за счет зарождения и роста островков адатомов на террасах. В этом случае в зависимости от скорости межслоистого массопереноса реализуются *последний* либо *многослойный* механизмы роста. Для последнего роста (рис. 13.22, б) требуется достаточный межслоистый массоперенос, чтобы атомы, осаждаемые на вершину растущего островка, могли достигнуть края островка и «сорваться» на более низкий слой. В начале $s = 1$ и новый слой начинает формироваться только тогда, когда полностью завершено формирование предыдущего слоя. Если межслоистый массоперенос подавлен (то есть $s = 0$), то адатомы не могут покинуть вершину островка, что приводит к преждевременному зарождению нового слоя. В результате имеет место многослойный трехмерный рост (рис. 13.22, в).

При изменении скорости выпаривания и (или) температуры подложки может происходить изменение механизма роста. Зависимость механизма роста от этих параметров можно представить в виде «диаграммы механизмов роста», как показано на рис. 13.23.



Рис. 13.23. Схематическая диаграмма механизмов роста для случая ненулевого барьера Эрлиха-Шьюбеля [13.15]

Теоретическое рассмотрение зарождения островков, сопровождающееся межслоистой диффузией, показывает, линия раздела между последним и многослойным ростом определяется условием [13.15]:

$$s \cdot \lambda = 1 \Leftrightarrow R = \lambda_0^{2(s+2)/3} \exp\left(-\frac{E_s/t + E_{diff} + E_{ES} - 2(s+2)/t}{k_B T}\right), \quad (13.15)$$

а переход к росту за счет движения ступеней, который зависит от ширины террас L , определяется условием:

$$\lambda \geq L \Leftrightarrow R = \left(\frac{\lambda_0}{L}\right)^{2(s+2)/3} \exp\left(-\frac{E_s/t + E_{diff}}{k_B T}\right), \quad (13.16)$$

где $\lambda = N^{-1/2}$ — среднее расстояние между островками, N — скорость выпаривания, а t — размер критического островка. В выражениях (13.15) постоянную решетку и концентрацию вакансий нормированы на постоянную решетку и концентрацию вакансий междоузельных междоузельных Арренуэского типа с различием в факторах, определенных барьером Эрлиха-Шьюбеля и размером критического островка.

13.4. Эффекты механических напряжений при гетерозитаксии

При гетерозитаксии кристаллическая пленка одного материала вырастает на кристаллической подложке другого материала. Ориентация решетки пленки относительно решетки подложки обычно описывается в терминах параллельности кристаллографических плоскостей и направлений: например, Al(110)/Si(100), Al(001)/Si(011) означает, что зитаксиальная пленка Al ориентирована таким образом, что ее плоскость (110) параллельна поверхности подложки Si(100), а зитаксиальное направление (001) пленки совпадает с направлением (011) на поверхности Si(100).

Так как подложка и пленка состоят из разных материалов, очевидно, они имеют одну и ту же постоянную решетку и имеют место идеальный *соразмерный* рост (рис. 13.24, а). Число всего кристаллическая структура пленки и подложки различны. Количественная характеристика этого различия — несоответствие решеток (шаги), которые определяется как относительная разность постоянных решеток: $\epsilon = (b - a)/a$. Относительно низкие несоответствия решеток мо-

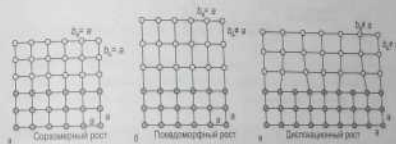


Рис. 13.24. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая механизмы роста гетерозитаксиальных пленок.

а — соразмерный рост при совпадении решеток; б — напряженный псевдоморфный рост; в — релаксированный дисплацированный рост

тут быть адсорбированы за счет упругих напряжений, то есть за счет деформации решетки таким образом, что напряженная решетка приобретает периодичность подложки в плоскости границы раздела, но может иметь иной период в перпендикулярном направлении, чтобы сохранить объем элементарной ячейки. Этот тип роста, называемый псевдоморфным, показан на рис. 13.24, б. При больших несоответствиях решеток напряжения релаксируются за счет образования на границе раздела дислокаций несоответствия, как показано на рис. 13.24, в. Можно видеть, что расстояние между дислокациями равно

$$d = \frac{ab}{|b-a|} \quad (13.17)$$

Какой механизм роста в действительности осуществляется в каждом конкретном случае, определяется соотношением удельной свободной энергии, связанной только с напряжением (E_N) и только с дислокациями (E_D). Общая энергия, связанная с переходом от псевдоморфного к релаксированному росту, качественно проиллюстрирована на рис. 13.25. Рисунок 13.25, а показывает, что зависимости энергии от несоответствия решеток для напряженных пленок и пленок с дислокациями переключается при определенном критическом значении несоответствия ϵ_c . Ниже этого значения чисто напряженные пленки энергетически более выгодны, чем пленки с дислокациями, а выше его становится более выгодно образование дислокаций. Рисунок 13.25, б иллюстрирует влияние толщины пленок. Энергия, связанная с напряжением пленок, растет с толщиной пленки, тогда как энергия, обусловленная наличием дислокаций, остается практически постоянной. Пересечение графиков дает критическую толщину h_c , при кото-



Рис. 13.25. Схематические графики зависимости энергии решетки на единицу площади, запасенной на границе раздела пленки/подложка, а — от несоответствия решеток, б — от толщины пленки. Ниже критического несоответствия ϵ_c и ниже критической толщины пленки h_c напряженный псевдоморфный рост энергетически более выгоден, чем релаксированный дислокационный рост

рой происходит переход от псевдоморфного к дислокационному релаксированному росту. Как можно видеть на рис. 13.26, критическая толщина меняется на несколько порядков величины при изменении несоответствия решеток от десятых процента до нескольких процентов. Показанный пример относится к росту пленок соединения $\text{Ge}_2\text{Si}_{1-x}$ на подложке $\text{Si}(100)$. В этом случае несоответствие константерта долей x атомов Ge

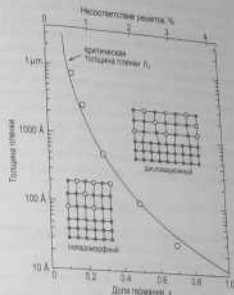


Рис. 13.26. Переход между напряженным псевдоморфным ростом и релаксированным дислокационным ростом для пленки сплава $\text{Ge}_2\text{Si}_{1-x}$ на подложке $\text{Si}(100)$. Граница дает критическую толщину пленки как функцию несоответствия решеток, которая определяется долей x атомов Ge в пленке [13.16]

13.5. Методы роста тонких пленок

Существует большое разнообразие методов для выращивания тонких пленок. Ниже представлены только основные методы, совместимые со сверхвысоким вакуумом.

13.5.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия

В молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) материал для растущей пленки доставляется на поверхность подложки с помощью пучков атомов или молекул, то есть с помощью испарения. В ходе роста

маленькая область поддерживается при умеренно повышенных температурах, восточная, с одной стороны, достаточно высока, чтобы прилежащие атомы могли эпитакциально поворачиваться и встраиваться в решетку, а, с другой стороны, не настолько высока, чтобы вызывать диффузионное перемешивание между слоями в объеме уже выращенной пленки.

На рис. 13.27 схематически показаны типичные устройства, используемые для роста пленок методом МЛЭ. Подложка закрепляется в нагреваемом держателе в качестве источника в качестве которого обычно используются ячейки Кнудсена. Каждый источник снабжен заслонкой, управляемой снаружи СВЧ камеры, что позволяет практически мгновенно начинать и прерывать выпаривание. Время, необходимое для изменения состава потока, много меньше времени роста одного атомного слоя, что позволяет варьировать состав по глубине с атомным разрешением. Для контроля кристаллической структуры растущей пленки в ходе выпаривания обычно используют ДБЭ. Более того, в случае послойного роста наблюдаются осцилляции интенсивности зеркального пучка ДБЭ с периодом, соответствующим времени формирования атомного слоя, что позволяет контролировать толщину пленки с высокой точностью (см. рис. 3.16).

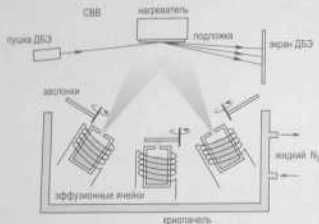


Рис. 13.27. Схематическое изображение основных устройств, используемых в методе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). В СВЧ камере установлены источники выпариваемых материалов, заслонки, образец в нагреваемом держателе, система дифракции быстрых электронов для контроля структуры поверхности образца в ходе роста

Молекулярно-лучевая эпитаксия – это универсальный метод для контролируемого формирования кристаллических пленочных, пленочных и многослойных структур. Он используется и для исследований, и в производстве полупроводниковых приборов.

13.5.2. Твердофазная эпитаксия

Твердофазная эпитаксия (ТФЭ) – это специфический режим молекулярно-лучевой эпитаксии, в котором сначала при повышенных температурах осаждается аморфная пленка, после чего производится ее кристаллизация при более высоких температурах. Например, в случае ТФЭ Si осаждение проводится при комнатной температуре, а типичные температуры отжига находятся в диапазоне 500–600°C. Эпитаксиальная кристаллизация идет путем движения границы раздела аморфной пленки/кристалл от подложки к верхней поверхности пленки. Кристаллизация – это термически активируемый процесс и скорость движения границы раздела (скорость ТФЭ) описывается зависимостью Аррениуса:

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{TFE}}}{k_B T}\right), \quad (13.18)$$

где энергия активации E_{TFE} для ТФЭ Si составляет примерно 3,0 эВ (рис. 13.28).

Как видно на рис. 13.28, энергия активации (определяемая наклоном графиков Аррениуса) одна и та же для различных ориентаций подложки Si, в то время как предэкспоненциальный множитель при этом меняется значительно: скорость ТФЭ максимальная для образцов Si(100) и в 2 и 20 раз выше, чем в образцах Si(110) и Si(111) соответственно.

Обычно структурное совершенство пленок, выращенных методом ТФЭ, несколько ниже, чем у пленок, выращенных с помощью МЛЭ. Однако метод ТФЭ имеет преимущество в получении резких профилей распределения легирующей примеси по глубине полупроводниковых пленок. Например, использование в МЛЭ многих легирующих примесей (Sb, Ga, In) затруднено из-за значительной поверхностной сегрегации, не позволяющей получать резкие профили легирования. Поверхностная сегрегация, то есть захват примеси поверхностью растущей пленки, контролируется приповерхностной диффузией. В случае ТФЭ развитие острого профиля легирования определяется объемной диффузией. Для типичных температур и длительностей отжига, используемых в ТФЭ, диффузионная длина не превышает одного

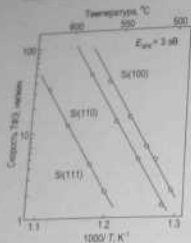


Рис. 13.28. График Аррениуса скорости ТФЭ для эпитаксиальной кристаллизации аморфных пленок Si, нанесенных в сверхвысоком вакууме на подложки Si(100), Si(110) и Si(111) [13.17]

межатомного расстояния, что позволяет создавать чрезвычайно острые профили легирования. Яркий пример — это формирование так называемых *delta-легированных слоев*, в которых легирующая примесь сконцентрирована в пределах нескольких атомных слоев в объеме нелегированного полупроводника.

13.5.3. Химическая лучевая эпитаксия

Рост тонких пленок посредством химических реакций на поверхности обычно определяют общим термином *химическое осаждение из пара (chemical vapor deposition (CVD))*. В этом методе материал поступает на поверхность подложки в виде газообразных соединений. Молекула газа разлагается на горячей поверхности, при этом необходимое вещество остается на поверхности, а ненужные фрагменты молекул с нее десорбируются. Компоненты IV и V групп обычно подаются в виде дихлоридов, таких как SiH_2Cl_2 , GeH_2Cl_2 , AsH_3 , PH_3 и так далее, а компоненты III группы в металлорганических соединениях, таких как триметилгаллия ($[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, TMGa), третиалгаллия ($[\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, TEGa), третиалиндия ($[\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, TEIn) и так далее. Обычно термин *металлорганическое осаждение из пара (metal-organic CVD (MOCVD))* относится к росту при относительно высоких давлениях (~1–760 Торр). Если же рост ведется в условиях сверхвысокого вакуума, то такой метод называют *металлорганической МЛЭ (metal-organic MBE (MOMBE))* или *химической лучевой эпитаксией (chemical beam epitaxy (CBE))*.

При использовании метода химической лучевой эпитаксии реакция в газовой фазе не влияет на рост из-за большой средней длины свободного пробега молекул газа при низких давлениях, и рост определяется только химическими реакциями на поверхности подложки.

Для химической лучевой эпитаксии используется такая же схема, как и в МЛЭ, но компоненты реакции подаются через СВЧ-систему напуска газа. Последняя представляет собой важный элемент конструкции. Управление потоком материала осуществляется изменением давления на входе капилляра для напуска газа. Иногда необходимо проводить разложение молекул газа уже в капилляре. В этом случае используются нагретые спирали или фольги из металла (например, Ta). В качестве примера, данные на рис. 13.29 показывают, что скорость роста пленки GaAs сначала линейно возрастает с ростом давления пучка TMGa (то есть с ростом подачи Ga), но затем выходит на насыщение, величина которого сильно зависит от эффективности разложения молекул AsH_3 во впускном капилляре (то есть от подачи атомов As).

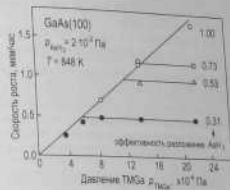


Рис. 13.29. Зависимость скорости роста пленки GaAs методом химической лучевой эпитаксии от давления пучка триметилгаллия ($[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, TMGa] при различной эффективности разложения молекул AsH_3 во впускном капилляре [13.18]

По сравнению с МЛЭ рост пленок с помощью метода химической лучевой эпитаксии значительно более сложный и обычно требует более высоких температур. Однако он обеспечивает более высокие скорости роста при сохранении высокого структурного качества пленки. Дополнительным преимуществом химической лучевой эпитаксии является возможность использовать материалы, мало пригодные для испарения из эффузионных ячеек либо из-за чрезвычайно низкого давления паров даже при очень высоких температурах (например, W, В, Nb), либо, наоборот, чрезвычайно высокого давления паров уже при низких температурах (например, Р). Отметим, что методы

аккумуляцию донной эпитаксии и кристической донной эпитаксии могут быть объединены в едином процессе роста, в котором одна компонента реализуется в виде газообразных соединений, а другая — напыления из эффективной газовой фазы.

13.6. Рост в присутствии сурфактантов

С помощью добавления на поверхность определенной природы можно изменить механизм роста пленки в том же направлении, однако, достигая островчатый рост послойным. Такие активные поверхностные примеси (обычно в количестве монослоя или долей монослоя) называют сурфактантами. Классическое определение гласит, что сурфактант — это «вещество, которое уменьшает энергию поверхности, таким образом увеличивая ее смачивающие свойства» [13.19]. Для того чтобы быть сурфактантом, примесь должна удовлетворять следующим требованиям.

- Она стимулирует двумерный рост в условиях, когда обычно имеет место трехмерный рост.
- Она нерастворима в пленке, так что никакое или ничтожно малое количество атомов сурфактанта остается в объеме пленки.

Второе требование может быть удовлетворено двумя способами. Во-первых, сурфактант может сегрегировать к поверхности пленки (то есть за счет непрерывного обмена с адсорбированными атомами сурфактант всегда остается на поверхности растущей пленки). Во-вторых, атомы сурфактанта могут остаться на захороненной границе раздела пленка/подложка. Сурфактанты этого типа иногда называют *интерфасиантами*.

Примером роста в присутствии интерфасианта является рост пленки Ag на поверхности Si(111), покрытой слоем висмута, как это было установлено с помощью метода рассеяния ионов низкой энергии [13.20] (рис. 13.30). На чистой поверхности Si(111) 7×7 при температуре 300°C рост пленки Ag идет по механизму Странского-Кростанова (после образования поверхностной фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ при покрытии 1 МС формируются достаточно высокие островки Ag). Рост на поверхности Si(111) 7×7 идет послойным образом, но пленка ротационно неупорядоченная (содержит домены A- и B-типа). В случае же роста пленки Ag на поверхности Si(111), покрытой слоем В, при 300°C имеет место послойный механизм роста, а пленка содержит домены только в одной ориентации.

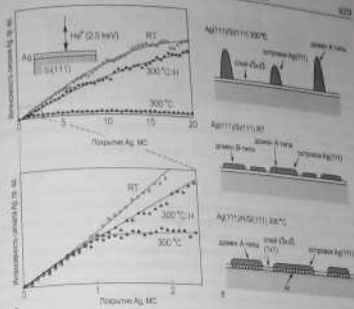


Рис. 13.30. а — Интенсивность сигнала внешнего рассеяния от Ag, как функция покрытия Ag для трех условий осаждения. Экспериментальные данные, полученные RT и 300°C, относятся к осаждению Ag на чистую поверхность Si(111) 7×7 при комнатной температуре и при 300°C соответственно. Далее, помещенные 300°C/H, относятся к осаждению на поверхность Si(111), покрытую слоем В, при температуре 300°C. Результаты для начальной стадии роста (до $\sim 2,5$ МС) приведены выше в увеличенном виде. б — Схематическая иллюстрация механизма роста, определенных для случая осаждения Ag на поверхность Si(111) 7×7 при 300°C (сверху), при комнатной температуре (в середине) и на покрытие В поверхность Si(111) при 300°C (низу) [13.20]

Классический пример роста с сегрегирующим сурфактантом — это эпитаксия пленок Ge на Si(111) в присутствии Sb (рис. 13.31). Рост Ge на чистой поверхности Si(111) 7×7 происходит по механизму Странского-Кростанова, при котором трехмерные островки формируются поверх посламорфного слоя Ge-Si с толщиной 3 МС и решеточной 5×5 . При использовании ~ 1 МС Sb в качестве сурфактанта образование трехмерных островков подавлено и послойным образом растет непрерывная пленка Ge. На поверхности пленки при этом наблюдается хорошо упорядоченная поверхностная фаза Ge(111) 2×1 -Sb с 1 МС Sb.

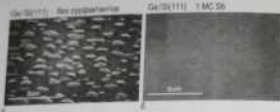


Рис. 13.31. СЭМ изображения пленки Ge толщиной 50 МС, выращенной на поверхности $\text{Si}(111)$, а – без сурфактанта, б – с 1 МС Sb в качестве сурфактанта [13.21]

В зависимости от конкретного случая эффект сурфактанта может быть обусловлен различными атомными механизмами. Выявление сурфактантом увеличение подвижности адатомов на террасе приводит к более раннему достижению роста за счет движения ступеней. Однако в случае послойного роста уменьшение подвижности адатомов может также способствовать двумерному росту по следующим причинам. Во-первых, уменьшение подвижности приводит к увеличению концентрации островков. (Обращаем внимание, что процесс обмена соседними местами между адатомами и атомами сурфактанта также ведет к уменьшению длины миграции адатомов.) Во-вторых, увеличение диффузионного барьера ведет к эффективному уменьшению барьера Эрлиха-Швобеля (рис. 13.32) и, следовательно, к возрастанию межслойного массопереноса.

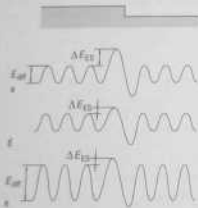


Рис. 13.32. Возможные изменения потенциала поверхности вблизи ступени, вызванные присутствием атомов сурфактанта. Барьер Эрлиха-Швобеля ΔE_{ES} на чистой поверхности (а) может быть уменьшен двумя способами, б – за счет локального уменьшения волной высоты барьера на краю ступени, либо в – за счет глобального увеличения барьера для поверхностной диффузии на террасе E_{ES} [13.22]

Другая возможность – это прямое уменьшение барьера Эрлиха-Швобеля за счет атомов сурфактанта, встроенных в край ступени (см. рис. 13.32, б). Уменьшение краевой подвижности атомов, приводящее к росту разветвленных островков, также стимулирует рост более гладких пленок. В заключение следует отметить, что ни один из приведенных примеров не связан с классическим определенным сурфактантом. Как вещества понижающего свободную энергию поверхности, сивальности сурфактант влияет на рост пленки путем изменения кинетических параметров роста.

Задачи

- 13.1. Если пленка из материала A растет на подложке из материала B (а) по механизму Франка-ван дер Мерве, [6] по механизму Вольмера-Вебера, каков будет механизм роста пленки из материала B на подложке из материала A в каждом случае? Рассмотрите различные соотношения между энергией поверхности и границей раздела.
- 13.2. Энергия активации поверхностной самодиффузии для чистой поверхности $\text{Ag}(111)$, равная 100 мэВ, удваивается в присутствии сурфактанта Sb. Оцените как при комнатной температуре изменится насыщающая концентрация островков Ag. Предположите, что критический островок имеет размер $i = 1$.
- 13.3. На графике Аррениуса насыщающей концентрации островков, измеренной в случае роста Ag на поверхности $\text{Pt}(111)$, наблюдаются два участка с наклоном 56 и 122 мэВ для размеров критических островков $i = 1$ и $i = 2$ соответственно [13.23]. Рассчитайте энергию связи димера Ag-Ag и энергию миграции адатомов Ag на поверхности $\text{Pt}(111)$.

Дополнительная литература

- Amar J. G., Family F. Kinetics of submonolayer and multilayer epitaxial growth // *Thin Solid Films*. 1996. Vol. 272. P. 208–222.
- Arthur J. R. Molecular beam epitaxy // *Surface Sci.* 2002. Vol. 500. P. 189–217.

- *Brown H.* Microscopic view of epitaxial metal growth: Nucleation and migration // *Surface Sci. Rep.* 1998. Vol. 31. P. 121-229.
- *Green M.* Step and island dynamics at solid/vacuum and solid/liquid interfaces // *Prog. Surface Sci.* 2001. Vol. 68. P. 1-153.
- *Berman M. A., Sitter H.* Molecular beam epitaxy: Fundamentals and current status. 2nd ed. B.: Springer, 1996. 453 p.
- *Leens B., Anderson J. C.* Nucleation and growth of thin films. N. Y.: Acad. press, 1978. 506 p.
- *Lith H.* Chemical beam epitaxy - a child of surface science // *Surface Sci.* 1994. Vol. 299/300. P. 867-877.
- *Olsen G. L., Roth J. A.* Kinetics of solid phase crystallization in amorphous silicon // *Mater. Sci. Rep.* 1988. Vol. 3. P. 1-78.
- *Verables J. A., Spiller G. D. T., Haubüchen M.* Nucleation and growth of thin films // *Rep. Progr. Phys.* 1984. Vol. 47. P. 399-459.
- *Zotov A. V., Karoblan V. V.* Present status of solid phase epitaxy of vacuum-deposited silicon // *J. Cryst. Growth.* 1988. Vol. 98. P. 519-530.

Глава 14. Атомные манипуляции и формирование наноструктур

Прогресс последних лет в материаловедении, а также в физике поверхности открыл широкие возможности для создания разнообразных искусственных структур нанометрового масштаба. Основными подходами для формирования таких структур – это атомные манипуляции (atomic manipulations) (то есть управляемое строительство нужной структуры атом за атомом) и самоорганизация (то есть спонтанное формирование многих структур в результате определенных процессов). Процессы формирования и сами сформированные наноструктуры представляют в настоящее время большой интерес для науки и техники.

14.1. Объекты нанометрового масштаба и пониженной размерности

Термин наноструктуры относится к твердым кристаллическим структурам, которые имеют минимальный размер нанометрового масштаба (обычно в диапазоне от 1 до 10 нм). Большинство особых свойств наноструктур является следствием двух основных эффектов.

- Во-первых, доля поверхностных атомов в общем числе атомов составляет значительную долю, что приводит к *доминирующей роли поверхности (surface-dominated effects)*.
- Во-вторых, электрон в наноструктуре находится в ограниченной области пространства, что приводит к *квантовым размерным эффектам и эффектам пониженной размерности*.

Доминирующая роль поверхности. Яркая иллюстрация такого рода эффектов – это резкое уменьшение температуры плавления нанокристаллов (рис. 14.1). Уменьшение температуры плавления становится понятным, если вспомнить, что атомы на поверхности имеют меньшее число соседей, чем в объеме, следовательно, они крепче связаны и менее ограничены в своем тепловом движении. Чем меньше

нанокристалл, тем выше в нем доля поверхностных атомов и тем ниже температура плавления. Обычно уменьшение температуры плавления ΔT_m обратно пропорционально размеру нанокристалла L , то есть $\Delta T_m \propto 1/L$. Для очень малых кластеров, состоящих из нескольких атомов, зависимость $\Delta T_m(L)$ может быть немонотонной из-за наличия «магических» кластеров с повышенной стабильностью.

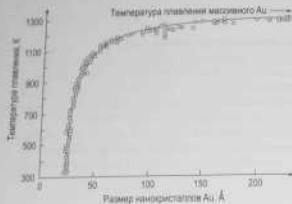


Рис. 14.1. Температура плавления нанокристаллов золота как функции их размера [14.1]

Квантовые размерные эффекты. Квантовые размерные эффекты имеют место тогда, когда электрон локализован в области пространства, размер которой сравним или меньше длины волны де-Бройля электрона. В этом случае разрешенные электронные состояния становятся дискретными (квантуются). Отметим, что для экспериментального наблюдения дискретных уровней требуются высокие температуры, чтобы расстояние между уровнями было больше $k_B T$. В общем случае электроны могут быть локализованы в пространстве в одном, двух или трех измерениях.

- Локализация электронов в одном измерении реализуется в двумерных (2D) объектах, называемых *квантовыми пленками*.
- Локализация электронов в двух измерениях реализуется в одномерных (1D) объектах, называемых *квантовыми проволоками*.
- Локализация электронов в трех измерениях реализуется в нульмерных (0D) объектах, называемых *квантовыми точками*.

Чтобы проиллюстрировать влияние размерности на электронные свойства наноструктур, рассмотрим плотность электронных состояний в идеальных 3D, 2D, 1D и 0D случаях. Напомним, что решением Шредингера для свободного электронного газа, заключенного в кубе со стороной L (в предположении бесконечно высокого барьера), являются волновые функции в виде стоячих волн

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (14.1)$$

с компонентами волнового вектора \mathbf{k} , удовлетворяющими условию

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad (14.2)$$

где n — положительное или отрицательное целое число.

Энергия E_n записывается в виде:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (14.3)$$

Плотность состояний в 3D случае. В трехмерном \mathbf{k} -пространстве каждое разрешенное энергетическое состояние занимает объем $(2\pi/L)^3$. Объем сферического слоя радиуса k и толщиной dk равен $4\pi k^2 dk$. Таким образом, число состояний в слое dN находится просто делением этого объема на объем, занимаемый одним состоянием, и, приняв во внимание два разрешенных направления спина, равны:

$$dN = 2 \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} = \frac{k^2 L^3 dk}{\pi^2}. \quad (14.4)$$

Так как

$$k = \frac{(2m^* E)^{1/2}}{\hbar}, \quad (14.5)$$

плотность состояний на единицу объема при энергии E равна

$$D_{3D}(E) = \frac{dN}{L^3 dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (14.6)$$

Это хорошо известный результат для свободного электронного газа, где плотность состояний пропорциональна квадратному корню из энергии (рис. 14.2, а).

Плотность состояний в 2D случае. В этом случае процедура во многом аналогична, но только на этот раз одна из компонент \mathbf{k} фиксирована и задача сводится к вычислению числа состояний, лежащих в кольцевом зазоре, ограниченных радиусами k и $k+dk$. Каждое разрешенное состояние занимает площадь $(2\pi/L)^2$, а площадь кольца равна

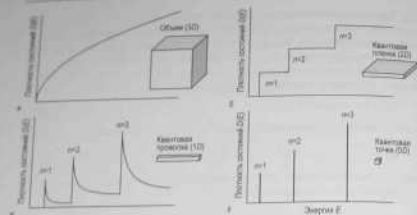


Рис. 14.2. Идеальная плотность состояний для: а - 3D объема; б - 2D квантовой пленки; в - 1D квантовой проволоки; г - 0D квантовой точки

$2\pi k dk$. Разделив площадь кольца на площадь, занимаемую одним состоянием, и не забыв умножить на 2 из-за двух ориентаций спина, получаем

$$dN = 2 \frac{2\pi k dk}{(2\pi/L)^2} = \frac{kL^2 dk}{\pi}. \quad (14.7)$$

Соответственно плотность состояний $D_{3D}(E)$ на единицу площади равно

$$D_{3D}(E) = \frac{dN}{L^2 dE} = \frac{m^*}{\pi\hbar^2}. \quad (14.8)$$

Как можно видеть, плотность двумерных состояний $D_{2D}(E)$ не зависит от энергии. Прямая во внимание другие уровни энергии E_n , функция плотности состояний имеет ступенчатый вид (рис. 14.2, б) и описывается выражением:

$$D_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar^2} \sum_n H(E - E_n), \quad (14.9)$$

где $H(E - E_n)$ - функция Хевисайда:

$$H(E - E_n) = \begin{cases} 0, & E < E_n \\ 1, & E \geq E_n \end{cases} \quad (14.10)$$

Плотность состояний в 1D случае. В одномерном случае две компоненты k фиксированы, следовательно, площадь k -пространства становится длиной, а площадь кольца становится отрезком $2dk$. Плотность состояний на этом отрезке запишется как

$$dN = 2 \frac{dk}{(2\pi/L)} = \frac{L dk}{\pi}. \quad (14.11)$$

В одномерном случае плотность состояний на единицу длины равна

$$D_{1D}(E) = \frac{dN}{L dE} = \frac{(2m^*)^{1/2}}{\pi\hbar} \frac{1}{E^{1/2}}. \quad (14.12)$$

С учетом других энергетических уровней функция плотности состояний принимает вид (рис. 14.2, в):

$$D_{1D}(E) = \frac{(2m^*)^{1/2}}{\pi\hbar} \sum_n \frac{\theta_n H(E - E_n)}{(E - E_n)^{1/2}}, \quad (14.13)$$

где $H(E - E_n)$ - это также функция Хевисайда, θ_n - фактор вырождения.

Плотность состояний в 0D случае. В нуль-мерном случае величина k квантована во всех измерениях. Все разрешенные состояния существуют только при дискретных значениях энергии и могут быть представлены дельта-функциями (рис. 14.2, г). С этой точки зрения идеальные нуль-мерные системы могут рассматриваться как искусственные атомы. Подобно естественным атомам эти малые электронные системы имеют конечное число электронов и дискретный спектр энергетических уровней.

14.2. Атомные манипуляции с помощью СТМ

Идеальный процесс создания наноструктур - это сборка нужной структуры атом за атомом, как предлагал Ричард Фейнман (Richard Feynman) в своей пророческой статье 1960 года [14.2]. С развитием сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) (см. раздел 6.7) эта фантастическая перспектива стала реальностью. В настоящее время среди различных подходов СТМ показала себя как наиболее простой и удобный метод манипулирования атомами. Дополнительное важное преимущество СТМ - это то, что и атомные манипуляции, и получение изображений поверхности с атомным разрешением производятся с помощью одного и того же прибора. Таким образом, возникает возможность осмотреть поверхность, выбрать место для интересующей

нак объект, провести необходимые манипуляции, а затем проверить результаты. Используя этот подход, была продемонстрирована возможность различных атомных манипуляций. В качестве основных можно указать следующие:

- латеральное перемещение атома вдоль поверхности (рис. 14.3, а);
- удаление атома с поверхности (рис. 14.3, б);
- осаждение атома с иглы СТМ на поверхность (рис. 14.3, в).

Рассмотрим каждый вид манипуляций более детально.



Рис. 14.3. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая основные типы атомных манипуляций с помощью СТМ.

а – СТМ вызывает перемещение атома вдоль поверхности; б – атом удаляется с поверхности и переносится на иглу СТМ; в – атом с иглы СТМ осаждается на поверхность.

14.2.1. Перемещение атомов вдоль поверхности

В зависимости от используемого типа взаимодействия между иглой и образцом, выделяют два режима перемещения атомов вдоль поверхности:

- перемещение под действием межатомных сил;
- перемещение под действием электростатического поля.

Перемещение под действием межатомных сил. Когда игла СТМ приближается к адатому на поверхности, между иглой и адатомом действует притяжение за счет взаимодействия ван-дер-Ваальса. Взаимодействие возрастает с уменьшением расстояния между иглой и адатомом, и в конце концов адатом связывается с иглой и может быть перемещен в нужное место поверхности. Это иллюстрируется на рис. 14.4 в терминах кривых потенциальной энергии. На рис. 14.4,

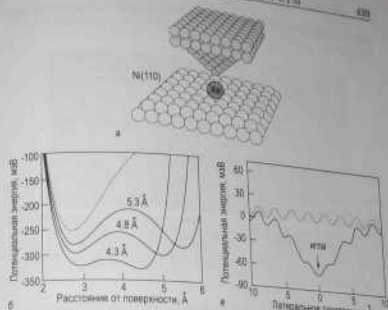


Рис. 14.4. Иллюстрация взаимодействия ван-дер-Ваальса между иглой СТМ и адатомом Хе на поверхности Ni(110).

а – атомное строение иглы и образца, использованное в расчетах; б – энергия как функция вертикального расстояния от поверхности для разных латеральных отклонений от иглы до образца; в – энергия как функция латерального перемещения вдоль поверхности образца. Кривые энергии в отсутствие иглы показаны пунктирной линией, в присутствии иглы сплошной линией [14.3]

б показана энергия адатома как функция координаты вдоль нормали к поверхности для различных расстояний между иглой и образцом. Потенциальная энергия как функция координаты вдоль поверхности в отсутствие (пунктирная линия) и в присутствии (сплошная линия) иглы показана на рис. 14.4, в. Когда игла далеко от поверхности, атом находится в периодическом потенциале с глубокими минимумами. Приближение иглы адатому к поверхности приводит к появлению глубокого минимума, обусловленного действием силы ван-дер-Ваальса, в результате чего адатом фиксируется на участке под острием иглы. Если игла движется вдоль поверхности, сохраняя расстояние от иглы до образца неизменным, то адатом будет следовать за иглой. Когда адатом перемещен в нужное место, то игла отводится от поверхности, оставляя адатом в этом месте. Последовательные

стадии этого перемещения под действием атомных сил схематически показаны на рис. 14.5.

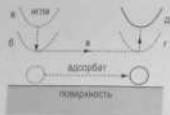


Рис. 14.5. Схематическая иллюстрация последовательных стадий процесса перемещения атома под действием межатомных сил: «а» игла помещается точно над атомом и выдвигается к нему «б» настолько близко, что взаимодействие между иглой и атомом достаточно, чтобы удерживать атом под иглой при ее перемещении вдоль поверхности «в» до нужного места «г». После этого игла отводится «д» на такое расстояние, что взаимодействие между атомом и иглой практически отсутствует, а атом остается связанным с поверхностью в новом месте [14.4].

Для воспроизводимого и надежного использования перемещения под действием межатомных сил необходимо, чтобы система удовлетворяла ряду требований.

- Во-первых, необходимо, чтобы амплитуда потенциального рельефа поверхности была достаточно большой, чтобы можно было наблюдать атомы в СТМ, не выходящая его предельно допустимого перемещение, но в то же время достаточно малой, чтобы было можно перемещать атомы, когда игла подведена к нему достаточно близко.
- Во-вторых, для того чтобы атомом в ходе перемещения оставался связанным с поверхностью, диффузионные барьеры должны быть меньше энергии связи атома с поверхностью (энергии десорбции).
- В-третьих, для того чтобы сохранить нужное расположение атома, тепловое движение должно быть подавлено охлаждением образца до низких температур.

Наиболее полно удовлетворяют этим требованиям поверхности металлов с мелким потенциальным рельефом. Впервые возможность формировать из отдельных атомов заданные простые структуры была продемонстрирована Эйглером и Швайцаром (Eigler, Schweizer) в 1990 году на примере атомов Хе на поверхности Ni(110) при 4 К [14.4] (рис. 14.6). Атомы Хе на поверхности Ni(110) характеризуются энер-

гической связи ~ 250 мэВ и высотой барьера для диффузии вдоль направления плотной упаковки ~ 20 мэВ.

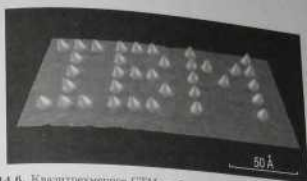


Рис. 14.6. Квадрёхмерное СТМ изображение атомов Хе (высотой над атомостройкой высотой 1,6 Å), образованных на поверхности Ni(110) с помощью метода перемещения атомов под действием межатомных сил. Высота каждой буквы 50 Å [14.4].

Другой впечатляющей пример — это создание квантового «кванта» (quantum dot) (окружности радиуса ~ 71 Å, выстроенной из 48 атомов Fe на поверхности Cu(111)) (рис. 14.7). Квантовый «квант» действует как двумерная яма цилиндрической формы для электронно-поверхностных состояний. Круговые волны, выходящие на СТМ изображении внутри «кванта» — это стоячие электронные волны, существование которых предсказывает решение уравнения Шредингера для этих граничных условий.

Параметром, характеризующим особенности атомных манипуляций с помощью межатомных сил для данной системы, является пороговое расстояние от иглы до поверхности. Взаимодействие между иглой и атомом слишком слабое, чтобы обеспечить возможность манипуляций. Ниже порога взаимодействие достаточно для перемещения атома. Так как абсолютная величина зазора от иглы до поверхности, как правило, неизвестна, то более удобно выражать ее в терминах сопротивления туннельного перехода: более высокое сопротивление соответствует большему зазору, следовательно, более слабому взаимодействию между иглой и образцом. Было измерено, что пороговое сопротивление составляет 3 МОм для перемещения атомов Хе вдоль атомных рядов поверхности Ni(110), 200 кОм для перемещения атомов Fe по поверхности Cu(111) и микрокОм для перемещения атомов Fe по поверхности Pt(111) и 20 кОм для перемещения атомов Pt

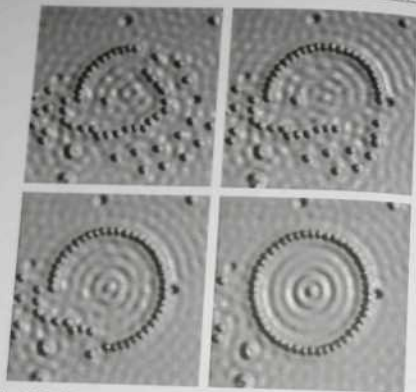


Рис. 14.7. Набор последовательных СТМ-изображений, иллюстрирующих процесс формирования «квантового запятого» из 48 атомов Fe, адсорбированных на поверхности Cu(111) [14.3]

по поверхности Pt(111) [14.6]. Как видно, пороговое сопротивление демонстрирует явную тенденцию к уменьшению по мере увеличения энергии связи адсорбата с подложкой, то есть большая сила требуется для перемещения адсорбата, который прочнее связан с поверхностью.

Перемещение под действием поля. Электростатическое поле, возникающее в промежутке между иглой и образцом при приложении напряжения, также может быть использовано для манипулирования атомами. Это поле неоднородное и сконцентрировано под острым углом. В случае хемосорбции связь адсорбата с подложкой, как правило, сопровождается переносом заряда и образованием статического диполя с дипольным моментом p_0 . Кроме этого, под действием электростатического поля E может возникнуть наведенный диполь αE , где α

— поляризуемость адсорбата. Таким образом, дипольный момент адсорбированного атома в электрическом поле можно записать в виде (считаемся членом первого порядка по E):

$$p = p_0 + \alpha E + \dots$$

В этом случае энергия атома, как функция координаты, имеет вид:

$$U(r) = -p_0 \cdot E(r) - \frac{1}{2} \alpha E^2(r) + \dots$$

(14.15)

Так как поле неоднородное, адсорбат будет испытывать действие градиента потенциала, то есть на него будет действовать сила. Если адсорбат будет всегда втягиваться в область под острым углом независимо от полярности приложенного напряжения. Это естественное направление поля и поэтому диполь всегда ориентирован по направлению напряженности поля (рис. 14.8, а). Когда доминирует второй член (обусловленный статическим диполем), ориентация диполя остается неизменной и, следовательно, направление движения адсорбата иллюстрировано на рис. 14.8.

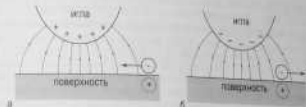


Рис. 14.8. а — Когда диполь адсорбата ориентирован вдоль направления поля, адсорбат втягивается в область под иглой (то есть в область с максимальной напряженностью поля); б — когда диполь адсорбата ориентирован против поля, адсорбат выталкивается из области под иглой

Перемещение под действием поля атомов In на поверхности Si(111) дает пример случая димонирования статического диполя. На рис. 14.9 проиллюстрированы результаты этих атомных манипуляций. В эксперименте атомы In образовывали одну из двух фаз: $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In с покрытием 0,33 MC In и 2×2 -In с покрытием 0,75 MC In. Меньше «плотная» фаза $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In вытеснит на СТМ изображении темнее по сравнению с более «плотной» фазой 2×2 -In. На рис. 14.9, а центральная

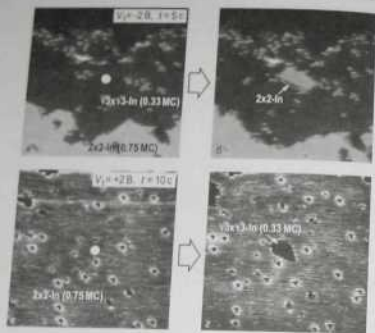


Рис. 14.9. Перемещение атомов In на поверхности Si(111) под действием иглы СТМ.

a – игла приближается над местом, помеченным белой точкой, на участке, покрытом фазой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In (0,33 MC In), и к игле на 5 секунд прикладывается отрицательное смещение $V_s = -2,0$ В. *b* – Приближение атомов In в область под иглой приводит к локальному увеличению покрытия In до 0,75 MC и образованию островка фазы 2×2 -In. *в* – Игла помещается над местом, помеченным белой точкой, на участке, покрытом фазой 2×2 -In (0,75 MC In), и к игле на 10 секунд прикладывается положительное смещение $V_s = +2,0$ В. *г* – Атом In выталкивается из области под иглой, и в результате локального уменьшения покрытия In образуется «дырка», занятая фазой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In. Фаза 2×2 -In выглядит более светлой, фаза $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In более темной. Масштаб всех СТМ изображений $400 \times 400 \text{ \AA}^2$ [14.7].

область СТМ изображения участка поверхности $400 \times 400 \text{ \AA}^2$ занята фазой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In, яркая область в нижней части изображения соответствует массиву фазы 2×2 -In, а темная область в верхней части рисунка – более низкой атомной террасе. Когда игла подводится к месту, помеченному белой точкой, и к ней прикладывается отрицательное смещение $V_s = -2,0$ В, атомы In притягиваются в область под иглой, где образуют островок плотной фазы 2×2 -In (рис. 14.9, б).

На рис. 14.9, в и г проиллюстрирована обратный процесс. Когда положительное смещение $V_s = +2,0$ В прилагается к игле, расположенной в центре обширной области, занятой плотной фазой 2×2 -In (рис. 14.9, в), атомы In выталкиваются из участка под иглой, и там образуется «дырка», занятая менее плотной фазой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In, и там образуется СТМ изображение.

Следует заметить, что по сравнению с перемещением атомов с помощью межатомных сил атомные манипуляции с помощью поля обеспечивают худшее пространственное разрешение, так как направлением от острия иглы. Например, на рис. 14.9, в и б можно видеть, что вает включение «полуострова» фазы 2×2 -In около нижнего левого угла СТМ изображения.

14.2.2. Удаление атомов

Для удаления выбранного атома с помощью СТМ используются три основных механизма:

- межатомное взаимодействие;
- испарение полем;
- электронно-стимулированная десорбция.

Межатомное взаимодействие. Если игла приближена достаточно близко к атому на поверхности, то потенциальные яма, соответствующие адсорбционным местам на игле и на поверхности образца, перекрываются, и разделяющий их энергетический барьер значительно понижается. Эта ситуация проиллюстрирована на рис. 14.4, б. Это означает, что существует конечная вероятность того, что атом перемигрирует на иглу, и если после этого игла будет отведена от поверхности, то она унесет с собой и этот атом. Эта методика применима в основном к адсорбатам, слабо связанным с поверхностью, например для удаления адатомов Xe с поверхности Pt(111) или Ni(110) [14.8].

Испарение полем. В случае испарения полем атом возмущается под действием сильного электрического поля и покидает поверхность в виде иона. Этот процесс имеет место при обеих полярностях: при приложении к игле соответствующего положительного потенциала атомы поверхности испаряются в виде отрицательных ионов и, наоборот, в виде положительных ионов при приложении к игле отрицательного потенциала (рис. 14.10). Испарение полем начинается, когда потенциал превышает некоторое пороговое значение.

В качестве примера, на рис. 14.11 показано испарение полем атома Si с поверхности Si(111) 7×7 при приложении к игле импульса

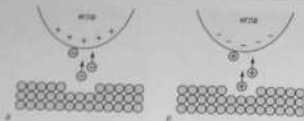


Рис. 14.10. Испарение атомов — это процесс, симметричный по отношению к полярности прикладываемого напряжения;

а — когда к игле приложен положительный потенциал, атомы с поверхности испаряются в виде отрицательных ионов. *б* — когда к игле приложен отрицательный потенциал, атомы с поверхности испаряются в виде положительных ионов

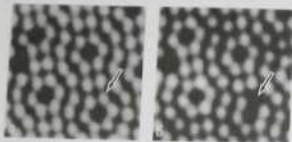


Рис. 14.11. STM изображения, показывающие испарение атома Si с поверхности Si(111)7×7 с помощью вольтметрической иглы. Атом Si, помеченный стрелкой на *а*, удаляется приложением к игле импульса напряжения $V_t = +2,0$ В в течение 10 мс. Образовавшаяся вакансия помечена стрелкой на рис. *б* [14.9]

напряжения +4 В. На рис. 14.12 представлена зависимость порогового напряжения, необходимого для удаления атома Si, от логарифма туннельного тока, который грубо пропорционален ширине туннельного промежутка (см. (6.2)). В эксперименте использовались иглы, сделанные из разных материалов (Ag, W, Pt и Au). Явно видно, что процесс в общих чертах симметричен относительно полярности прикладываемого напряжения. Некоторое количественное отклонение от симметрии объясняется клинением работы выхода иглы, которая усиливает поле, когда к игле приложен отрицательный потенциал, и ослабляет его, когда на игле положительный потенциал (см. рис. 6.16).

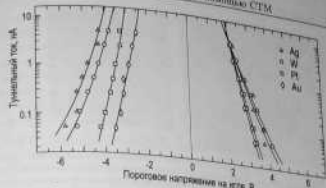


Рис. 14.12. Зависимость порогового напряжения, необходимого для удаления атома Si с поверхности Si(111)7×7, от логарифма туннельного тока, который служит мерой расстояния от иглы до образца. Испарения проводились с помощью иглы, изготовленных из Ag, W, Pt и Au (материалы перечислены в порядке возрастания работы выхода) [14.9]

Электронно-стимулированная десорбция. Если к игле приложен отрицательный потенциал, то через туннельный промежуток на образец потечет ток электронов. Из-за очень малого сечения этого электронного пучка плотности тока при этом обычно достигают очень высоких значений. Можно было бы ожидать, что в результате произойдет локальный нагрев поверхности в области под лучком. Однако опыты показывают, что для большинства кристаллических материалов при обычных условиях, используемых в СТМ, увеличение температуры незначительно ($\ll 1$ К) [14.3]. Более значительный эффект дает прямое электронное возбуждение системы адсорбат-подложка, как это было продемонстрировано на примере атомов H, адсорбированных на поверхностях Si.

Возможность удаления атомов водорода один за одним была использована для формирования «проволоки из ненасыщенных связей» («dangling-bond wires») на монокристаллической поверхности Si(100) 2×1-H (рис. 14.13). На исходной поверхности все свободные связи насыщены атомами H, следовательно, удаление одного атома H приводит к появлению одной ненасыщенной связи. Эта деликатная процедура требует точной настройки используемых параметров: в данном случае напряжение было $V_t = -2,9$ В, туннельный ток 0,4 нА, а длительность импульса от 100 до 300 мс. При несколько большем напряжении (выше -3,0 В) затруднительно удалить лишь один атом H, так как часто одновременно удаляются несколько атомов. При несколько меньшем

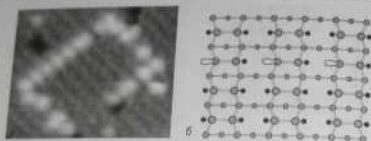


Рис. 14.13. *а* – STM изображение ($100 \times 100 \text{ \AA}^2$), показывающее структуру из ненасыщенных связей, сформированную на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1\text{-H}$ попеременно удалением атомов водорода. Структура содержит отрезки как параллельные, так и перпендикулярные димерным рядам. *б* – Схематическая диаграмма, показывающая плоскую проволоку из ненасыщенных связей, перпендикулярную направлению димерных рядов. Атомы Si показаны серыми кружками, атомы H маленькими черными кружками, а ненасыщенные связи, образовавшиеся после удаления атомов H, в виде белых звеньев [14.10]

напряжении (ниже $-2,6 \text{ В}$), напротив, удаление даже одного атома H происходит достаточно редко.

14.2.3. Осаждение атомов

Если атом с помощью иглы СТМ удален с поверхности, то в принципе он может быть вновь осажден на поверхность уже в новом месте. Эта возможность продемонстрирована на рис. 14.14. Атомом Si, помеченной стрелкой на рис. 14.14, *а*, удаляется с поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, а затем осаждается вновь в точке, помеченной крестом на рис. 14.14, *б*. Следует отметить, что осаждение предварительно удаленного атома не столь хорошо воспроизводимый процесс, как удаление атома. Основная причина этого связана с тем, что удаленный атом может застрять по игле и его истинное положение на игле неизвестно. В эксперименте с вольфрамовой иглой и атомами Si на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, описанном выше, вероятность повторного осаждения каждого удаленного атома оставалась только $\sim 20\%$ при прикладываемом напряжении $V_t = +6 \text{ В}$ и практически равнялась нулю при более низких значениях напряжения. Точное положение на поверхности образца, куда высидится атом, также с трудом поддается контролю. Более того, едва ли можно с уверенностью утверждать, что был осажден именно удаленный атом, а не какой-нибудь другой.

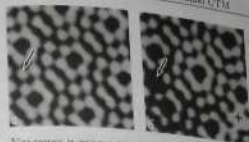


Рис. 14.14. Удаление и повторное осаждение атома Si на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ с помощью вольфрамовой иглы СТМ. *а* – исходная поверхность, атом, который будет удален, помеченной стрелкой; *б* – поверхность после атомных манипуляций, атом, образовавшийся после удаления атома, помечен стрелкой, атом, осажденный атом отмечен крестом [14.9]

Оказалось, что осаждение не отдельных атомов, а кластеров является более надежной методикой формирования наноструктур. В этой методике на поверхности формируются бугорки наноструктур. В этой методике за счет пористости материала с иглы. Для этого используются два основных метода:

- метод z -импульса (z -pulse method) и
- метод импульса напряжения.

Метод z -импульса проиллюстрирован схематически на рис. 14.15. Когда импульс напряжения прикладывается к цилиндрическому отрезку иглы за перемещение вдоль оси z , нормальная к поверхности игла приближается к образцу до образования с ним непосредственного контакта. При отведении иглы назад по окончании действия импульса «сдвига», соединяющая иглу и образец, уменьшается до тех пор, пока не происходит ее разрыв, в результате чего на поверхности образца остается бугорок из материала иглы.

Метод импульса напряжения позволяет формировать такие же бугорки, прикладывая соответствующий импульс напряжения к переходу игла-образец. В этом методе кратковременный контакт между иглой и образцом возможно также имеет место, так как механические напряжения, вызываемые полем, могут приводить к значительным деформациям и иглы, и образца в масштабах тугоупругого промежулка. Испарение полем также нельзя исключать как сопутствующий процесс. Следует отметить, что в зависимости от материалов иглы и образца при почти аналогичных условиях на поверхности могут формироваться не бугорки, а ямки. Направление течения матери-



Рис. 14.15. Последовательные стадии процесса формирования бугорка нанометрового размера при использовании метода λ -излучения. *а* – бугор приближается к поверхности, *б* – образуется контакт пленки с образцом, *в* – пленка отпадает и «шайбка», соприкоснувшая пленку и образец, утолщается, *г* – «шайбка» растет, а на поверхности остается бугорок из материала пленки

для определяется значениями параметрами, как относительная жесткость и упругость материалов пленки и образца.

14.3. Самоорганизация

Альтернативный подход для формирования наноструктур заключается в использовании процессов самоорганизации, то есть создание таких условий, когда система сама стремится к созданию наноструктур спонтанным образом. Для создания различных наноструктур путем самоорганизации используются различные процессы на поверхности. Некоторые выборочные примеры рассмотрены ниже.

Рост нанокристаллов Ge на поверхности Si(100). Типичный пример формирования наноструктур в процессе самоорганизации – это формирование массива островков, который имеет место при гетероэпитаксиальном росте по механизму Странского-Кростанова, например в случае системы Ge/Si(100). При этом механизм роста после формирования напряженного слоя толщиной в несколько монослоев начинается рост трехмерных нанокристаллов поверх этого слоя. Форма, размер и поверхностная концентрация формирующихся нанокристаллов зависит от условий роста. Для системы Ge/Si(100) выделяют четыре типа формы нанокристаллов. Это хат-кластеры (hut – хижина, палаш), пирамидообразные кластеры (pyramids), куполообразные кластеры (domes) и куполообразные суперкластеры (superdomes). Хат-кластеры показаны на рис. 14.16, а. Они имеют прямоугольное основание и ограничены фасетками [105]. Формирование хат-кластеров доминирует на начальных стадиях трехмерного роста при относительно низких температурах в диапазоне 300–500°C.

При более высоких температурах (550–600°C) формируются пирамидообразные кластеры, которые представляют собой частный случай хат-кластера с квадратным основанием и четырьмя равными боковыми гранями, образованными фасетками [105], а также куполообразные кластеры, остроконечные фасетками [314], [518], [105] и [915]. Пирамидообразные и куполообразные кластеры показаны на рис. 14.16, б. При дальнейшем осаждении Ge вырастают куполообразные суперкластеры. Это самые крупные кластеры, форма которых очень сложна с формой обычных куполообразных кластеров, но которые на границе с подложкой имеют «крутые» грани типа {111}.

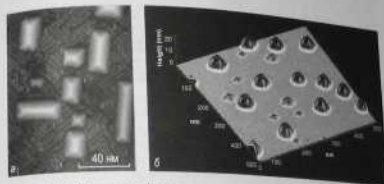


Рис. 14.16. Различные формы нанокристаллов Ge на поверхности Si(100). *а* – хат-кластеры, *б* – пирамидообразные и куполообразные кластеры [14.11, 14.12]

Этот пример показывает, что формой и средним размером островков Ge можно управлять, меняя количество осажденного Ge и температуру роста. Однако однородность островков по размеру и распределению по поверхности с трудом поддается управлению при росте по механизму Странского-Кростанова. Способ, позволяющий улучшить однородность массива островков, продемонстрирован на рис. 14.17.

Это улучшение основано на выращивании многослойной системы Ge/Si. Когда промежуточный слой Si осажден поверх островков Ge, внешняя поверхность его практически плоская, однако его локальные напряжения промодулированы нижележащими ветровыми островками Ge. При последующем наращивании островков германия их зарождение происходит преимущественно поверх ветровых в объеме островков. Если два ветровых островка расположены очень близко друг к другу, то они в поле напряжений создают один рамный

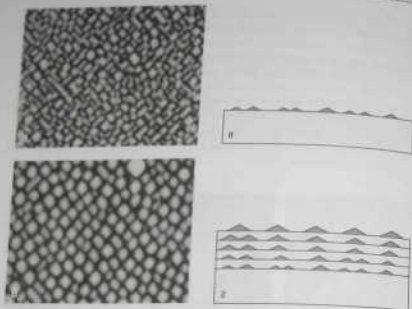


Рис. 14.17. Улучшение однородности массива островков $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ на поверхности $\text{Si}(100)$ путем выращивания многослойной системы Ge/Si . а – АСМ изображение ($630 \times 800 \text{ нм}^2$) массива островков $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ после осаждения первого слоя, б – АСМ изображение ($1,250 \times 960 \text{ нм}^2$) массива островков $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ после осаждения 20-го слоя. Толщина слоев Si 10 нм, среднее ступенчатое $\text{Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ 2,5 нм. а и б – схематические изображения структуры образцов [14.13]

максимум и в следующем слое вырастает один островок. Напротив, поверхность области с низкой концентрацией островков зарождаются новые островки. Многократное повторение осаджений Ge и Si заметно улучшает однородность массива островков как с точки зрения размера островков, так и их пространственного распределения (рис. 14.17, б).

Взаимодействие атомарного водорода с поверхностными фазами «металл/кремний». Взаимодействие атомарного водорода с поверхностными фазами, образованными металлорганическими адсорбатами на поверхности кремния, вызывает значительные изменения в структуре поверхности. Как схематически показано на рис. 14.18, а и б, непрерывный двурезный слой адсорбата под действием адсорбированного водорода распадается на отдельные трехмерные нанокластеры металла [14.14].



Рис. 14.18. Формирование нанокластеров при взаимодействии атомарного водорода с поверхностной фазой «металл/кремний». Схематическая диаграмма, показывающая структуру поверхности. Схематическая диаграмма, а – до, б – после взаимодействия с водородом. а – СТМ изображение (квази-3D презентация) нанокластера Al, сформированного в результате взаимодействия H с поверхностной фазой $\text{Si}(100):(4 \times 12)\text{-Al}$ [14.14]

Этот эффект характерен для многих металлов, таких, например, как Ag , In , Al , Pb . Размер, форма и поверхностная концентрация нанокластеров зависит в основном от структуры и состава исходной фазы «металл/кремний», а также от температуры образца во время экспозиции в водороде. Примечательно то, что этот переход обратимый: при десорбции водорода структура исходной фазы «металл/кремний» восстанавливается.

Суперрешетка из нанокластеров на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$. Стабильная поверхность кристалла с большой элементарной ячейкой может быть использована как своего рода затравка или шаблон для выращивания наноструктур. Поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$ (см. раздел 7.5.2.) вполне удовлетворяет этим требованиям. И в самом деле, если адсорбция металла проводится при относительно низких температурах, базовая структура 7×7 сохраняется и является на адсорбционный процесс. В качестве примера, на рис. 14.19, а, показана суперрешетка, состоящая из нанокластеров Al шестигонного размера (шестиугольных кластеров), которые образовались при осаждении $\sim 0,35 \text{ МС Al}$ на поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$ при температуре 375°C . Каждый кластер состоит точно из шести атомов Al, связанных друг с другом через три атома Si, как показано на рис. 14.19, б. Она включает обе плоские элементарной ячейки 7×7 .

Этот случай отличается от случая суперрешетки 7×7 , образованной нанокластерами таллия (Tl), где кластеры, содержащие ~ 9 ато-



Рис. 14.19. а – СТМ изображение ($465 \times 350 \text{ \AA}^2$) заполненных состояний ($V_s = +2,0 \text{ В}$) упорядоченного массива нанокластеров Al идентичного размера (магических кластеров), сформированных осаждением $\sim 0,35 \text{ МС Al}$ на поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$ при 575° C . Элементарная ячейка 7×7 обозначена; б – схематическое изображение атомной структуры магических кластеров. Магический кластер состоит из шести атомов металла (серые кружки), содержащихся через три атома Si в верхнем слое (большие белые кружки) [14.15]

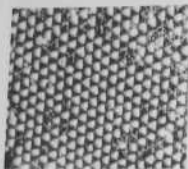


Рис. 14.20. а – СТМ изображение ($500 \times 425 \text{ \AA}^2$) заполненных состояний ($V_s = +2,0 \text{ В}$) упорядоченного массива нанокластеров Tl, сформированных осаждением $\sim 0,2 \text{ МС Tl}$ на поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$ при комнатной температуре. Каждый нанокластер содержит ~ 9 атомов Tl и занимает полноту элементарной ячейки 7×7 с дефектом упаковки [14.16]

мов Tl занимают исключительно половины ячеек 7×7 с дефектом упаковки (рис. 14.20).

Нанопроволоки из силицида на поверхности $\text{Si}(100)$. Если несоответствие решеток эпитаксиального слоя и подложки мало вдоль одного кристаллографического направления, но велико вдоль перпендикулярного ему направления, то наблюдается сильно анизотропный рост: рост эпитаксиального кристалла неограничен в первом направлении, но ограничен во втором.

В результате происходит спонтанный рост нанопроволок. Дисилициды редкоземельных металлов, такие как ErSi_2 , DySi_2 , и GdSi_2 , на

поверхности $\text{Si}(100)$ удовлетворяют указанному требованию, так как вдоль направления $\text{Si}(011)$ и несоответствие решеток $-1,6\%$, $-0,1\%$ и $0,8\%$ соответственно, вдоль перпендикулярного направления $\text{Si}(001)$, нанопроволоки, которые имеют в зависимости от экспериментальных параметров в диапазоне $3-11 \text{ нм}$, высоту в диапазоне от нескольких единиц длины в диапазоне $150-450 \text{ нм}$. В качестве примера на рис. 14.21 показаны нанопроволоки ErSi_2 на поверхности $\text{Si}(100)$.

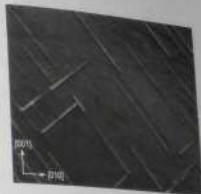


Рис. 14.21. СТМ изображение ($1000 \times 800 \text{ нм}^2$), показывающее нанопроволоки ErSi_2 , выращенные на поверхности $\text{Si}(100)$ [14.18]

14.4. Фуллерены и углеродные нанотрубки

Известно, что объемный углерод может существовать в двух формах: алмаз и графит. Прогресс микроструктурологии последних лет привнес в открытие новых модификаций углерода, включая наноструктурный размер. Это углеродные сферические молекулы нанометрового диаметра, называемые фуллеренами, и полые углеродные трубки нанометровой толщины, называемые углеродными нанотрубками.

Фуллерены. Молекула C_{60} была открыта в 1985 году Гарольдом Крото, Робертом Керлом, Ричардом Смалием (Harold Kroto, Robert Curl, Richard Smalley) вместе с соавторами [14.19], и за это открытие в 1996 году им была присуждена Нобелевская премия по химии. В оригинальной работе этих авторов изучалось испарение графита под действием лазерного излучения, и в результате были обнаружены, что при определенных условиях испарения в распределении кластеров по размерам доминируют очень стабильные кластеры, состоящие точно

из 60 атомов углерода (рис. 14.22). Было установлено, что структура кластера представляет собой усеченный икосаэдр: многогранник, имеющий 60 вершин и 32 грани, из которых 12 граней – пятиугольные, а 20 граней – шестиугольные. Заметим, что такую же форму имеет футбольный мяч. Если в каждую вершину этого многогранника поместить атом углерода, то мы получим модель молекулы C_{60} .

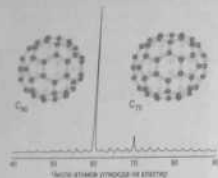


Рис. 14.22. Время-продольные масс-спектры углеродных кластеров, изучаемых при лазерном испарении графита. Основной пик соответствует фуллеренам C_{60} , менее интенсивный пик соответствует фуллеренам C_{70} . Представлено атомное устройство обоих типов фуллеренов [14.19]

Оказалось, что молекула C_{60} представляет собой член семейства сферических углеродных молекул (например, C_{70} , C_{74} , C_{84} и так далее), образованных атомами кольцами шестиугольной и пятиугольной формы. Число пятиугольных колец всегда равно двенадцати, а число шестиугольных колец растет с увеличением размера молекулы. Эти молекулы называют фуллеренами (*fullerenes*) в честь американского архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера (Richard Buckminster Fuller), который прославился тем, что сконструировал сферу, состоящую из шестиугольников и пятиугольников.

Каждый атом углерода в фуллеренах образует три связи с соседними атомами (sp^2 гибридизация), а оставшийся валентный электрон образует π -связь. π -связь локализованная, то есть она распределена по всей молекуле, в результате внутренняя и внешняя поверхности покрыты морем π -электронов. При конденсации молекул C_{60} образуется слабовязанный г.к.к. кристалл, называемый фуллеритом (*fullerite*). Вслед за алмазом и графитом фуллерит представляет собой третью форму чистого углерода. Это диэлектрический материал с шириной запрещенной зоны около 2,3 эВ. Если же в него добавить атомы шестичленных металлов (А), то образуются новые соединения типа A_3C_{60} (*легированные фуллериды (alkali-doped fullerenes)*), которые обладают сверхпроводящими свойствами, если легирующие элементы – это ка-

лий (К) или рубидий (Rb). В фуллериде атомы шестичленных металлов занимают пустоты между молекулами C_{60} . Материалы A_3C_{60} имеют достаточно высокую температуру сверхпроводящего перехода к сверхпроводимости от 20 до 40 К.

Диаметр фуллерен C_{60} составляет $\sim 0,7$ нм, а в случае фуллерен более высокого порядка достигает $\sim 1,5$ нм. Следовательно, внутри фуллерены достаточно места для того, чтобы туда поместить несколько атомов. Фуллерены, внутри которых заключены атомы, называют интеркалрованными (*endohedral*). Для обозначения интеркалированных материалов принято использовать символ Φ , который указывает, что первый материал находится внутри второго; например, $Sc_2@C_{84}$ означает, что фуллерен C_{84} содержит внутри два атома Sc. Отметим, что для интеркалированных обычно используются фуллерены C_{82} , C_{84} и фуллерены более высокого порядка, т.е. молекулы, имеющие больший шпунтовый объем.

Фуллерены стабильны вплоть до температур выше 1000°C, при этом конкретная температура зависит от типа фуллерена. При температурах в несколько сотен °C фуллерены можно испарить прямо из фуллерита. Эта возможность позволяет изучать адсорбцию фуллеренов на различных поверхностях. Адсорбированные фуллерены достаточно подвижны на многих поверхностях и, как следствие этого, способны формировать упорядоченные слои. Как правило, упорядоченные фуллерены образуют гексагональную решетку с расстоянием между молекулами, близким к их расстоянию в фуллерите, хотя возможны и некоторые отклонения за счет конкуренции между взаимодействиями между молекулами и молекул с подложкой. В качестве примера упорядочения в адсорбированном слое фуллеренов на рис. 14.23 показан островок фуллеренов $La@C_{82}$, выращенный на поверхности $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$.

Углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки, которые представляют собой трубки с диаметром нанометрового масштаба и обладают свойствами идеальных полых волокон из углерода, были открыты Сумио Иидзимой (Sumio Iijima) в 1991 году [14.21]. Углеродные нанотрубки подразделяются на два основных типа:

- **одностенные нанотрубки (ОСНТ)**, которые состоят из одного графитового слоя, свернутого в цилиндр. Такие трубки имеют диаметр в диапазоне 1–2 нм (рис. 14.24, а);
- **многостенные нанотрубки (МСНТ)**, которые содержат несколько коаксиальных слоев графита, разделенных промежутками 0,34–0,39 нм. Они имеют внешний диаметр в диапазоне 2–25 нм и внутренний диаметр отверстия в диапазоне 1–8 нм (рис. 14.24, б–в).

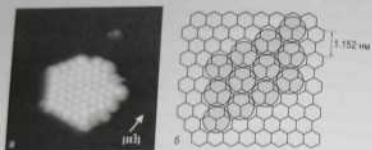


Рис. 14.23. а - СТМ изображение ($170 \times 170 \text{ \AA}^2$), показывающая островок, образованный фуллеренами LaOBC_2 на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$; б - схематическая диаграмма, иллюстрирующая положение молекулы LaOBC_2 на атомно-чистой поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$; как видно, слой LaOBC_2 имеет периодичность $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [14.20]

Хронологически сначала были открыты многослойные трубки [14.21], а одностенные трубки были открыты около двух лет спустя, в 1993 году [14.22, 14.23].

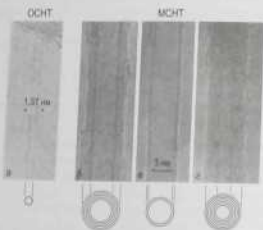


Рис. 14.24. Изображения в просвечивающем электронном микроскопе, а - одностенной углеродной нанотрубки с диаметром 1,37 нм; б - многослойных углеродных нанотрубок. Схематически показано поперечное сечение каждой нанотрубки. в - Многослойная нанотрубка, состоящая из пяти графитовых слоев и имеющая внешний диаметр 5,5 нм, и - двустенная нанотрубка с внешним диаметром 5,5 нм и внутренним диаметром 2,2 нм [14.21, 14.22].

Одностенную нанотрубку можно представить как свернутый в рулон слой графита. Как показано на рис. 14.25, слой графита может свертываться по-разному, в результате чего возможны нанотрубки с разной ориентацией углеродных шестигонных колец нанотрубки к оси нанотрубки. Два граничных случая обозначают как *zigzag* (зигзаг) и *arm chair* (креслоподобные) нанотрубки, а все прочие случаи относятся к *chiral* (хираль) нанотрубкам.

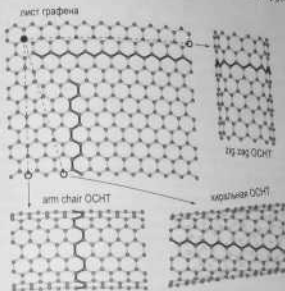


Рис. 14.25. Диаграммы, иллюстрирующие как при сворачивании слоя графита различным образом получаются нанотрубки различной структуры. Белым кружком на слое графита помечена точка, которая при сворачивании слоя в нанотрубку должна быть совмещена с началом координат (помечено черным кружком)

Структура одностенной нанотрубки однозначно описывается вектором, выбранным на поверхности слоя графита таким образом, что при сворачивании слоя в нанотрубку начало вектора совмещается с его концом (рис. 14.26). Этот вектор, называемый *гириальным вектором*, можно выразить через примитивные векторы \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 ортогональной решетки графита в виде $n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, и в этом случае компоненты хирального вектора (m, n) служат в качестве индекса нанотрубки. Креслоподобным нанотрубкам соответствует условие $m = n$, то есть они имеют индекс (n, n) . Зигзагообразным нанотрубкам сверт-

выступает условием $n = 0$, то есть они имеют вид $(m, 0)$. Все прочие значения (m, n) соответствуют хиральным нанотрубкам.

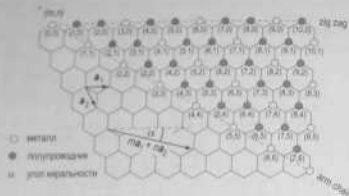


Рис. 14.26. Диаграмма, иллюстрирующая схему индексации нанотрубок. Если точка с какими-либо индексами совмещается с началом координат, то получается нанотрубка с этим индексом. Таким образом, компоненты хирального вектора в единичных n_1 и n_2 составляют индекс (m, n) нанотрубки. Например, все нанотрубки с индексами вида (n, n) – креслообразные нанотрубки, а все нанотрубки с индексами $(m, 0)$ – зигзагообразные нанотрубки. На схеме указаны хиральный угол α и единичные векторы n_1 и n_2 . Индексы (m, n) металлических и полупроводниковых нанотрубок отмечены соответственно белыми и серыми кружками

Длина хирального вектора – это по существу длина окружности L нанотрубки, следовательно, диаметр d нанотрубки может быть выражен через ее индексы в виде:

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}{\pi}, \quad (14.16)$$

где $a = 0,144 \text{ нм} \times \sqrt{3} = 0,249 \text{ нм}$ – это постоянная решетки графитового слоя (в случае углеродных нанотрубок длина связи C–C составляет 0,144 нм, что немного больше, чем в случае графита, где длина связи равна 0,142 нм).

Угол между хиральным вектором и вектором α_1 называется хиральным углом (он помечен символом θ на рис. 14.26). Благодаря гексагональной симметрии решетки, значения этого угла лежат в диапазоне $0 \leq \theta \leq 30^\circ$. Хиральный угол указывает угол наклона шестигранного кольца по отношению к оси нанотрубки. Величина хираль-

ного угла описывается выражением:

$$\alpha = \arctg \frac{\sqrt{3}n}{2m+n}. \quad (14.17)$$

В частности, зигзагообразные нанотрубки имеют хиральный угол $\alpha = 0^\circ$, а для креслообразных нанотрубок $\alpha = 30^\circ$.

Структура углеродных нанотрубок определяет их электронные свойства. В зависимости от их хиральности и диаметра нанотрубки могут быть либо металлическими, либо полупроводниковыми. На рис. 14.26 показано, какие нанотрубки металлические (они помечены белыми кружками), а какие полупроводниковые (они помечены закрашенными кружками). Можно видеть, что креслообразные нанотрубки всегда металлические, а зигзагообразные и хиральные нанотрубки могут быть и металлическими, и полупроводниковыми. Общее правило гласит, что если $m - n$ делится на 3, то есть

$$m - n = 3i \quad (i - \text{целое}), \quad (14.18)$$

то нанотрубки с такими индексами (n, n) металлические, в иных случаях полупроводниковые.

Ширина запрещенной зоны полупроводниковых нанотрубок обратно пропорциональна их диаметру, изменяясь от $\sim 0,8 \text{ эВ}$ до $\sim 0,4 \text{ эВ}$ при изменении диаметра от 1 нм до 2 нм.

Так как диаметр нанотрубки меньше длины волны де-Бройля электрона, углеродные нанотрубки должны обладать свойствами квантовых проволок. Расчеты плотности электронных состояний показывают наличие серии острых пиков, называемых сингулярностями

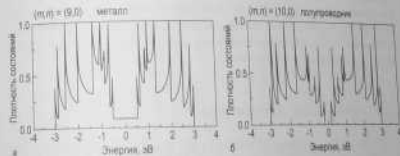


Рис. 14.27. Рассчитанная плотность состояний для а) металлической нанотрубки (9,0); б) полупроводниковой нанотрубки (10,0) [14.24]

нив-Лива (см. рис. 14.27). Плотность состояний на уровне Ферми колючая (хотя и небольшая) для металлических нанотрубок и равна нулю для полупроводниковых нанотрубок. Можно заметить, что расстояние между пиками в районе уровня Ферми для металлических нанотрубок больше, чем для полупроводниковых нанотрубок.

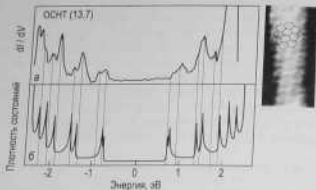


Рис. 14.28. Сравнение.

а - плотности состояний, определенной из данных измерений с помощью сканирующей туннельной спектроскопии при 77 К, с б - результатами расчетов для нанотрубки (13,7). В расчетах учитывались только π -электроны. На правой панели показано СТМ изображение высокого разрешения исследуемой нанотрубки. Для повышения структуры нанотрубки на нее наложен участок гексагональной решетки [14.25].

Основные предсказания теории нашли экспериментальное подтверждение в исследованиях электронной структуры нанотрубок с помощью метода сканирующей туннельной спектроскопии. В качестве примера, данные рис. 14.28 демонстрируют явное соответствие рассчитанной плотности состояний для нанотрубки (13,7) с результатами, полученными в эксперименте.

Дополнительная литература

- *Aqvris P.* Manipulation of matter at the atomic and molecular levels // *Accounts Chem. Res.* 1995. Vol. 28. P. 95-102.
- *Nanostructured materials and nanotechnology* / Ed. by H. S. Nalwa. N. Y.: Acad. press, 2002. 750 p.

- *Ogino T., Hibino H., Homma Y., Kobayashi Y., Probsthorst K., Sumitomo K., Omi H.* Fabrication and integration of nanostructures on Si surfaces // *Accounts Chem. Res.* 1999. Vol. 32. P. 447-454.
- *Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Physical properties of carbon nanotubes. L.: Imperial College press, 1998. 251 p.
- *Sennott S.S., Andrews R.* Carbon nanotubes: Synthesis, properties, and applications // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 1998. Vol. 26. P. 145-249.
- *Strosio J. A., Eigler D. M.* Atomic and molecular manipulation with scanning tunneling microscope // *Science.* 1991. Vol. 254. P. 1319-1326.

Литература

Введение

- B.1. Zangwill A. *Physics at surfaces*. Cambridge: Cambridge Univ. press, 1988. P. 1-4.
- B.2. Desjonquieres M. C., Sponjaard D. *Concepts in surface physics*. B. etc.: Springer, 1996. P. 1-3.
- B.3. *Surface science: The first thirty years* / Ed. C. B. Duke. Amsterdam: North-Holland, 1994. 1054 p. (Surface Sci., Vol. 299/300).
- B.4. *Frontiers in surface and interface science* / Ed. C. B. Duke, E. W. Plummer. Amsterdam: North-Holland, 2002. 1053 p. (Surface Sci., Vol. 500).

Глава 1

- 1.1. Lang D., Joyner R. W., Somorjai G. A. Low energy electron diffraction study of high index crystal surfaces // *Surface Sci.* 1972. Vol. 30, N 2. P. 440-453.
- 1.2. Park E. L., Madden H. H. Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption // *Ibid.* 1968. Vol. 11, N 2. P. 188-202.
- 1.3. Wood E. A. Vocabulary of surface crystallography // *J. Appl. Phys.* 1964. Vol. 35, N 4. P. 1306-1312.
- 1.4. Houchaert L. P., Smolouchowski R., Wigner E. Theory of Brillouin zones and symmetry properties of wave functions in crystals // *Phys. Rev.* 1936. Vol. 50, N 1. P. 58-67.

Глава 2

- 2.1. Kern W., Poutsian D. A. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology // *RCA Rev.* 1970. Vol. 31, N 2. P. 187-206.
- 2.2. *The Characterization of high temperature vapours* / Ed. by J. Margrave. N. Y.: Wiley, 1967.

Глава 3

- 3.1. Hensler M. LEED studies of surface imperfections // *Appl. Surface Sci.* 1982. Vol. 11/12. P. 450-469.
- 3.2. Sakama H., Murakami K., Nishihata K., Kinoshita A. Structure of a Si(100)2x2-Ga surface // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50, N 20. P. 14877-14982.
- 3.3. Zanazzi E., Jona F. A reliability factor for surface structure determinations by low-energy electron diffraction // *Surface Sci.* 1977. Vol. 62, N 1. P. 61-80.
- 3.4. Pendry J. B. Reliability factors for LEED calculations // *J. Phys. C.* 1980. Vol. 13. P. 937-944.
- 3.5. Ino S. Some new techniques in reflection high energy electron diffraction (RHEED) application to surface structure studies // *Int. J. Appl. Phys.* 1977. Vol. 16, N 6. P. 891-908.
- 3.6. Neave J. H., Joyce D. A., Dobson P. J., Norton K. Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations // *Appl. Phys. A.* 1983. Vol. 31. P. 1-8.
- 3.7. Кутменев Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. А. А. Гусева и А. В. Пазинова. Под ред. А. А. Гусева. М.: Наука, 1978. 792 с.
- 3.8. Feidenhansl R. Surface structure determination by x-ray diffraction // *Surface Sci. Rep.* 1983. Vol. 10, N 3. P. 105-188.
- 3.9. Takayanagi K., Tamishiro Y., Takahashi M., Takahashi S. Structural analysis of Si(111)-7x7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy // *J. Vacuum Sci. and Technol. A.* 1985. Vol. 3, N 1. P. 1502-1506.
- 3.10. Takayanagi K., Tamishiro Y., Takahashi S., Takahashi M. Structure analysis of Si(111)-7x7 reconstructed surface by transmission electron diffraction // *Surface Sci.* 1985. Vol. 164. P. 367-392.

Глава 4

- 4.1. Seah M. P., Dench W. A. Quantitative Auger analysis // *Surface and Interface Anal.* 1979. Vol. 1. P. 2-17.
- 4.2. Chang C. C. Auger electron spectroscopy // *Surface Sci.* 1971. Vol. 25, N 1. P. 63-79.
- 4.3. Davis L. E., MacDonald N. C., Palmberg P. W., et al. *Handbook of Auger electron spectroscopy*. Eden Prairie (Minn.): Physical Electronic Industries, 1976. 252 p.
- 4.4. Powell C. J., Seah M. P. Precision, accuracy, and uncertainty in quantitative Auger analysis // *J. Vacuum Sci. and Technol. A.* 1990. Vol. 8, N 2. P. 715-761.
- 4.5. Tanuma S., Powell C. J., Penn D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over 50-2000 eV range // *Surface and Interface Anal.* 1991. V. 17. N 13. P. 911-926.
- 4.6. Shimizu H. Quantitative analysis by Auger electron spectroscopy // *Jap. J. Appl. Phys.* 1983. Vol. 22, N 11. P. 1631-1642.

- 4.7. Gerlach R.L. Applications of ionization spectroscopy // Proc. of an Intern. conf. on electron spectroscopy / Ed. by D.A. Shirley. Amsterdam, L. North-Holland, 1972. P. 885-894.
- 4.8. Bach H., Rowe J.E. Electron transition of oxygen adsorbed on clean silicon (111) and (100) surfaces // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 9, N 4. P. 1951-1957.
- 4.9. Кутышев Ч. Введение в физику твердого тела / Пер. с англ. А. А. Гусева и А. В. Пакеева. Под ред. А. А. Гусева. М.: Наука, 1978. 792 с.
- 4.10. Powell C. J., Swan J. B. Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum // Phys. Rev. B. 1959. Vol. 115, N 4. P. 869-875.
- 4.11. Bach H. Electron energy loss spectrometers. B. etc.: Springer, 1991. 178 p.
- 4.12. Shults F., Pantförder A., Schaefer J.A., et al. High-resolution study of dipole-active vibrations at the Ag(110)(n×1)O surface // Surface Sci. 1994. Vol. 318. P. L1201-L1203.
- 4.13. Valthore L., Valbusa U., Rocca M. Coverage dependence of the O-Ag(110) vibration // Ibid. P. L1120-L1123.
- 4.14. Lüth H. Surfaces and interfaces of solid materials. B. etc.: Springer, 1995. 495 p.
- 4.15. Frank K.H., Karlson U. sp-metals // Electronic structure of solids. Photoemission spectra and related data / Ed. by A. Goldmann, E.E. Koch. B.; Heidelberg: Springer, 1989. P. 285. (Landolt-Börnstein III/23a).
- 4.16. Wertheim G.K. Electron and ion spectroscopy of solids. N. Y.: Plenum press, 1989. 192 p.
- 4.17. Chang T.C., Himpfel F.G. Band structure of tetrahedrally-bonded semiconductors // Electronic structure of solids: Photoemission spectra and related data / Ed. by A. Goldmann, E.E. Koch. B.; Heidelberg: Springer, 1989. P. 20. (Landolt-Börnstein III/23a).
- 4.18. Himpfel F.J., McFenly F.R., Taleb-Ibrahimi A., et al. Microscopic structure of the SiO₂/Si interface // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38, N 9. P. 6084-6096.
- 4.19. Kevan S.D. Evidence for a new broadening mechanism in angle-resolved photoemission from Cu(111) // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 50, N 7. P. 526-529.

Глава 5

- 5.1. Linemser Ch., Knözinger H., Taglauer E. Ion scattering and Auger electron spectroscopy analysis of alumina-supported rhodium model catalyst // Surface Sci. 1992. Vol. 275. P. 101-113.
- 5.2. Niehus H. Ion scattering spectroscopic techniques // Practical surface analysis. Chichester: Wiley, 1992. Vol. 2: Ion and neutral spectroscopy / Ed. by D. Briggs, M. P. Seah. P. 507-576.
- 5.3. Williams R.S. Quantitative intensity analysis of low-energy scattering and recoiling from crystal surfaces // Low energy ion-surface interactions / Ed. by J.W. Rabalais. Chichester: Wiley, 1992. P. 1-54.

- 5.4. Cookson J.A. Analytical techniques // Principles and applications of high-energy microbeams / Ed. by F. Watt, G.W. Grime. L.: IOP Publ. 1987. P. 21-78.
- 5.5. Barrett C.S., Müller R.M., White W. Proton blocking in cubic crystals // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39, N 10. P. 4695-4700.
- 5.6. Feldman L.C., Mayer J.W., Fieroux S.T. Materials analysis by ion channeling. Submicron crystallography. N. Y.: Acad. press, 1982. 300 p.
- 5.7. Ziegler J.P., Biersack J.P., Littmark U. The stopping power and range of ions in solids. Vol. 1. N. Y.: Pergamon press, 1985. 531 p.
- 5.8. Wilson I.H., Todorov S.S., Karpuzov D.S. Profile evolution during ion beam etching of clean germanium targets // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. 1983. Vol. 209-210. P. 549-554.
- 5.9. Hoagstrum H.D. Theory of Auger injection of electrons from metals by ions // Phys. Rev. 1954. Vol. 96, N 2. P. 336-365.
- 5.10. Erickson R.L., Smith D.P. Oscillatory cross section in low-energy ion scattering from surfaces // Phys. Rev. Lett. 1975. Vol. 34, N 6. P. 297-299.
- 5.11. Гудраф Д., Деллар Т. Сверхтонные методы исследования твердых тел. М.: Мир, 1989. 564 с.
- 5.12. Niehus H., Preuss E. Low energy alkali backscattering at Pt(111) // Surface Sci. 1982. Vol. 119, N 2/3. P. 349-370.
- 5.13. Niehus H. Enhancement of the ICISS by simultaneous detection of ions and neutrals // Ibid. 1986. Vol. 166, N 1. P. L107-L110.
- 5.14. Aono M., Oshima C., Zaima S., et al. Quantitative surface atomic new technique in low-energy ion scattering // Jap. J. Appl. Phys. 1981. Vol. 20, N 11. P. L829-L832.
- 5.15. Katayama M., Nomura E., Kanekama N., et al. Coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy. A novel method for surface structure analysis // Nuclear Instrum. and Meth. Phys. Res. B. 1988. Vol. 33. P. 857-861.
- 5.16. Aono M., Katayama M., Nomura E., et al. Recent development in low-energy ion scattering spectroscopy (ISS) for surface structural analysis // Ibid. 1989. Vol. 37. P. 264-269.
- 5.17. Aono M., Hov Y., Oshima C., Ishizawa Y. Low-energy ion scattering from the Si(100) surface // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 49, N 8. P. 567-570.
- 5.18. Steingard L., Feldman L.C., Silverman P.J. Calculation of the backscattering-channeling surface peak // Surface Sci. 1978. Vol. 77, N 3. P. 513-522.
- 5.19. Feldman L.C., Krauffman R.L., Silverman P.J., et al. Surface scattering from W single crystal by MeV He⁺ ions // Phys. Rev. Lett. 1977. Vol. 39, N 1. P. 38-41.
- 5.20. Turkenburg W.C., Sozko W., Saris F.W., et al. Surface structure analysis by means of Rutherford scattering. Methods to study surface relaxation // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. 1976. Vol. 132. P. 387-602.
- 5.21. Frenken J. W.M., Huussen F., Van der Veen J.F. Evidence for anomalous thermal expansion at a crystal surface // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 58, N 4. P. 401-404.

- 5.22. *Shen F., Kusumoto K., Owa K.* A Si(100)-2×1-H monohydride surface studied by low-energy ionic-ion spectroscopy // *Surface Sci.* 1993. Vol. 280, N 1/2. P. L247-L252.
- 5.23. *Benningshoven A.* Comparative study of Si(111), silicon oxide, SiC and Si₃N₄ surfaces by secondary ion mass spectroscopy (SIMS) // *Thin Solid Films.* 1975. Vol. 28, N 1. P. 59-64.
- 5.24. *Benningshoven A.* Developments in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies // *Surface Sci.* 1975. Vol. 53, N 1/2. P. 596-625.
- 5.25. *Casal A., Lorke H., Pawlik M. et al.* A comparison of electrical and chemical profiling of dopant superlattices in silicon // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 67, N 4. P. 1740-1743.

Глава 6

- 6.1. *Müller E. W.* Work function of tungsten single crystal planes measured by the field emission microscope // *J. Appl. Phys.* 1955. V. 26, N 6. P. 732-737.
- 6.2. *Trong T. T., Chen C.* Dynamics and diffusion of atoms at stepped surfaces // *The chemical physics of solid surfaces.* Amsterdam: Elsevier, 1997. Vol. 8. Growth and properties of ultrathin epitaxial layers / Ed. by D. A. King, D. P. Woodruff. P. 102-148.
- 6.3. *Trong T. T., Sweeney J.* Direct observation of the atomic structure of W(100) surface // *Solid State Commun.* 1979. Vol. 30, N 7. P. 767-770.
- 6.4. *Bassett G. A., Menter J. W., Parkby D. W.* Electron optical studies of imperfect crystals and their surfaces // *Discuss. Faraday Soc.* 1959. Vol. 28, P. 7-15.
- 6.5. *Luo C. H., Chen F. R., Chen L. J.* Atomic structure of Si/TbSi₂ double-heterostructure interfaces // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76, N 10. P. 5744-5747.
- 6.6. *Yagi K.* Reflection electron microscopy: studies of surface structures and surface dynamic processes // *Surface Sci. Rep.* 1993. Vol. 17, N 6. P. 305-362.
- 6.7. *Trimp R. M.* Low energy electron microscopy // *IBM J. Res. and Develop.* 2000. Vol. 44, N 4. P. 503-516.
- 6.8. <http://www.research.ibm.com/leem/>
- 6.9. *Cusandey P., Zhang L., Maday T. E.* Effect of substrate temperature on the epitaxial growth of Au on TiO₂(110) // *Surface Sci.* 2001. Vol. 474, N 1. P. 1-13.
- 6.10. *Wilson I. H., Tsvetkov S. S., Karpuzov D. S.* Profile evolution during ion beam etching of clean germanium targets // *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res.* 1983. Vol. 209/210. P. 549-554.
- 6.11. *Hamers R. J., Tromp R. M., Demuth J. E.* Surface electronic structure of Si(111)-(7×7) resolved in real space // *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 56, P. 1972-1975.
- 6.12. *Tromp R. M.* Spectroscopy with the scanning tunneling microscope: A critical review // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1989. Vol. 1, N 51. P. 10211-10228.

- 6.13. *Binnig G., Quate C. F., Gerber Ch.* Atomic force microscope // *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 56, N 9. P. 930-933.
- 6.14. *Meyer E., Heimelmann H.* Scanning tunneling microscope // *Scanning tunneling microscope II* / Ed. by R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt. Vol. 28).
- 6.15. *Meyer E., Heimelmann H., Grütter P. et al.* Atomic force microscope for the study of tribology and adhesion // *Thin Solid Films.* 1989. Vol. 181, N 1. P. 527-541.
- 6.16.
- Yokoyama K., Ochi T., Yoshimoto A. et al.*
- Atomic resolution imaging on Si(100)2×1 and Si(100)2×1H surfaces with noncontact atomic force microscopy //
- Jap. J. Appl. Phys.*
2000. Vol. 39, N 2A. P. L115-L118.

Глава 7

- 7.1. *Duke C. B.* Surface structures of tetrahedrally coordinated semiconductors: principles, practice, and controversy // *Appl. Surface Sci.* 1993. Vol. 65/66, N 1/4. P. 543-552.
- 7.2. *Anderson J. N., Nielsen H. B., Petersen L., Adams D. L.* Oscillatory relaxation of the Al(110) surface // *J. Phys. C.* 1984. Vol. 17, N 1. P. 173-192.
- 7.3. *Jona F., Marcus P. M.* Surface structures from LEED: Metal surfaces and metastable phases // *The structure of surfaces II* / Ed. by J. F. van der Veen, M. A. van Hove. B.: Springer, 1988. P. 90-99.
- 7.4. *Wang Z. Q., Li Y. S., Jona F., Marcus P. M.* Epitaxial growth of body-centered-cubic nickel on iron // *Solid State Commun.* 1987. Vol. 63, N 10. P. 623-626.
- 7.5. *Shih H. D., Jona F., Barbis U., Marcus P. M.* The atomic structure of Fe(110) // *J. Phys. C.* 1980. Vol. 13, N 19. P. 3801-3808.
- 7.6. *Sokolov J., Jona F., Marcus P. M.* Multilayer relaxation of a clean bcc Fe(111) surface // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 33, N 2. P. 1397-1400.
- 7.7. *Sokolov J., Jona F., Marcus P. M.* Multilayer relaxation of the Fe(210) surface // *Ibid.* 1995. Vol. 51, N 4. P. 1929-1935.
- 7.8. *Nielsen M. M., Burchhardt J., Adams D. L.* Structure of Ni(100)-(2×2)-Na: A LEED analysis // *Ibid.* 1994. Vol. 50, N 11. P. 7851-7859.
- 7.9. *Reimer W., Penka V., Skottke M. et al.* A LEED analysis of the (2×2)H-Ni(110) structure // *Surface Sci.* 1987. Vol. 186, N 1/2. P. 45-54.
- 7.10. *Huff W. R. A., Chen Y., Keller S. A. et al.* Angle-resolved photoemission extended fine structure of the Ni 3p, Cu 3s, and Cu 3p core levels of the respective clean (111) surfaces // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 56, N 3. P. 1540-1550.
- 7.11. *Adams D. L., Moore W. T., Mitchell K. A. R.* Multilayer reconstruction of the Ni(311): A new LEED analysis // *Surface Sci.* 1985. Vol. 149, N 2/3. P. 407-422.
- 7.12. *Sokolov J., Shih H. D., Nordi U. et al.* Multilayer relaxation of body-centred-cubic Fe(211) // *J. Phys. C.* 1984. Vol. 17, N 2. P. 371-383.

- 7.13. *Rui G., Schmid M., Virya P. et al.* Pt(100) quasihexagonal reconstruction: A comparison between scanning tunneling microscopy data and effective medium theory simulation calculations // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 56, N 16. P. 10318-10325.
- 7.14. *Lidenoth P. H., Horeh S., Lyyssang E. et al.* Surface diffusion of Pt on Pt(110): Arrhenius behavior of long jumps // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 78, N 28. P. 4978-4981.
- 7.15. *Wu N. J., Ignatiev A.* Low-energy-electron-diffraction structural determination of the graphite (0001) surface // *Phys. Rev. B*. 1982. Vol. 25, N 4. P. 2983-2986.
- 7.16. *Schlitz R. E., Parnsworth H. E.* Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 30, N 4. P. 917-926.
- 7.17. *Takayama T., Takayanagi K.* Anomalous flipping motions of buckled dimers on the Si(001) surface at 5 K // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61, N 8. P. R5078-R5081.
- 7.18. *Ashikawa T., Wei C. M., Yoshimura K., Kono N.* Direct method of surface structure determination by Patterson analysis of correlated thermal diffuse scattering for Si(001)2x1 // *Ibid.* 2000. Vol. 62, N 23. P. 16069-16073.
- 7.19. *Ferrer S., Turrelles X., Elyens V. H. et al.* Atomic structure of the c(4x2) surface reconstruction of Ge(001) as determined by X-ray diffraction // *Phys. Rev. Lett.* 1990. Vol. 75, N 9. P. 1771-1774.
- 7.20. *Pandey K. C.* New π -bonded chain model for Si(111)-(2x1) surface // *Ibid.* 1981. Vol. 47, N 26. P. 1913-1917.
- 7.21. *Northrup J. E., Cohen M. L.* Atomic geometry and surface-state spectrum for Ge(111)-(2x1) // *Phys. Rev. B*. 1983. Vol. 27, N 10. P. 6553-6556.
- 7.22. *Takayanagi K., Tamishiro Y., Takahashi S., Takahashi M.* Structure analysis of Si(111)-(7x7) reconstructed surface by transmission electron diffraction // *Surface Sci.* 1985. Vol. 164. P. 367-392.
- 7.23. *Harrison W. A.* Surface reconstruction on semiconductors // *Ibid.* 1976. Vol. 55, N 1. P. 1-19.
- 7.24. *Bennett P. A., Feldman L. C., Kuk Y. et al.* Stacking-fault model for the Si(111)-(7x7) surface // *Phys. Rev. B*. 1983. Vol. 28, N 6. P. 3656-3659.
- 7.25. *Culbertson R. J., Feldman L. C., Silverman P. J.* Atomic displacements in the Si(111)-(7x7) surface // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 45, N 25. P. 2043-2046.
- 7.26. *Tyrop R. M., Van Loenen E. J., Iwami M., Saris F. W.* On the structure of the laser irradiated Si(111)-(1x1) surface // *Solid State Comm.* 1982. Vol. 44, N 6. P. 971-974.
- 7.27. *Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E.* (7x7) reconstruction on Si(111) resolved in real space // *Phys. Rev. Lett.* 1983. Vol. 50, N 2. P. 120-123.
- 7.28. *Hingsed F. J.* Structural model for Si(111)-(7x7) // *Phys. Rev. B*. 1983. Vol. 27, N 12. P. 7782-7785.
- 7.29. *McRae E. G.* Surface stacking sequence and (7x7) reconstruction at Si(111) surfaces // *Ibid.* 1983. Vol. 28, N 4. P. 2305-2307.

- 7.30. *Fienstra R. M., Stroncio J. A., Tersoff J., Fris A. P.* Atom-selective imaging of the GaAs(110) surface // *Phys. Rev. Lett.* 1987. Vol. 58, N 12. P. 1192-1195.
- 7.31. *Duke C. B.* Structural chemistry of the cleavage faces of compound semiconductors // *J. Vacuum Sci. and Technol. B*. 1983. Vol. 1, N 3. P. 732-735.
- 7.32. *Babevrrn K. W., Fushley M. D.* GaAs(111)A-(2x2) reconstruction studied by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 41, N 5. P. 3226-3229.
- 7.33. *Fienstra R. M., Slavin A. J.* Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of cleaved and annealed Ge(111) surface // *Surface Sci.* 1991. Vol. 251/252. P. 401-407.

Глава 8

- 8.1. *Carpinelli J. M., Westering H. H., Plummer E. W.* Charge rearrangement in the Ge₂Pb_{1-x}/Ge(111) interface // *Surface Sci.* 1998. V. 401. P. L457-L463.
- 8.2. *Shibata A., Kimura Y., Takayanagi K.* On the reconstructed layer of the Si(111)√3 × √3-Ag structure studied by scanning tunneling microscopy // *Ibid.* 1992. Vol. 275, N 3. P. L697-L701.
- 8.3. *McComb D. W., Walkow R. A., Hockett P. A.* Defects on the Ag/Si(111)-(√3 × √3) surface // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50, N 24. P. 18268-18274.
- 8.4. *Saranin A. A., Zolov A. V., Lifshits V. G. et al.* Ag-induced structural transformations on Si(111): Quantitative investigation of the Si mass transport // *Surface Sci.* 1999. Vol. 429. P. 127-132.
- 8.5. *Tamishiro Y., Takayanagi K., Yagi K.* Density of silicon atoms in the Si(111)√3 × √3-Ag structure studied by in situ UHV reflection electron microscopy // *Ibid.* 1991. Vol. 258. P. L687-L690.
- 8.6. *Tromp R. M., Michely T.* Atomic-layer titration of surface reaction // *Nature*. 1995. Vol. 373. P. 499-501.
- 8.7. *Nielsen M., McTague J. P., Ellison W.* Adsorbed layers of D₂, H₂, O₂, and ³He on graphite studied by neutron scattering // *J. Phys. C:1*. 1977. Vol. 38, N 4. P. 10-18.
- 8.8. *Imbühl R., Behm R. J., Christmann K. et al.* Phase transitions of a two-dimensional system: H on Fe(110) // *Surface Sci.* 1982. Vol. 117, N 2. P. 257-266.
- 8.9. *Hayama H., Baba S., Kinbara A.* Electron energy loss measurements of In/Si(111) superstructures: Correlation of the spectra with surface superstructures // *Appl. Surface Sci.* 1988. Vol. 33/34. P. 193-195.
- 8.10. *Saranin A. A., Zolov A. V., Lifshits V. G. et al.* Analysis of surface structures through determination of their composition using STM: Si(100)4x3-In and Si(111)4x1-In reconstructions // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 60, N 20. P. 14372-14381.
- 8.11. *Saranin A. A., Zolov A. V., Tsypik A. N. et al.* Composition and atomic structure of the Si(111)√31x√3/5-In surface // *Surface Sci.* 2000. Vol. 450, N 1/2. P. 34-43.

- 8.12. *Kragh J., Emswary M.G., Netzer F.P.* Surface reconstructions of In on Si(111) // *Phys. Rev. B* 1997. Vol. 55, N 8. P. 5384-5393.
- 8.13. *Springer F., Binnigbacher F., Stengard L.* STM study of the Ni(110)-2 \times 1-2CO system: Structure and bonding-site determination // *Surface Sci* 1993. Vol. 324, N 1. P. L321-L327.
- 8.14. *Nagl Q., Fincovich M., Schmidt M., Virya P.* $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ superstructures of Pb on Cu(110) // *Phys. Rev. B* 1995. Vol. 52, N 23. P. 16796-16802.
- 8.15. *Littermeier L., Buehler T., Johnson R.L. et al.* Biimuth on copper (110): Analysis of the $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ and $\sqrt{4}\times\sqrt{4}$ structures by surface X-ray diffraction // *Surface Sci* 1997. Vol. 373, N 1. P. 11-20.
- 8.16. *Tschelen H., Mizuno S.* Composite surface structures formed by restructuring-type adsorption of alkali-metals on fcc metals // *Prog. Surface Sci* 1996. Vol. 58, N 1, P. 1-73.
- 8.17. *Poss M., Fischenhals I.R., Nielsen M. et al.* X-ray diffraction investigation of the sulphur induced 4 \times 1 reconstruction of Ni(110) // *Surface Sci* 1993. Vol. 296, N 3. P. 283-290.
- 8.18. *Zegenhagen J., Patel J.R., Preland P. et al.* X-ray standing-wave and tunneling-microscope location of gallium atoms on a silicon surface // *Phys. Rev. B* 1989. Vol. 39, N 2. P. 1298-1301.
- 8.19. *Mårtensson F., Meyer G., Amer N.M. et al.* Evidence for trimer reconstruction of Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -5b: Scanning tunneling microscopy and first-principles theory // *Ibid.* 1990. Vol. 42, N 11. P. 7230-7233.
- 8.20. *Spiegel K.* Untersuchungen zum Schichtwachstum von Silber auf der Silizium (111)-Oberfläche durch Beobachtung langsamer Elektronen // *Surface Sci* 1967. Vol. 7, P. 125-142.
- 8.21. *Katayama M., Williams R.S., Kato M. et al.* Structure analysis of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (230)-Ag surface // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 66, N 21. P. 2762-2765.
- 8.22. *Takahashi T., Nakatsuji S., Okamoto N., Ishikawa T.* A study of the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface by transmission X-ray diffraction and X-ray diffraction topography // *Surface Sci* 1991. Vol. 242. P. 54-58.
- 8.23. *Ouro K., Yamane J., Umezawa K. et al.* Hydrogen adsorption on Si(100)-2 \times 1 surfaces studied by elastic recoil detection analysis // *Phys. Rev. B* 1990. Vol. 41, N 2. P. 1200-1203.
- 8.24. *Boland J.J.* Role of bond-strain in the chemistry of hydrogen on the Si(100) surface // *Surface Sci* 1992. Vol. 261. P. 17-28.

Глава 9

- 9.1. *Chernov A.A.* Modern crystallography. III. Crystal growth. B.: Springer, 1984. 517 p.
- 9.2. *Markov I.V.* Crystal growth for beginners. Singapore: World Scientific, 1993. 422 p.
- 9.3. *Herring C.* Some theorems on the free energies of crystal surfaces // *Phys. Rev.* 1951. Vol. 82, N 1. P. 87-93.
- 9.4. *Thompson R.M., Mankos M.* Thermal adatoms on Si(001) // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81, N 5. P. 1050-1053.

- 9.5. *Brooks G., Kelly P.J.* Dynamics and nucleation of Si ad-dimers on the Si(100) surface // *Ibid.* 1996. Vol. 78, N 13. P. 2362-2365.
- 9.6. *Sato N., Nagai T., Hasegawa S.* Two-dimensional island gas phase on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface directly observed by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B* 1999. Vol. 60, N 23. P. 16083-16087.
- 9.7. *Hamers R.J., Kohler U.K.* Determination of the local electronic structure of atomic-sized defects on Si(001) by tunneling spectroscopy // *J. Vacuum Sci. and Technol. A* 1999. Vol. 7, N 4. P. 2854-2859.
- 9.8. *Ebert Ph.* Nano-scale properties of defects in compensated semiconductor surfaces // *Surface Sci. Rep.* 1999. Vol. 33, N 4/5. P. 221-303.
- 9.9. *Ebert Ph., Quadebeck P., Urban K.* Identification of surface anion antisite defects in (110) surfaces of III-V semiconductors // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 79, N 18. P. 2877-2879.
- 9.10. *Hamers R.J., Demuth J.E.* Electronic structure of localized Si dangling bond defects by tunneling spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 60, N 24. P. 2527-2530.
- 9.11. *Ishino H., Ogino T.* Exchange between group-III (B,Al,Ga,In) and Si atoms on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ surfaces // *Phys. Rev. B* 1996. Vol. 54, N 8. P. 5723-5763.
- 9.12. *Kruhn M., Bethge R.* Step structures of real surfaces // *Crystal growth and materials*, 1976. Vol. 2/ Ed. by E. Kaldis, H.J. Scheel. Amsterdam: North-Holland, 1977. P. 142-164.
- 9.13. *De La Parante O.R., González M.A., Rojo J.M.* Ion bombardment of reconstructed metal surfaces: From two-dimensional dislocation dipoles to vacancy pits // *Phys. Rev. B* 2001. Vol. 63, N 8. P. 085423-11.
- 9.14. *Nagl Q., Schmidt M., Virya P.* Inverse corrugation and terracing enhancement of Pb superstructures on Cu(111) and (110) // *Surface Sci* 1996. Vol. 369, N 1/3. P. 159-168.
- 9.15. *Zegenhagen J., Lyman P.F., Böhringer M., Bodegh M.J.* Incommensurate reconstructions of (111)Sb and Ge induced by surface alloying with Cu, Ga and In // *Phys. status solidi(b)* 1997. Vol. 204. P. 567-616.
- 9.16. *Chadi D.J.* Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(101) surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 1970. Vol. 21, N 15. P. 0691-0694.
- 9.17. *Swartzentruber B.S., Mo Y.W., Karstis R., Lagally M.G., Webb M.B.* Direct determination of step and kink energies on vicinal Si(100) // *Ibid.* 1993. Vol. 65, N 15. P. 2915-2918.
- 9.18. *Bowler D.R., Bowler M.G.* Step structures and kinking on Si(001) // *Phys. Rev. B* 1998. Vol. 57, N 24. P. 55385-95391.
- 9.19. *Zelazek V., Lu F., Zhao Y. et al.* Surface stress-induced island shape transition in Si(001) homoepitaxy // *Ibid.* 2001. Vol. 64, N 20. P. 201320-4.
- 9.20. *Men F.K., Packard W.E., Webb M.B.* Si(100) surface under an externally applied stress // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 61, N 21. P. 2469-2471.
- 9.21. *Latyshev A.V., Azev A.L., Kravtshnikov A.B., Steins S.I.* Reflection electron microscopy study of structural transformations on a clean silicon surface in sublimation and homoepitaxy // *Surface Sci.* 1990. Vol. 227, N 1/2. P. 24-34.

- 9.22. *Hibino H., Fukuda T., Suzuki M. et al.* High-temperature scanning-tunneling-microscopy observation of phase transitions and reconstruction on vicinal Si(111) surface // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47, N 19. P. 13027-13030.
- 9.23. *Minoda H., Yagi K., Meyer-von-Herringsdorf F.J. et al.* Gold-induced faceting on a Si(001) vicinal surface: Spot-profile-analyzing LEED and reflection-electron-microscopy study // *Ibid.* 1999. Vol. 59, N 3. P. 2363-2373.
- 9.24. *Minoda H., Shimamura T., Yagi K. et al.* Formation of hill and valley structures on Si(001) vicinal surfaces studied by spot-profile-analyzing LEED // *Ibid.* 2000. Vol. 61, N 8. P. 5672-5678.

Глава 10

- 10.1. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* 1964. V. 136, N 3. P. D864-D871.
- 10.2. *Kohn W., Sham L.J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Ibid.* 1965. V. 140, N 4. P. A1133-A1138.
- 10.3. *Lang N.D., Kohn W.* Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy // *Phys. Rev. B*. 1970. Vol. 1, N 12. P. 4555-4568.
- 10.4. *Crommie M.F., Lutz C.P., Eigler D.M.* Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas // *Nature*. 1993. Vol. 363. P. 524-527.
- 10.5. *Lang N.D., Kohn W.* Theory of metal surfaces: Work function // *Phys. Rev. B*. 1971. Vol. 3, N 4. P. 1215-1221.
- 10.6. *Kessau S.D.* Evidence for a new broadening mechanism in angle-resolved photoemission from Cu(111) // *Phys. Rev. Lett.* 1983. Vol. 50, N 7. P. 526-529.
- 10.7. *Hubert S.L., Johnson P.D., Stoffel N.G. et al.* Crystal-induced and image-potential-induced empty surface states on Cu(111) and Cu(001) // *Phys. Rev. B*. 1985. Vol. 31, N 10. P. 6813-6817.
- 10.8. *Uhrberg R. I.G., Hansson G.V., Nicholls J.M., Flodström S.A.* Experimental evidence for one highly dispersive dangling-bond band on Si(111)2x1 // *Phys. Rev. Lett.* 1992. Vol. 68, N 15. P. 1632-1635.
- 10.9. *Himpel F.J., Heilmann P., Eastman D.E.* Surface states on Si(111)-2x1 // *Phys. Rev. B*. 1981. Vol. 24, N 4. P. 2003-2008.
- 10.10. *Perfetti P., Nicholls J.M., Reihl B.* Unoccupied surface-state band on Si(111)2x1 // *Ibid.* 1987. Vol. 36, N 11. P. 6160-6163.
- 10.11. *Pandey K.C.* Theory of semiconductor surface reconstruction: Si(111)-7x7, Si(111)-2x1, and GaAs (110) // *Physica B*. 1983. Vol. 117/118. P. 761-766.
- 10.12. *Mårtensson P., Ni W.X., Hansson G.V.* Surface electronic structure of Si(111)7x7-Ge and Si(111)5x5-Ge studied with photoemission and inverse photoemission // *Phys. Rev. B*. 1987. Vol. 36, N 11. P. 5974-5981.
- 10.13. *Uhrberg R.I.G., Kourilo T., Chao Y.C.* Low-temperature photoemission study of the surface electronic structure of Si(111)7x7 // *Ibid.* 1998. Vol. 58, N 4. P. R1730-R1733.
- 10.14. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.K.* Surface electronic structure of Si(111)-(7x7) resolved in real space // *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 56. P. 1972-1975.
- 10.15. *Himpel F.J.* Inverse photoemission from semiconductors // *Surface Sci. Rep.* 1990. Vol. 12, N 1. P. 3-48.
- 10.16. *Widrow R., Auvaria P.A.* Atom-resolved surface chemistry using scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 60, N 11. P. 1049-1052.
- 10.17. *Himpel F.J.* Experimental probes of the surface electronic structure // *Handbook of surface science. Amsterdam: Elsevier, 2000. Vol. 2. Electronic structure of surface science. Ed. by K. Horn, M. Scheffer, P. 357-382.*
- 10.18. *Loas R., Altmann K.N., Himpel F.J.* Fermi surface of Si(111)7x7 // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61, N 16. P. 10845-10853.
- 10.19. *Uhrberg R. I.G., Bringuas R.D., Ohnsted M.A. et al.* Electronic structure, atomic structure and passivated nature of the arsenic-terminated Si(111) surface // *Ibid.* 1987. Vol. 35, N 8. P. 3945-3951.
- 10.20. *Hybertsen M.S., Louie S.G.* Theory of quasiparticle surface states in semiconductors surfaces // *Ibid.* 1988. Vol. 38. P. 4035-4044.
- 10.21. *Kinoshita T., Kono S., Sugawa T.* Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface: Comparison with Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al, -Ga, and -In surfaces // *Ibid.* 1986. Vol. 34, N 4. P. 3011-3014.
- 10.22. *Nicholls J.M., Martensson P., Hansson G.V., Northrup J.E.* Surface states on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In: Experiment and theory // *Ibid.* 1985. Vol. 32, N 2. P. 1333-1335.
- 10.23. *Nicholls J.M., Reihl B., Northrup J.E.* Unoccupied surface states revealing the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al, -Ga, and -In adatom geometries // *Ibid.* 1987. Vol. 35, N 8. P. 4137-4140.
- 10.24. *Bauerle F., Monch W., Benler M.* Correlation of electronic surface properties and surface structure on cleaved silicon surfaces // *J. Appl. Phys.* 1972. Vol. 43, N 10. P. 3917-3919.
- 10.25. *Shiraki I., Tanigawa Y., Hobar R. et al.* Independently driven four-tip probes for conductivity measurements in ultrahigh vacuum // *Surface Sci.* 2001. Vol. 493, N 1/3. P. 633-643.
- 10.26. *Shiraki I., Nagao T., Hasegawa S. et al.* Micro-four-point probes in a UHV scanning tunneling microscope for *in-situ* surface-conductivity measurements // *Surface Rev. and Lett.* 2006. Vol. 7, N 3/6. P. 533-537.
- 10.27. *Hasegawa S., Grey F.* Electronic transport at semiconductor surfaces: from point-contact transistor to micro-four-point probes // *Surface Sci.* 2002. Vol. 500. P. 84-104.
- 10.28. *Hasegawa S., Shiraki I., Tanigawa Y. et al.* Measurement of surface electron conductivity using micro 4-probe // *Solid State Phys.* 2002. Vol. 37, N 5. P. 299-308.
- 10.29. *Jakobi K.* Physics of solid surfaces // *Electronic structure of surfaces: Metals / Ed. by G. Chiarotti B.; Heidelberg: Springer, 1993. P. 29-351. (Landolt-Börnstein Vol. III, 24b).*
- 10.30. *Goddard P.J., Lambert R.M.* Adsorption-desorption properties and surface structural chemistry of chlorine on Cu(111) and Ag(111) // *Surface Sci.* 1977. Vol. 67, N 1. P. 180-194.

- 10.31. *Lundgren E. Å., Wallden L.* Electronic structure of clean and oxygen exposed Na and Cs monolayers on Cu(111) // *Phys. Rev. B.* 1980. Vol. 22, N 12. P. 5967-5979.
- 10.32. *Müller E. W.* Work function of tungsten single crystal planes measured by the field emission microscope // *J. Appl. Phys.* 1955. Vol. 26, N 6. P. 732-737.
- 10.33. *Smith G. F.* Thermionic and surface properties of tungsten crystal // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 94, N 2. P. 295-308.
- 10.34. *Fowler R. H.* The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures // *Ibid.* 1931. Vol. 38, N 1. P. 45-56.
- 10.35. *Carlsson P. O., Berge S., Sigvald B. J.* Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111), and (112) faces // *Phys. Rev. Lett.* 1972. Vol. 28, N 12. P. 738-739.

Глава 11

- 11.1. *Brault P., Kasper H., Tsvetkov J. P.* Molecular beam studies of sticking of oxygen on the Rh(111) surface // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106, № 21. P. 8876-8889.
- 11.2. *Lombardo S. J., Bell A. T.* A Review of theoretical models of adsorption, diffusion, desorption, and reaction of gases on metal surfaces // *Surface Sci. Rep.* 1991. Vol. 13, N 1/2. P. 1-72.
- 11.3. *Barnett S. A., Winters R. F., Greene J. E.* The interaction of Sb_4 molecular beams with Si(100) surfaces: Modulated-beam mass spectrometry and thermally stimulated desorption studies // *Surface Sci.* 1986. Vol. 165, N 2/3. P. 303-326.
- 11.4. *King D. A., Wells M. C.* Reaction mechanism in chemisorption kinetics: Nitrogen on the {100} plane of tungsten // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1974. Vol. 339. P. 245-269.
- 11.5. *Bruts P., Brenig W., Groß A. et al.* Reaction dynamics of molecular hydrogen on silicon surfaces // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, N 8. P. 5978-5991.
- 11.6. *Rettner C. T., De Louche L. A., Auerbach D. J.* Effect of incident kinetic energy and surface coverage on the dissociative chemisorption of oxygen on W(110) // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 85, N 2. P. 1131-1148.
- 11.7. *Comsa G., David R.* The purely «fast» distribution of H_2 and D_2 molecules desorbing from Cu(100) and Cu(111) surfaces // *Surface Sci.* 1982. Vol. 117, N 1. P. 77-84.
- 11.8. *Comsa G., David R.* Dynamical parameters of desorbing molecules // *Surface Sci. Rep.* 1985. Vol. 5, N 4. P. 145-198.
- 11.9. *Hasegawa S., Damon H., Ino S.* A study of adsorption and desorption processes of Ag on Si(111) surface by means of RHEED-TRAXS // *Surface Sci.* 1987. Vol. 186. P. 138-162.
- 11.10. *Rodhead P. A.* Thermal desorption of gases // *Vacuum.* 1962. Vol. 12. P. 293-311.
- 11.11. *Bauer E., Bonczek F.* Thermal desorption of metals from tungsten single crystal surfaces // *Surface Sci.* 1975. Vol. 53, N 1. P. 87-109.

- 11.12. *Thomy A., Duval X., Reynier J.* Two-dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids // *Surface Sci. Rep.* 1981. Vol. 1, N 1. P. 1-38.
- 11.13. *Ramsier R. D., Yates J. T.* Electron-stimulated desorption: Principles and applications // *Ibid.* 1991. Vol. 13, N 0/8. P. 243-378.
- 11.14. *Cheng C. C., Gao Q., Cheyke W. J., Yates J. T.* Transformation of C₁ bonding structures on Si(100)-(2x1) // *Phys. Rev. B.* 1992. Vol. 46, N 18. P. 12810-12813.

Глава 12

- 12.1. *Garner R.* Diffusion of adsorbates on metal surfaces // *Rep. Prog. Phys.* 1990. V. 53. P. 917-1092.
- 12.2. *Seebauer H. P. E. G., Jung M. Y. L.* Surface diffusion on metals, semiconductors, and insulators // *Physics of covered solid surfaces* / Ed. by H. P. Bonzel. B.: Springer, 2001. P. 455-530. (Landolt-Börnstein, Vol. III/42A1).
- 12.3. *Bonzel H. P.* Surface diffusion on metals // *Diffusion in solid metals and alloys* / Ed. by O. Muehleberg. B.: Springer, 1990. P. 717-748. (Landolt-Börnstein, Vol. III/26).
- 12.4. *Ayrault G., Ehrlich G.* Surface self-diffusion on an fcc crystal: An atomic view // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 60, N 1. P. 291-294.
- 12.5. *Xiao X. D., Zhu X. D., Damm W., Shen Y. R.* Anisotropic surface diffusion of CO on Ni(110) // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 66, N 18. P. 2352-2355.
- 12.6. *Легков Р. Е., Караманов Ю. С., Михайлов Е. Г.* Структурная анизотропия диффузии ^{63}Ni на поверхности W // *Укр. физ. журн.* 1982. Т. 27, N 10. С. 1865-1867.
- 12.7. *Pedersen M. Ø., Østerhånd L., Mortensen J. J. et al.* Diffusion of N adatoms on the Fe(100) surface // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 84, N 13. P. 4898-4901.
- 12.8. *Kilgus G. L.* Field ion microscope studies of single-atom surface diffusion and cluster nucleation on metal surfaces // *Surface Sci. Rep.* 1994. Vol. 21, N 1-2. P. 1-88.
- 12.9. *Whigley J. D., Ehrlich G.* Surface diffusion by an atomic exchange mechanism // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 44, N 10. P. 661-663.
- 12.10. *Lashon L. J., Hu W.* Direct observation of the quantum tunneling of single hydrogen atoms with a scanning tunneling microscope // *Ibid.* 2000. Vol. 85, N 21. P. 4566-4569.
- 12.11. *Magne A. J., Rose F., Bois C., Dujardin G.* An scanning tunneling microscopy study of the diffusion of a single or a pair of atomic vacancies // *Surface Sci.* 2001. Vol. 486, N 3. P. 226-238.
- 12.12. *Van Gastel R., Somfai E., Van Abbeke S. B. et al.* Nothing moves a surface: Vacancy mediated surface diffusion // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 86, N 8. P. 1562-1565.
- 12.13. *Grant M. L., Swartzentruber B. S., Bartelt N. C., Hannon J. B.* Diffusion kinetics in the Pd/Cu(001) surface alloy // *Ibid.* 2001. Vol. 86, N 29. P. 4588-4591.

- 12.14. Kyono K., Ehrlich G. Diffusion and dissociation of platinum clusters on Pt(111) // *Surface Sci.* 1999. Vol. 437, N 1. P. 29-37.
- 12.15. Kwohng G. L. Atomic view of cluster diffusion on metal surfaces // *Prog. Surface Sci.* 1996. Vol. 53, N 2/4. P. 217-223.
- 12.16. Lindroth T. R., Hurch S., Petersen L. et al. Novel mechanism for diffusion of one-dimensional clusters: Pt/Pt(110)-(1×2) // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 82, N 7. P. 1494-1497.
- 12.17. Бондарова О. В., Гурьянов Ю. Л., Лифшиц В. Г., Чурюнов Б. К. Рост островчатых фаз при диффузии и адсорбции иодия на поверхности Si(111) // *Полупроводники. Физика, химия, механика.* 1988. N 8. P. 54-60.
- 12.18. Yamaguchi H., Sakonuma S., Asaoka T. et al. Electromigration of Ag ultrathin films on Si(111)7×7 // *Jap. J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 27, N 9. P. L1603-L1605.
- 12.19. Szwarcztuber B. S. Direct measurement of surface diffusion using atom-tracking scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76, N 3. P. 459-462.
- 12.20. Labeyrie A. T., Nounants A. G., Vidula Yu. S. Diffusion of dysprosium on the (111) surface of molybdenum // *Surface Sci.* 1998. Vol. 399, N 2/3. P. 297-304.
- 12.21. Mullins W. W. Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity // *J. Appl. Phys.* 1959. Vol. 30, N 1. P. 77-83.
- 12.22. Гурьянов Ю. Л., Кайановский Ю. С., Лифшиц В. Г., Самодиффузия кремния на монокристаллической поверхности (111) и (100) // *Кристаллография.* 1981. Т. 26, N 3. С. 561-570.
- 12.23. Stroscio J. A., Pierce D. T., Dragoset R. A. Homoepitaxial growth of iron and a real space view of reflection-high-energy-electron diffraction // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70, N 23. P. 3615-3618.
- 13.7. Michely T., Comsa G. Temperature dependence of the spitting morphology of Pt(111) // *Ibid.* 1991. Vol. 26, N 1/3. P. 217-216.
- 13.8. Michely T. Atomare Prozesse bei der Pt-Abscheidung auf Pt(111). Habilitationsschrift. Bonn, 1996.
- 13.9. Stroscio J. A., Pierce D. T., Dragoset R. A. Homoepitaxial growth of iron and a real space view of reflection-high-energy-electron diffraction // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70, N 23. P. 3615-3618.
- 13.10. Lai M.-Y., Wang Y.-L. Direct observation of two dimensional stage clusters // *Ibid.* 1998. Vol. 81, N 1. P. 164-167.
- 13.11. Voigtländer B., Kästner M., Smoliner P. Magic islands in Si/Si(111) homoepitaxy // *Ibid.* 1998. Vol. 81, N 4. P. 858-861.
- 13.12. Rosenfeld G., Murgersberger K., Esser M., Comsa G. Dynamics and stability of nanostructures on metal surfaces // *Appl. Phys. A.* 1999. Vol. 69, N 5. P. 489-496.
- 13.13. Schwöbel R. L. Step motion on crystal surfaces // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 37, N 10. P. 3692-3696.
- 13.14. Ehrlich G., Haulta F. G. Atomic view of surface self-diffusion: Tungsten on tungsten // *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 44, N 3. P. 1039-1049.
- 13.15. Rosenfeld G., Poelsma B., Comsa G. Epitaxial growth modes for from equilibrium // *The chemical physics of solid surfaces.* Amsterdam: Elsevier, 1997. Vol. 8: Growth and properties of ultrathin epitaxial layers / Ed. by D. A. King, D. P. Woodruff. P. 66-101.
- 13.16. People R., Bean J. C. Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for Ge₂Si₂ → Si strained-layer heteroepitaxy // *Appl. Phys. Lett.* 1985. Vol. 47, N 3. P. 322-324.
- 13.17. Zotov A. V., Korshakov V. V. Present status of solid phase epitaxy of vacuum-deposited silicon // *J. Crystal Growth.* 1989. Vol. 98. P. 519-530.
- 13.18. Pütz N., Voshoff E., Hennecks H. et al. GaAs growth in metal-organic-MBE // *J. Vacuum Sci. and Technol. B.* 1983. Vol. 1, N 2. P. 671-673.
- 13.19. Eaglesham D. J., Unterwald F. C., Jacobson D. C. Growth morphology and the equilibrium shape: The role of surfactants in Ge/Si island formation // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 70, N 7. P. 960-969.
- 13.20. Sumitomo K., Kobayashi T., Shari F. et al. Hydrogen-mediated epitaxy of Ag on Si(111) as studied by low-energy ion scattering // *Ibid.* 1991. Vol. 66, N 9. P. 1193-1196.
- 13.21. Zahl P., Kury P., Horn-von Hoegen M. Interplay of surface morphology, strain relief, and surface stress during surfactant mediated epitaxy of Ge on Si // *Appl. Phys. A.* 1999. Vol. 69, N 5. P. 481-488.
- 13.22. Vogt H. A., van der Vrijmuth J., Behm R. J., Wang E. S. Shaded nucleation in the homoepitaxial growth of Ag(111) // *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 57, N 7. P. 4127-4131.
- 13.23. Brune H., Dales G. S., Jacobsen J. et al. Measuring surface diffusion from nucleation island density // *Ibid.* 1999. Vol. 60, N 8. P. 5991-6006.

Глава 13

Глава 14

- 14.1. Buffat Ph., Boroi J.-F. Size effect on the melting temperature of gold particles // *Phys. Rev. A*. 1976. Vol. 13, N 6. P. 2287-2298.
- 14.2. Feynman R.P. There's plenty of room at the bottom // *Eng. and Sci. (Calif. Inst. Technol.)*. 1960. Vol. 23, N 2. P. 22-29. Repr.: *J. Microelectromech. Systems*. 1992. Vol. 1, P. 60. (Cm. russiae: <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>).
- 14.3. Avouris P. Manipulation of matter at the atomic and molecular levels // *Accounts Chem. Res.* 1995. Vol. 28. P. 95-102.
- 14.4. Eigler D.M., Schweser E.K. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope // *Nature*. 1990. Vol. 344. P. 524-526.
- 14.5. Cronmoss M.F., Lutz C.P., Eigler D.M. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 71, P. 524-527. (<http://www.klauden.ibe.com/viz/stm/corral.html#tm16>).
- 14.6. Stroscio J.A., Eigler D.M. Atomic and molecular manipulation with scanning tunneling microscope // *Science*. 1991. Vol. 254. P. 1319-1326.
- 14.7. Sarasin A.A., Numata T., Kubo O. et al. STM tip-induced diffusion of In atoms on the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In surface // *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 56, N 12. P. 7449-7454.
- 14.8. Eigler D.M., Lutz C.P., Rudge W.E. An atomic switch realized with the scanning tunneling microscope // *Nature*. 1991. Vol. 352. P. 600-603.
- 14.9. Aono M., Kobayashi A., Grey F. et al. Tip-sample interactions in the scanning tunneling microscope for atomic-scale structure fabrication // *Jap. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32, N 3B. P. 1470-1477.
- 14.10. Hitorugi T., Hashizume T., Heike S. et al. Scanning tunneling spectroscopy of dangling-bond wires fabricated on the Si(100)-2 \times 1-H surface // *Appl. Phys. A*. 1998. Vol. 66. P. S695-S699.
- 14.11. Voigtländer B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth // *Surface Sci. Rep.* 2001. Vol. 43, N 5/8. P. 127-254.
- 14.12. Williams R.S., Medeiros-Ribeiro G., Kamins T.J., Ohlberg D.A. Chemical thermodynamics of the size and shape of strained Ge nanocrystals grown on Si(001) // *Accounts Chem. Res.* 1999. Vol. 32, N 3. P. 425-433.
- 14.13. Tersoff J., Tschert C., Lagally M.G. Self-organization in growth of quantum dot superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76, N 10. P. 1675-1678.
- 14.14. Oeru K., Lifshits V.G., Sarasin A.A. et al. Hydrogen interaction with clean and modified silicon surfaces // *Surface Sci. Rep.* 1999. Vol. 35, N 1/2. P. 1-69.
- 14.15. Kothiyar V.G., Zotov A.V., Sarasin A.A. et al. Formation of the ordered array of Al magic clusters on Si(111)7 \times 7 // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66, N 16. P. 165401-1-165401-4.
- 14.16. Vitals L., Ramsey M.G., Netzer F.P. Nanodot formation on the Si(111)-(7 \times 7) surface by adatom trapping // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 83, N 2. P. 316-319.
- 14.17. Chen Y., Ohlberg D. A. A., Williams R. S. Nanowires of four epitaxial hexagonal silicides grown on Si(001) // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91, N 5. P. 3213-3218.
- 14.18. Chen Y., Ohlberg D. A. A., Medeiros-Ribeiro G. et al. Self-organized growth of epitaxial erbium disulfide nanowires on silicon (001) // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 76, N 26. P. 4004-4006.
- 14.19. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien J.C. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene // *Nature*. 1985. Vol. 318. P. 162-163.
- 14.20. Hutcher M.J., Nalam J.W., Hunt M.R.C. et al. Geometrically ordered island growth of higher fullerenes on Ag/Si(111)-(7 \times 7) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R2H // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 64, N 19. P. 195401-3-195401-6.
- 14.21. Iyama S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56-58.
- 14.22. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Ibid.* 1993. Vol. 363. P. 603-605.
- 14.23. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S. et al. Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single atomic-layer walls // *Sci.* 1990. Vol. 363. P. 605-607.
- 14.24. Dresselhaus M.S. New tricks with nanotubes // *Sci.* 1998. Vol. 281. P. 19-20.
- 14.25. Kim P., Odum T.W., Huang J.L., C.M. Lieber. Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes: Van Hove singularities and end states // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 82, N 6. P. 1225-1228.

- Адзюн 264
 - винный 272
 - термический 272
 Адсорбат 229
 Адсорбционное положение
 - H_2 233
 - S_2 254
 - T_2 254
 - T_4 253
 - «в углублении г.д.у. типа» 247
 - «в углублении г.д.к. типа» 247
 - «мостиковое» 247
 - «верху» 247
 Адсорбция 229, 332
 - диссоциативная 334
 - зависимость от кинетической энергии 342
 - изотерма 353
 - многослойная 356
 - модель Лэнгмюра 333
 - недиссоциативная 333
 - прекурсорная 335
 - взаимодействующие адсорбаты 337
 - взаимодействующие адсорбаты 336
 - угловая зависимость 342
 АЭП см. Анализатор задерживающего поля
 Амплитуда рассеяния 90
 Анализ частиц упругой отдачи 167
 Анализатор задерживающего поля 102
 Анализатор остаточных газов 45
 Анализатор типа пенциллического зеркала 103
- Анализатор энергий электронов 101
 Анализаторы отклоняющего типа 102
 Анизотропия свободной энергии ступеней 410
 АОД модель см. Модель агрегации при ограниченной диффузии
 АСМ см. Атомно-силовая микроскопия
 Атом отдачи
 - энергия 138
 Атомно-силовая микроскопия 196
 - бесконтактный режим 200
 - контактный режим 199
 - режим постоянной высоты 199
 - режим постоянной силы 199
 - полуконтактный режим 200
 Атомные манипуляции 437
 Атомный форм-фактор 90
- Баловое давление 37
 Барьер Эрлиха-Шюбеля 419
 Блокировка 142
 - критический угол 142
 БСВ запись см. Запись Боуэрта-Смолуковского-Вигнера
- Вакансия 264
 Вентили 46
 Вентиль
 - угловой 47
 - шлоунов 47
 Вероятность прилипания 333
 ВММС см. Вторичная ионная масс-спектрометрия
 - динамически 172
- Валканирование 280
 - замедления 279, 280
 Димерная вакансия 275
 Диссоциация несоответствия 402
 Диссоциация
 - винтовая 264, 281
 - несоответствия 285
 - поперечная 282
 Дифракция быстрых электронов 80
 - кривые вставки 85
 Дифракция медленных электронов 88
 - $J-V$ кривые 77
 Диффузионная длина 366
 Диффузия
 - внутрислойная 418
 - межслойная 418
 - под действием поля 442
 Диффузия отдельной молекулы 369
 Длина когерентности 76
 Длина пробега до упругого рассеяния 99
 Длина свободного пробега 113
 Длина свободного пробега электроном 112
 ДМЭ см. Дифракция медленных электронов
 «Дозирование» 413
 «Дозирование» Освальда 414
 «Дозирование» Смолуковского см. Динамическая адсорбция
 Доменина граница 283
 - антифаза 283
 Доменина стенка 283
 - легкая 286
 - тяжелая 286
 Домены
 - антифазные 283
 - ориентационные 283
- Жесткость поверхности 271
- Закон Брэгга 67
 Закон Генри 353
 Запись Боуэрта-Смолуковского-Вигнера 30
 Зарождение образования 404
 Зарождение островков 401
 - начальная стадия 404
- количественный анализ 176
 - основное уравнение 171
 - статическая 172
 Виндальная поверхность 23
 Вольмер-Вебер 398
 ВП см. Временноразрешенный
 Временноразрешенный 153
 Встроенный потенциал 316
 Вторичная ионная масс-спектрометрия 147, 170
 - выход ионов 171
 - динамическая 172
 - количественный анализ 170
 - основное уравнение 171
 - статическая 172
 Высокорастворимый ПЭМ 182
- Гетеродиффузия 363
 Гетерозинтаксия 421
 Гомозинтаксия 418
- Давление
 - единица измерения 35
 ДБЭ см. Дифракция быстрых электронов
 Двумерная конденсация 355
 Двумерная кристаллография 16
 Дегазация 37
 Деворирование ступеней 181
 Дельта-легароматные слои 426
 Десорбционная спектроскопия 347
 Десорбция 343
 - зависимость от кинетической энергии 346
 - негермическая 357
 - термическая 343
 - угловая зависимость 346
 - энергия 344
 Десорбция ионным ударом 361
 Десорбция полем 361
 Дефект
 - димерная вакансия 275
 - нуль-мерный 263
 - одномерный 263
 Дефект Si(100)
 - «окисленный» димер 275
 - А-типа 275
 - В-типа 275
 - С-типа 275
 Дефекты

- режим промежуточных покрывал
404
- уравнение роста 402
- Затемнение 141
- Кристаллический слой 142
- Зона Френкеля 30
- с.д. решетка 31
 - с.д. решетка 30
 - о.д. решетка 31
- Изучение 313
- Изом 264
- Интерфазы границы пленки 62
- Интерфаза БЭТ 356
- Интерфаза Лигмюра 334
- Интерфазная диффузия
спектроскопия 247
- ИПС см. Полюс-
нейтральная зона спектро-
скопии
- Инверсный слой 317
- Ислевы Миллера 18
- с.д. решетка 20
 - трехдольная запись 20
 - четырехдольная запись 20
- Интенсивность рассеяния 90
- Интерфазант 428
- Ионная спектроскопия 136
- Ионно-нейтральная зона спектро-
скопии 130
- Ионное профилирование 148
- Ионное расщепление 55
- Ионное рассеяние 136
- энергия 137
- Ионные пары 445
- Канера
- сверхдлинноволновая 49
- Каналирование 144
- критический угол 144
- Квадратная нейтральная
зона 130
- Квантовая длина 434
- Квантовая проводка 434
- Квантовая точка 434
- Квантовый «загон» 441
- Квантовый размерный эффект
433
- Кинематическое приближение 90
- Контрастная спектроскопия
ионного рассеяния прямого
столкновения 156
- Контрастность 404, 413
- динамическая 414
- Контактные островки 407
- Кона-Шая
- уравнения 299
- Контактная разность потенциалов
328
- Конус блокировки 142
- Конус затенения 141
- Коперничевский полусферический
анализатор 104
- Коэффициент конденсации 333
- Коэффициент прилипания 333
- зависимость от температуры
339
- Коэффициенты элементной
чувствительности 112
- КРП см. Контактная разность
потенциалов
- Кристаллическая структура 16
- Кристаллический островок 401
- КСИРПС см. Контрастная
спектроскопия ионного рассеяния
прямого столкновения
- Магнитские кластеры 415, 455
- Магнитские островки 415
- Манипулятор 53
- Манометр
- Вайрде-Альперта 44
 - вакуумный 44
 - термометрический 43
- Манометры 43
- Мгновенная десорбция 349
- Металл-органическое осаждение из
пара 426
- Металлическая поверхность 315
- Металлоорганическая МЛЭ 426
- Метод гомологии 449
- Метод импульса напряжения 449
- Метод Кельвина 329
- Метод программирования темпера-
туры 349
- Механизм роста
- Вольмера-Вебера 398
 - островковый 398
 - послыльный 398

- послыльный шлоос-островковый
398
 - Странского-Крастанова 398
 - Фрайта - ван дер Мерве 398
- Микроскопия медленных электро-
нов 185
- светловольными изображениями
186
 - темновольными изображениями
186
- МЛЭ см. Молекулярно-лучевая
эпитаксия
- Многоословный рост 419
- Многоосевные нанотрубки 457
- Модель DAS см. Модель димеров-
адаптомов-дефектов упаковки
- Модель агрегации при ограничен-
ной диффузии 407
- Модель димеров-адаптомов-
дефектов упаковки 218
- адатомы 219
 - димерные ряды 219
 - релаксация 220
 - угловые ямки 219
- Модель жезе 300
- Молекулярно-лучевая эпитаксия
423
- Молекулярное течение 36
- Моислей 231
- МС см. Монослой
- МСНТ см. Многосежные
нанотрубки
- Нанокластеры 453
- Нанопроволока 454
- Наноструктуры 453
- Насосы 40
- адсорбционные 41
 - ионные 41
 - магниторазрядные 41
 - ротационные 40
 - титановые субимпационные 42
 - турбомолекулярные 42
- Насыщающая концентрация
островков 405
- Натекатель 64
- Несоответствие решеток 285, 421
- Низковидельные плоскости
- г.п. кристалл 22
 - с.д. кристалл 21
- кристалл со структурой лавана
22
 - о.д. кристалл 21
- Облаченный слой 317
- Облученный слой 317
- Обратная фазовая 107
- Облученный пленки 117
- Одноосевные нанотрубки 407
- вигониевые 459
 - кристаллоидные 459
 - хиральные 459
 - хиральный вектор 459
 - хиральный угол 460
- Оже
- нейтральная 156
 - протонная 165
 - релаксация 156
 - электронная 165
 - винтовая 166
- Оже-спектр 167
- дифференцирование 167
- ОСНТ см. Одноосевные нано-
трубки
- Островки адатомов 417
- Островки вакансий 416
- Островковый рост 398
- Остатки ДЭЗ 86
- Остатки Фрайта 300, 398
- Отражательная электронная
микроскопия 143
- ОЭМ см. Отражательная
электронная микроскопия
- Передельная длина 78
- Периодический рост 414
- Перколяция 404
- ПИМ см. Полюс ионная
спектроскопия
- ПДП см. Приближение локальной
валентности
- Плазма 117
- Плотность островков
- 0Д 437
 - 1Д 437
 - 2Д 435
 - 3Д 435
- Поверхностная диффузия
- анизотропия 372

- анизотропия по направлениям 372
- кристаллографическая 373
- морфологическая 373
- анизотропный механизм 379
- второй закон Фика 365
- Закон Фика 365
- коэффициент 364
- коэффициент переноса 369
- коэффициент 370
- метод Больцмана-Матани 391
- метод сложения за атомы 389
- металлами атомного объема 377
- металлами раскалывающегося ковра 386
- металлами тушепроводящих 378
- ориентационная анизотропия 372
- первый закон Фика 365
- подложка 365
- прыжковый механизм 373
- скачковая 363
- случайное блуждание 363
- обобщенная 370
- тридцатипятикратный множитель 370
- эмпирическая 369
- Поверхностная диффузия кластеров 381
- индивидуальный механизм 382
- коллективный механизм 383
- Поверхностная проводимость 315
- Поверхностная фаза 230
- слабопериодическая 286
- переизбыток состава 231
- состав 231
- Поверхностная энергия 268
- Поверхностное натяжение 268
- Поверхностные резонансные состояния 365
- Поверхностные состояния 303
- замкнутые 306
- Поверхностные состояния
 - «кристаллические» 305
 - неизолированные 307
 - несобственные 306
 - обусловленные потенциалом изображения 306
 - собственные 305
- Тамака 304
- Шаблоны 303
- Поверхностный ток 161
- Поверхностный плазмон 118
- Поверхность
 - анизальная 267
 - жесткость 271
 - сингулярная 267, 269
 - фазированная 271
- Подложка 229
- плотностью верхних атомов 232
- Покрываете
 - аллюриата 231
 - атомной подложки 232
- Полиан Вигнер
 - уранием 343
- Полевая дисорбция 361
- Полевая ионная микроскопия 177
- Полевая эмиссионная микроскопия 175
- Полевая эмиссия 324
- Полуживое полукристалла 266
- Полупроводниковая поверхность 315
- Полярная диаграмма поверхностной энергии 269
- Полярная поверхность 225
- Порог фотонности 327
- Послойный рост 398, 419
- Послойный-плос-островковый рост 398
- Построение Вигнера-Зейтца 17
- Построение Вульфа 269
- Построение Эвальда 67
- Прекурсорное состояние 335
- Приближение локальной плотности 299
- Проводимость 36
- Прогресс 37
- Просвечивающая электронная дифракция 95
- Просвечивающая электронная микроскопия 180
- Профиль рефлекса ДМЭ 76
- ПЭД см. Просвечивающая электронная дифракция
- ПЭМ см. Полевая эмиссионная микроскопия, см. Просвечивающая электронная микроскопия

Работа выхода 302, 321

- эверети 324
- абсолютная 324
- двойной метод 330
- метод Кельвина 329
- метод колеблющегося конденсатора 329
- относительные методы 328
- иловая эмиссия 324
- термоэлектронная эмиссия 325
- фотоэлектронная эмиссия 327
- металл 321
- полупроводник 323
- Разветвленные островки 407, 408
- Размер критического островка 401
- Радиентриропатная плоскость 23
- азимут наклона 23
- зона наклона 23
- угол наклона 23
- Распределение островков по размеру 410
- Распыление 145
- выход 145, 171
- Режим агрегации 404
- Режим «спридли, куда попал» 407
- Режим роста
 - псевдоморфный 422
 - соразмерный 421
- Резерфордского обратного рассеяния
 - основы 136
- Резонансная ионизация 150
- Резонансная нейтрализация 149
- Реконструкция 204
- консервативная 233
- неконсервативная 233
- Релаксация 203
- латеральная 204
- нормальная 204
- параллельная 204
- Рентгеновская дифракция 87
- Рентгеновская дифракция под скользящим углом 87
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 124
- Решетка 16
- гексагональная 18
- квадратная 18
- косугольная 18
- прямоугольная 18
- ориентированная прямоугольная 18
- Резерфорд-Дуэман
- уравнение 325
- Рост за счет движения ступеней 419
- РФЭС см. Фотоэлектронная спектроскопия
- Фотоэлектронная спектроскопия
 - Самодиффузия 363
 - Синорганитизация 410
 - Свердловский вакуум 32
 - Сверхпроводниковая система 38
 - Сегрегация 425
 - Сетка дислокаций анизотропии 286
 - Сечение ионизации 113
 - Сечение рассеяния 140
 - СИР см. Спектроскопия вольного рассеяния
 - СИР при использовании атомов тяжелых металлов 153
 - Син-диффузия ван-Хова 462
 - Система отсчета 65
 - Сканирование с точкой обратной решетки 93
 - Сканирующая туннельная микроскопия 191
 - режим постоянного тока 194
 - режим постоянной высоты 194
 - Сканирующая туннельная спектроскопия 193, 195
 - Сканирующая электронная микроскопия 187
 - Скол 52
 - Скорость отсчета 35
 - Скорость потери энергии из-за туннелинга 145
 - Слай пространственного заряда 316
 - Слай Стравинского-Кростанова 399
 - Смотровые очки 36
 - Собственные диффузия 370
 - Слоговая модель сплитных триггеров 257
 - Спектр ЭОС см. Око-спектр
 - Спектроскопия вольного рассеяния 152

- выходя из зрения 159
- среднее значение 159
- Спектроскопия внешнего рассеяния прямого столкновения 156
- Спектроскопия прямой отдачи 168
- Спектроскопия рассеяния в отдачи 168
- Спектроскопия рассеяния медленных ионов 152
- Спектроскопия резерфордского обратного рассеяния 159
- Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами 114, 116
- Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами высокого разрешения 120
- СРМН см. Спектроскопия рассеяния медленных ионов
- СРОР см. Спектроскопия резерфордского обратного рассеяния
- СТМ см. Сканирующая туннельная микроскопия
- СТС см. Сканирующая туннельная спектроскопия
- Статистическая коллизия 414
- Стерили обратная решетка 69
- Странский-Крестанин 398
- Структура «гор и долин» 294
- Структура атома 214
- Структурный анализ с помощью рентгеновской дифракции 91
- Структурный фактор 90
- Ступенчатая поверхность 23
- Ступень S_n см. Ступень Si(100) А-типа
- Ступень S_0 см. Ступень Si(100) В-типа
- Ступень Si(100)
 - А-типа 289
 - В-типа 289
 - инверсионная 290
 - перестроенная 290
- Сурфактант 428
- СХПЗФ см. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами
- СЭМ см. Сканирующая электронная микроскопия
- Твердофазная эпитаксия 425
- Теория маслятаборания 411
- Теория функциональной плотности 297
- Термическая десорбция 343
- Термо-десорбционная спектроскопия 347
- Термоэлектронная эмиссия 325
- Терраса 268
- Терраса Si(100)
 - А-типа 289
 - В-типа 289
- Тезина сверхвысокого вакуума 37
- Тень
 - виртуальная 37
 - реальная 37
- Точечные дефекты 264
- Туннельная спектроскопия токовых изображений 195
- ТФП см. Теория функциональной плотности
- ТФЭ см. Твердофазная эпитаксия
- Углеродные нанотрубки 457
- Укрупление островков 413
- Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия 124, 131
- УНТ см. Углеродные нанотрубки
- Уравнение Гиббса-Томпсона 414
- Уравнение отскачки 37
- Уравнение Полаки-Вингера 343
- Уравнение Ричардсона-Дуплана 325
- Уравнение Фюллера-Нордгейма 325
- Уравнение Хилла-ДеБура 354
- Уравнения Кола-Шьюн 299
- УФЭС см. Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
- УФЭС с интегрированием по углам 131
- УФЭС с угловым разрешением 131
- Фазовая диаграмма 240, 244, 245

- Фазовый переход
 - второго рода 243
 - первого рода 243
- Фазовый переход
 - «порядки-беспорядок» 243
- Фазовый переход
 - «порядок-порядок» 243
- Фактор обратного рассеяния 111, 113
- Фасетирование 293, 294
- Фасетки 271
- Фиссорбция 230
- Флапсы 50
 - Конфлат 50
- Форма островков 406
- Формула Лэнгмюра 117
- Формула Резерфорда для оценки рассеяния 140
- Фотоэлектронная спектроскопия 360
- Фотоэлектрический эффект 123
- Фотоэлектронная дифракция 97
- Фотоэлектронная спектроскопия 123
 - двухфотонная 307
 - инокросная 307
 - тормозного излучения 307
- Фотузер-Нордгейм
 - уравнение 325
- Франк - ван дер Мерсе 398
- Фуллерены 455
- Фуллерены 457
- Фуллерид 456
- Фуллерит 456
- Функция Паттерсона 90, 92
- Функция экранирования 140
- ФЭД см. Фотоэлектронная дифракция
- ФЭС см. Фотоэлектронная спектроскопия
 - количественный анализ 127
- Хит-кластер 450
- Хемосорбция 230
- Хилл-ДеБур
 - уравнение 354
- Химическая диффузия 369
- Химическая лучевая эпитаксия 427
- Химическая обработка
 - et alib 54
- et alib 54
- Химическое сдвиг 129
- Химический коэффициент диффузии 369
- Химическое осаждение из пара 426
- Численный анализатор 102
- Шоттки эффект 327
- Экспериментальное обнаружение ФЭС 124
- Электрическая токмокость 51
- Электронотрица 367
- Электронная оже-спектроскопия 105
- Электронная спектроскопия 96
 - для химического анализа 124
- Электроно-лучевой аналитический 61
- Электронно-стимулированная десорбция 357, 446
 - условия зависимости 360
- Энергия изобили 344
- Энергия оже-электронов 107
- ЭОД см. Электронная оже-дифракция
- ЭОС см. Электронная оже-спектроскопия
- ЭСД см. Электронно-стимулированная десорбция
- ЭСХА см. Электронная спектроскопия для химического анализа
- Эффект фокусирова 145
- Эффект Шоттки 327
- Ячейка Вангера-Зейтца 17
- Ячейка Кюденна 60
- γ-диаграмма 269
- γ-связанные потоки 216
- Ag(110) 122
- Al 118
- Al₂O₃ 139
- Al(110)1×1 206
- Au(100) 282

- Cs(001) 212
 Cs(110) \times 1-Pb 251
 Cs(110) \times 1-Pb 230
 Cs(111) 133, 286, 308
 Fe(211) \times 1 207
 GaAs(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 226
 GaAs(100) 86
 GaAs(110) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 224
 GaAs(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 225
 GaP(110) 279
 Ge(100) $c(4 \times 2)$ 215
 Ge(100) 2×1 215
 Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 253
 Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb 253, 257
 Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 253
 Ge(111) (2×8) 221
 Ge(111)-Ga γ -фаза 287
 Ge(111) 2×1 217, 221
 InP(110) 277
 InSb(111) 2×2 93
 Na 127
 NaCl 182
 NaCl(100) 280
 Ni(110) 2×1 -CO 249
 Ni(110) 4×1 -S 251
 Pb110 165
 Pt(100) квазиквадратная 209
 Pt(110) 2×1 210
 Pt(111) 153, 154
 Si(100) 109, 130
 Si(100) $c(4 \times 2)$ 215
 Si(100) 1×1 -H 259
 Si(100) 2×1 159, 184, 186, 200, 214
 - одноэлементная 292
 Si(100) 2×1 -H 169, 259
 Si(100) 2×2 -Ga 79
 Si(100) 3×1 -H 260
 Si(100) 4×3 -In 75
 Si(111) 171
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 235, 256, 274
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 253, 279
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 254
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 253, 255
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga 253, 279
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In 75, 253, 279, 283, 314
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb 253, 257
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sb 255
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 253
 Si(111) 1×1 186
 Si(111) 1×1 -As 313
 Si(111) 11×11 220
 Si(111) 2×1 216, 310
 Si(111) 2×2 -In 75
 Si(111) 3×3 220
 Si(111) 4×1 -In 283
 Si(111) 5×5 220
 Si(111) 7×7 83, 84, 117, 130, 186
 Si(111) 7×7 217, 311
 Si(111) 9×9 220
 TbSi₂ 182
 TiO₂(110) 189
 W(100) 143, 162
 W(100) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -R45° 212
 W(100) $c(2 \times 2)$ см. W(100) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -R45°
 W(110) 177, 179

Научное издание

Оура Кенджири
 Лифшиц Виктор Григорьевич
 Саранин Александр Александрович
 Зотов Андрей Валентинович
 Китагава Митсумиро

Введение в физику поверхности

Утверждено в печать

Ученым советом

Института автоматизации и процессов управления
 Дальневосточного технического
 Российской академии наук

Компьютерный набор и верстка произведены
 в Институте автоматизации и процессов управления
 Дальневосточного технического
 Российской академии наук

Зав. редакцией Н.А. Степанова

Художники Ю.И. Дутюкская

Художественный редактор В.Ю. Яковлев