

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

Введение
в физику поверхности



Москва «Наука» 2005

УДК 538.9 + 539.216

ББК 22.3

Ф503

Ответственный редактор: академик РАН, В. И. Сергиенко

Оглавление

Введение	11
Глава 1. Основы двумерной кристаллографии	15
1.1. Двумерные решетки	15
1.1.1. Решетка, базис и кристаллическая структура (трехмерный случай)	15
1.1.2. Концепция двумерной ($2D$) решетки	16
1.1.3. Двумерные решетки Браве	17
1.2. Индексы Миллера плоскостей кристалла	17
1.2.1. Определение индексов Миллера	17
1.2.2. Низкоиндексные плоскости некоторых важных кристаллов	20
1.2.3. Высокоиндексные ступенчатые поверхности	21
1.3. Индексы направлений	23
1.4. Запись для описания структуры поверхности	24
1.4.1. Матричная запись	24
1.4.2. Запись Вуда	24
1.4.3. Некоторые примеры	25
1.5. Двумерная обратная решетка	27
1.6. Зона Бриллюэна	29
Задачи	31
Дополнительная литература	31
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	38
2.3.2. СВВ система откачки	40
2.3.3. Сверхвысоковакуумное оборудование	49
2.4. Приготовление атомарно чистой поверхности	52

2.4.1. Скол	52
2.4.2. Прогрев	54
2.4.3. Химическая обработка	54
2.4.4. Ионное распыление и отжиг	55
2.5. Техника напыления в вакууме	56
2.5.1. Основные понятия	56
2.5.2. Источники напыления	58
2.5.3. Кварцевый измеритель толщины пленок	62
2.5.4. Экспозиция образцов в газах	63
Задачи	64
Дополнительная литература	65

Глава 3. Методы анализа поверхности I.

Дифракция	67
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 скользящими углами (РДСУ)	87
3.3.1. Преломление рентгеновских лучей при скользя- щем падении	87
3.3.2. Построение Эвальда для РДСУ и основы кинема- тической 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. Фотоэлектронная дифракция и электронная оже- дифракция	97
Задачи	97
Дополнительная литература	98

Глава 4. Методы анализа поверхности II.

Электронная спектроскопия	99
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 энер- гии электронами	116
4.3.3. СХПЭЭ высокого разрешения	120
4.4. Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС)	123
4.4.1. Фотоэлектрический эффект	123
4.4.2. Экспериментальное оборудование ФЭС	125
4.4.3. Анализ с помощью метода ФЭС	126
Задачи	134
Дополнительная литература	135

Глава 5. Методы анализа поверхности III.

Зондирование ионами	137
5.1. Основные принципы	137
5.1.1. Классическое соударение двух частиц	137
5.1.2. Сечение рассеяния	141
5.1.3. Затенение и блокировка	142
5.1.4. Каналирование	145
5.1.5. Распыление	146
5.1.6. Ионно-стимулированные электронные процессы ...	149
5.2. Спектроскопия рассеяния медленных ионов	153
5.2.1. Общие замечания: достоинства и проблемы	153
5.2.2. Рассеяние ионов щелочных металлов и времяпро- летный анализ	154
5.2.3. Количественный структурный анализ в геометрии прямого столкновения	157
5.3. Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния и спектроскопия рассеяния ионов средних энергий	160
5.3.1. Общие замечания	160
5.3.2. Поверхностный пик	161
5.3.3. Анализ тонких пленок	167
5.4. Анализ частиц упругой отдачи	168
5.5. Вторичная ионная масс-спектроскопия	171
Задачи	174

Дополнительная литература	175
Глава 6. Методы анализа IV. Микроскопия	177
6.1. Полевая эмиссионная микроскопия	177
6.2. Полевая ионная микроскопия	179
6.3. Просвечивающая электронная микроскопия	182
6.4. Отражательная электронная микроскопия	185
6.5. Микроскопия медленных электронов	187
6.6. Сканирующая электронная микроскопия	189
6.7. Сканирующая туннельная микроскопия	193
6.8. Атомно-силовая микроскопия	198
Задачи	202
Дополнительная литература	203
Глава 7. Атомная структура чистых поверхностей	205
7.1. Релаксация и реконструкция	205
7.2. Релаксированные поверхности металлов	208
7.2.1. Al(110)	208
7.2.2. Fe(211)	209
7.3. Реконструированные поверхности металлов	211
7.3.1. Pt(100)	211
7.3.2. Pt(110)	212
7.3.3. W(100)	214
7.4. Поверхность графита	215
7.5. Поверхности элементарных полупроводников	216
7.5.1. Si(100)	216
7.5.2. Si(111)	218
7.5.3. Ge(111)	223
7.6. Поверхности сложных полупроводников типа A ^{III} B ^V ...	225
7.6.1. GaAs(110)	225
7.6.2. GaAs(111) и GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	226
Задачи	229
Дополнительная литература	230
Глава 8. Атомная структура поверхностей с адсорбатами	231
8.1. Поверхностные фазы в субмонослойных системах адсорбат/подложка	231
8.2. Состав поверхностных фаз	233
8.2.1. Покрытие адсорбата	233
8.2.2. Покрытие атомов подложки	234
8.2.3. Экспериментальное определение состава	236

8.3. Фазовая диаграмма	242
8.4. Поверхности металлов с адсорбатами	248
8.4.1. Семейство структур $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на поверхности (111) металлов с г.ц.к. решеткой	248
8.4.2. Ni(110) 2×1 -CO	251
8.4.3. Структуры $n\times 1$ в системах Pb/Cu(110), Bi/Cu(110), Li/Cu(110) и S/Ni(110)	252
8.5. Поверхности полупроводников с адсорбатами	255
8.5.1. Семейство структур $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ на Si(111) и Ge(111) ..	255
8.5.2. Фазы 2×1 , 1×1 и 3×1 в системе H/Si(100)	259
Задачи	262
Дополнительная литература	264
Глава 9. Структурные дефекты поверхности	265
9.1. Общее рассмотрение с использованием модели ТСИ	265
9.1.1. Точечные дефекты	266
9.1.2. Ступени, сингулярные и вицинальные поверхно- сти, фасетки	269
9.2. Некоторые реальные примеры	274
9.2.1. Адаомы	274
9.2.2. Вакансии	277
9.2.3. Дефекты замещения	281
9.2.4. Дислокации	282
9.2.5. Доменные границы	285
9.2.6. Ступени	290
9.2.7. Фасетирование	295
Задачи	297
Дополнительная литература	298
Глава 10. Электронные свойства поверхности	299
10.1. Основы теории функционала плотности	299
10.2. Модель желе	302
10.3. Поверхностные состояния	305
10.4. Электронная структура некоторых поверхностей	311
10.4.1. Si(111) 2×1	312
10.4.2. Si(111) 7×7	313
10.4.3. Si(111) 1×1 -As	315
10.4.4. Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In	316
10.5. Поверхностная проводимость	317
10.6. Работа выхода	323
10.6.1. Работа выхода металлов	323
10.6.2. Работа выхода полупроводников	325

10.6.3. Измерения работы выхода	326
Задачи	332
Дополнительная литература	333
Глава 11. Элементарные процессы на поверхности I.	
Адсорбция и десорбция	335
11.1. Кинетика адсорбции	335
11.1.1. Зависимость от покрытия	336
11.1.2. Зависимость от температуры	342
11.1.3. Зависимость от угла и кинетической энергии	345
11.2. Термическая десорбция	346
11.2.1. Кинетика десорбции	346
11.2.2. Десорбционная спектроскопия	350
11.3. Изотермы адсорбции	356
11.4. Нетермическая десорбция	360
Задачи	364
Дополнительная литература	365
Глава 12. Элементарные процессы на поверхности II.	
Диффузия	367
12.1. Основные уравнения	367
12.1.1. Случайное блуждание	367
12.1.2. Законы Фика	369
12.2. Диффузия отдельного атома и химическая диффузия ..	373
12.3. Собственная диффузия и диффузия массопереноса	374
12.4. Анизотропия поверхностной диффузии	376
12.5. Атомные механизмы поверхностной диффузии	379
12.5.1. Прыжковый механизм	379
12.5.2. Механизм атомного обмена	381
12.5.3. Механизм туннелирования	382
12.5.4. Вакансионный механизм	383
12.6. Поверхностная диффузия кластеров	384
12.7. Поверхностная диффузия и формирование фаз	389
12.8. Поверхностная электромиграция	391
12.9. Экспериментальное изучение поверхностной диффузии .	393
12.9.1. Прямое наблюдение за атомами	393
12.9.2. Метод изменения профиля	394
12.9.3. Капиллярные методы	397
12.9.4. Метод островков	399
Задачи	400
Дополнительная литература	401

Глава 13. Рост тонких пленок	403
13.1. Механизмы роста	403
13.2. Зарождение и рост островков	406
13.2.1. Поверхностная концентрация островков	406
13.2.2. Форма островков	411
13.2.3. Распределение островков по размеру	415
13.2.4. Островки вакансий	421
13.3. Кинетические эффекты в гомоэпитаксии	423
13.4. Эффекты механических напряжений при гетероэпитак- сии	426
13.5. Методы роста тонких пленок	428
13.5.1. Молекулярно-лучевая эпитаксия	428
13.5.2. Твердофазная эпитаксия	430
13.5.3. Химическая лучевая эпитаксия	431
13.6. Рост в присутствии сурфактантов	433
Задачи	436
Дополнительная литература	436
Глава 14. Атомные манипуляции и формирование наноструктур	439
14.1. Объекты нанометрового масштаба и пониженной раз- мерности	439
14.2. Атомные манипуляции с помощью СТМ	443
14.2.1. Перемещение атомов вдоль поверхности	444
14.2.2. Удаление атомов	451
14.2.3. Осаждение атомов	454
14.3. Самоорганизация	456
14.4. Фуллерены и углеродные нанотрубки	461
Дополнительная литература	468
Литература	471
Предметный указатель	491

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, однако, 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 имеет следующее построение. Сначала рассматривается физическое явление, лежащее в основе метода. Затем дается описание экспериментального 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 адатомы, вакансии, ступени и т. д., 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, происходящие при росте пленок (с толщинами, превышающими один монослой), 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* \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , таких что расположение атомов в кристалле при рассмотрении из произвольной точки \mathbf{r} выглядит абсолютно идентично, что и при рассмотрении из точки

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + k\mathbf{c}, \quad (1.1)$$

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

Таким образом, решетка может быть представлена как совокупность точек \mathbf{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:

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

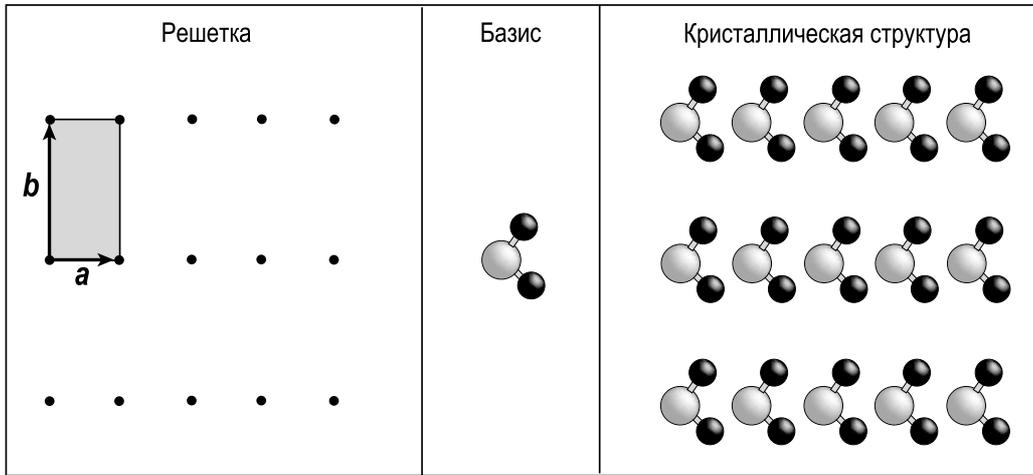


Рис. 1.1. Кристаллическая структура образуется, если присоединить базис к каждой точке решетки

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.

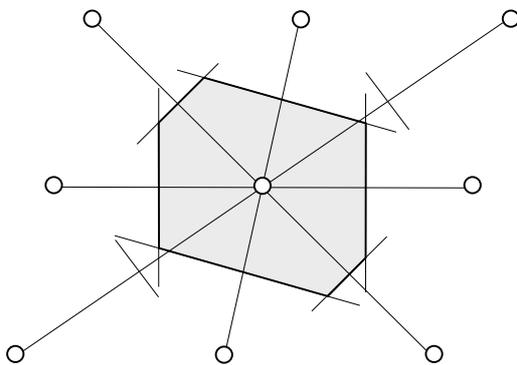


Рис. 1.2. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая построение примитивной ячейки Вигнера–Зейтца

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

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b}. \quad (1.3)$$

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);
- 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 | $ a \neq b , \gamma \neq 90^\circ,$ |
| • прямоугольная решетка | $ a \neq b , \gamma = 90^\circ,$ |
| • прямоугольная центрированная решетка | $ a \neq b , \gamma = 90^\circ,$ |
| • квадратная решетка | $ a = b , \gamma = 90^\circ,$ |
| • гексагональная решетка | $ a = b , \gamma = 120^\circ.$ |

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:

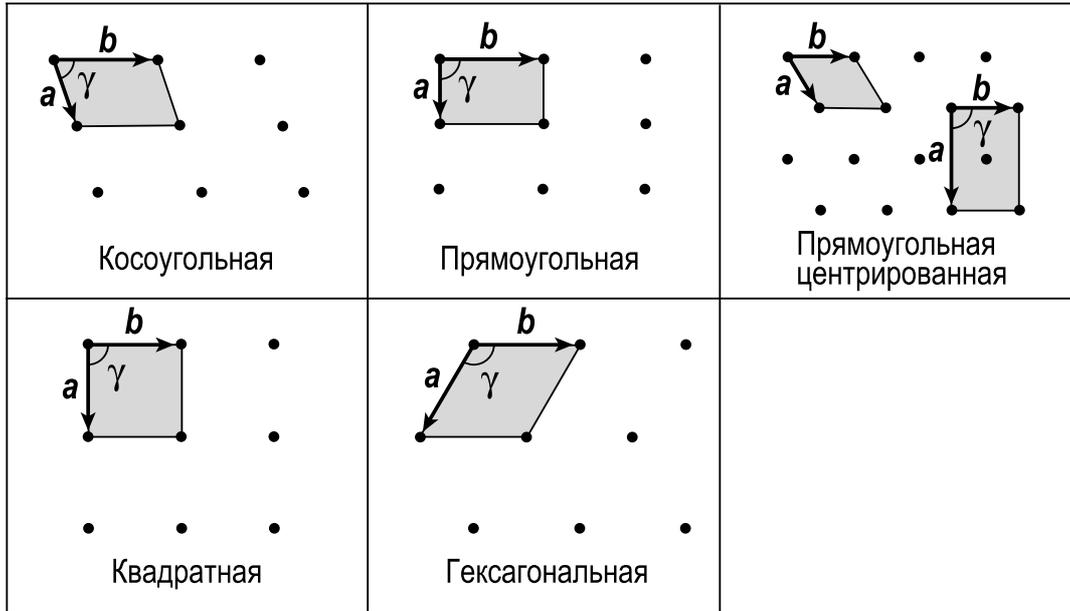


Рис. 1.3. Пять двумерных решеток Браве. Векторы a и b – векторы основных трансляций. Элементарные ячейки закрашены

- найти точки пересечения данной плоскости с осями координат; результат записать в единицах постоянных решетки a , b , c (которые могут соответствовать как примитивной, так и непримитивной элементарной ячейке);
- взять обратные значения полученных чисел;
- привести их к наименьшему целому, кратному каждому из чисел.

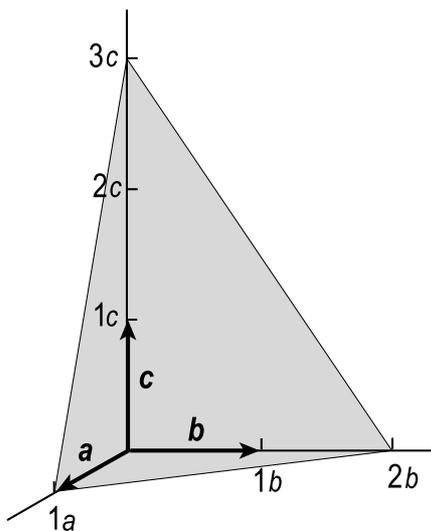


Рис. 1.4. Заштрихованная плоскость пересекает оси a , b , c в точках $1a$, $2b$, $3c$. Индексы Миллера этой плоскости (632) (см. текст)

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 индексы 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).

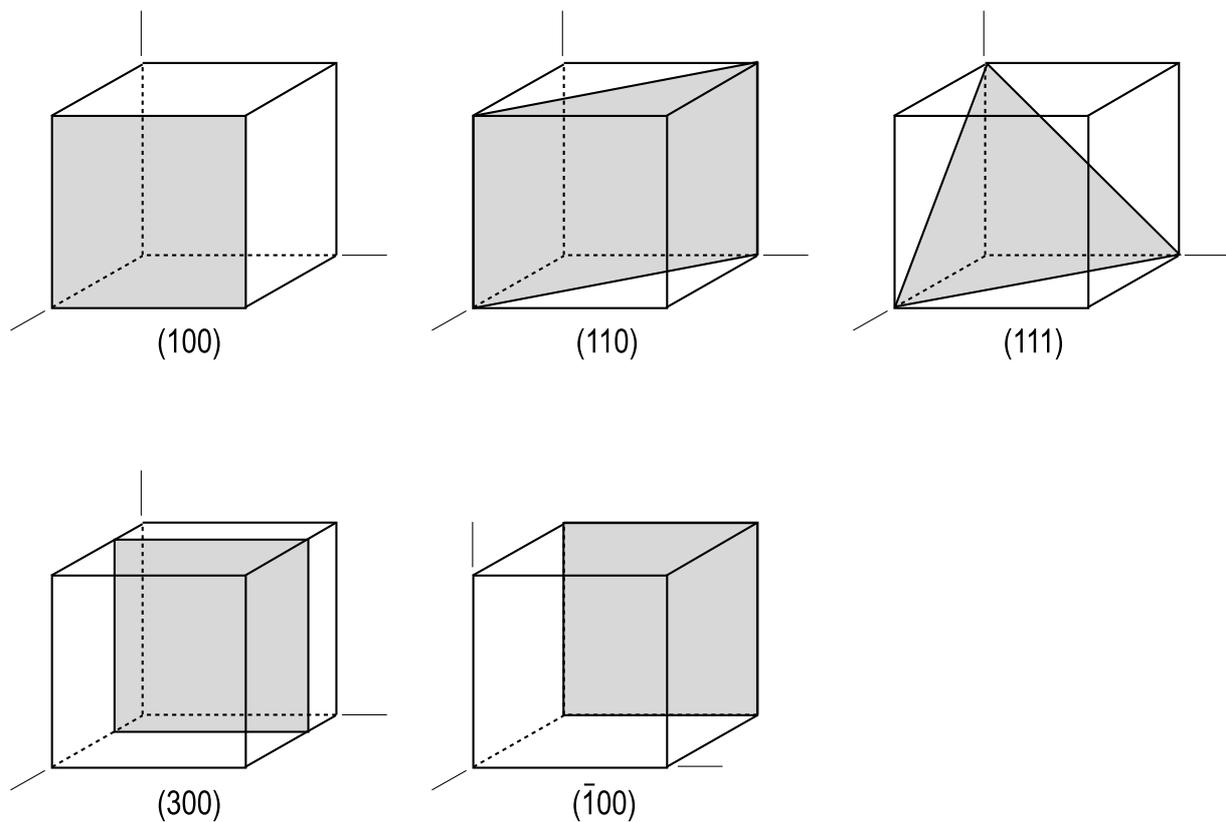


Рис. 1.5. Индексы Миллера нескольких важных плоскостей кубического кристалла

Для описания г.п.у. (гексагональной плотноупакованной) решетки обычно используют четыре оси: три одинаковой длины a расположены 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), о.ц.к. (объемноцентрированного 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.

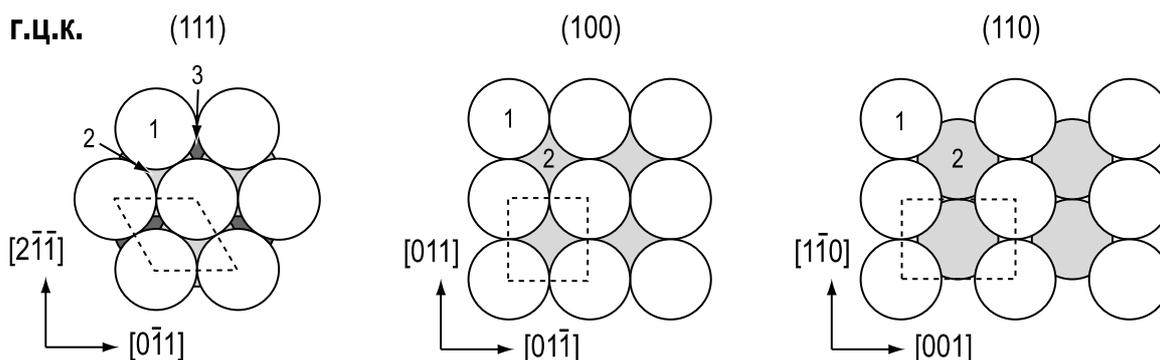


Рис. 1.6. Основные низкоиндексные плоскости г.ц.к. (гранецентрированного кубического) кристалла

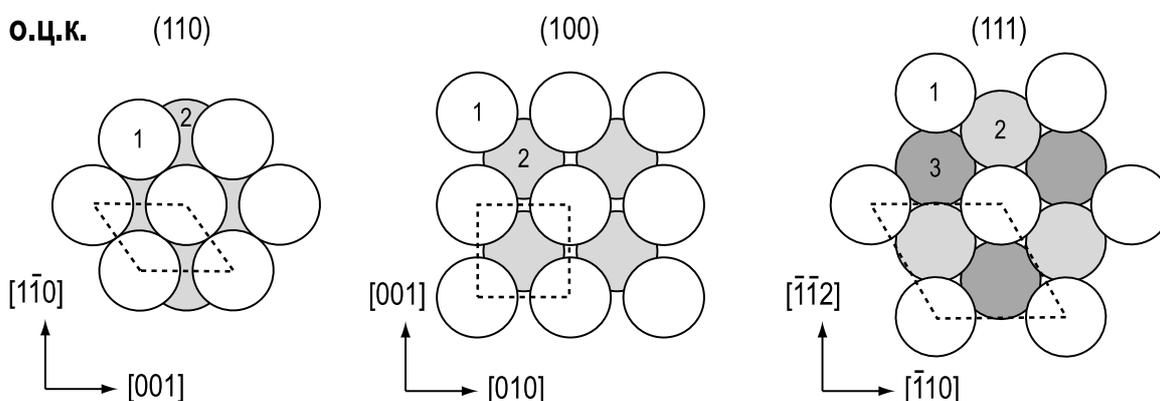


Рис. 1.7. Основные низкоиндексные плоскости о.ц.к. (объемноцентрированного кубического) кристалла

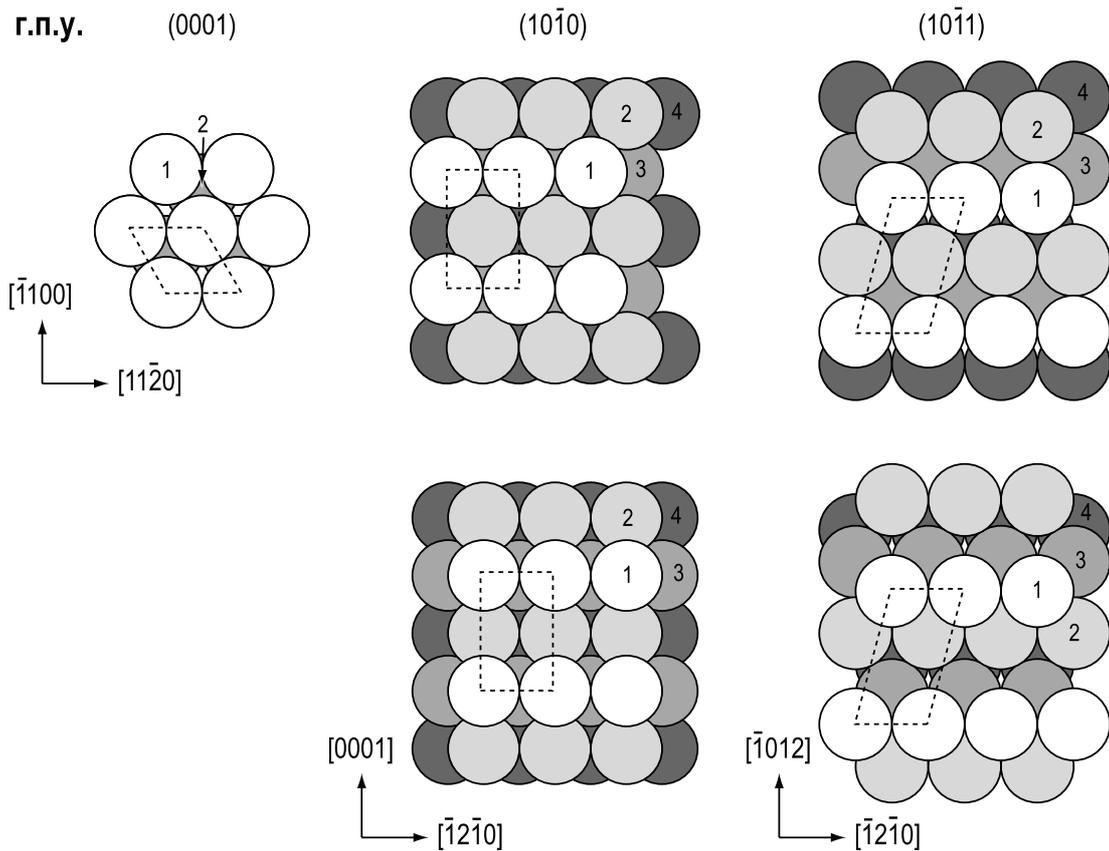


Рис. 1.8. Основные низкоиндексные плоскости г.п.у. (гексагонального плотноупакованного) кристалла. Для плоскостей $(10\bar{1}0)$ и $(10\bar{1}1)$ показаны два возможных типа поверхности

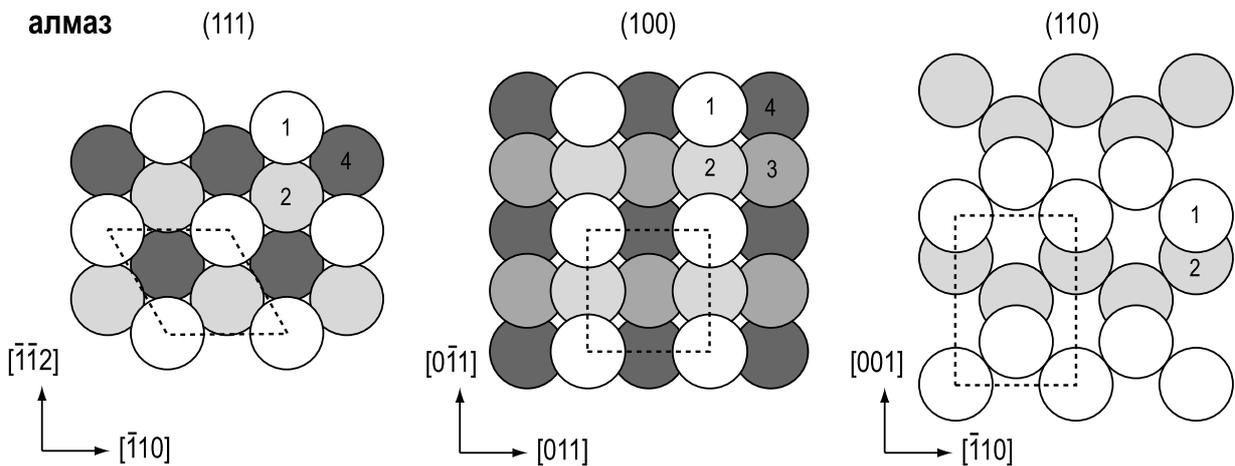


Рис. 1.9. Основные низкоиндексные плоскости кристалла со структурой алмаза

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).

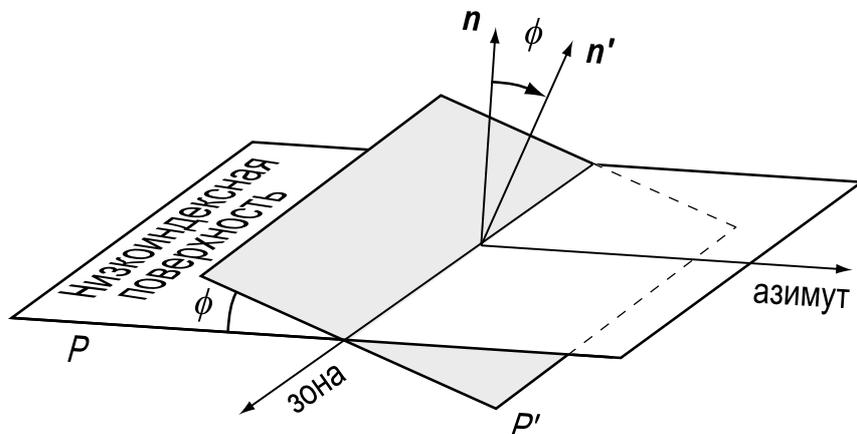


Рис. 1.10. Разориентированная плоскость P' получается путем поворота низкоиндексной плоскости P вокруг оси зоны в сторону направления азимута на угол разориентации ϕ . Векторами n и n' обозначены нормали к плоскостям P и P' , соответственно

На атомном масштабе такая поверхность, называемая *ступенчатой* или *вициальной*, состоит обычно из узких террас, разделенных ступенями моноатомной 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, Joynер, 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.ц.к. кристалла может быть описана как $6(111) \times (100)$, так как она состоит из террас (111) шириной в 6 атомных рядов, разделенных моноатомными 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.ц.к. кристалла, (см. рис. 1.11, б).

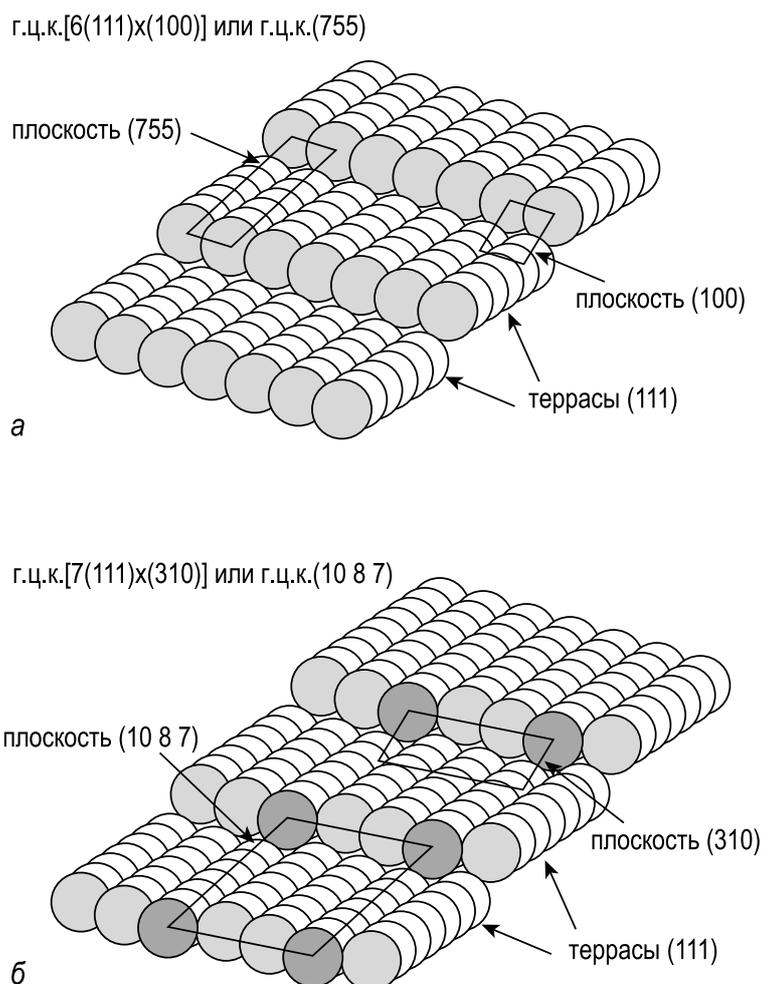


Рис. 1.11. Ступенчатые поверхности г.ц.к. кристалла, $a - (755)$; $b - (10\ 8\ 7)$. Атомные ступени поверхности (755) прямые, в то время как ступени поверхности $(10\ 8\ 7)$ содержат изломы

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 $\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s$ и \mathbf{a}, \mathbf{b} – векторы трансляций соответственно суперструктуры и плоскости подложки, то они могут быть описаны соотношениями

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

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 $\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s$ и \mathbf{a}, \mathbf{b} могут быть выражены рациональными числами. Если же соотношения между векторами выражаются иррациональными числами, то суперструктура несоразмерна подложке. Другими словами, несоразмерная 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 подлож-

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

$$|\mathbf{a}_s| = m|\mathbf{a}|, \quad |\mathbf{b}_s| = n|\mathbf{b}| \quad (1.6)$$

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

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

Если оси элементарная 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 адсорбатом, 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 этого 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 " 2×16 " 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.).

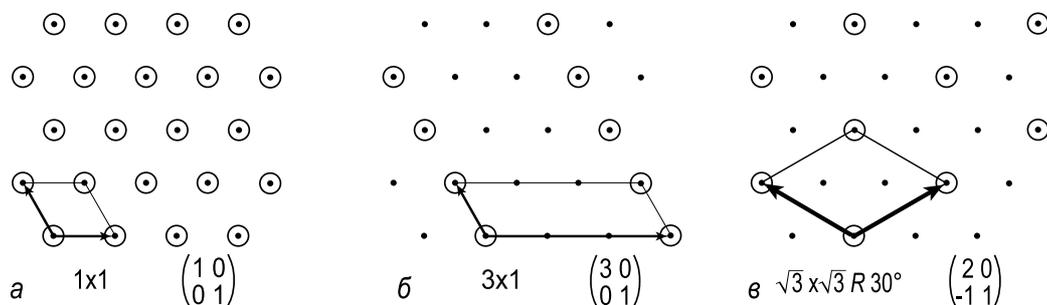


Рис. 1.12. Примеры записи Вуда и матричной записи для некоторых суперрешеток на гексагональной двумерной решетке

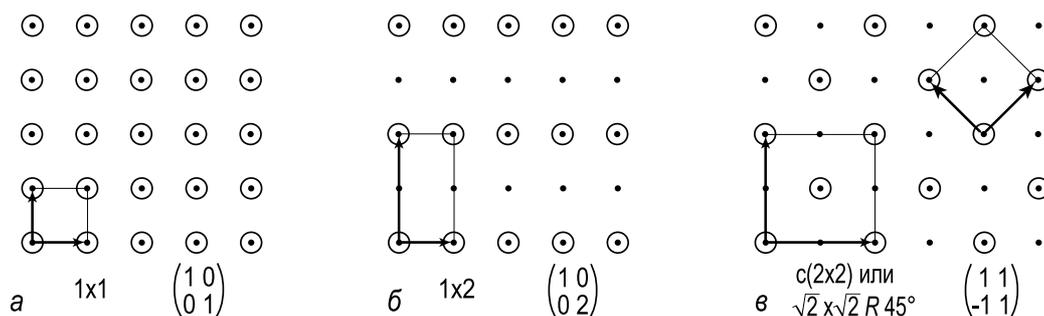


Рис. 1.13. Примеры записи Вуда и матричной записи для некоторых суперрешеток на квадратной двумерной решетке

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, *a*, рис. 1.13, *a*), 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 решетки 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

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

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

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

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 a , b имеют размерность длины (например, нм), то векторы обратной решетки a^* , b^* имеют размерность обратной длины (1/нм).

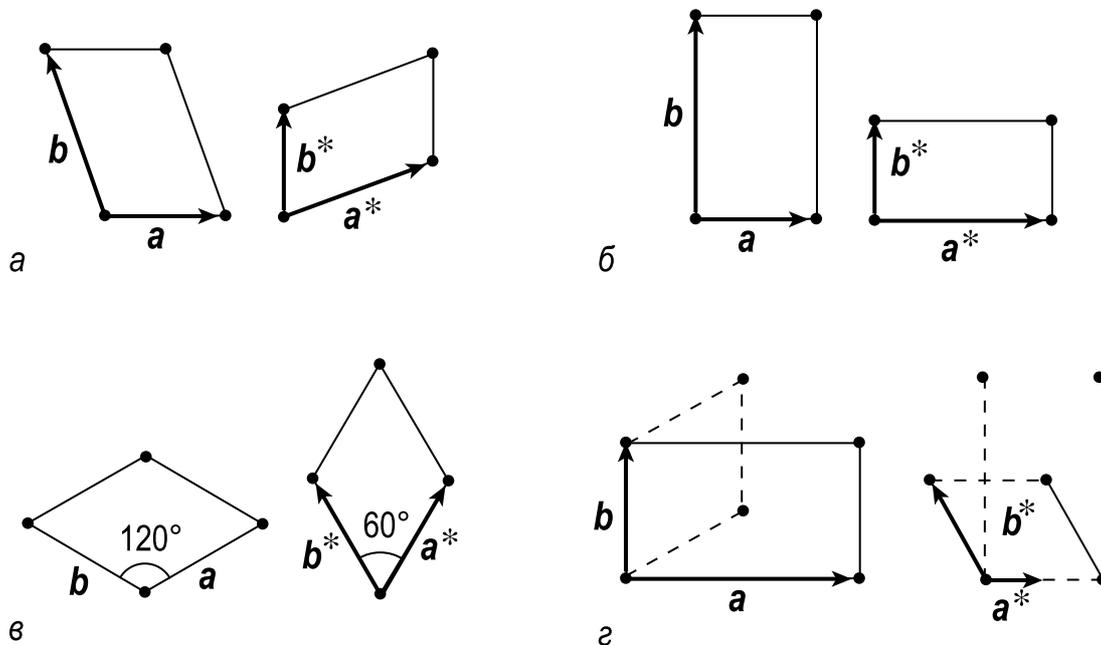


Рис. 1.14. Векторы основных трансляций и элементарные ячейки двумерных решеток Браве в прямом пространстве и соответствующих им обратных решеток,

a – косоугольная решетка; b – прямоугольная решетка (квадратная решетка – это по существу частный случай прямоугольной решетки, когда $|a| = |b|$); c – гексагональная решетка; d – 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, принадлежат 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 $\angle(a^*, b^*)$ связан с углом между векторами решетки в прямом пространстве $\angle(a, b)$ 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.ц.к., о.ц.к. и г.п.у. кристаллов и проиллюстрирована их связь с соответствующими объемными зонами Бриллюэна. Точки и направления с высокой симметрией указаны с использованием записи Боукэрта–Смолуховского–Вигнера (БСВ) (Bouckaert–Smoluchowski–Wigner) [1.4].

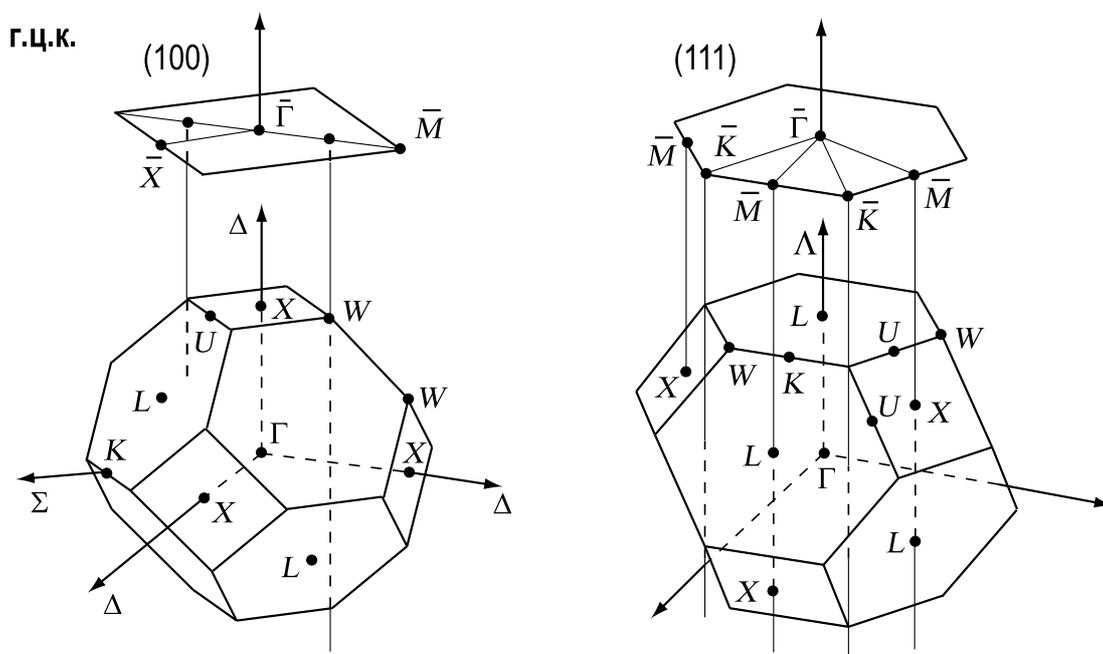


Рис. 1.15. Связь между двумерными зонами Бриллюэна плоскостей (100) и (111) г.ц.к. кристалла и объемной зоной Бриллюэна. Отметим, что обратной решеткой для г.ц.к. решетки служит о.ц.к. решетка

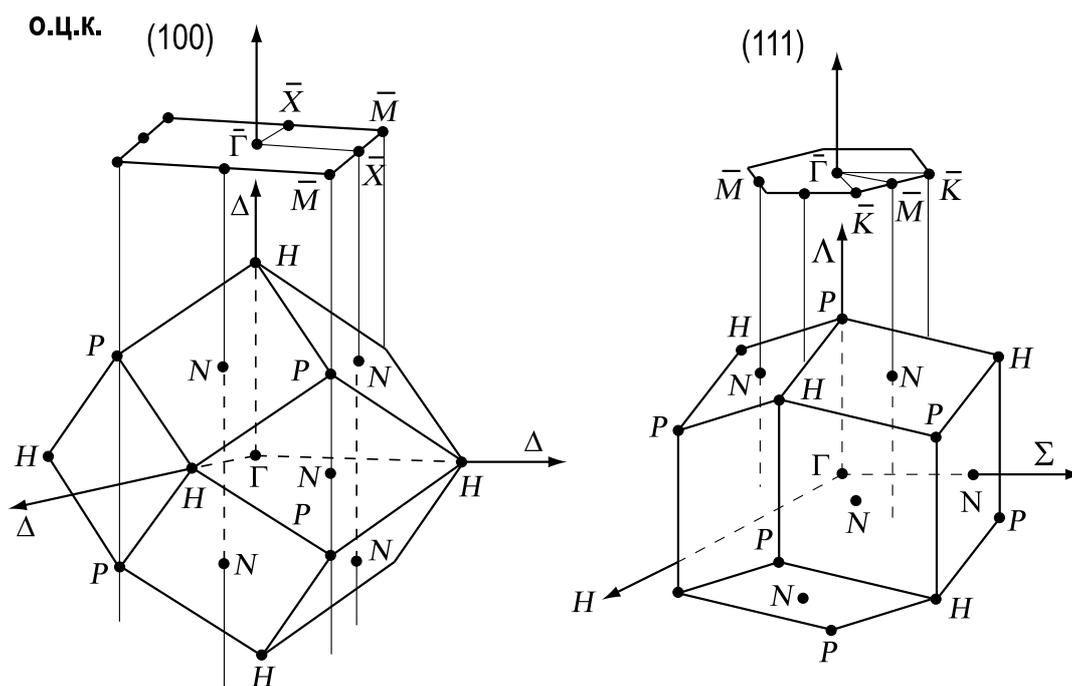


Рис. 1.16. Связь между двумерными зонами Бриллюэна плоскостей (100) и (111) о.ц.к. кристалла и объемной зоной Бриллюэна. Отметим, что обратной решеткой для о.ц.к. решетки служит г.ц.к. решетка

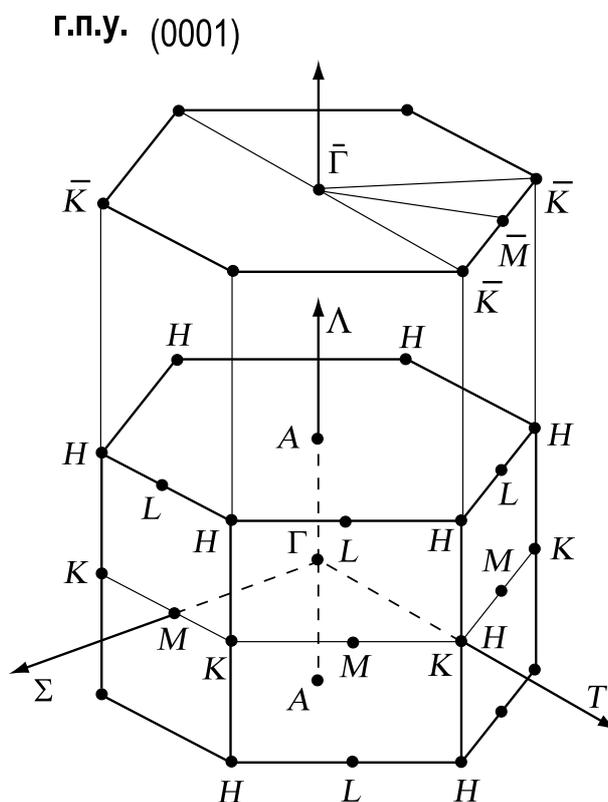
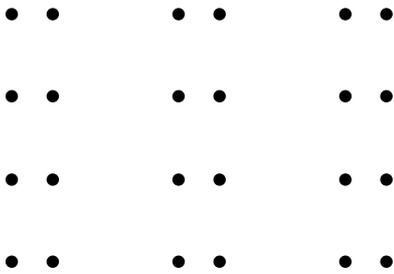


Рис. 1.17. Связь между двумерной зоной Бриллюэна плоскости (0001) г.п.у. кристалла и объемной зоной Бриллюэна

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 (133) , $(3\bar{3}1)$ и (113) простого кубического кристалла. Являются ли эти плоскости эквивалентными?
- 1.3. Укажите тип решетки Браве плоскости (111) г.ц.к. (гранецентрированного кубического) кристалла. Какой период имеет эта решетка, если сторона гранецентрированного 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 $\text{Si}(111)$, 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. (глава 1).
- *Somorjai G. A.* // Introduction to Surface Chemistry and Catalysis New York: John Wiley, 1994. – 667 p. (глава 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 использование сверхвысокого вакуума. Затем будут кратко представлены основные понятия, принятые в технике сверхвысокого вакуума. В заключение будут рассмотрены основные 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

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

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

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

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 удовлетворить 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 поверхности, 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 μ с
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 вакууме ¹ 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 камеры или эле-

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

ментами 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. *Производительность (пропускная способность) (throughput) 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:

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

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:

$$C_{total} = C_1 + C_2 ;$$

- две трубы, соединенные последовательно, имеют проводимость:

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} .$$

Полезны также выражения для проводимости *отверстия* площадью A :

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

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

$$C_{tube} = \frac{\frac{D^3}{6L} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}}{1 + \frac{4D}{3L}} . \quad (2.9)$$

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

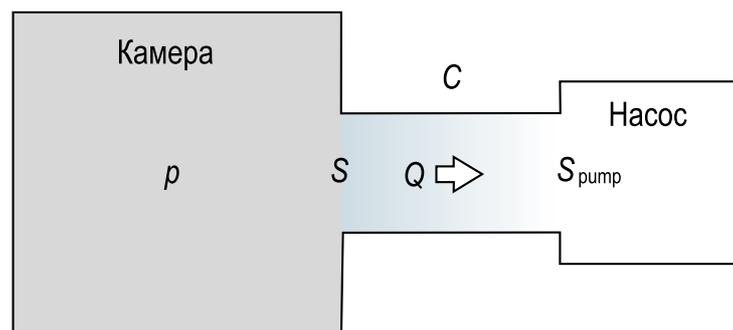


Рис. 2.1. Вакуумная камера и насос, соединенные трубой

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

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

где S_{pump} – 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, *дегазацию*, 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 откачку, вентили, оборудование для работы с образцом (такое как системы загрузки и перемещения образца, нагреватели и испарители), вспомогательное оборудования (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.

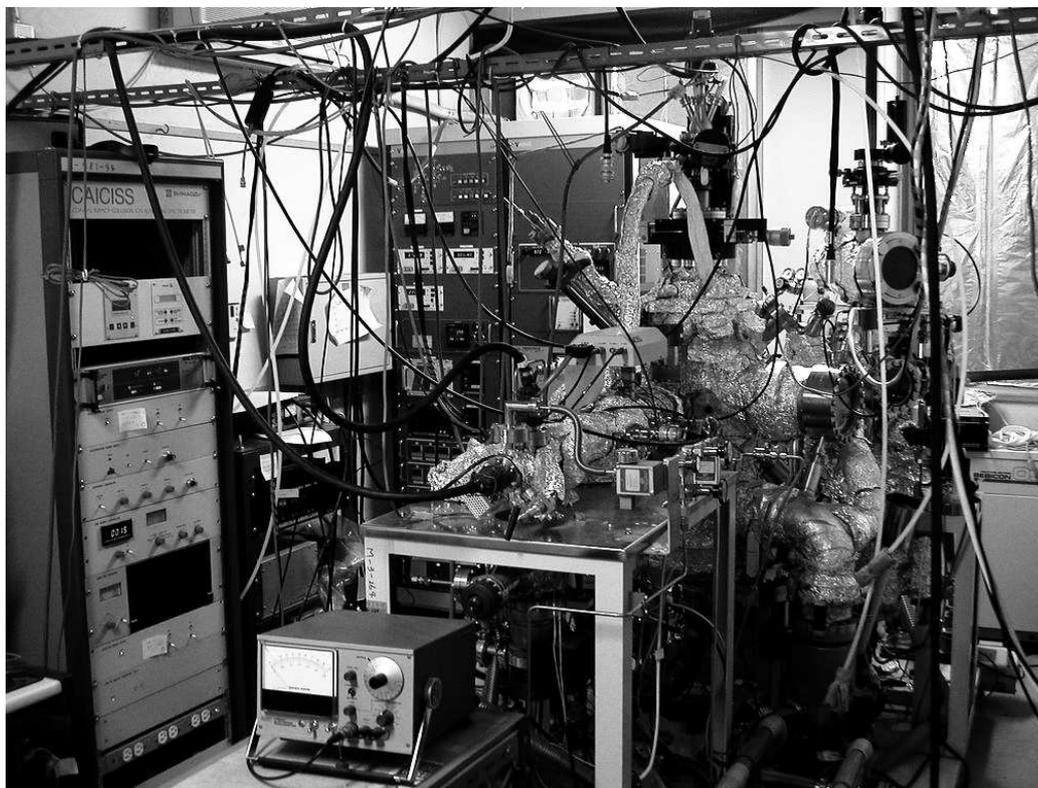


Рис. 2.2. Пример сверхвысоковакуумной установки для анализа поверхности. В этой конкретной установке для анализа поверхности используется метод ионного рассеяния

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 влияние 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 пьезо-керамики 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 поддержания 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 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 объем 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.

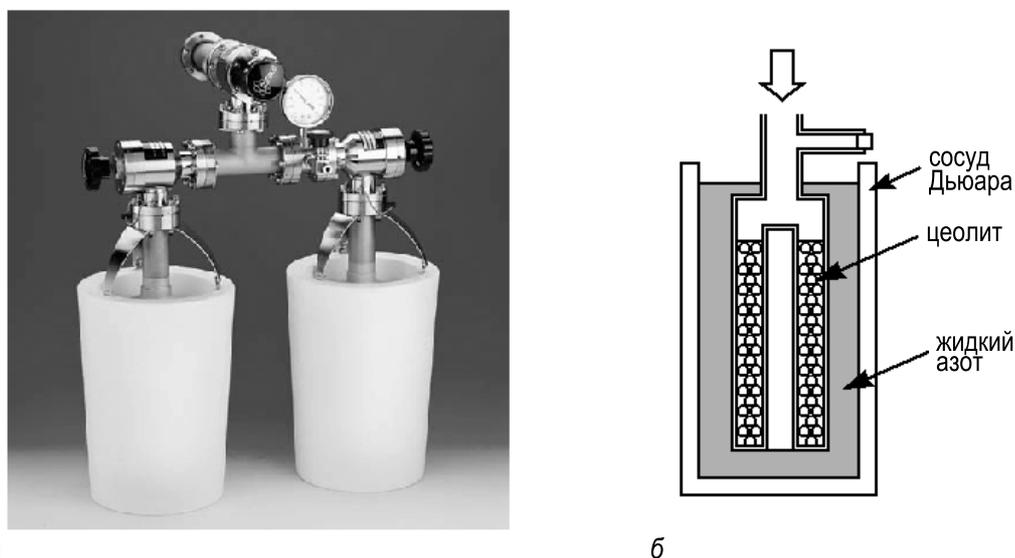


Рис. 2.4. *а* – Фотография двух цеолитовых насосов, закрепленных на линии предварительной откачки (MDC Vacuum Product Corporation); *б* – схематическая диаграмма, показывающая внутреннее устройство цеолитового насоса

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 ($\sim 5-7$ кВ) и распыляют

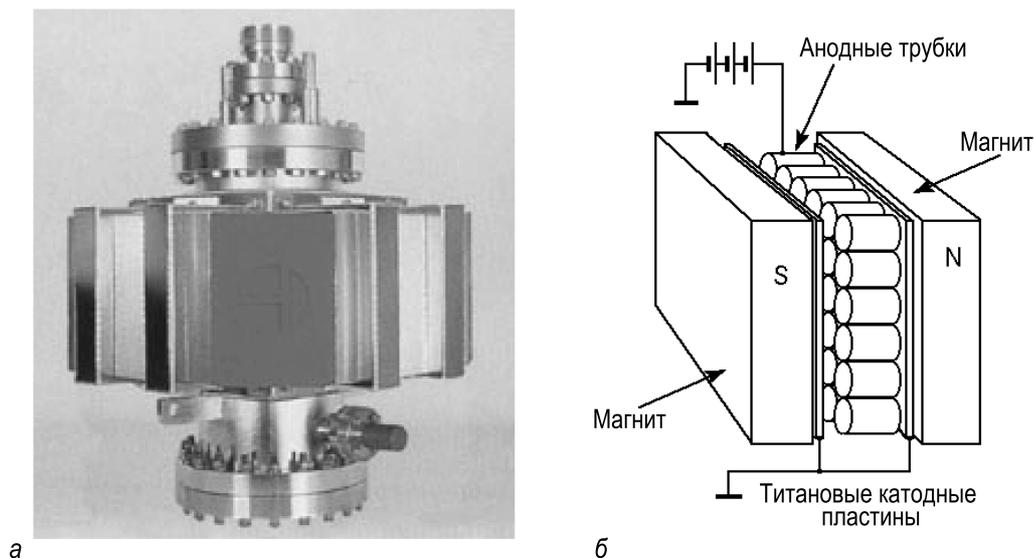


Рис. 2.5. *а* – Фотография ионного насоса (Thermionics Vacuum Products) и *б* – схематическая диаграмма его устройства

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, содержит 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 ($\sim 10^3$) 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 применяются 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

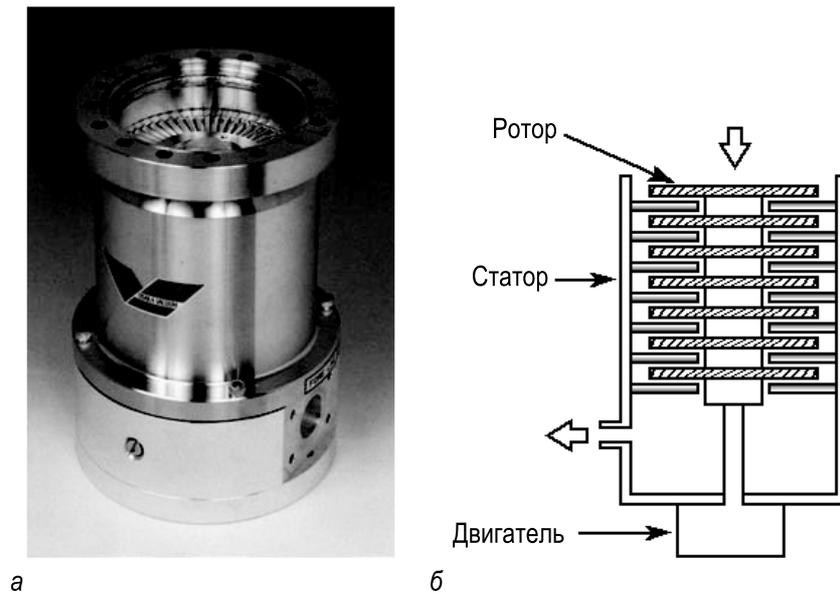


Рис. 2.6. а – Фотография турбомолекулярного насоса (Osaka Vac Ltd.) и б – схематическая диаграмма его устройства

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^{-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 внешней 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 большем давлении больше молекул сталкиваются со спиралью и уносят больше ее тепла, приводя к уменьшению ее температуры, отражающимся в уменьшении напряжения на термопаре.

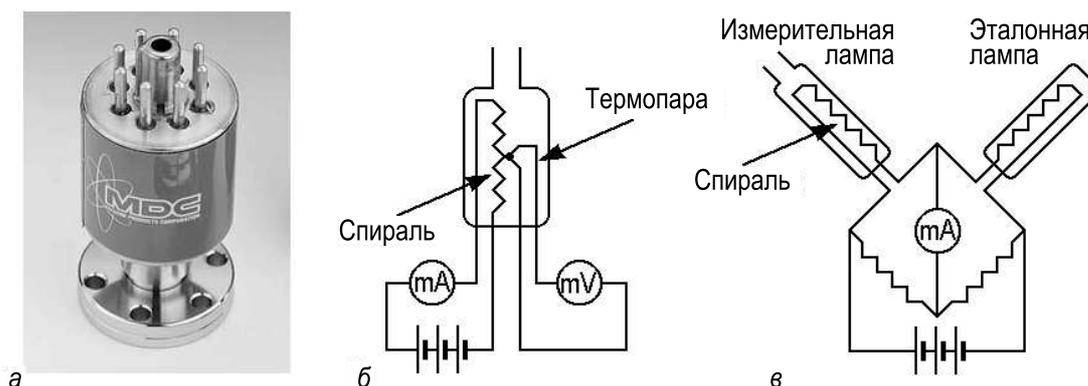


Рис. 2.7. *а* – Фотография манометра Пирани (MDC Vacuum Product Corporation). Температурный манометр имеет аналогичный внешний вид. Схематические диаграммы, иллюстрирующие принципы действия; *б* – термомпарного манометра; *в* – манометра Пирани. Оба манометра измеряют теплоперенос газа в системе, который 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 термомпарные манометры, и широко используются для измерения давления в линиях предварительной откачки.

Ионизационные манометры. Основной прибор 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 зависит 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 Байярда–Альперта (Bayard–Alpert), и лампы с холодным катодом, называемые также лампами Пеннинга (Penning). В манометрах первого типа используется термоэлектронная эмиссия элек-

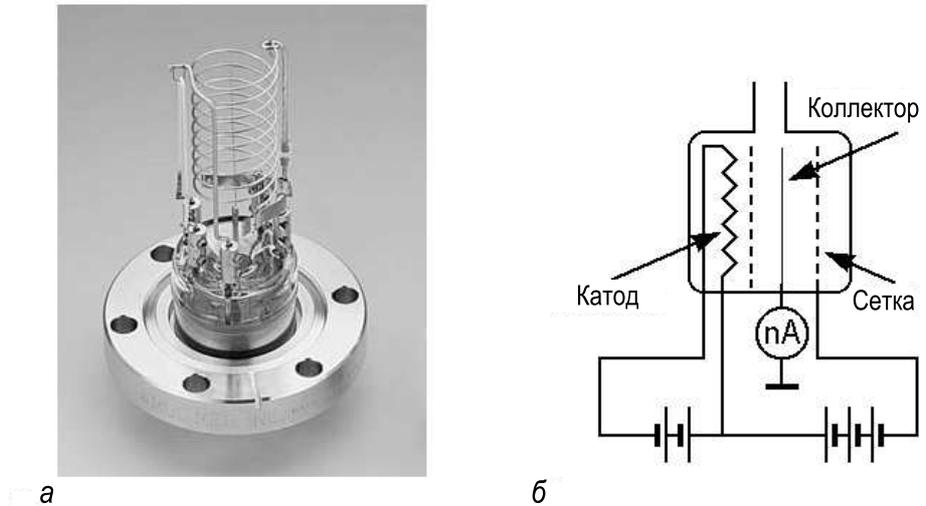


Рис. 2.8. *а* – Фотография манометра Баярда-Альперта (MDC Vacuum Product Corporation) и *б* – схематическая диаграмма, иллюстрирующая его принцип работы. Он работает при давлениях ниже 10^{-3} Торр и имеет нижний предел измерений примерно 10^{-11} Торр

тронов с горячей спирали, тогда как в манометрах второго типа используются электроны, генерируемые в тлеющем разряде или плазме. В манометре Баярда-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

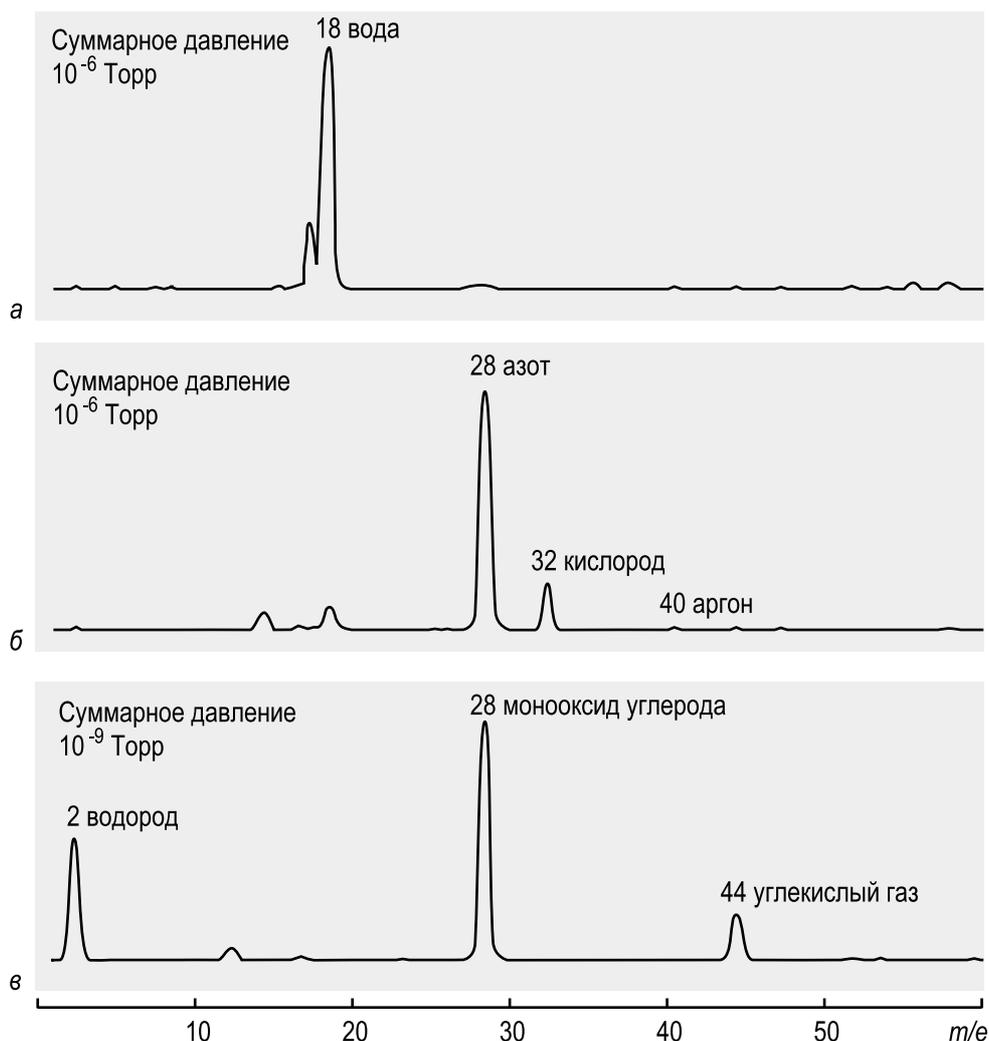


Рис. 2.9. Примеры типичных масс-спектров остаточных газов для, *а* – только что откаченной системы (без прогрева) (суммарное давление 10^{-6} Торр); *б* – системы с воздушной течью (суммарное давление 10^{-6} Торр); *в* – хорошо прогретой системы (суммарное давление 10^{-9} Торр). Обратите внимание, 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 проявляет себя 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. Основным компонент любого вентиля – это клапан, то есть некоторая подвижная часть, которая прижимается к корпусу

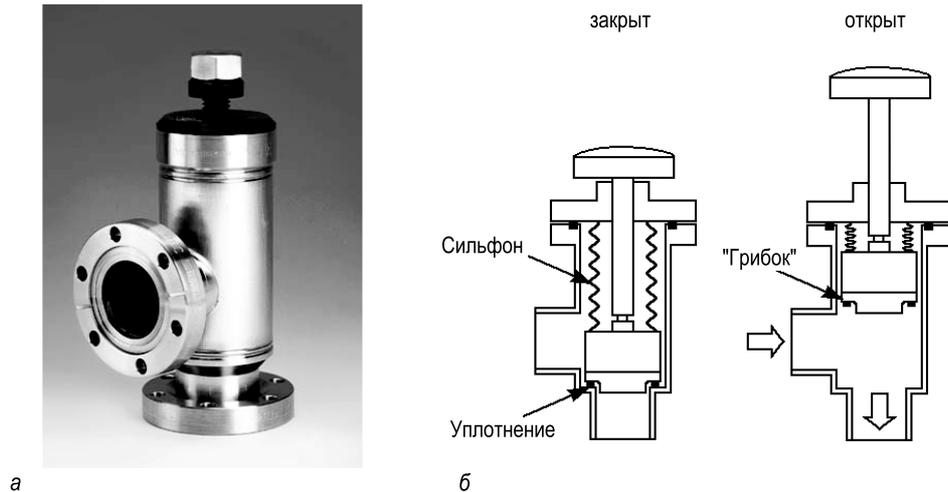


Рис. 2.10. Угловой вентиль,
a – фотография (MDC Vacuum Product Corporation); *б* – схематическая диаграмма, показывающая вентиль в закрытом и открытом положениях. Такие вентили широко используются в линиях предварительной откачки и в качестве сверхвысоковакуумных отсечных вентилях

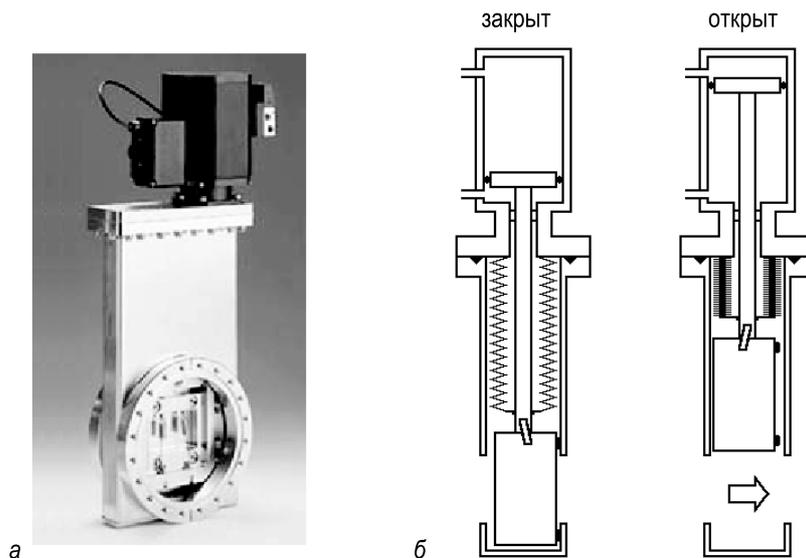


Рис. 2.11. Шлюзовой вентиль,
a – фотография (MDC Vacuum Product Corporation); *б* – схематическая диаграмма, показывающая вентиль в закрытом и открытом положениях. Шлюзовой вентиль используется, когда необходимо получить широкое свободное отверстие с большой пропускной способностью. Их основное назначение – 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 вентилей и отсекает выход вентилей от их входов (рис. 2.10–2.11). В СВВ вентилей 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.

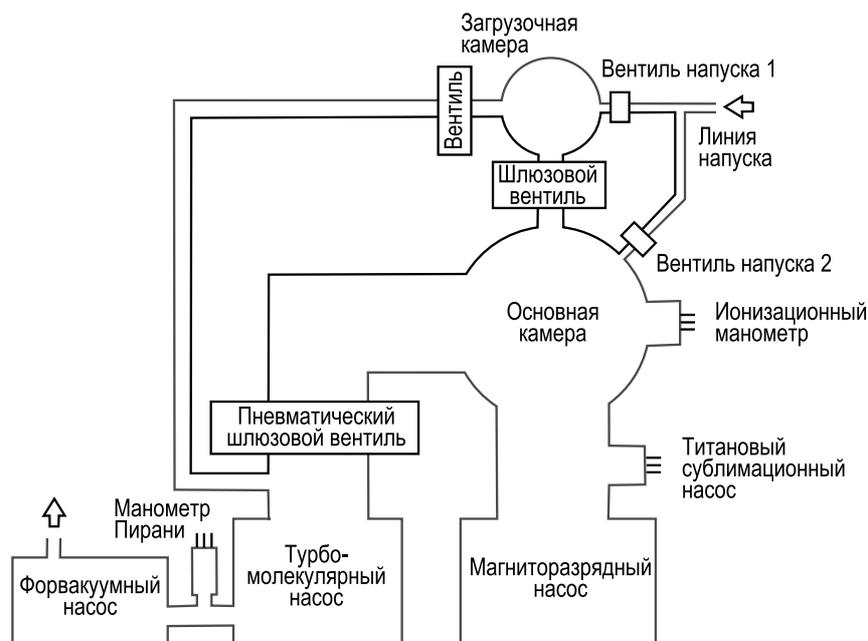


Рис. 2.12. Схематическая диаграмма конструкции стандартной сверхвысоковакуумной откачной системы

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 плюсовой вентиль служит для отсечения основной камеры от турбомолекулярного насоса. Небольшой ручной плюсовой 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, 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.

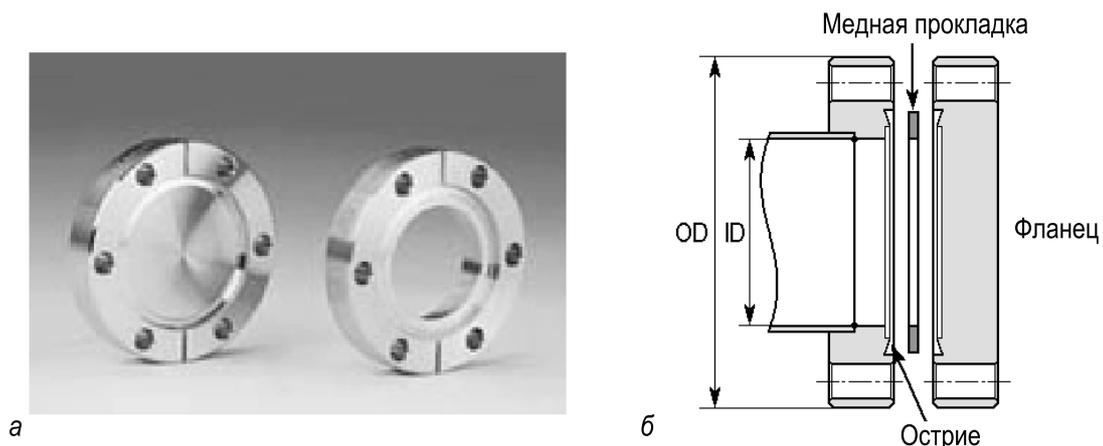


Рис. 2.13. *а* – Фотографии пустого иполого фланцев типа Conflat (CF) (MDC Vacuum Product Corporation). *б* – Поперечное сечение соединения двух CF фланцев, используемое в СВВ оборудовании. Уплотнение осуществляется за счет крепления болтами двух идентичных фланцев с плоской металлической кольцеобразной 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. 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 (upgrading) систем. Кроме того, старые или поврежденные части тоже могут быть легко заменены. Существует достаточное количество фирм, производящие различные СВВ компоненты на фланцах типа CF. В качестве примера, некоторые из этих компонент показаны на рис. 2.14.

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

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

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 темпе-



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

ратурным градиентам. Для уменьшения температурных градиентов на время прогрева системы фланцы со смотровыми окнами обычно оборачивают алюминиевой фольгой.

Электрические токовводы. Токовводы служат для передачи электро-энергии 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 это, 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 высокопрецизионные XYZ-манипуляторы оснащаются также *водами вращения* (рис. 2.14, г), которые обеспечивают вращение образца вокруг одной или двух осей. При напылении материалов вводы вращения также используют для управления заслонками, что позволяет начинать или прерывать процесс осаждения материала на образец. *Вводы 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. Приготовление 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

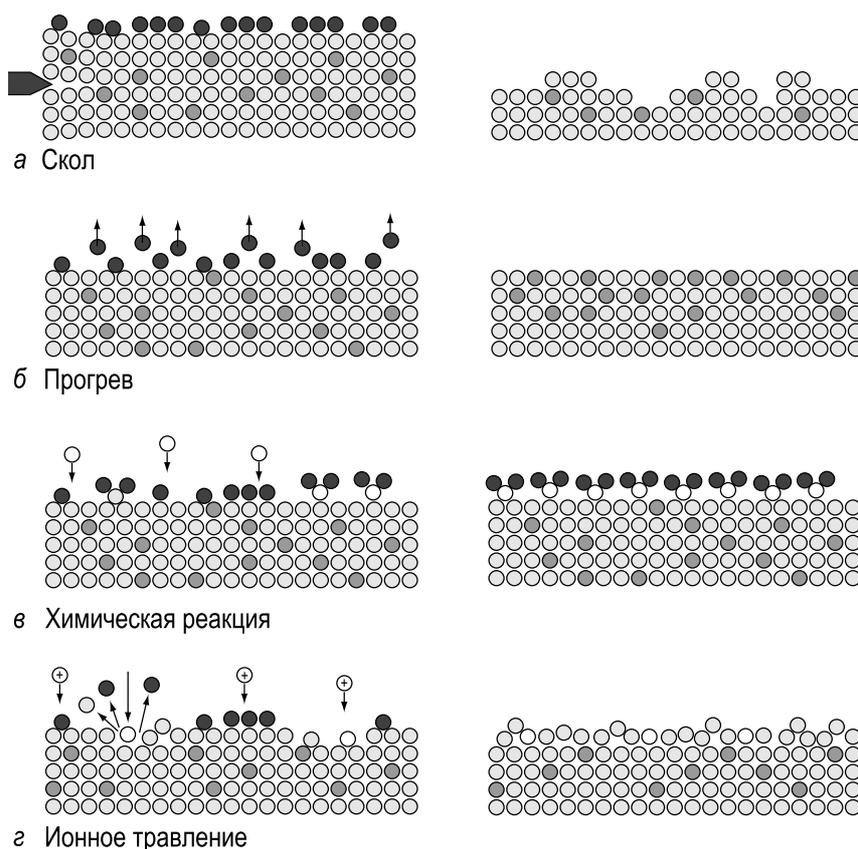


Рис. 2.15. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая основные методы очистки образца внутри СВВ камеры,

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

к таким хрупким материалам, как оксиды (например, ZnO , TiO_2 , 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 брусочек 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 испарялись 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 пластин 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, вольфрам отжигают в кислороде при 1400–1500°C. В результате такой обработки С переходит в СО, 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 натекательный вентиль либо внутрь ионной пушки (рис. 2.16), либо во всю СВВ камеру целиком. Ионизация атомов газа проводится электронным ударом в ионизаторе ионной пушки. Электроны излучаются с катода. Полученные ионы вытягиваются из ионизатора, ускоряются до желаемой энергии (обычно 0,5–5,0 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 Ar, 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

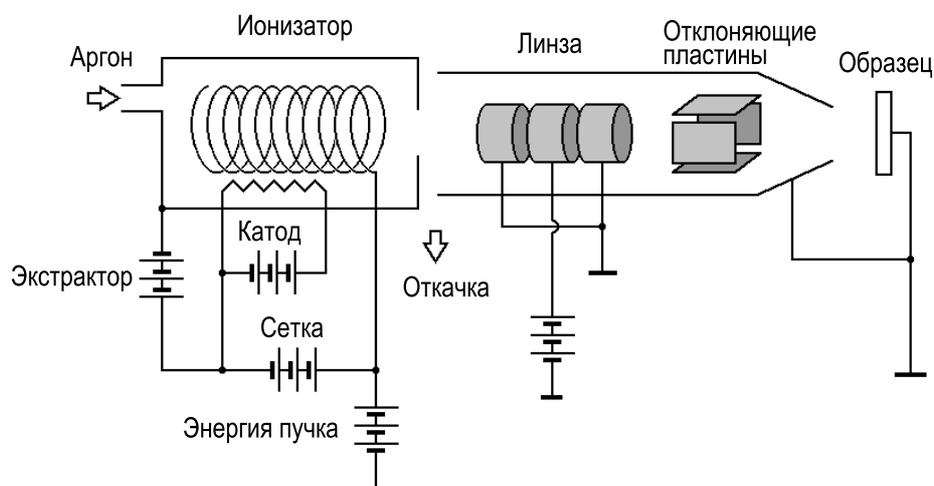


Рис. 2.16. Схематическая диаграмма, показывающая устройство обычной ионной пушки для очистки образца. Такая пушка может применяться также для профилирования образцов по глубине, вторичной ионной масс-спектрометрии и спектроскопии ионного рассеяния

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) одного 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.

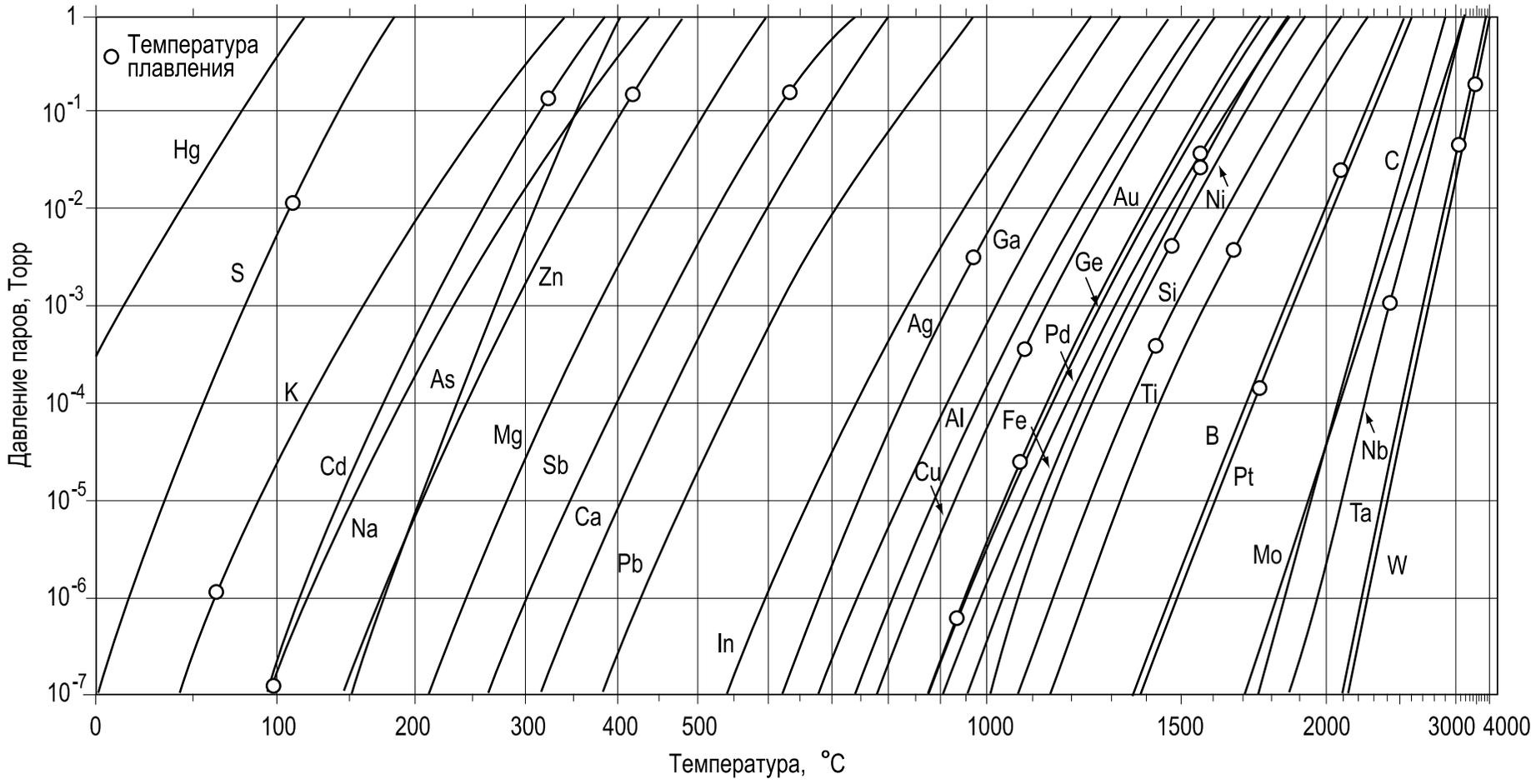


Рис. 2.17. Равновесное давление паров некоторых элементов как функция температуры

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^{-6}	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
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
Магний	Mg	649	185	246	327
Ртуть	Hg	-39	-72	-44	7
Молибден	Mo	2610	1592	1822	2117
Никель	Ni	1455	927	1072	1262
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

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 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 проволочная спираль (рис. 2.18, в).

Лодочки и трубки. Вольфрамовые, танталовые и молибденовые фольги – тоже подходящий материал для изготовления простых термических источников. Наиболее распространенные формы – лодочки (рис. 2.18, г) и трубки. У трубок один конец может быть открытым (рис. 2.18, д), либо оба конца закрыты, а напыление ведется из неболь-

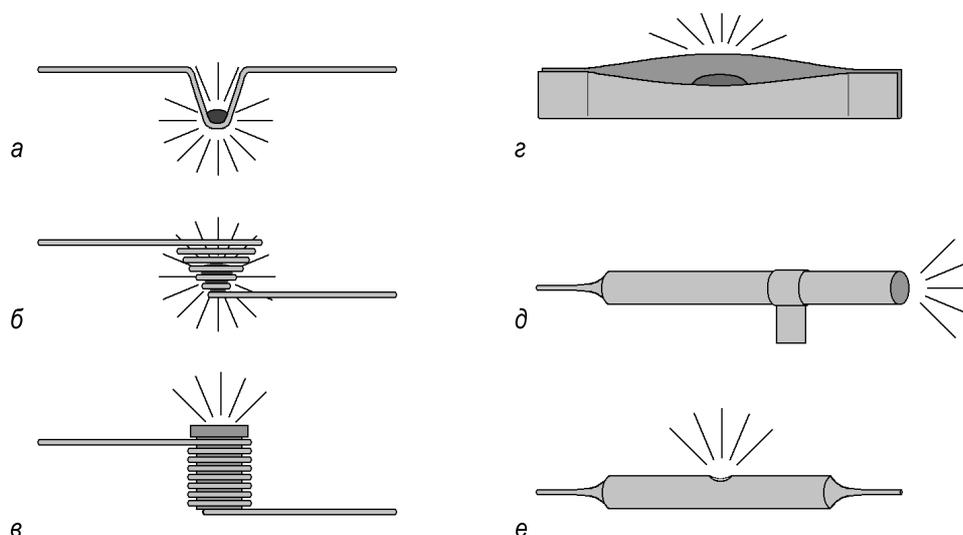


Рис. 2.18. Простые источники напыления,
а – спираль «V»-образной формы; б – корзинка; в – корзинка с тиглем;
г – лодочка; д – открытая и е – закрытая трубочки

шого отверстия в середине трубки (рис. 2.18, е). 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).

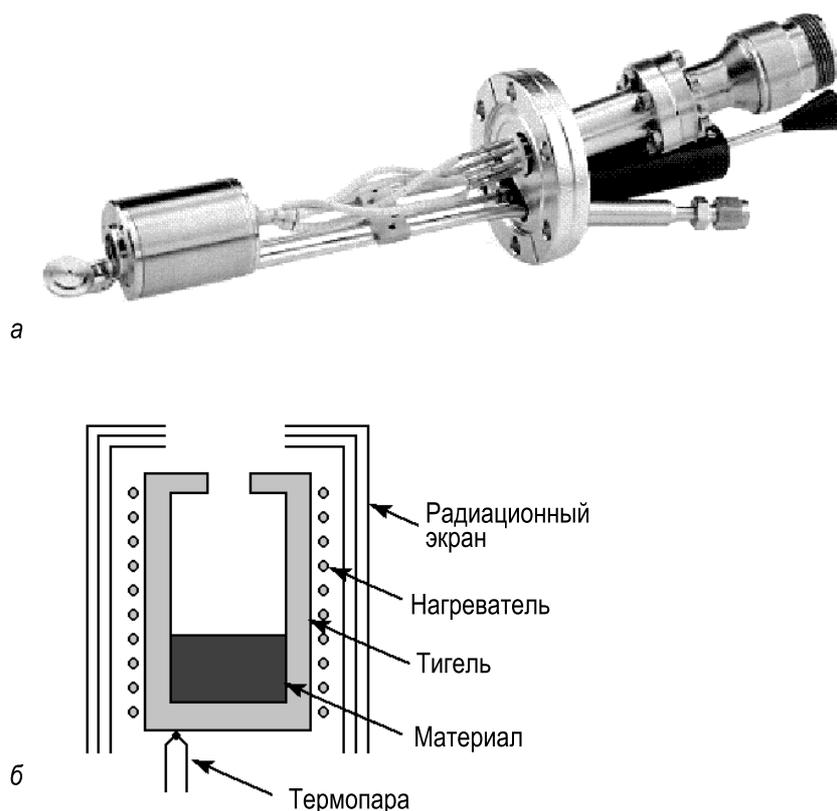


Рис. 2.19. Ячейка Кнудсена, *а* – фотография (Maxtex, Inc.); *б* – схематическая диаграмма устройства

Материал напыляется из отверстия, причем поток имеет косинусоидальное распределение, если отверстие достаточно мало. Скорость напыления очень стабильна, и ее величина задается температурой

печки, которая контролируется с помощью термопары. Для начала и прерывания напыления служит подвижная заслонка, расположенная около выходного отверстия ячейки.

Простые термические источники и ячейки Кнудсена в 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 загрязнению по сравнению с другими типами термических источников.

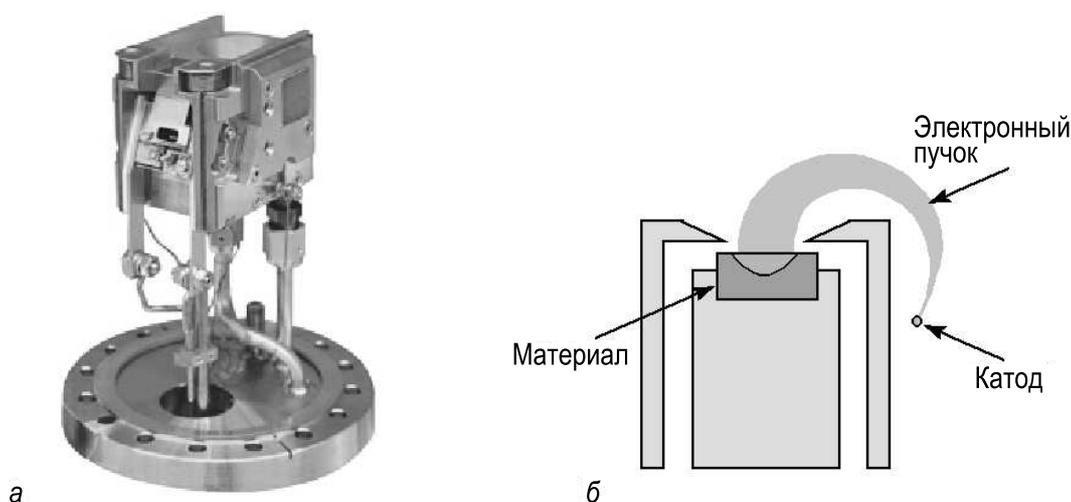


Рис. 2.20. Электронно-лучевой испаритель, *а* – фотография (Omicron Vakuumphysik GmbH); *б* – схематическая диаграмма

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 материалом. 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 A кристалла.

Отметим, что если только часть площади кристалла кварца 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 близок к нулю при 30°C 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

- 2.1.** 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 напущен 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).

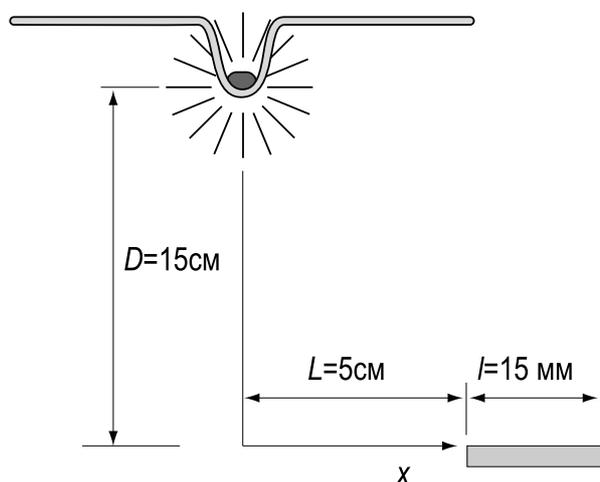
Для ответов заполните приведенную таблицу. В качестве начального состояния рассмотрите состояние откачной системы со сверхвысоким вакуумом в основной камере.

Насосы			Вентили				
Ион.	Турб.	Рот.	Пневм.	Ручн.	Напуск.	Напуск.	Вент.
			шлюз	шлюз	1	2	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 г/см³).
- 2.5. Покажите, что изменение толщины $d(x)$ металлической пленки, напыленной из проволочного источника описывается 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

- Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964. – 715 с.
- Грошковский Я. Техника высокого вакуума. М.: Мир, 1975. – 622 с.
- Лекк Дж. Измерение давления в вакуумных системах. М.: Мир, 1966. – 208 с.
- Harris N. Modern Vacuum Practice. New York: McGraw-Hill, 1989. – 304 p.
- O'Hanlon J.F. A Users's Guide to Vacuum Technology. New York: John Wiley, 1989. – 512 p.
- Foundations of Vacuum Science & Technology / Ed. by J.M. Lafferty. – New York: Wiley-Interscience, 1998. – 728 p.

- *Lüth H.* Surfaces and Interfaces of Solid Materials. 3rd edn. Berlin, Heidelberg: Springer, 1995. – 495 p. (Panel 1 and Chapter 2)
- *Roth A.* Vacuum Technology. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 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).

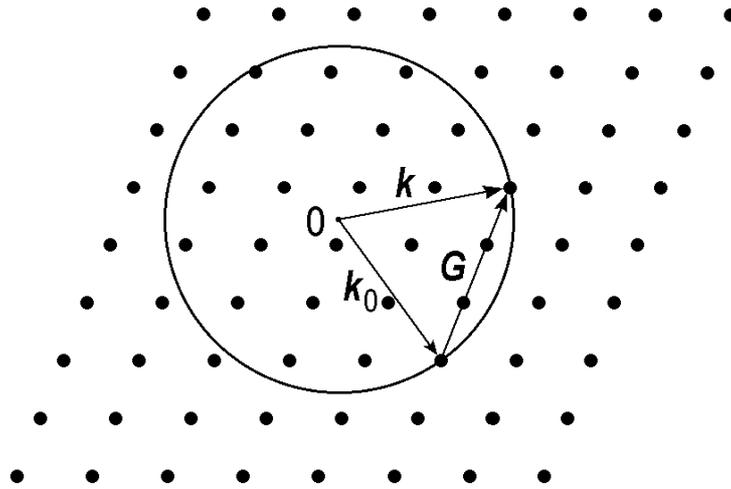


Рис. 3.1. Построение Эвальда для дифракции на трехмерной решетке

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 поверхности G_{hk} . Отметим, что нормальная составляющая волнового вектора в этом процессе не сохраняется.

Построение Эвальда, модифицированное для случая дифракции на двумерной решетки, 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 .

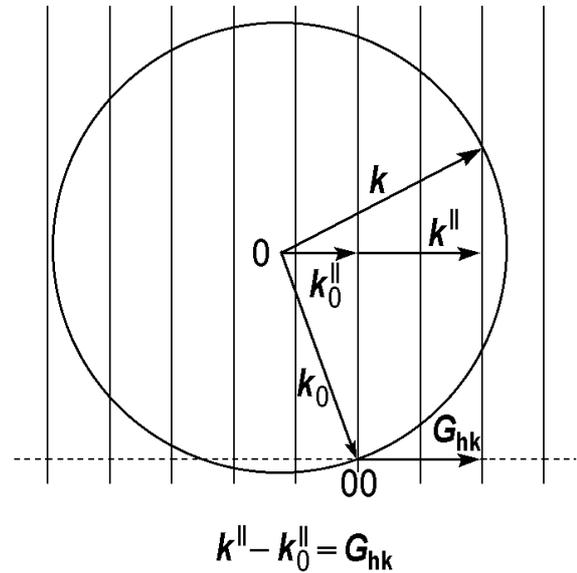


Рис. 3.2. Построение Эвальда для дифракции на двумерной решетке поверхности

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.

Блок электронной пушки включает в себя катод с нитью накала, цилиндр Венельта и набор электростатических линз. Катод находится под отрицательным потенциалом ($-V$), а последняя апертурная линза, образец и первая из сеток заземлены. Таким образом, электроны, эмитированные катодом, ускоряются до энергии eV , а затем движутся и рассеиваются на образце в бесполом пространстве. Вторая и третья сетки используются для отсеечения неупруго рассеянных электронов. Потенциал второй и третьей сеток близок к потенциалу катода, но несколько меньше по абсолютной величине: $-(V - \Delta V)$. Чем больше ΔV , тем ярче картина ДМЭ, но тем выше уровень интенсивности фона. Поэтому, задерживающий потенциал настраивается так, чтобы получить картину ДМЭ с максимальным контрастом. Четвертая сетка заземлена и экранирует другие сетки от флуоресцентного экрана, который находится под потенциалом порядка $+5$ кВ. В результате, упруго рассеянные электроны после прохождения тормозящих сеток вновь ускоряются до высоких энергий, чтобы вызвать флуоресценцию экрана, на котором и наблюдают дифракционную картину.

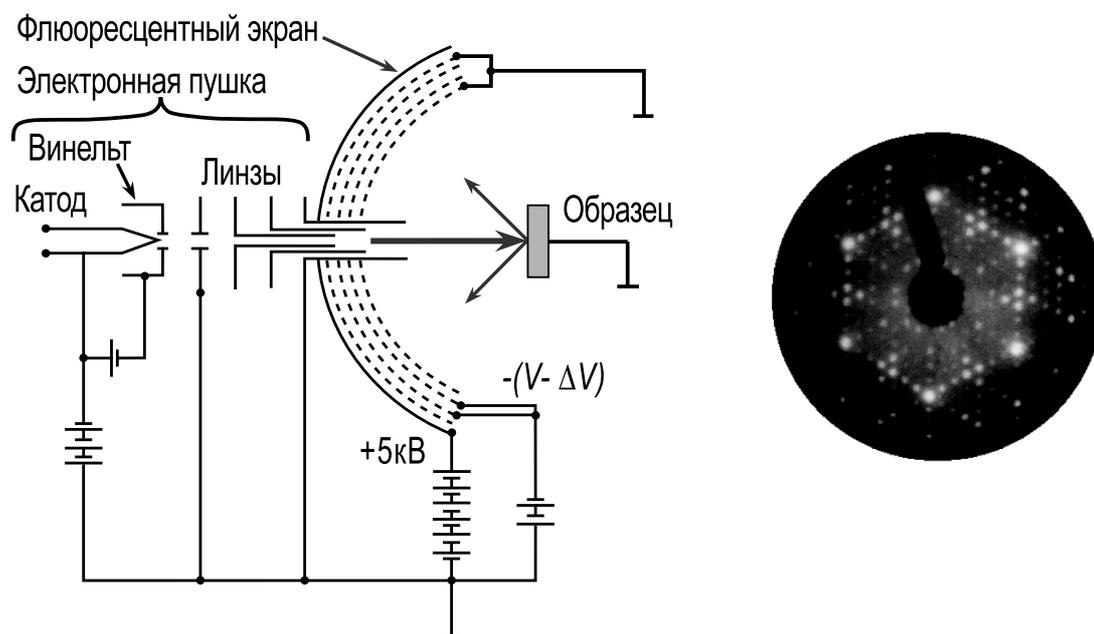


Рис. 3.3. Схема стандартной четырех-сеточной установки ДМЭ и вид картины ДМЭ от поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ на экране установки ДМЭ с обратной точкой наблюдения

С точки зрения наблюдения картины ДМЭ используется два типа систем ДМЭ.

- В системе прямого наблюдения картину ДМЭ наблюдают через окно вакуумной камеры, расположенное за образцом. При этом, дер-

жатель образца и сам образец частично закрывают картину ДМЭ и поэтому должны быть по возможности минимального размера.

- В системе с обратной точкой наблюдения картину ДМЭ наблюдают через окно, расположенное за прозрачным флюоресцентный экраном. В этом случае должна быть минимизированы размеры электронной пушки, а форма и размер держателя образца не играют роли.

Сравнение геометрии установки ДМЭ (рис. 3.3) и построения Эвальда для условий ДМЭ (рис. 3.2) показывает, что картина дифракции, наблюдаемая на экране, соответствует обратной решетке поверхности. Достаточно представить себе, что флюоресцентный экран соответствует поверхности сферы Эвальда, а дифракционные пучки вызывают свечение экрана в точках, где стержни обратной решетки пересекают поверхность сферы Эвальда.

Наблюдаемые рефлексy индексируются также как и узлы обратной решетки, а именно величинами h, k в (1.8). Зеркальный рефлекс принято приписывать точке $(0,0)$. При нормальном падении первичного пучка электронов он находится в центре картины ДМЭ (рис. 3.4). Очевидно, что число рефлексy, видимых на картине ДМЭ, зависит от радиуса сферы Эвальда. При увеличении энергии электронов длина волны уменьшается, а радиус сферы Эвальда соответственно увеличивается. В результате дифракционные рефлексy смещаются по направлению к зеркальному рефлексy $(0,0)$ в результате чего общее количество рефлексy, наблюдаемых на картине ДМЭ, увеличивается.

3.1.3. Интерпретация картины ДМЭ

Рассмотрим какую информацию о структуре поверхности можно извлечь из данных ДМЭ.

Четкость картины ДМЭ. Предварительный анализ картины ДМЭ обычно заключается в качественной оценке структурного совершенства изучаемой поверхности. От хорошо упорядоченной поверхности

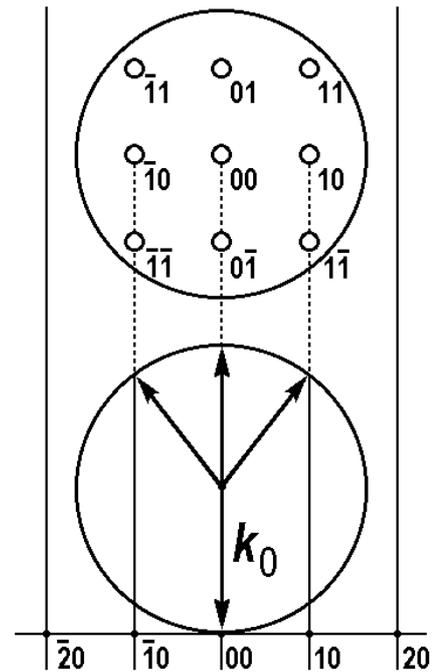


Рис. 3.4. Обозначение дифракционных рефлексy на картине ДМЭ при нормальном падении первичного пучка электронов. Рефлексy имеют те же индексы, что и соответствующие узлы двумерной обратной решетки

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 объемного положения 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 адатомами 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 записывается в кавычках: “ 1×1 ”.

Если на поверхности образуется суперструктура, то на картине ДМЭ появляются новые рефлексы. Эти рефлексы называют *супер-рефлексами* 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.

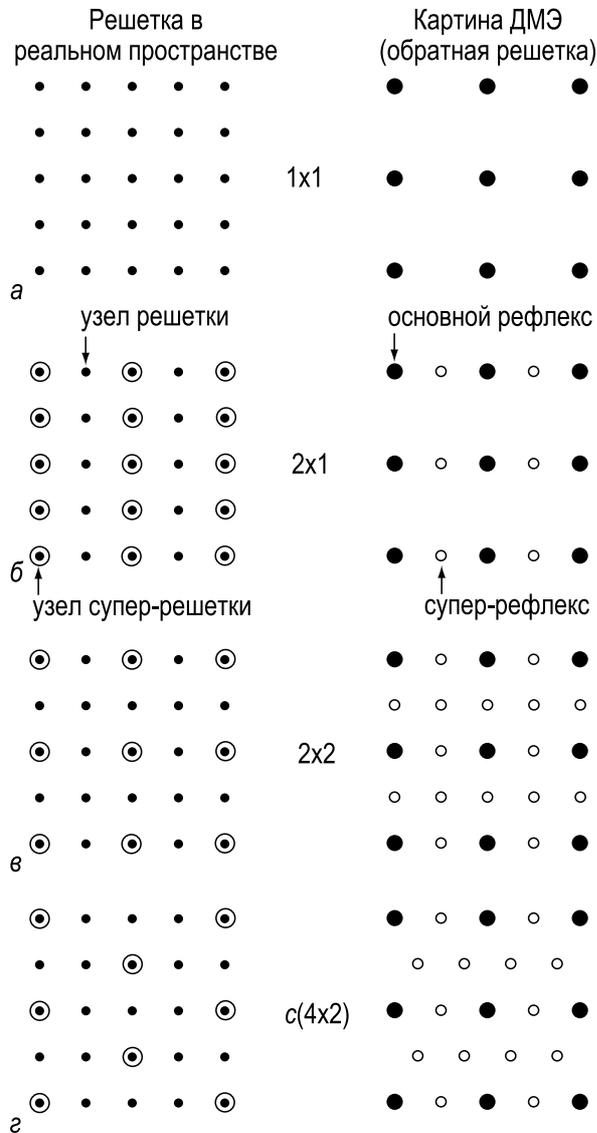


Рис. 3.5. Примеры суперрешеток на подложке с квадратной решеткой поверхности и соответствующих им картин ДМЭ,

$a - 1 \times 1$; $б - 2 \times 1$; $в - 2 \times 2$; $г - c(4 \times 2)$. 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

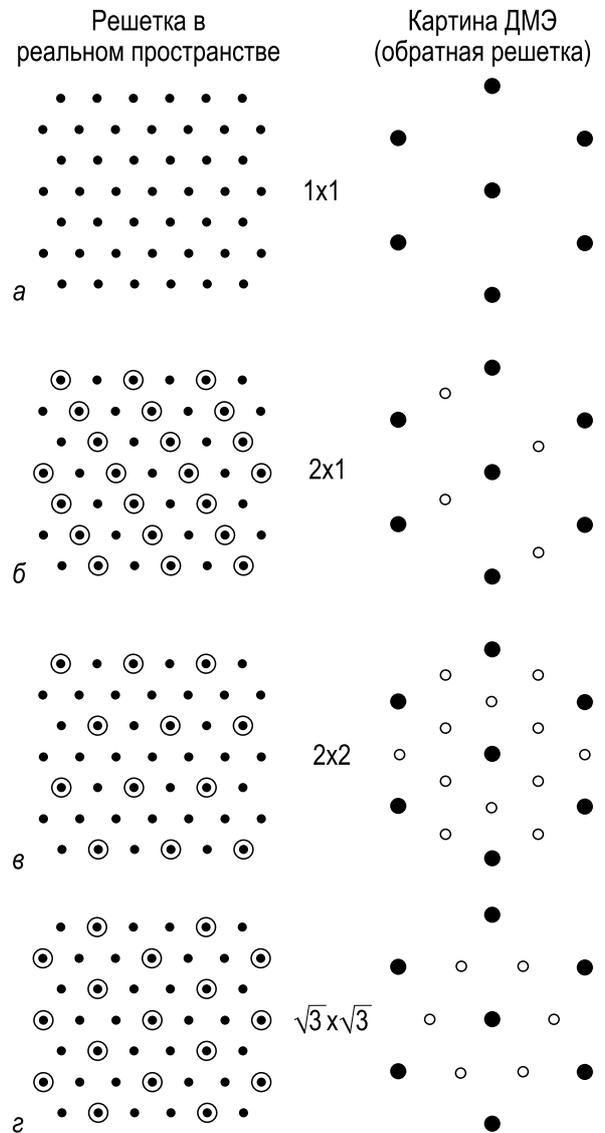


Рис. 3.6. Примеры суперрешеток на подложке с гексагональной решеткой поверхности и соответствующих им картин ДМЭ,

$a - 1 \times 1$; $б - 2 \times 1$; $в - 2 \times 2$; $г - \sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$. 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 \mathbf{a}_s^* , \mathbf{b}_s^* могут быть выражены через векторы трансляций обратной решетки подложки \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* в виде

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

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

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

где компоненты транспортированной 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.

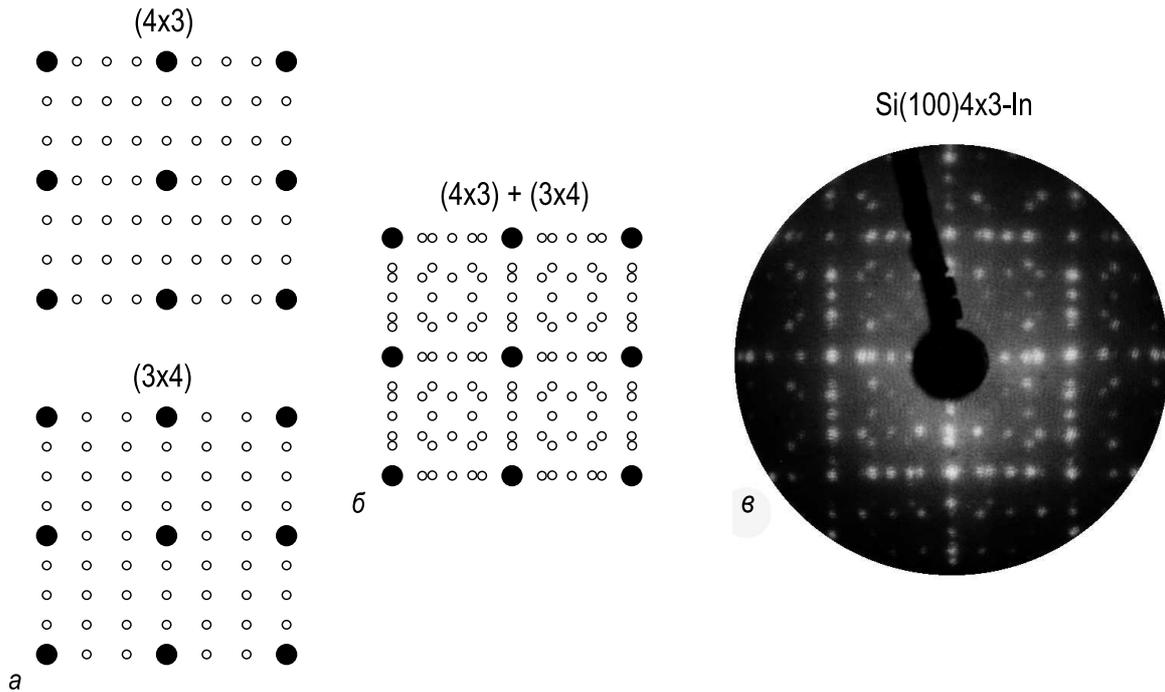


Рис. 3.7. *a* – Схематическое изображение картины ДМЭ (обратной решетки) для ортогональных доменов 4×3 и 3×4 на подложке с квадратной решеткой; *б* – Суперпозиция картин 4×3 и 3×4 ; *в* – Экспериментальная картина ДМЭ ($E_p = 54 \text{ эВ}$) от двухдоменной поверхности $\text{Si}(100)4 \times 3\text{-In}$

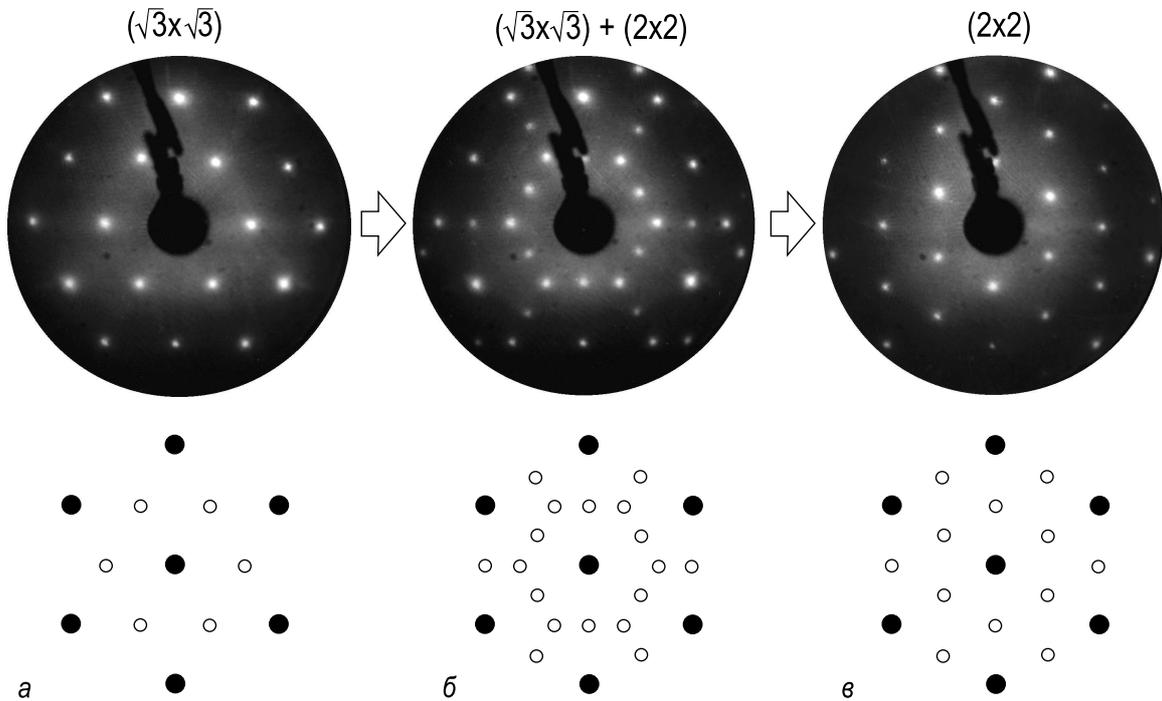


Рис. 3.8. При осаждении In на поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-}R30^\circ\text{-In}$ при комнатной температуре исходная структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-}R30^\circ$, *a* – переходит в структуру 2×2 (рис. *в*). На промежуточной стадии осаждения домены обеих структур сосуществуют (рис. *б*). На рисунке показаны схемы картин ДМЭ и картины ДМЭ, наблюдаемые в эксперименте ($E_p = 54 \text{ эВ}$)

Если размер доменов суперструктуры больше длины когерентности, 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 непросто, 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 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - $R30^\circ$ 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 аппаратуры 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 коротко-периодическая решетка связана с атомной решеткой на террасах, а длинно-периодическая 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

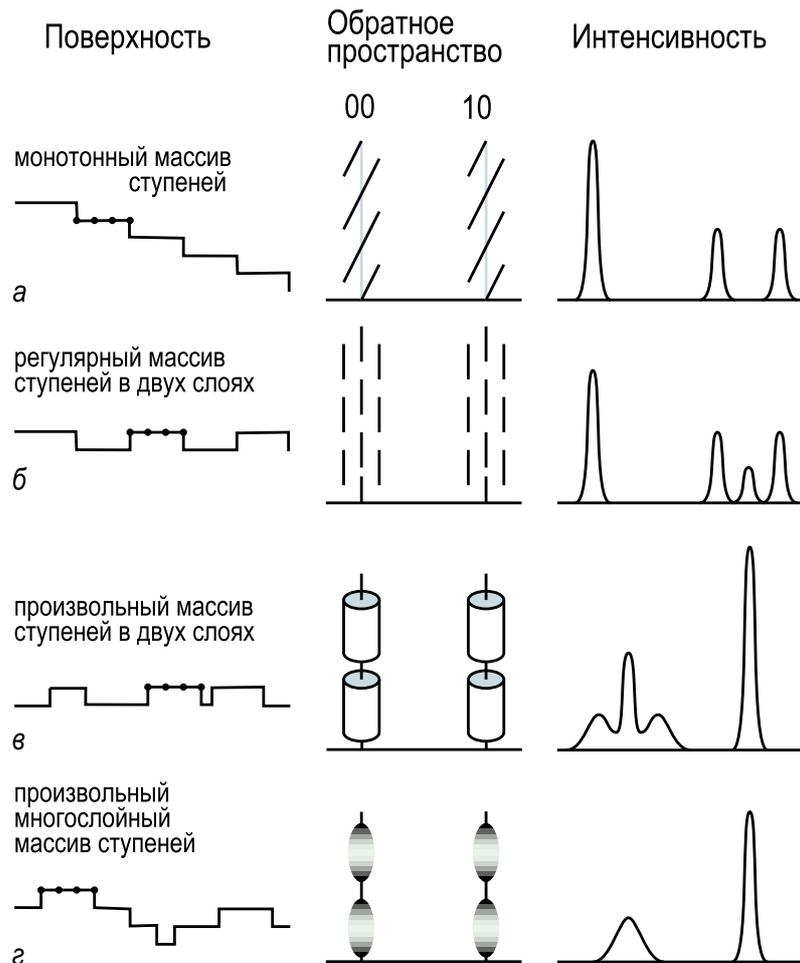


Рис. 3.9. Примеры поверхностей с дефектной структурой, соответствующие им модификации стержней обратной решетки и профили рефлексов картины ДМЭ,

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.

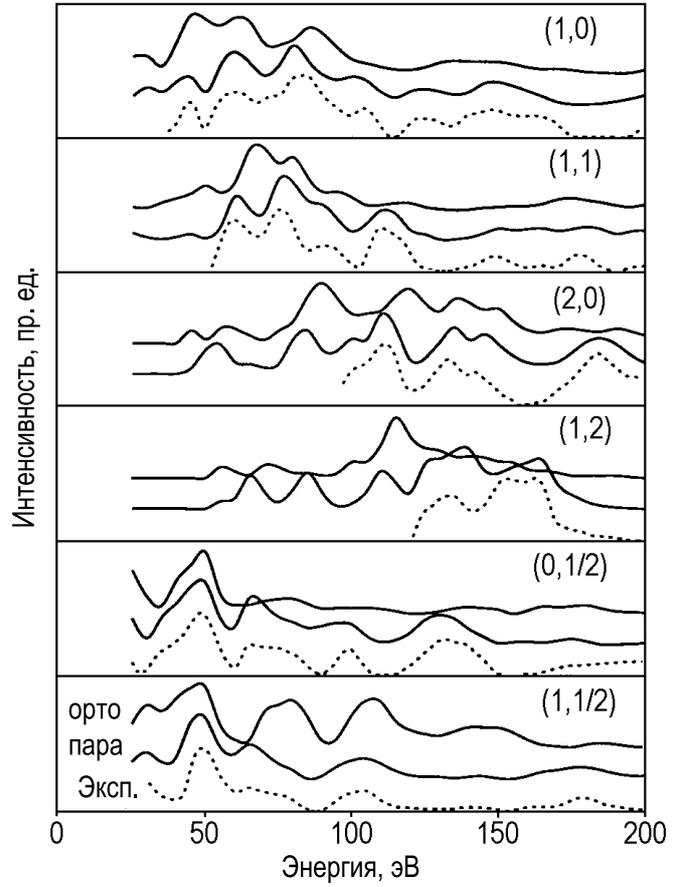
- В качестве первого шага предлагается начальная пробная структура, которая, как минимум, соответствует симметрии картины ДМЭ, но желательно, чтобы она не противоречила данным, полученным другими методами анализа поверхности.
- Затем рассчитываются $I-V$ кривые для нескольких рефлексов ДМЭ. Следует отметить, 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 на сколько 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 ниже лежащим 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 рассмотрения, 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, $R \simeq 0,35$ среднее, а $R \simeq 0,5$ 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

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

где $Y(E) = L^{-1}/(L^{-2} + V_{oi}^2)$ V_{oi} 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

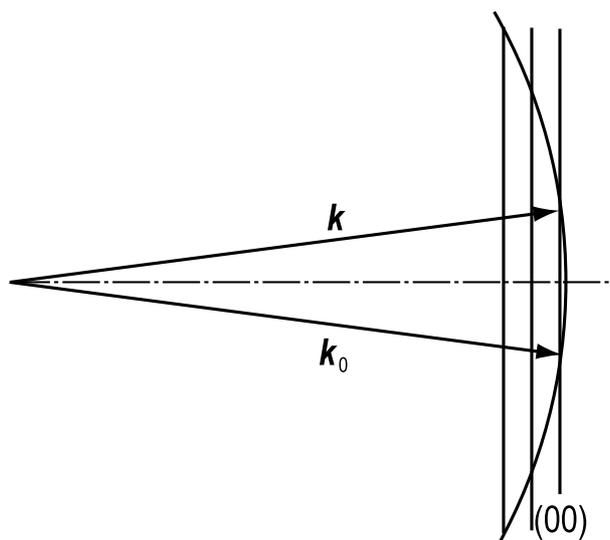


Рис. 3.11. Построение Эвальда для условий дифракции быстрых электронов на отражение

эти стержни под скользящими углами. Пересечение сферы Эвальда и стержней обратной решетки под скользящими 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, соответственно.

3.2.2. Аппаратура ДБЭ

На рис. 3.12 схематически показана экспериментальная аппаратура для изучения поверхности методом ДБЭ. Пучок электронов высоких энергий из электронной пушки попадает под скользящим углом порядка $1\text{--}5^\circ$ на поверхность образца, а продифрагированные пучки электронов формируют картину ДБЭ на флуоресцентном экране. Для ДБЭ используется широкий набор электронных пушек от простейших пушек с электростатической фокусировкой пучка, работающих в диапазоне $5\text{--}20$ 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.

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

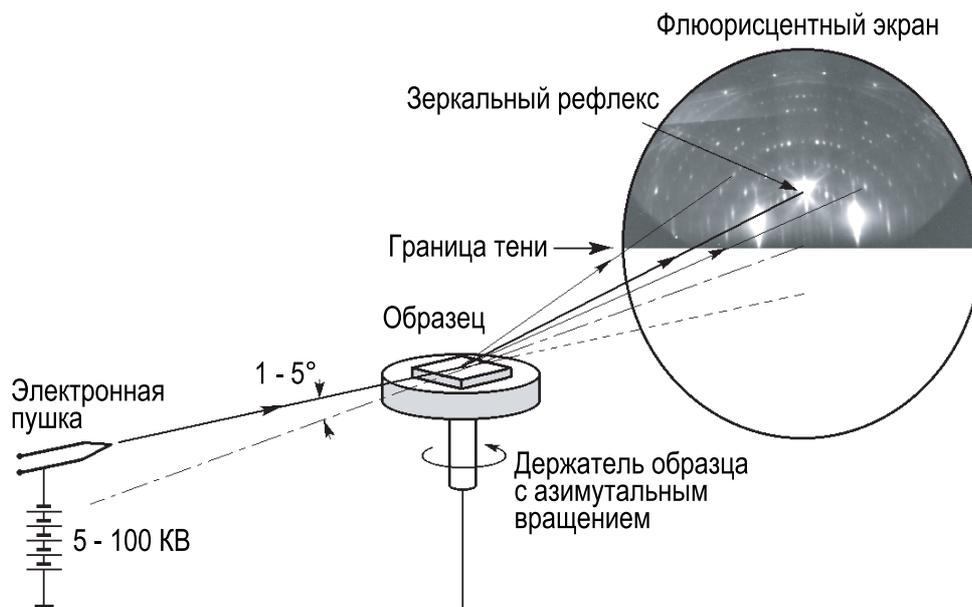


Рис. 3.12. Схема аппаратуры ДБЭ

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 ДБЭ, предназначенных для количественного анализа, используются дополнительные возможности для отсека неупруго рассеянных электронов.

3.2.3. ДБЭ анализ

Из-за различия в геометрии рассеяния картина ДБЭ 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 ДБЭ 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 ДБЭ.

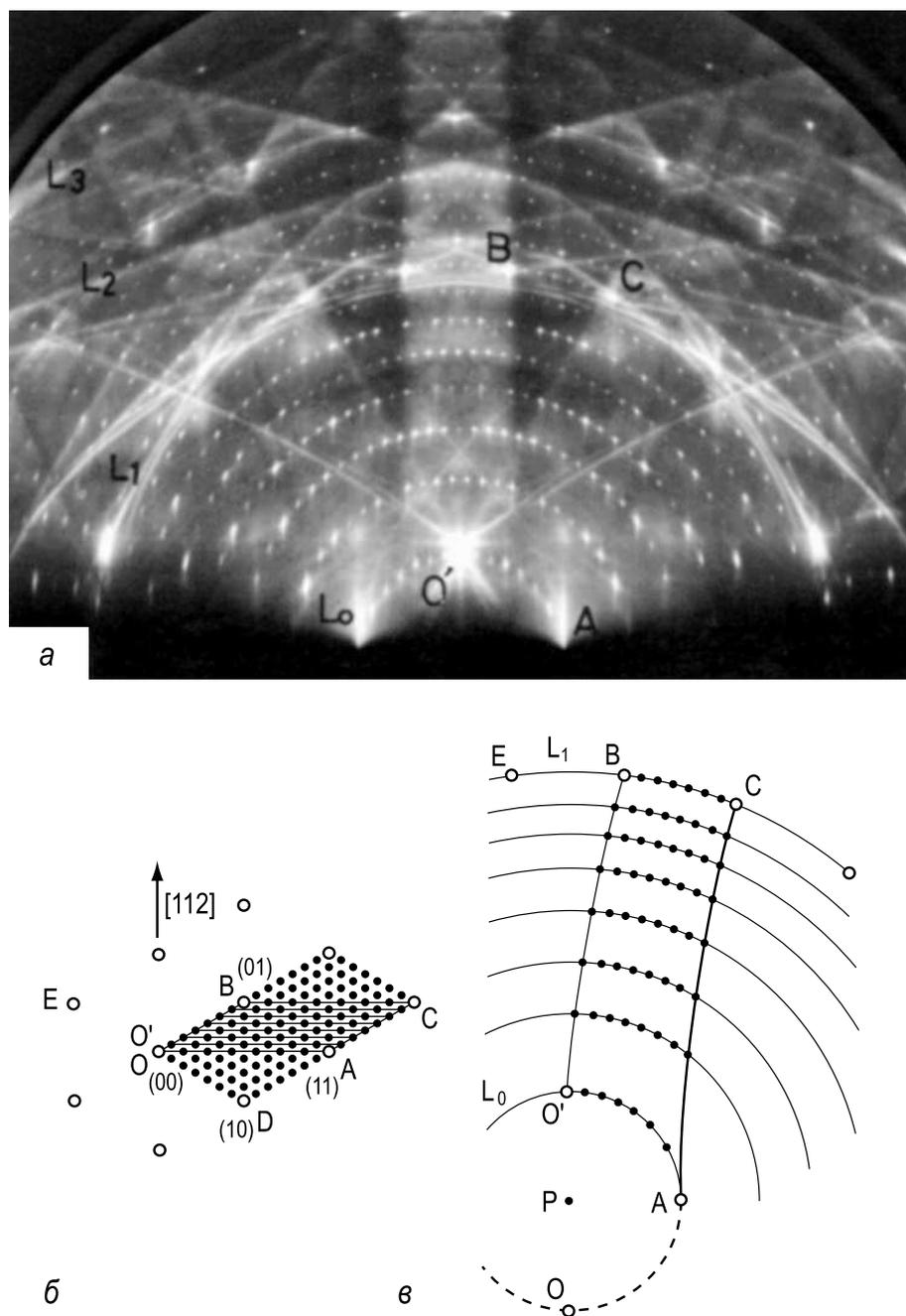


Рис. 3.13. *a* – Картина ДБЭ (20 кэВ) от поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, снятая при ориентации первичного пучка вдоль направления $[\bar{1}2\bar{1}]$. *б* – Фрагмент двумерной обратной решетки структуры 7×7 . *в* – Схематическое изображение картины ДБЭ, где O – это точка прямого падения, а O' – зеркальный рефлекс. Для удобства понимания фрагмент $O'ACB$ обратной решетки помечен на схематической и экспериментальной картинах ДБЭ [3.5]

Основная структурная информация, которую можно получить с помощью метода ДБЭ, 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-

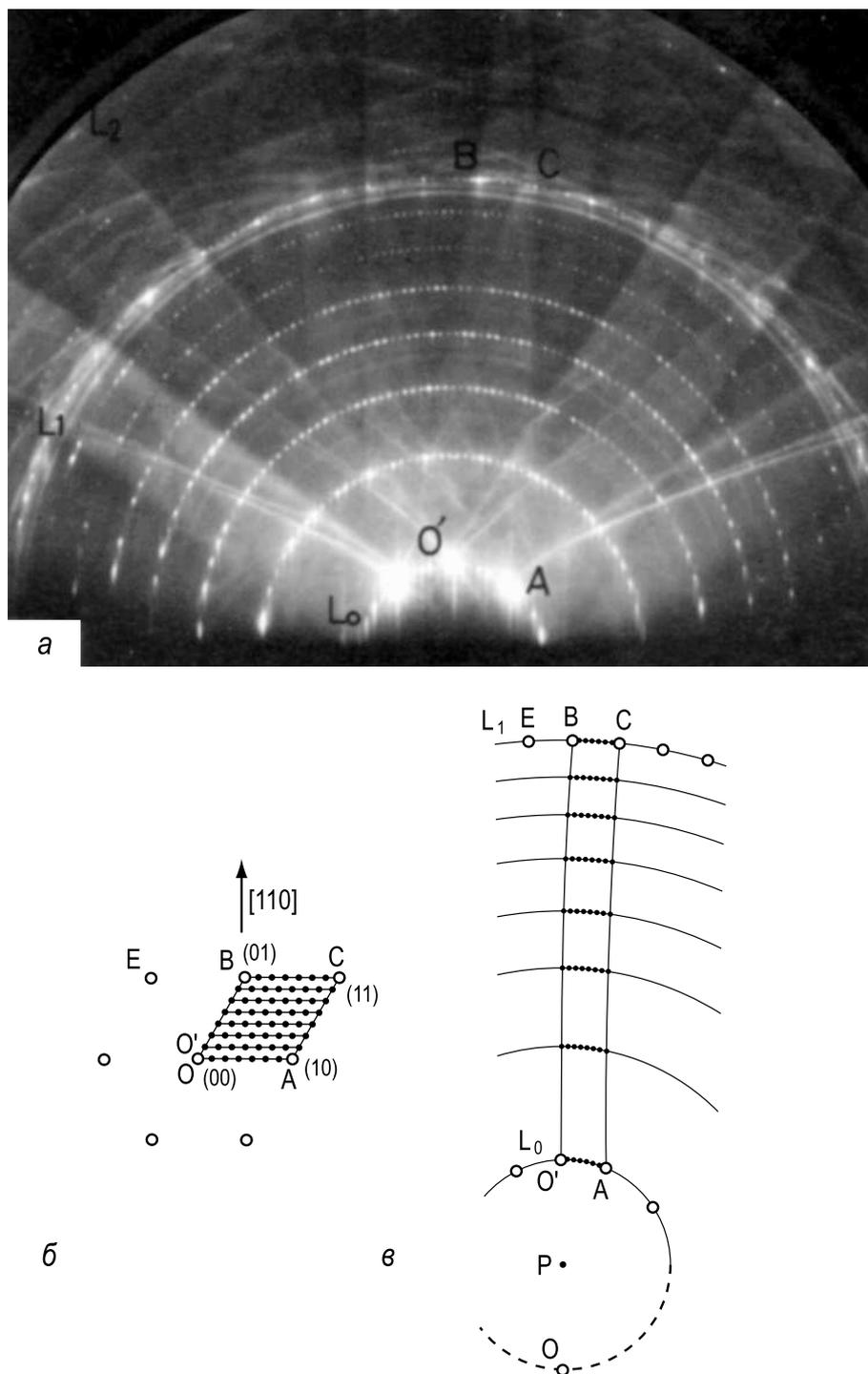


Рис. 3.14. *a* – Картина ДБЭ (20 кэВ) от поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, снятая при ориентации первичного пучка вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}0]$; *б* – фрагмент двумерной обратной решетки структуры 7×7 ; *в* – схематическое изображение картины ДБЭ, где $O'ACB$ соответствует элементарной 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.

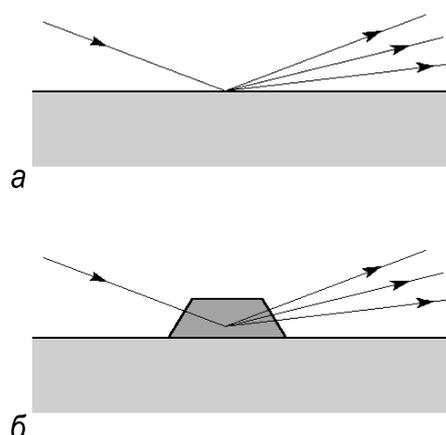
- В-третьих, ДБЭ используется для количественного структурного анализа, то есть для проверки моделей атомного строения поверхности. Здесь аналогом I - V кривых ДМЭ служат *кривые качания ДБЭ* (зависимости интенсивности рефлекса от угла падения первичного пучка).

Кроме перечисленных общих возможностей метод ДБЭ предоставляет 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,

a – поверхностное рассеяние на плоской поверхности; *b* – 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 свободной. 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 дифракционного 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 измерялась 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 атомно гладкой поверхности с полным монослоем при $\Theta = 0$ и $\Theta = 1$, а минимумы наиболее шероховатой поверхности с неупорядоченными адатомами 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 структур (например, квантовых суперрешеток), так как по количе-

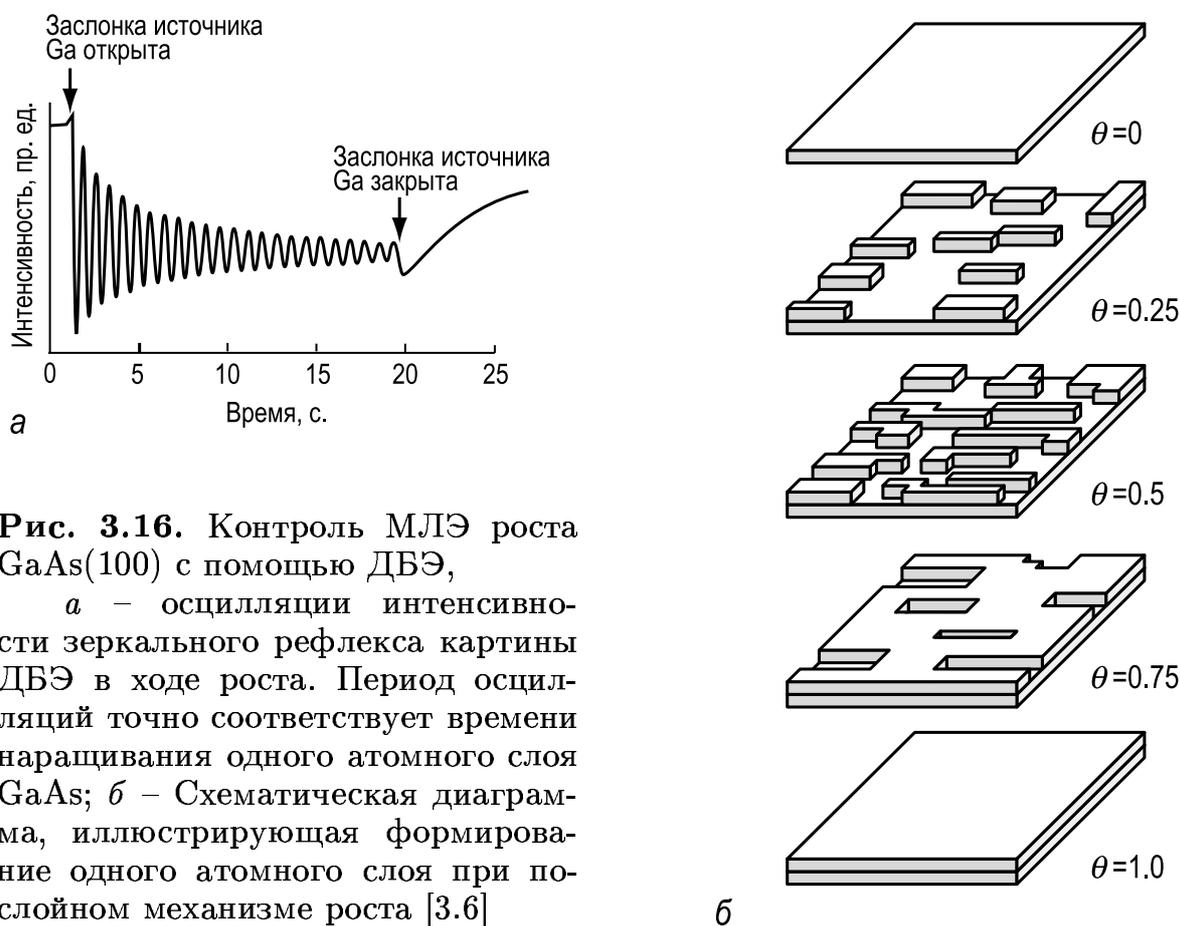


Рис. 3.16. Контроль МЛЭ роста GaAs(100) с помощью ДБЭ,

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]

ству 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 многократного рассеяния, 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 рефлексy поверхности 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).

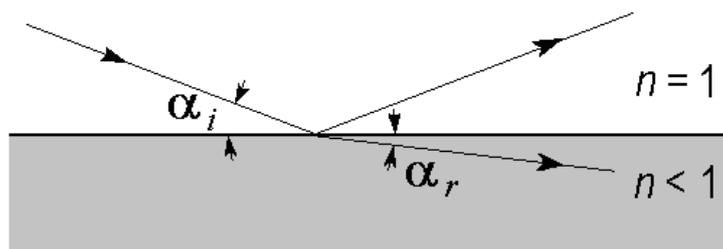


Рис. 3.17. Преломление волны рентгеновского излучения на границе между вакуумом и материалом. Для рентгеновских лучей коэффициент преломления большинства материалов немного меньше, чем коэффициент преломления вакуума. В результате при углах падения менее некоторого критического угла происходит полное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

$$n = 1 - \delta = 1 - 2,7 \times 10^{-6} \left(\frac{\sum Z_j}{\sum A_j} \right) \rho \lambda^2, \quad (3.14)$$

где $\sum Z_j$ и $\sum A_j$ – это суммарный атомный заряд и суммарная атомная масса элементарной ячейки, соответственно, ρ – плотность вещества в г/см³, а λ – длина волны в Å.

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 Å, типичные величины критического угла лежат в диапазоне 0,2°–0,6°.

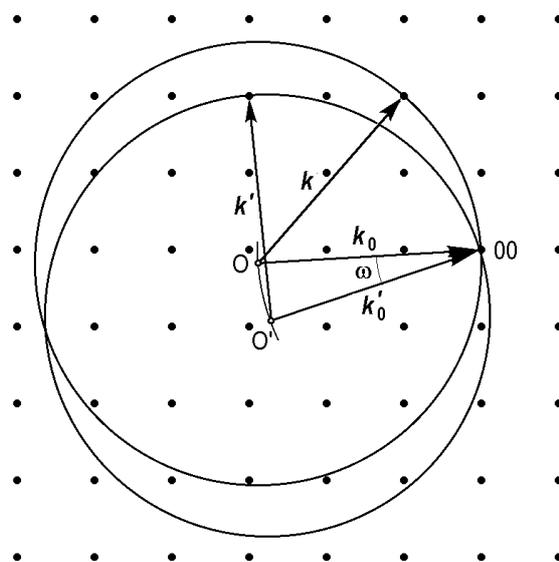
Когда угол падения становится меньше критического, преломленная волна экспоненциально затухает в объеме на характерной глубине порядка нескольких десятков Å (например, для кремния эта глубина 32 Å, а для золота 12 Å). В результате, формируется так называемая

«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 ДБЭ. С одной стороны падение пучка происходит под скользящими углами как в случае ДБЭ но с другой стороны радиус сферы Эвальда примерно такой же как в случае ДМЭ (например, длина волны $1,5 \text{ \AA}$, 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 скользящий угол падения поддерживается строго постоянным, а для сбора дифракционных данных используют азимутальное вращение образца (вокруг нормали к поверхности) и сканирования 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 $\rho(\mathbf{r})$:

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

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

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

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/ $\text{мм}^2 \text{ с}$) и остро сфокусированные рентгеновские пучки синхротронного излучения, генерируемого в ускорителе элементарных частиц. Образец помещается в держатель образца внутри СВВ камеры. 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 (т.е. 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 скользящими 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 пробной структуры становится более прямым (скажем, по сравнению со случаем $I-V$ анализа ДМЭ). Отметим, что функция Паттерсона имеют 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 $\text{InSb}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})B$ 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 только на треугольнике, 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 информацию 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-

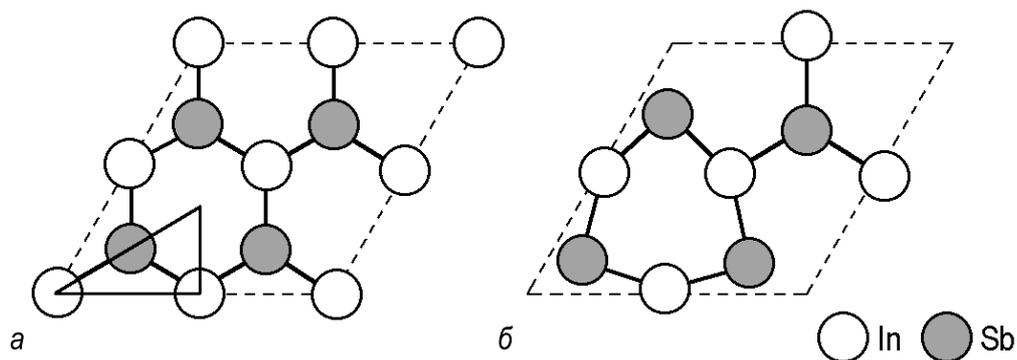


Рис. 3.19. Проекция положения атомов внутри элементарной ячейки (2×2) для,

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]

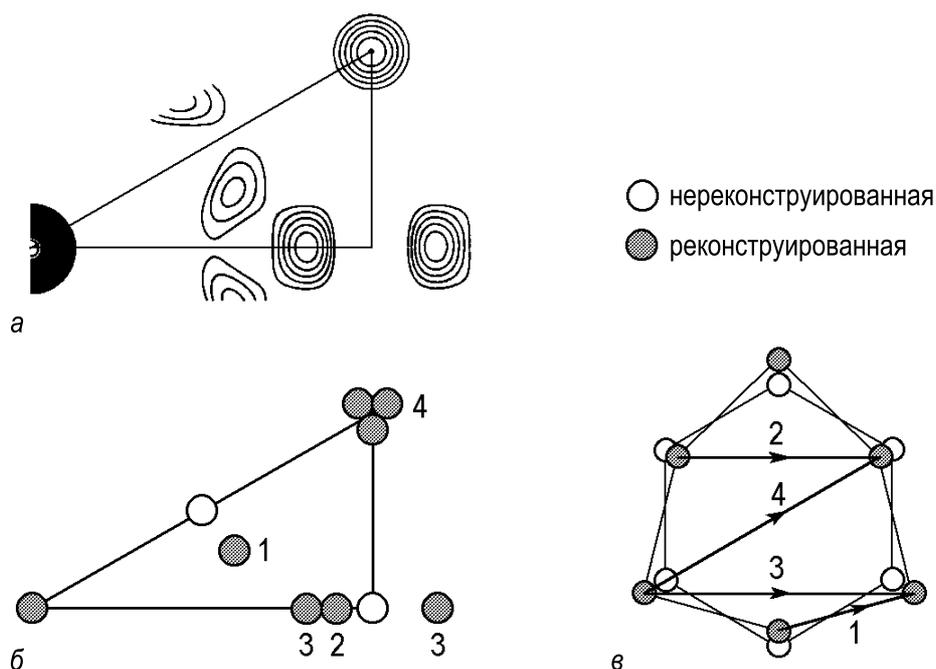


Рис. 3.20. *a* – Карта двумерной функции Паттерсона для поверхности $\text{InSb}(111)$ в пределах треугольника, показанного на рис. 3.19, *a*; *b* – Межатомные векторы, определенные из векторов 1–4 на рис. *a*; *в* – Неискаженное и искаженное гексагональное расположение атомов, соответствующих пикам на рис. *б* [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 вращение 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 слоем In и слоем Sb. Сплошная кривая соответствует случаю нерелаксированной поверхности с расстоянием между слоями, равном его значению в объеме ($0,935 \text{ \AA}$). Точечная и пунктирная кривые соответствуют поверхностям с межслоевым расстоянием, уменьшенным до $0,2 \text{ \AA}$ и $0,0 \text{ \AA}$, 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 $\sim 0,2 \text{ \AA}$.

Привязка поверхности к объему. В обоих рассмотренных выше случаях принимались во внимание интенсивности только суперрефлексов 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).

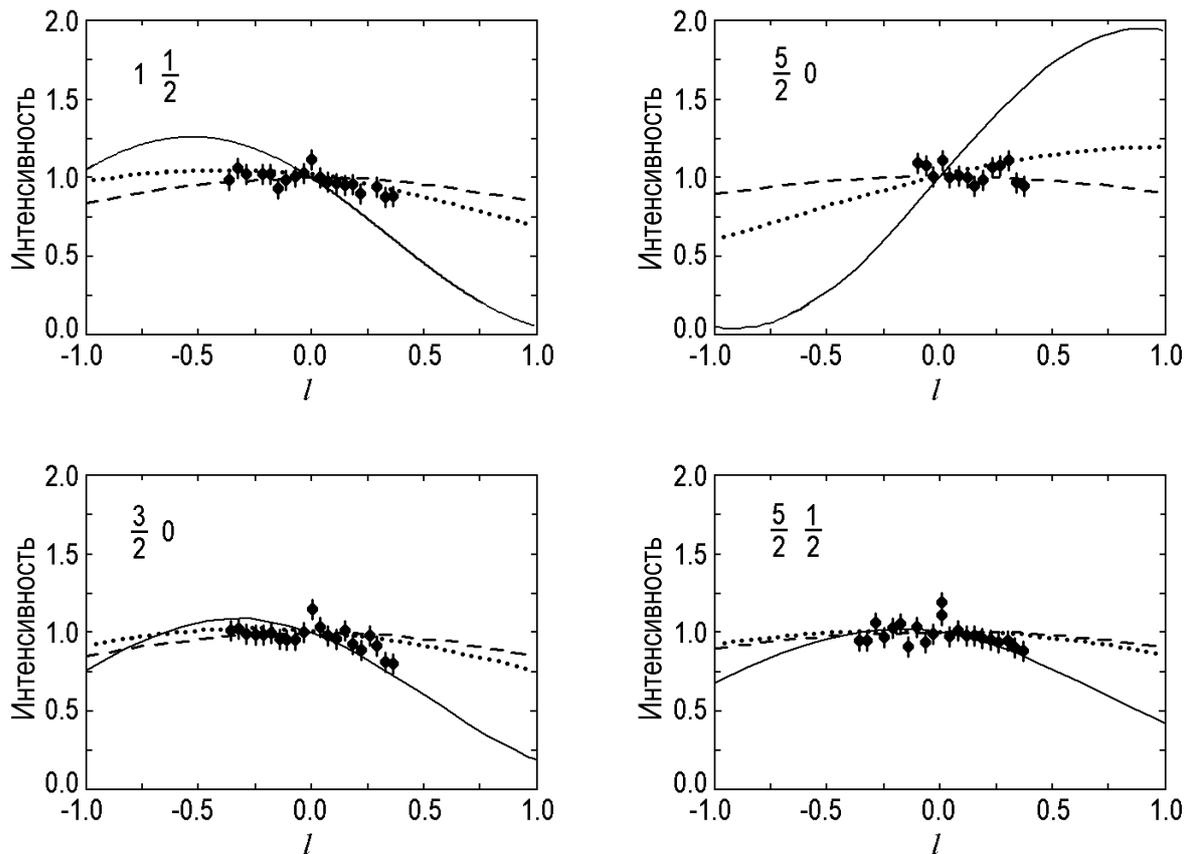


Рис. 3.21. Сканирование стержней обратной решетки для пучков $(1,1/2)$, $(3/2,0)$, $(5/2,0)$ и $(5/2,1/2)$ поверхности $\text{InSb}(111)2 \times 2$. Сплошная, точечная и пунктирная кривые показывают результаты расчетов, в которых вертикальное расстояние между слоями In и Sb принималось равным $0,935 \text{ \AA}$ (объемное значение), $0,2 \text{ \AA}$ и $0,0 \text{ \AA}$, 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, пошедшие сквозь образец. Исследования методом ПЭД проводятся в сверхвысоковакуумных электронных микроскопах с типичной энергией электронов в диапазоне $100\text{--}200 \text{ кэВ}$. Чтобы электроны могли пройти сквозь образец, он должен быть очень тонким ($\leq 1000 \text{ \AA}$), что предполагает предварительную подготовку образца, включающую в себя ме-

ханическую 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 плотноупакованных 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.

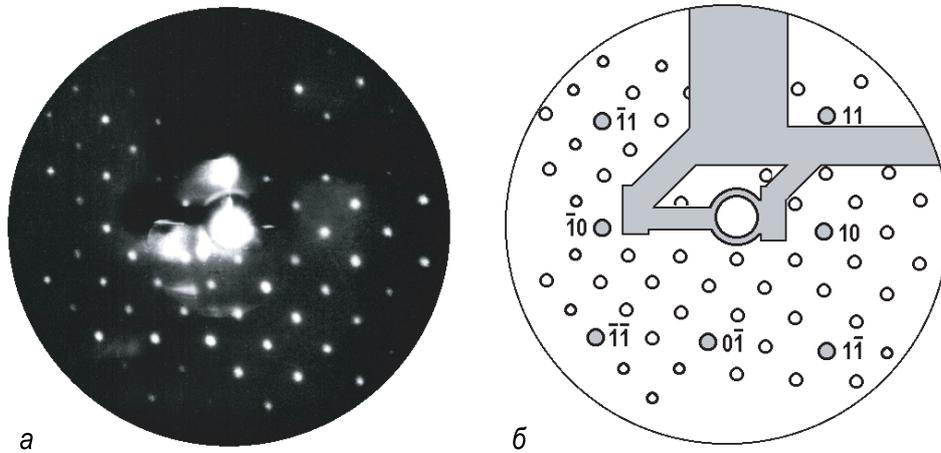
3.4.3. Фотоэлектронная дифракция и электронная оже-дифракция

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 суперрешку.



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

- На картине ДМЭ при энергии 50 эВ в системе ДМЭ с 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 $1,5 \text{ \AA}$ и азимутальным поворотом образца на 360° .

Дополнительная литература

- *Van Hove M. A., Weinberg W. H., Chan C.-M.* // Low-Energy Electron Diffraction. Experiment, Theory and Surface Structure Determination. – Berlin: Springer, 1986. – 603 p.
- *Киттель 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. (глава 2).

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 $\sim 20\text{--}200$ 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.

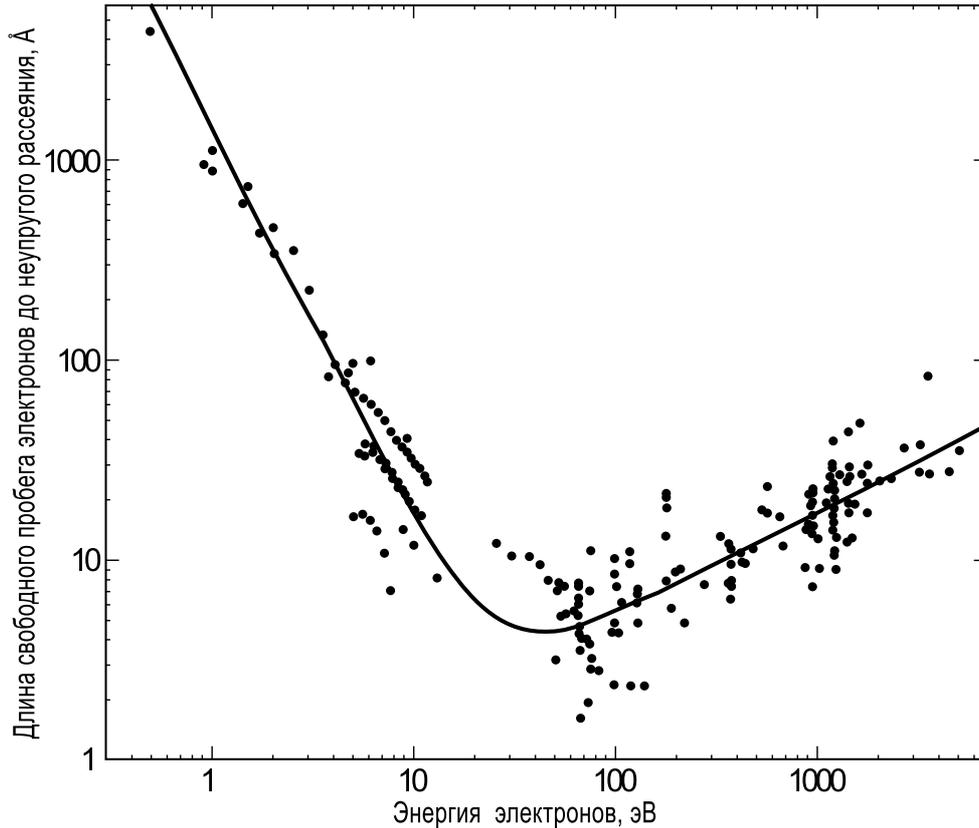


Рис. 4.1. Набор экспериментальных данных для длин пробега электронов до неупругого рассеяния в различных материалах, представленных в виде зависимости от кинетической энергии электронов. Кривой показана эмпирическая зависимость, полученная методом наименьших квадратов [4.1]

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

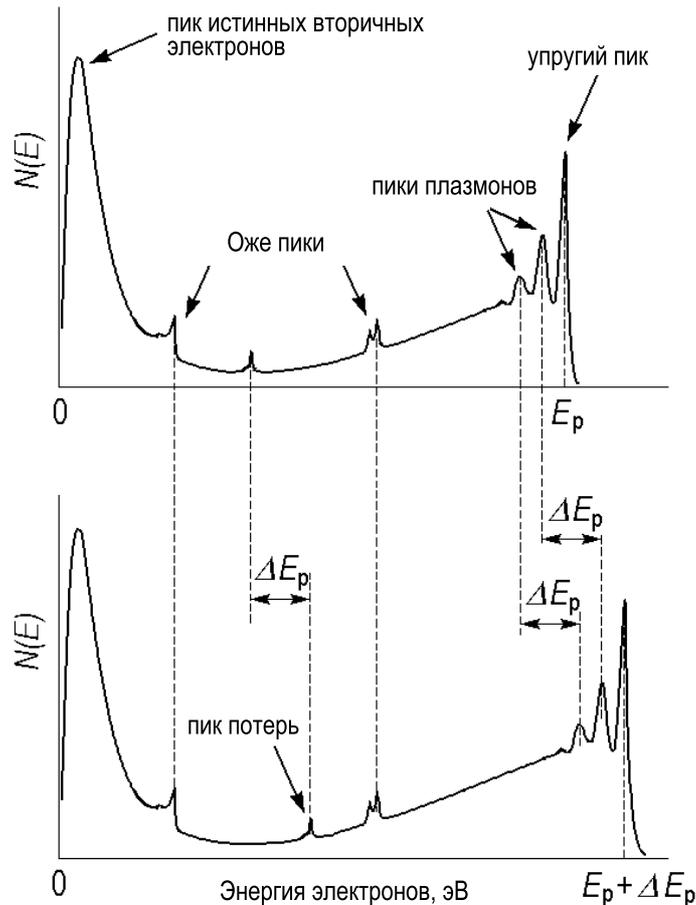


Рис. 4.2. Схематическое изображение энергетического спектра электронов, показывающее наличие различных групп электронов, излучаемых образцом

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.

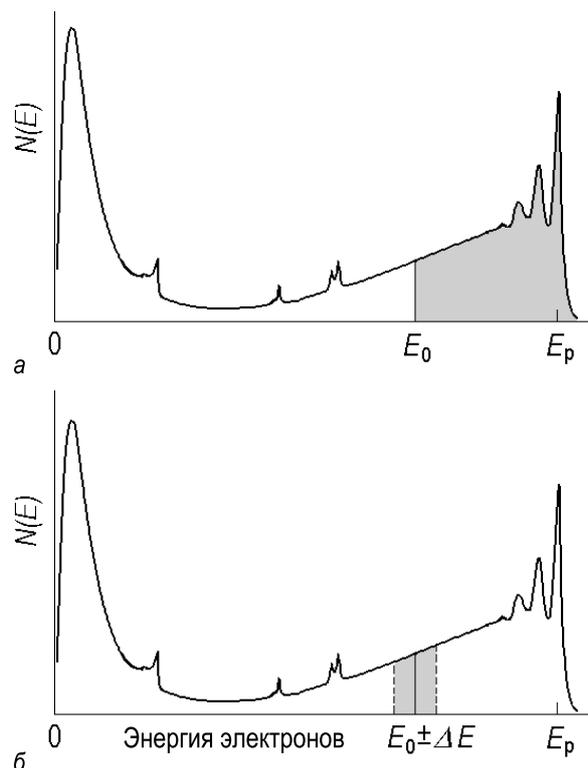


Рис. 4.3. Затемненная область на спектре вторичных электронов соответствует электронам, выделяемым

а – 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 отсечения 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 *четырёх-сеточный анализатор*, который использует стандартную четырёх-сеточную 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 четырёх-сеточный 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 несколько 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,

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

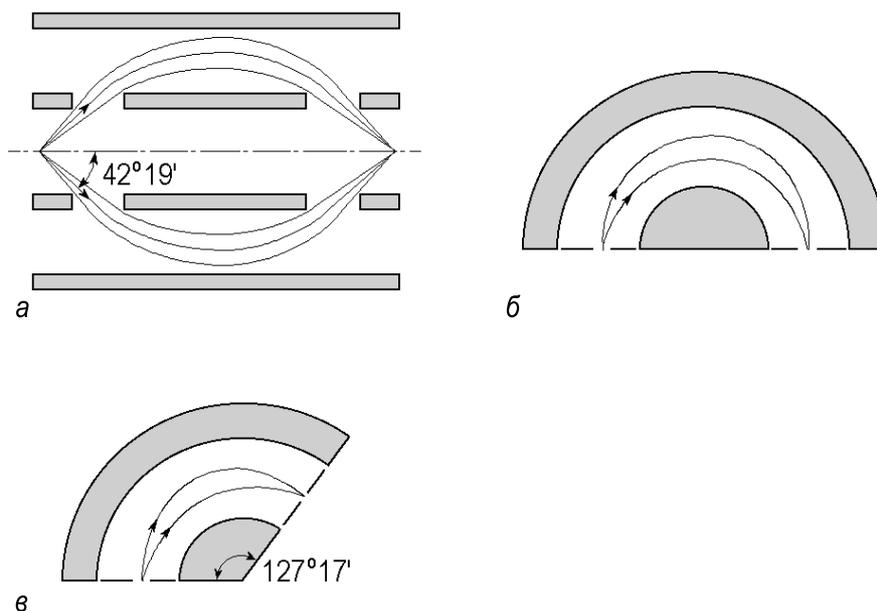


Рис. 4.4. Схематическое изображение основных анализаторов отклоняющего типа,

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

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 уравнивания центробежной силы электронов при их движении по круговой траектории. Входное и выходное отверстия имеют форму круга. Эффективность полусферического анализатора связано 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 энер-

гии, 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 постоянным, 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 поверхность, основан 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, *a* показано образование электронной вакансии на L -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.

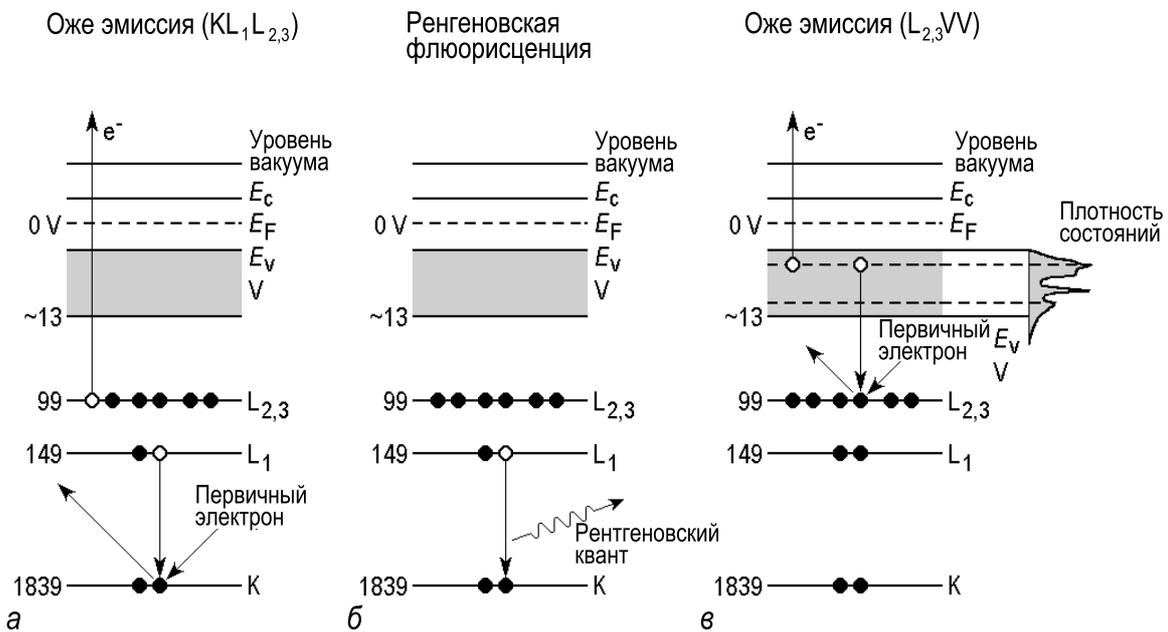


Рис. 4.5. *а–б* – схематические диаграммы, иллюстрирующие два конкурирующих процесса релаксации возбужденного атома (оже-эмиссии и рентгеновской флуоресценции). В качестве примера взят кремний. Энергия оже-электронов $KL_1L_{2,3}$ около 1591 эВ ($E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}$), а энергия рентгеновских квантов – 1690 эВ ($\hbar\omega = E_K - E_{L_1}$); *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 заменяется 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 четырех-сеточные 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 четырех-сеточном анализаторе или к внешнему цилиндру в случае анализатора типа «цилиндрическое зеркало» и синхронного детектирования выходного сигнала. В этом режиме измеряемый ток равен

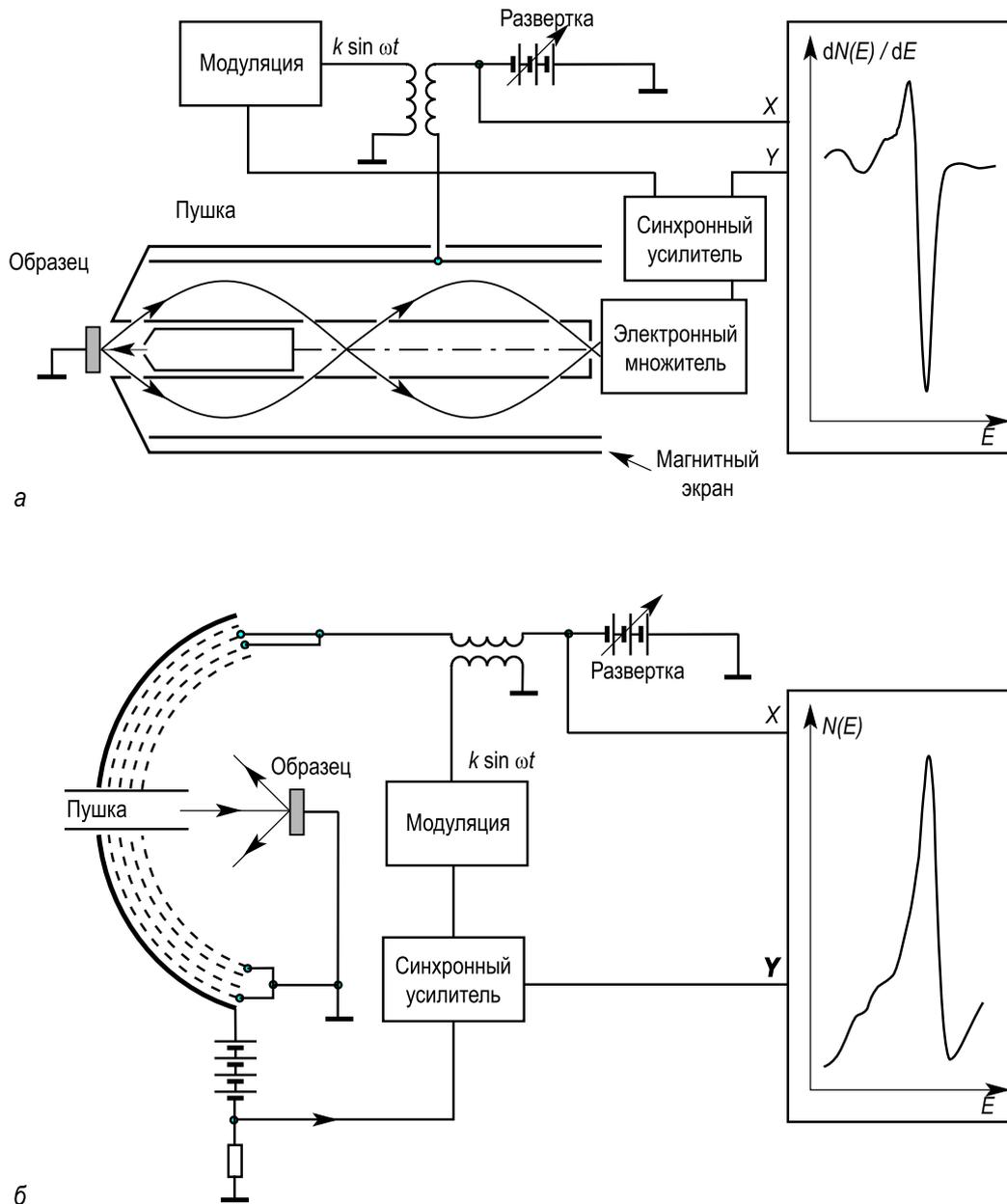


Рис. 4.6. Схематическое изображение экспериментального оборудования для электронной оже-спектроскопии с наиболее часто используемыми типами анализаторов,

a – с анализатором типа «цилиндрическое зеркало» (показан двухпролетный анализатор с электронной пушкой, встроенной внутри анализатора); *б* – с четырех-сеточным 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 четырех-сеточного анализатора в виде $N(E)$. В последнем случае для получения спектра в виде $dN(E)/dE$ используют детектирование на частоте 2ω

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

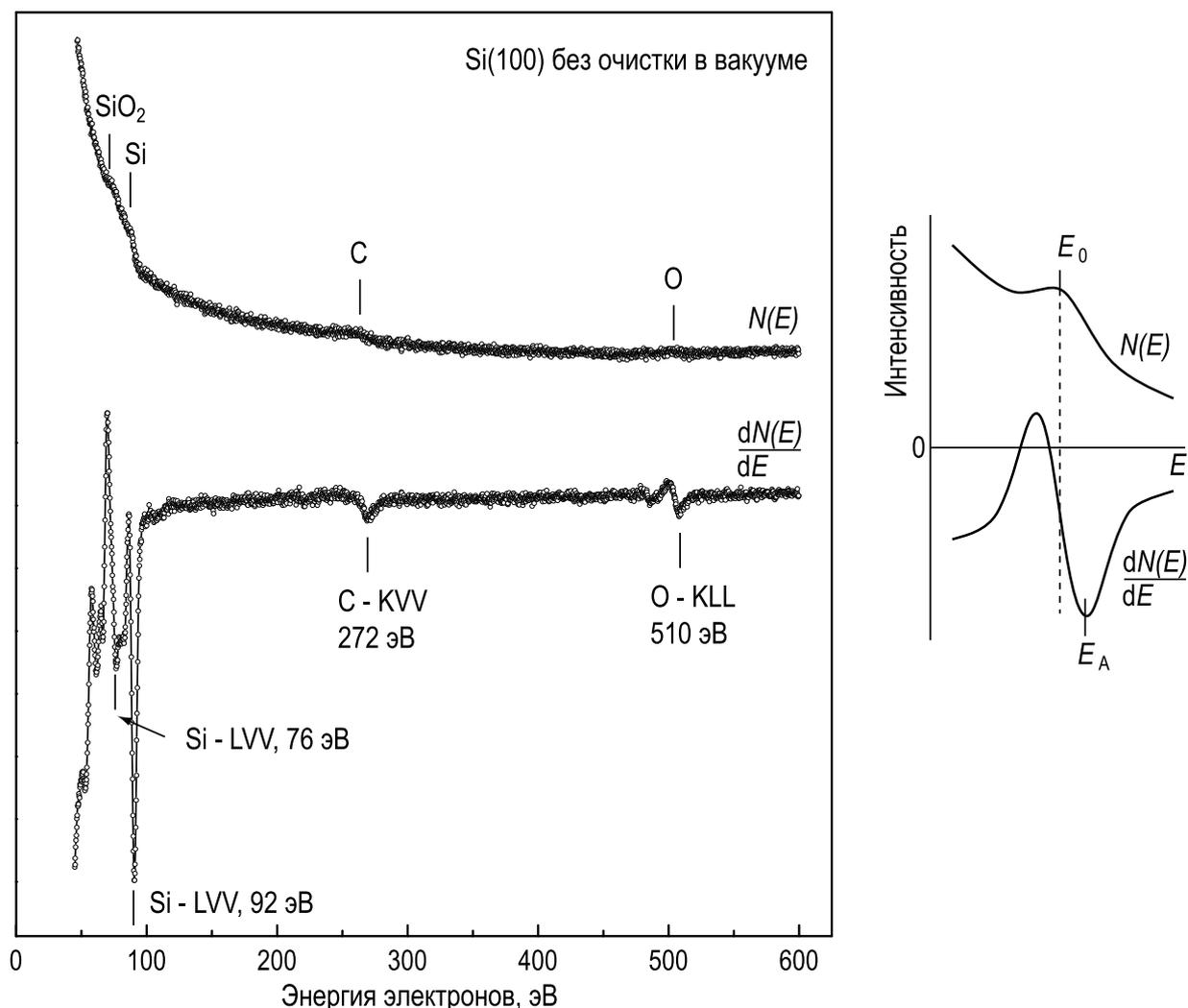


Рис. 4.7. Экспериментальные оже-спектры в виде $N(E)$ и $dN(E)/dE$ от образца Si(100) сразу же после помещения его в вакуумную камеру (не прошедшего очистки в вакууме). На правой панели схематически проиллюстрировано дифференцирование оже-пика, слабо заметного над высоким уровнем фона. Обратите внимание, 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 четырехсечечного 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.

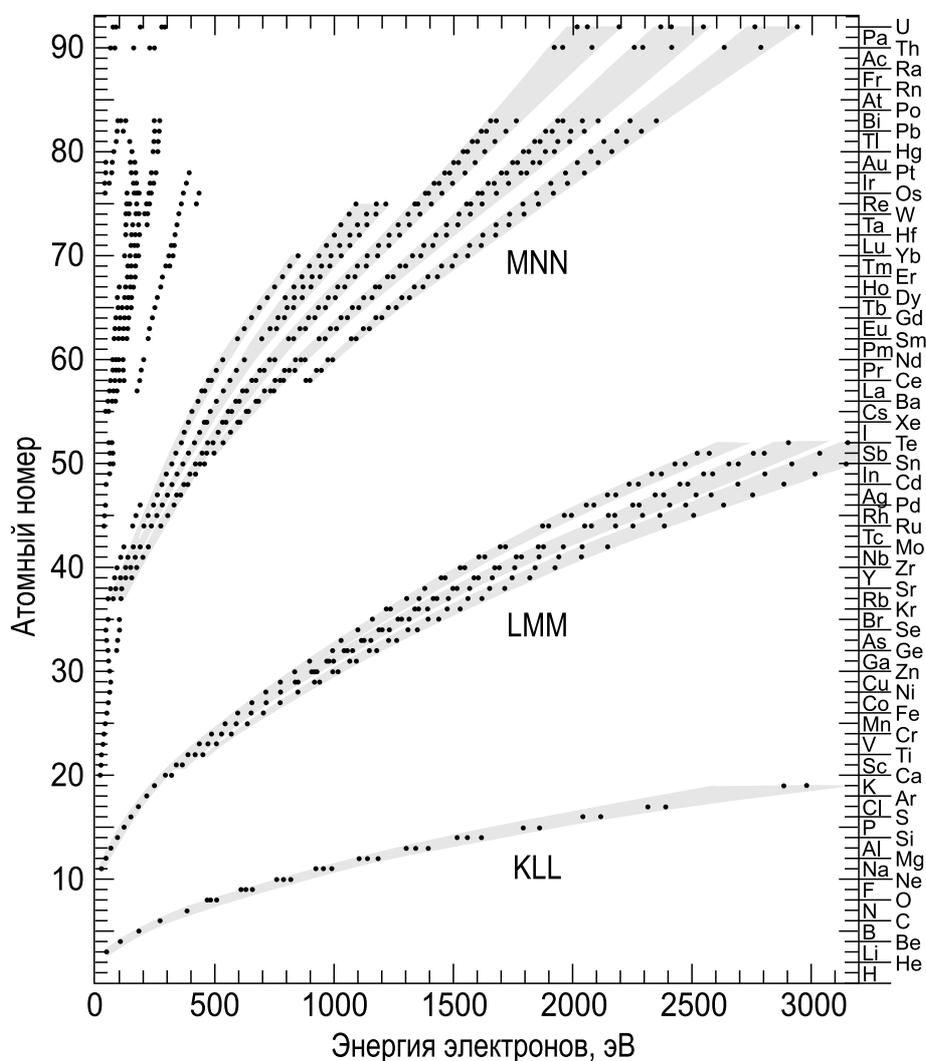


Рис. 4.8. Основные энергии оже-электронов для разных элементов, используемые для качественного анализа. Указаны три основные серии: *KLL*, *LMM* и *MNN*. Точками показано положение наиболее интенсивных пиков, серым показаны области, в которых наблюдаются менее интенсивные пики [4.3]

Другие возможные применения ЭОС включают определение распределений данного элемента на поверхности и вглубь образца. Для получения распределения по поверхности снимается интенсивность оже-пика данного элемента как функция положения электронного пучка, который сканирует поверхность. Использование потока электронов 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*), а 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 электронам; 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 рассматриваются абсолютные значения тока, что трудно достижимо на практике.
- Функция распределения атомов данного типа по глубине $n_i(z)$ в общем случае неизвестно, 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]:

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

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 это упрощение достаточно грубое и может приводить к значительным ошибкам.

Тонкий слой материала A на подложке B . 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:

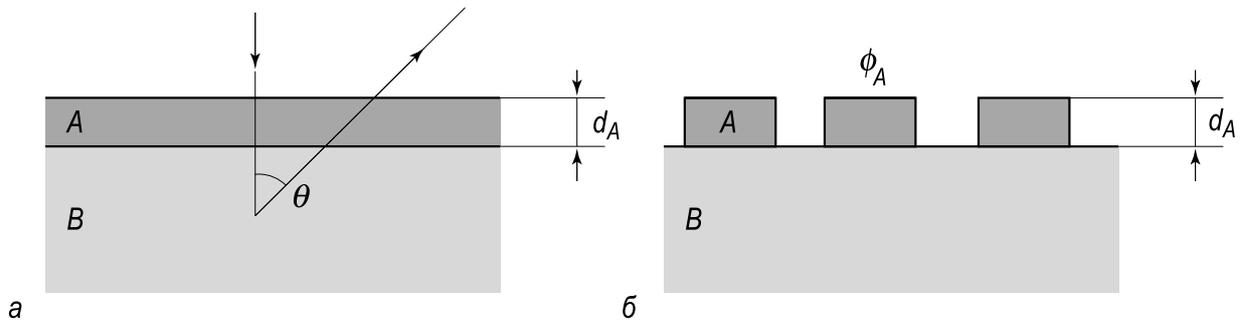


Рис. 4.9. Схематическое изображение,

a – однородного тонкого слоя материала A толщиной d_A на подложке B ; b – 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 послойный 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 (100–10⁴ эВ)
- Возбуждение плазмонов и электронных межзонных переходов (1–100 эВ)
- Возбуждение колебаний атомов поверхности и адсорбата (10⁻³–1 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 ($E_p \lesssim 20$ 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 – это 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.

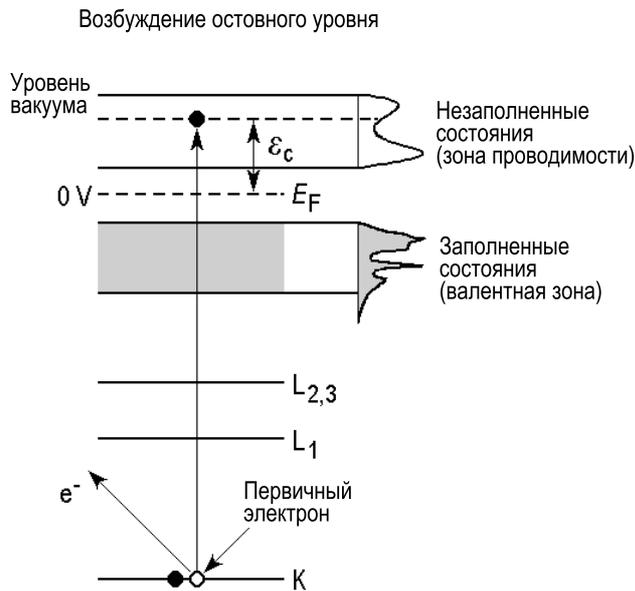


Рис. 4.10. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая возбуждение первичным электроном K -уровня в полупроводнике

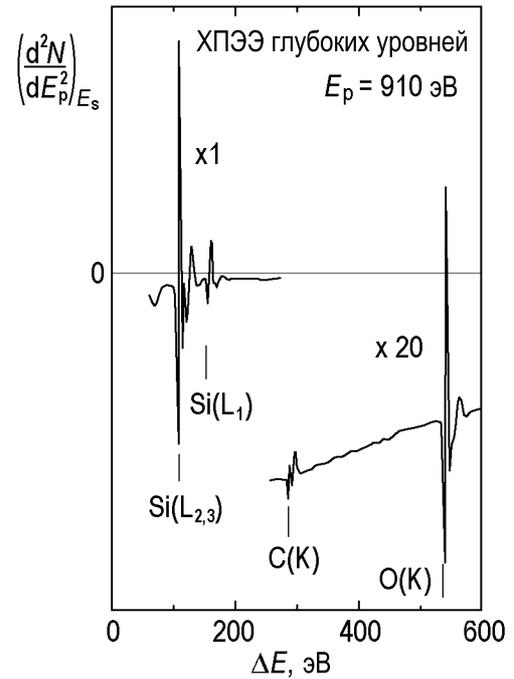


Рис. 4.11. Спектр ХПЭЭ глубоких уровней от окисленного кремния. В данных измерениях энергия пропускания анализатора E_0 поддерживалась постоянной, а менялась первичная энергия E_p . Для того, чтобы пики потерь были лучше видны, спектр записывали в виде второй производной. На спектре видны пики потерь на возбуждение K -уровней кислорода (O) и углерода (C), а также L_1 - и $L_{2,3}$ -уровней кремния (Si) [4.7]

4.3.2. 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 с возбуждением плазмонов и электронных межзонных переходов (рис. 4.12). Следует от-

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

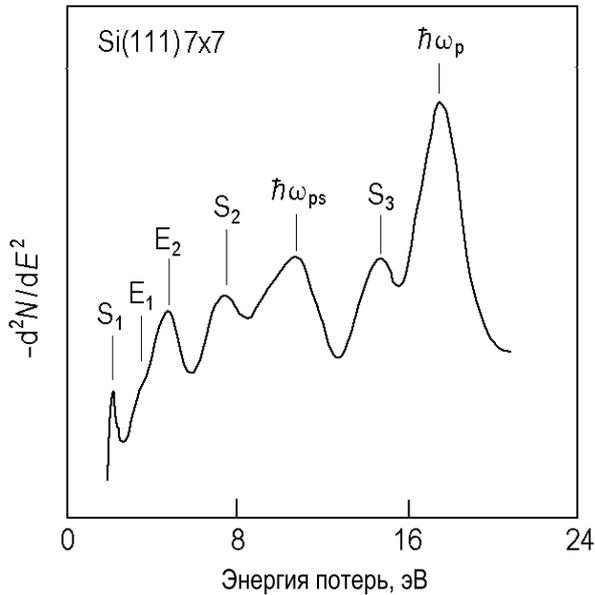


Рис. 4.12. Спектр ХПЭЭ чистой поверхности Si(111)7×7. Пики потерь на спектре соответствуют возбуждению объемного плазмона ($\hbar\omega_p$), поверхностного плазмона ($\hbar\omega_{ps}$), объемных межзонных переходов (E_1 , E_2) и переходов из заполненных поверхностных состояний (S_1 , S_2 , S_3). Энергия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

Возбуждение 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.

Возбуждение плазмонов. Первичный электрон может также потерять 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.

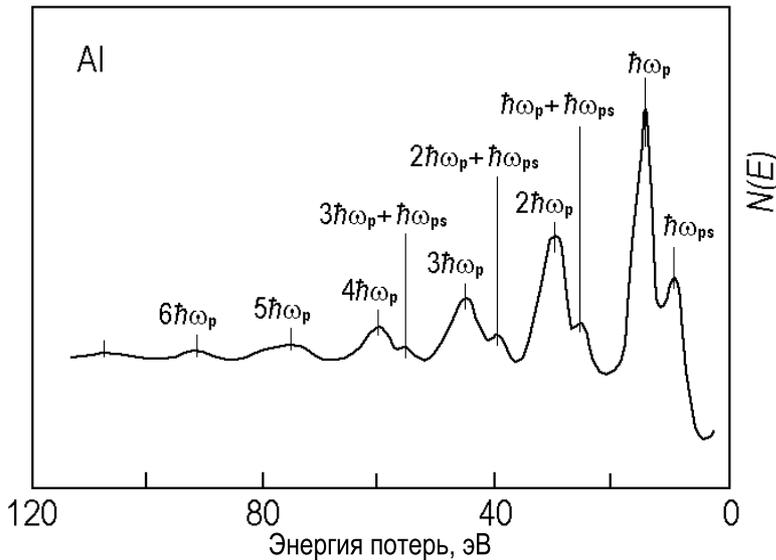


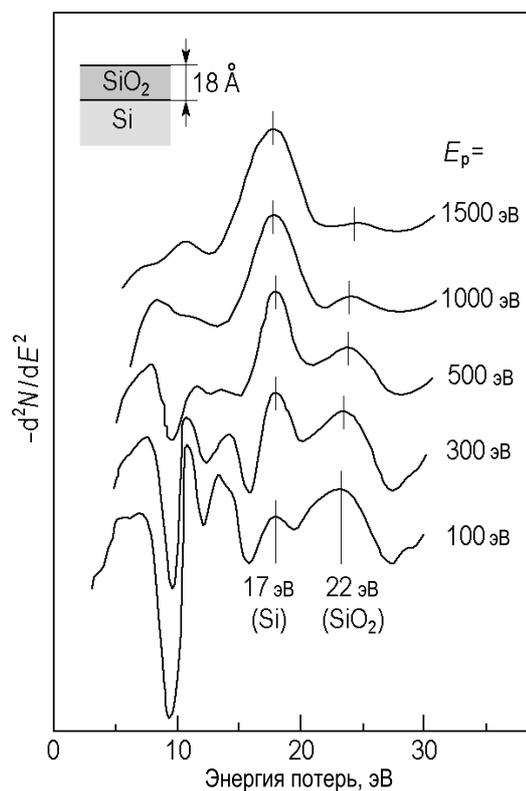
Рис. 4.13. Спектр ХПЭЭ алюминия. Указаны потери на возбуждение объемного (15,3 эВ) и поверхностного (10,3 эВ) плазмонов. Хорошо видны также пики многократных плазменных потерь [4.10]

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, но зато он становится более заметным при том, что его энергетическое положение сохраняется неизменным. Наиболее

частое использование метода СХПЭЭ связано с решением следующих задач.

- *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 SiO₂ 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.

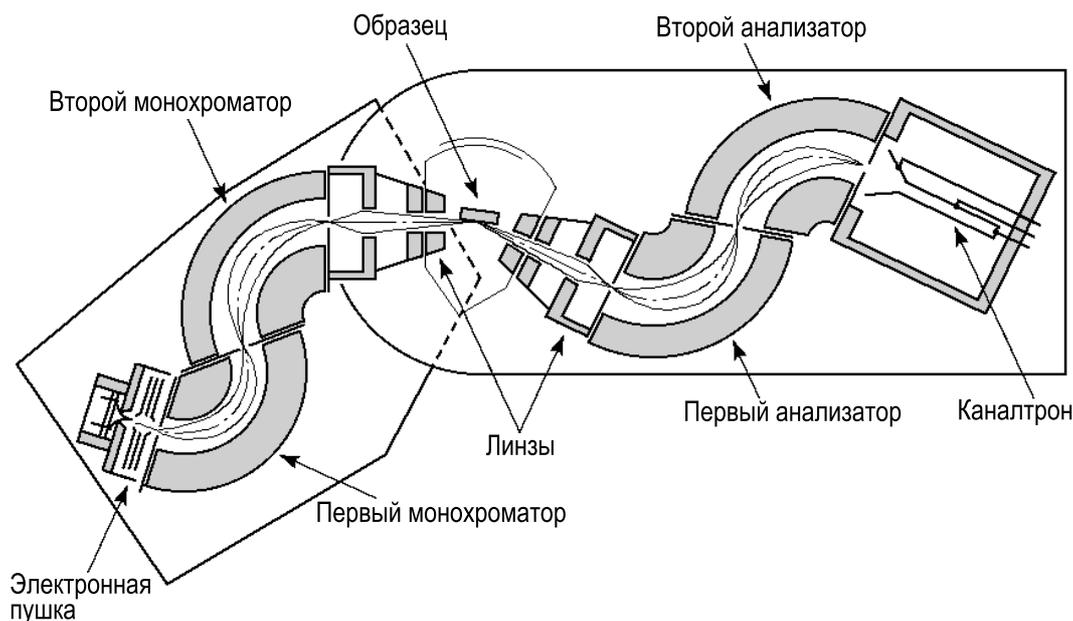


Рис. 4.15. Типичное экспериментальное оборудование для спектроскопии ХПЭЭ высокого разрешения. Оно включает в себя катодный блок, монохроматор, две системы линз, анализатор, детектор электронов. В качестве анализатора и монохроматора для разделения электронов по энергии используются 127°-ные цилиндрические 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 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 О и молекул О₂. 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.

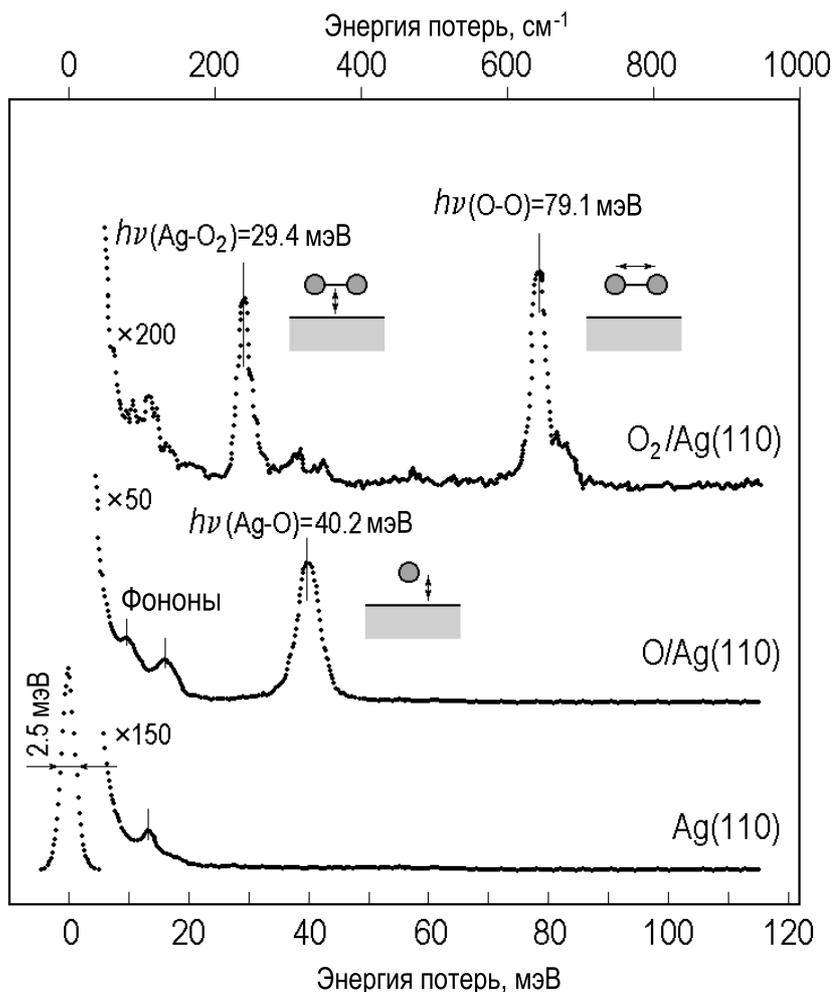


Рис. 4.16. Изучение методом СХПЭЭ высокого разрешения адсорбции кислорода на поверхности серебра. В случае адсорбции при комнатной температуре (средний спектр) наблюдается характерный пик при 40,2 эВ, который соответствует колебательной моде O-Ag, что отражает диссоциацию молекул O₂. В случае экспозиции 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]

- *Определение ориентации адсорбированной молекулы в пространстве.* Рассмотрение основано на дипольном правиле отбора в спектроскопии 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.

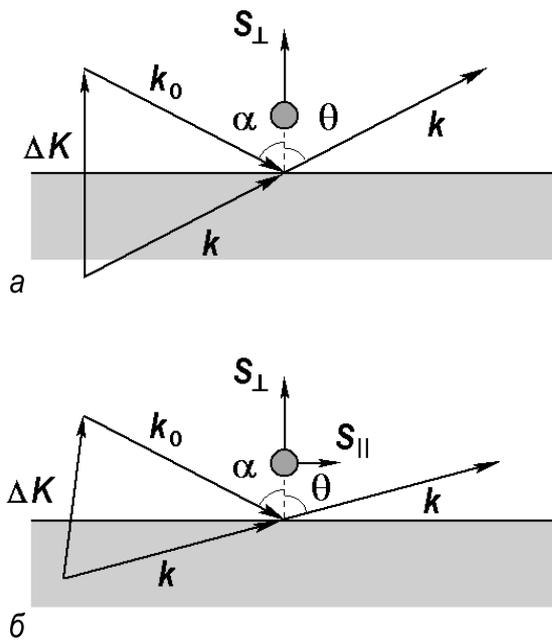


Рис. 4.17. *a* – Зеркальная (specular) ($\alpha = \theta$); *б* – незеркальная (off-specular) ($\alpha \neq \theta$) геометрии для измерений СХПЭЭ высокого разрешения. Предполагается, что энергия потерь $\hbar\omega$ мала по сравнению с энергией первичных электронов, то есть $|k| = |k_0|$. На рис. *a* 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

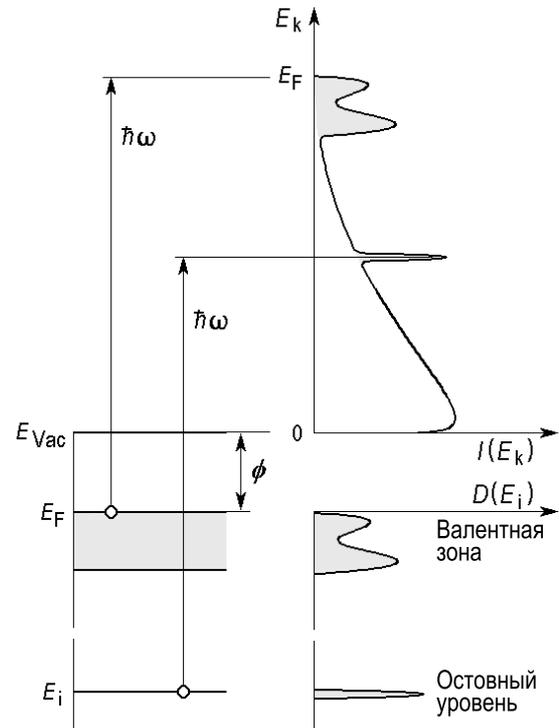
$$E_{kin} = \hbar\omega - E_i - \phi, \quad (4.16)$$

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.

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



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

- *РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) или ЭС-ХА (электронная спектроскопия для химического анализа)*, в которых 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 фотонов можно подразделить на *лабораторные источники* (которые 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 бомбардировкой мишени 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 $\sim 700\text{--}800$ мэВ для обоих материалов. Как следствие этого факта, а также из-за наличия сателлитных пиков с заметной интенсивностью (например, интенсивность пика Mg $K_{\alpha 3,4}$ составляет $\sim 10\%$ от интенсивности пика $K_{\alpha 1,2}$) рентгеновские источники используются в комбинации с монохроматорами.

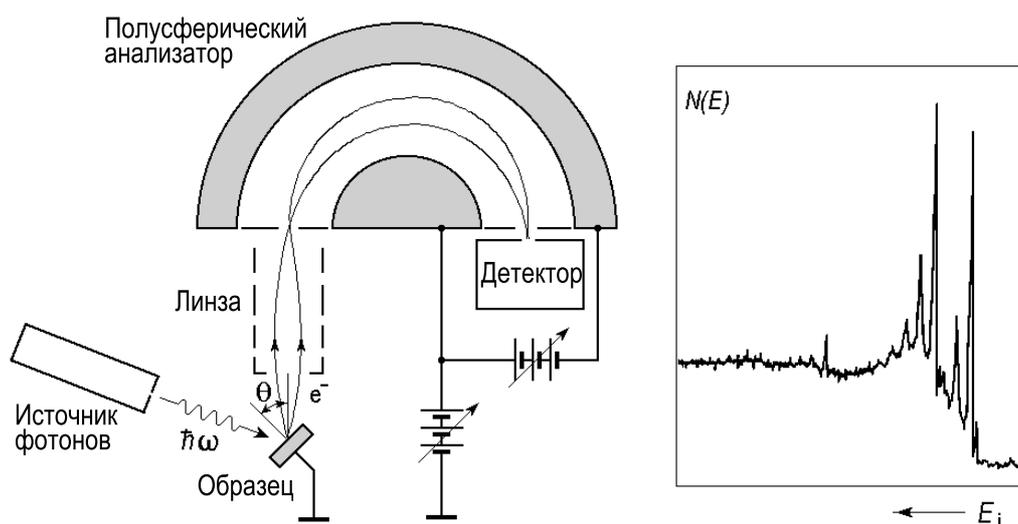


Рис. 4.19. Схема оборудования для проведения исследований с помощью метода ФЭС, включающего в себя источник фотонов, образец и полусферический концентрический энергоанализатор. Только электроны, влетающие в анализатор с определенной энергией и под определенным углом, достигают коллектора. Для записи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

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 (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 сателлитов) 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 анализатора (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 неупругих 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

ся 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 фотоэлектрического 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.

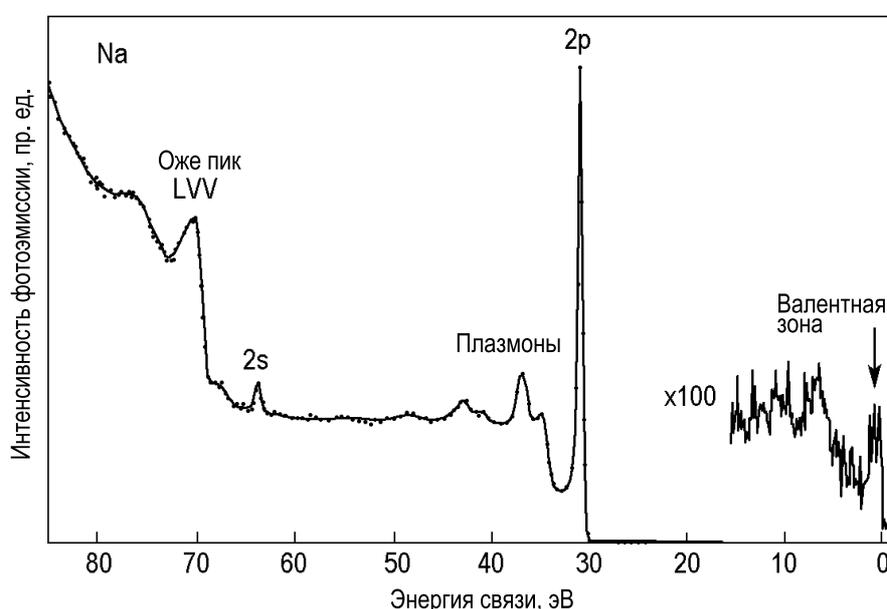


Рис. 4.20. Спектр РФЭС образца Na, возбужденного синхротронным излучением с энергией фотонов 100 эВ. Указаны также оже-пики и пики плазменных потерь. Отметим очень слабую интенсивность пиков фотоэлектронов из валентной зоны в диапазоне энергий связи от 0 до примерно 3 эВ [4.15]

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).

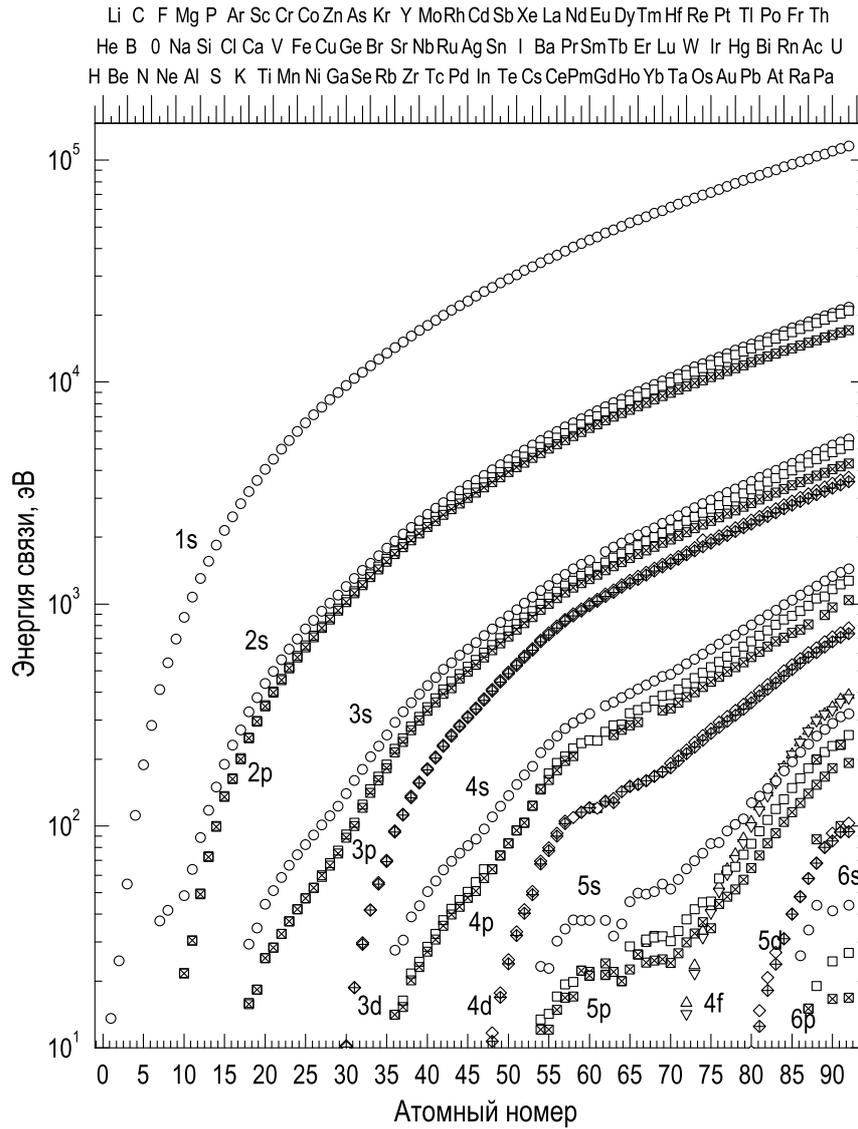


Рис. 4.21. Энергии связи заполненных остовных уровней элементов [4.16]

На количественном уровне из измеренных амплитуд пиков на спектре РФЭС можно определить концентрацию элементов, из которых состоит поверхность. По аналогии с количественным оже-анализом (см. (4.5)) можно записать общее выражение для интенсивности тока фотоэлектронов с остовного уровня элемента i в виде

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

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 основного 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:

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

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 основных уровней. В частности, на спектрах хорошо видно спин-орбитальное расщепление уровней (рис. 4.22). Точные измерения энергетического положения основного 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.

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]

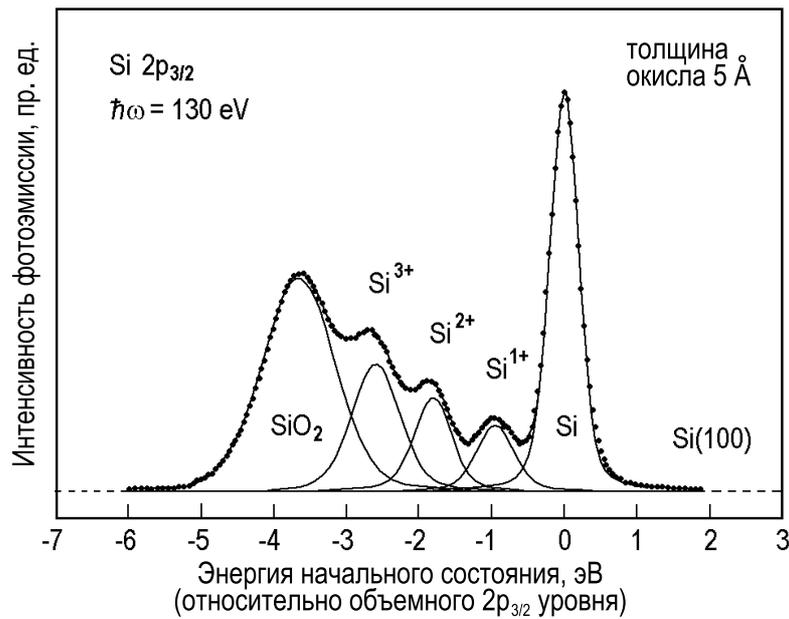
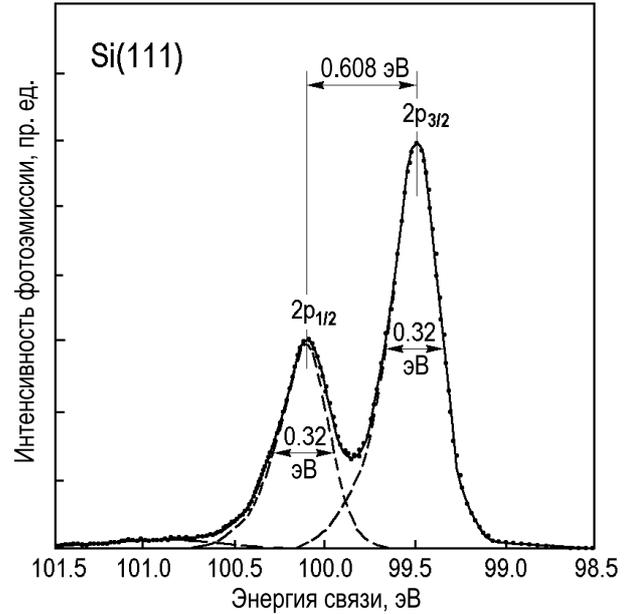


Рис. 4.23. Спектр основного уровня Si $2p_{3/2}$ от слоя SiO_2 на поверхности подложки Si(100) (дублетная линия Si $2p_{1/2}$ из исходного спектра уже вычтена). Кроме пика от чистого Si видны пики Si в различных окислах (чем выше степень окисления, тем больше химический сдвиг) [4.18]

- 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 ослабевает 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 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 основных 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 подходят 127°-ный секторный и полусферический энергоанализаторы. В этом типе измерений фиксируется не только энергия электрона, но также и его волновой вектор, что позволяет определять закон дисперсии поверхностных состояний.

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

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

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

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

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

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

$$\mathbf{k}_{\parallel}^{\text{ex}} = \mathbf{k}_{\parallel}^{\text{in}} + \mathbf{G}_{hk}, \quad (4.23)$$

где \mathbf{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 $E_i(k_{\parallel}^{\text{in}})$ 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

$k_{\parallel}^{\text{in}}$, 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.

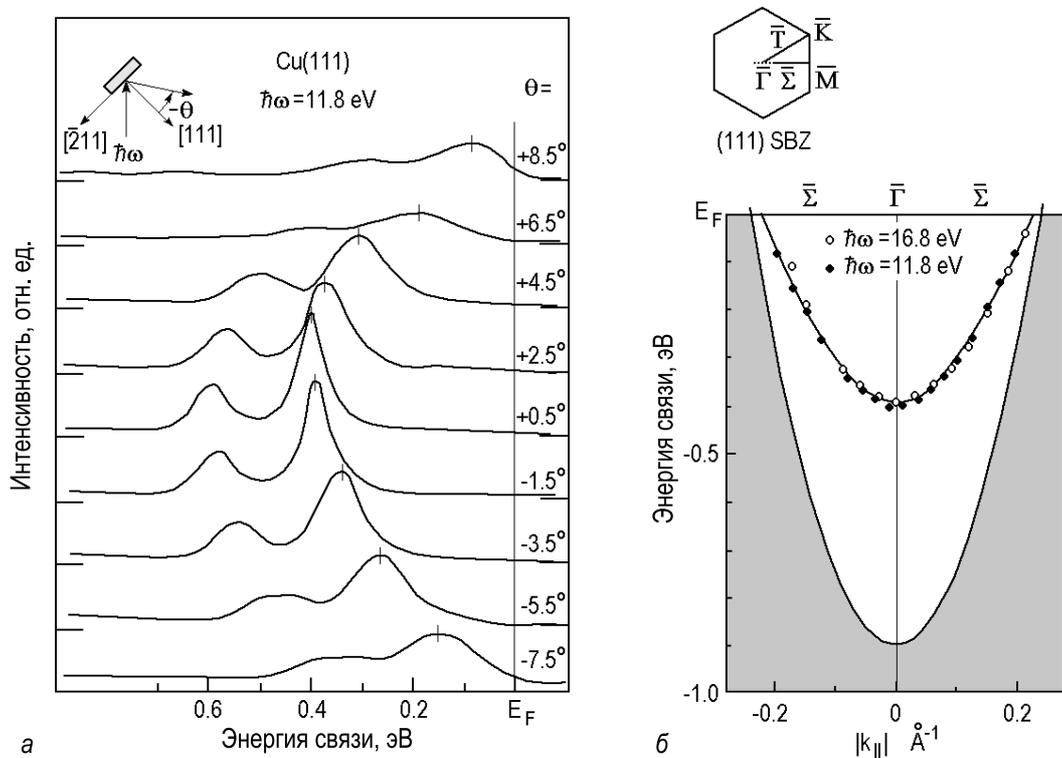


Рис. 4.24. Определение дисперсии sp -состояний поверхности Cu(111) с помощью метода УФЭС с угловым разрешением,

a – 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 Ar I; b – 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]

- 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 существенного 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 *L*VV (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 $\lambda_{Al}(52) = 4,09 \text{ \AA}$ 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

- *Вудраф Д., Делмар Т.* // Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989. – 564 с. (о приложениях ЭОС и ФЭС)
- Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 598 с. (о практических аспектах ЭОС и РФЭС, включая количественный химический анализ в деталях)
- *Киттель 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. глава 10 (о плазменных колебаниях в твердом теле, вывод выражений для энергий объемного и поверхностных плазмонов)
- *Ibach H.* // Electron Energy Loss Spectrometers Berlin, Heidelberg: Springer, 1991. – 178 p. (очень детально об оборудовании спектроскопии ХПЭЭ высокого разрешения)
- *Lüth H.* // Surfaces and Interfaces of Solid Materials. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1995. – 495 p. Chapter 4 (диэлектрическая теория неупругого рассеяния электронов)
- *Hüfner S.* // Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1996. – 516 p.

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 резерфордовского 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. 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:

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

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

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

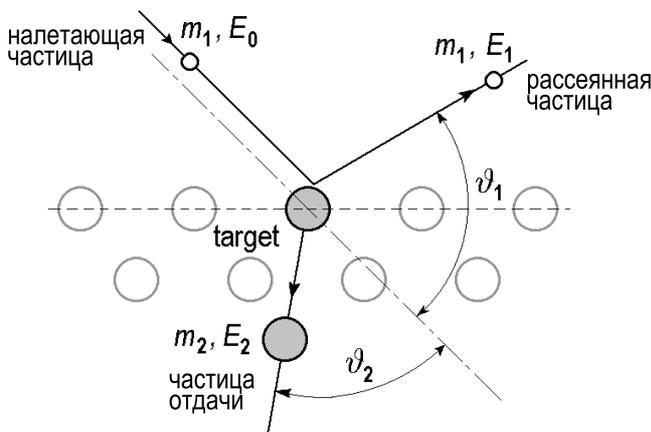


Рис. 5.1. Схематическая диаграмма упругого двухчастичного соударения налетающего иона и атома поверхности. Налетающий ион с массой m_1 до соударения имеет энергию E_0 . После соударения ион рассеивается на угол ϑ_1 и имеет энергию E_1 . Атом мишени с массой m_2 первоначально находится в покое, а после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

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

ион 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 $A = m_2/m_1$.

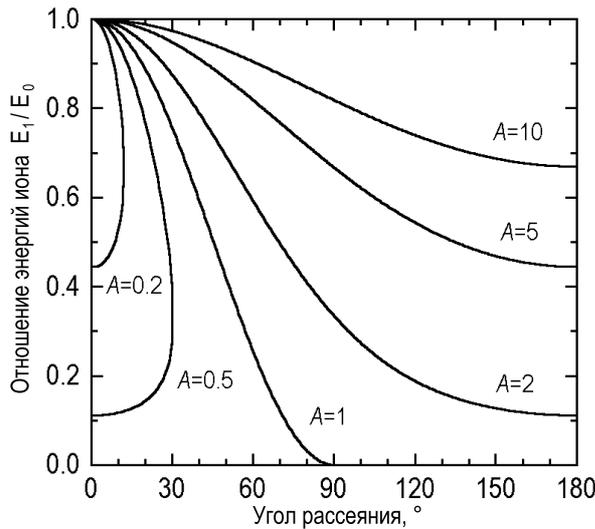


Рис. 5.2. Графическое представление выражения (5.4): Отношение энергий иона после и до соударения E_1/E_0 показано как функция угла рассеяния ϑ_1 для различных отношений масс $A = m_2/m_1$

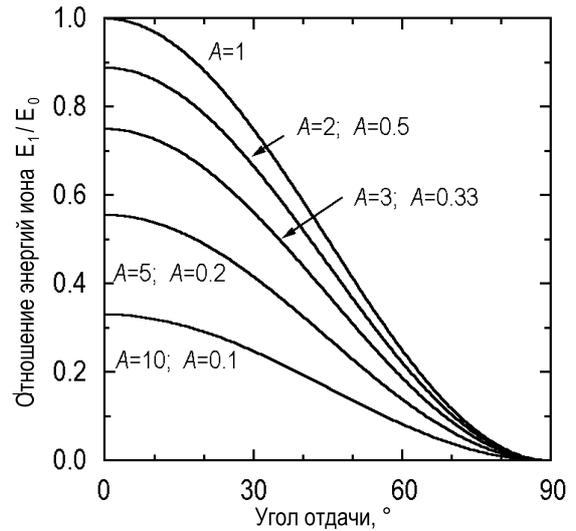


Рис. 5.3. Графическое представление выражения (5.5): Отношение энергий E_2/E_0 показано как функция угла отдачи ϑ_2 для различных отношений масс $A = m_2/m_1$. Кривые $E_2/E_0(\vartheta_2)$ для A идентичны кривым для A^{-1}

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

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

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 ионов, 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).

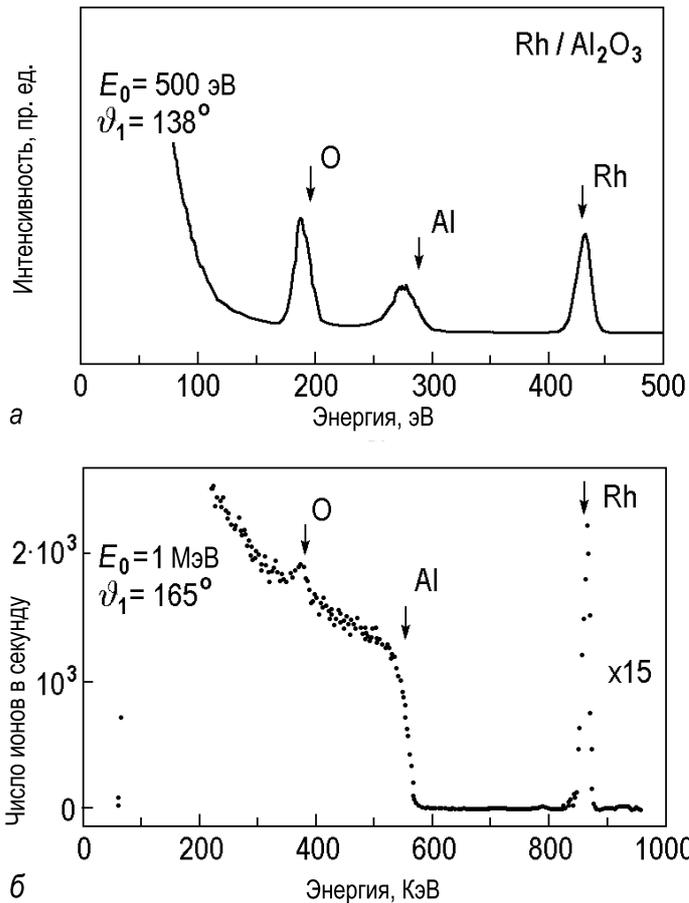


Рис. 5.4. Элементный анализ поверхности с помощью рассеяния ионов, *а* – 500 эВ He⁺; *б* – 1 МэВ He⁺ от образца Rh/Al₂O₃ (пленка оксида алюминия, полученная окислением на воздухе, с осажденным на нее ~1 монослоя родия). Стрелками показаны положения пиков, вычисленных с помощью модели двухчастичного соударения [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

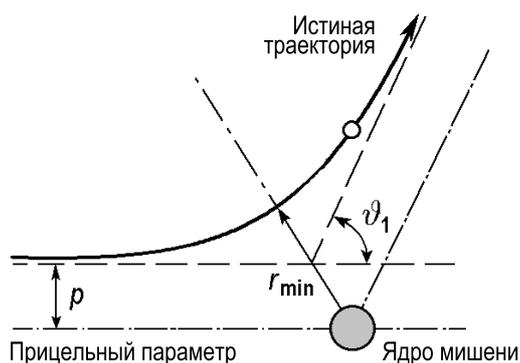


Рис. 5.5. Схематический вид траектории частицы, рассеянной под действием отталкивающей силы Кулона от ядра мишени. Отмечены прицельный параметр (impact parameter) p и расстояние наиболее близкого приближения r_{min}

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*/стер
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

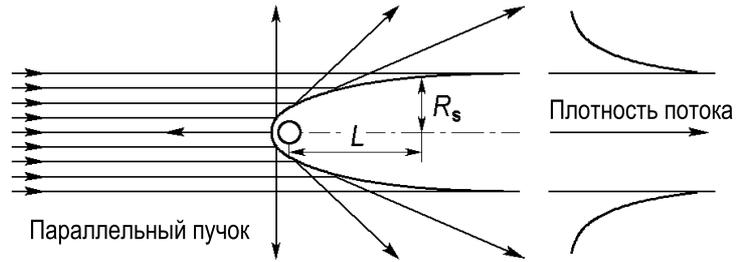
Когда параллельный пучок ионов налетает на атом мишени, траектории ионов отклоняются отталкивающим потенциалом мишени, и за атомом мишени образуется область, называемая *конусом затенения*, из которого траектории рассеянных ионов полностью исключены (рис. 5.6). Большинство траекторий, исключенных из 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).

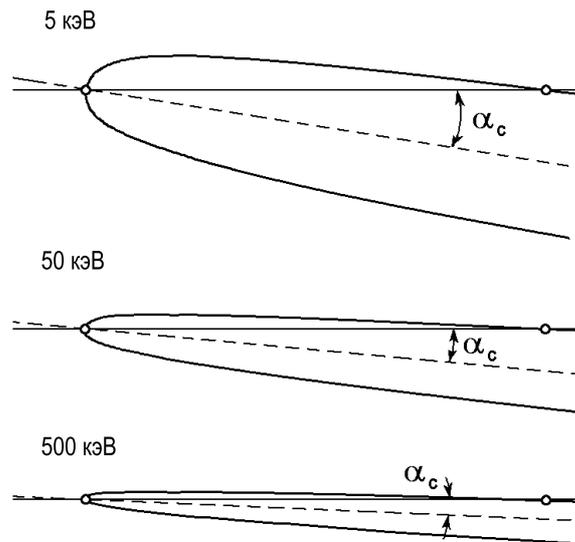
Атомы, расположенные внутри конуса затенения, закрыты от налетающих ионов и не дают вклад в сигнал рассеянных ионов. Если рассмотреть ионное рассеяние на линейной цепочке атомов, которая

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 прицельным 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.

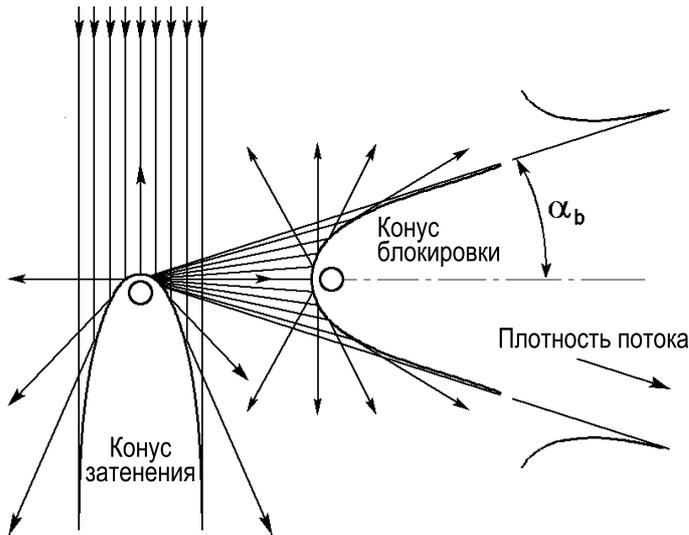


Рис. 5.8. Конусы затенения и блокировки (shadow and blocking cones) для рассеяния на паре атомов

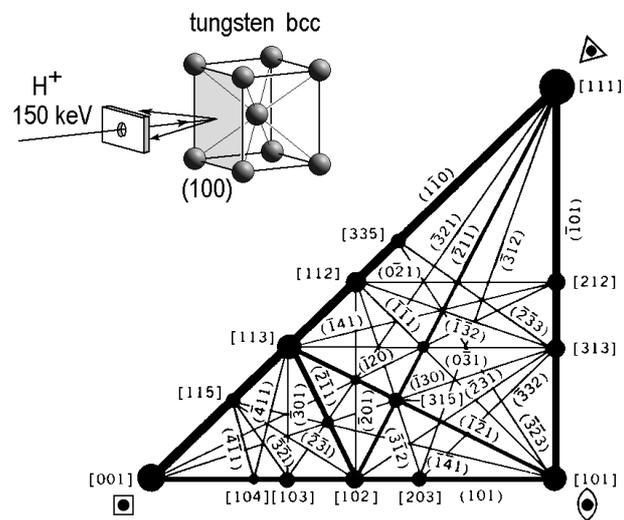
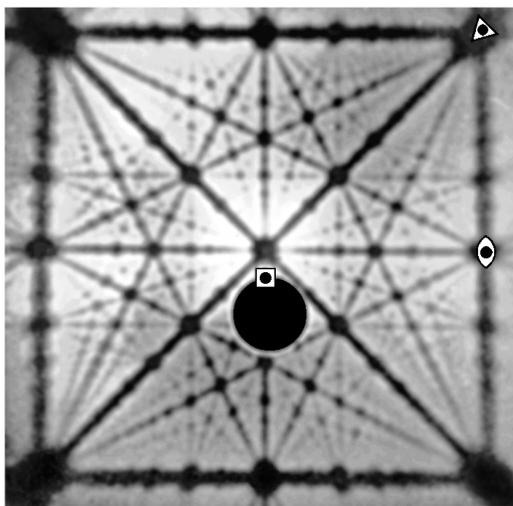


Рис. 5.9. Картина блокировки грани $[100]$ для протонов с энергией 150 кэВ, падающих на толстый монокристалл вольфрама под углом $\sim 5^\circ$ к направлению каналирования и рассеянных назад вдоль различных высокосимметричных блокирующих направлений. Угловое распределение рассеянных протонов зафиксировано 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*.

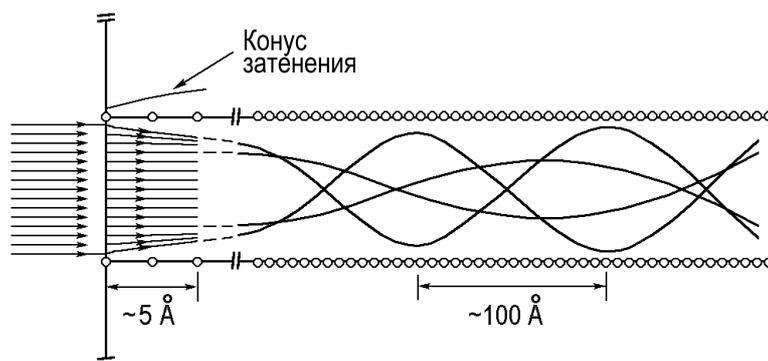


Рис. 5.10. Схематическая иллюстрация траекторий частиц, претерпевших рассеяние на поверхности и каналирование в кристалле. Чтобы проиллюстрировать форму траекторий, шкала глубин сжата по отношению к ширине канала [5.6]

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,

падающих при комнатной температуре вдоль направления $\langle 100 \rangle$ 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 пропорционально 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 $\langle 100 \rangle$ 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 вглубь 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 массы, кинетической энергии и угла падения иона, а также химического состава и кристаллографической ориентации бомбардируемого образца. На рис. 5.12 показан выход распыления из поликристалли-

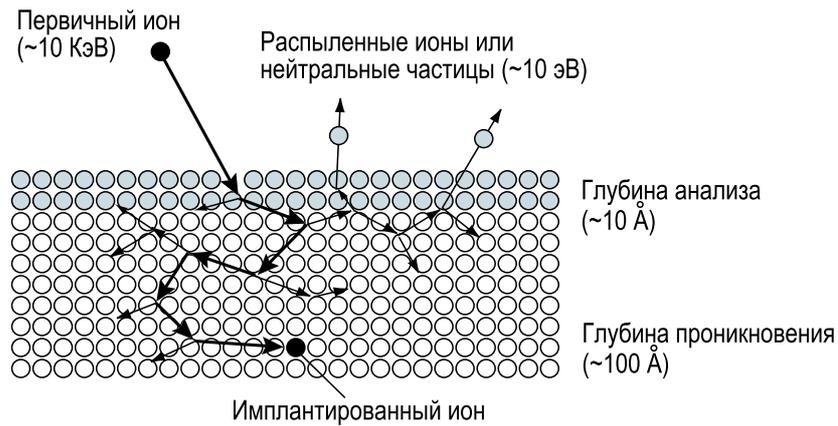


Рис. 5.11. Схема, дающая представление о процессах, имеющих место при проникновении иона вглубь образца. Каскад столкновений приводит к имплантации иона и распылению атомов поверхности. Приведенные величины дают представление о глубине проникновения, глубине выхода и энергии распыленных частиц, когда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

ческой 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.

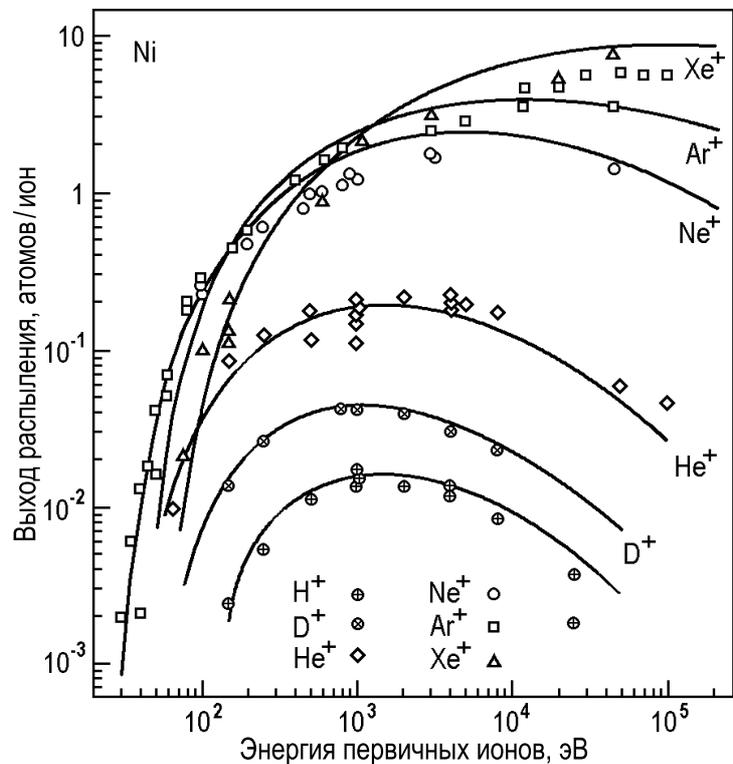


Рис. 5.12. Выход распыления как функция энергии первичных ионов для бомбардировки поликристаллического образца Ni различными ионами при нормальном падении [5.7]

Другая очевидная закономерность – это то, что ионы с большей массой обладают более высокой эффективностью распыления. Угловая зависимость выхода распыления показана на рис. 5.13. Форма зависимости 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 $\theta \sim 70\text{--}80^\circ$, после чего выход распыления резко падает. Уменьшение выхода связано с тем, что большинство ионов, падающих под скользящими 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.

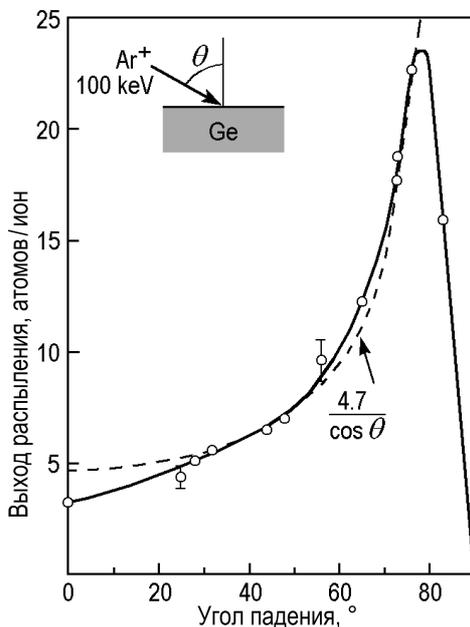


Рис. 5.13. Зависимость выхода распыления от угла падения ионов θ в случае бомбардировки германия ионами аргона с энергией 100 кэВ. Монокристаллический образец германия аморфизуется, начиная с начальных стадий бомбардировки [5.8]

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 удалять верхние слои и, таким образом, оголять 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 нелокализованные валентные состояния, она имеет место на довольно больших расстояниях от поверхности (порядка $\sim 5 \text{ \AA}$).

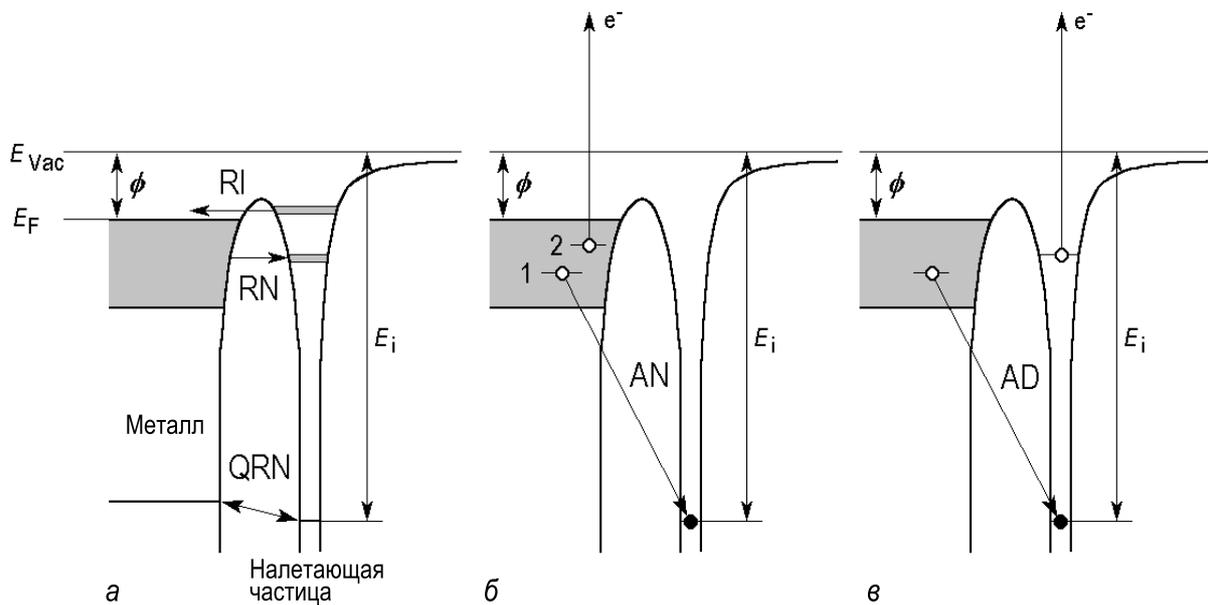


Рис. 5.14. Схематическая диаграмма энергетических уровней, иллюстрирующая процессы обмена зарядом между твердым телом и ионом,

а – одно-электронные 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» ($\lesssim 0,5$ Å) происходит квазирезонансный обмен электроном между этими уровнями. Обмен зарядом возможен в обоих направлениях. Конкуренция между квазирезонансной нейтрализацией и квазирезонансной ионизацией проявляет себя 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^+ . Величина 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 $P_{\text{He}}^+ \simeq 10^{-3}-10^{-1}$ (в зависимости

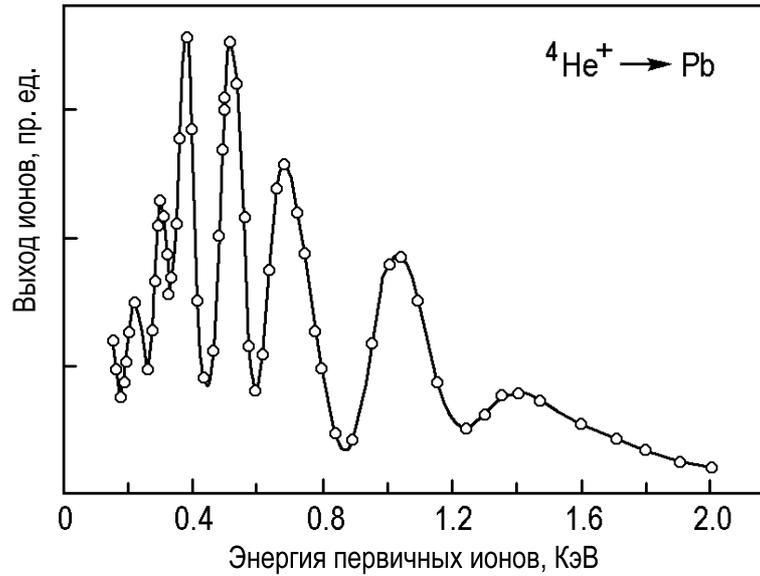


Рис. 5.15. Выход ионов как функция энергии первичного пучка ионов ${}^4\text{He}^+$, рассеянных на мишени Pb. Осцилляторное поведение выхода ионов объясняется действием *процессов квазирезонансной нейтрализации*. Процессы электронного обмена зависят от времени взаимодействия, которое является функцией 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]

от геометрии рассеяния), в то время как для ионов щелочных металлов (например, ${}^7\text{Li}^+$) эта вероятность практически равна единице: $P_{\text{Li}}^+ \simeq 1$. Различие становится понятным, если обратить внимание на то, что условие протекания оже-нейтрализации $E_i > 2\phi$ выполняется для рассеяния ионов He^+ , для которых $E_i(\text{He}) = 24,6 \text{ эВ}$, 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. Концепции 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 поверхно-

сти. 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 и 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).

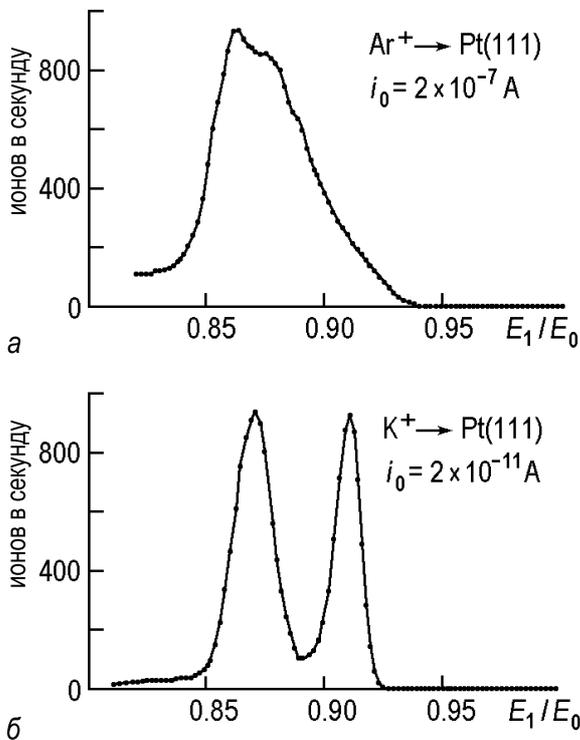
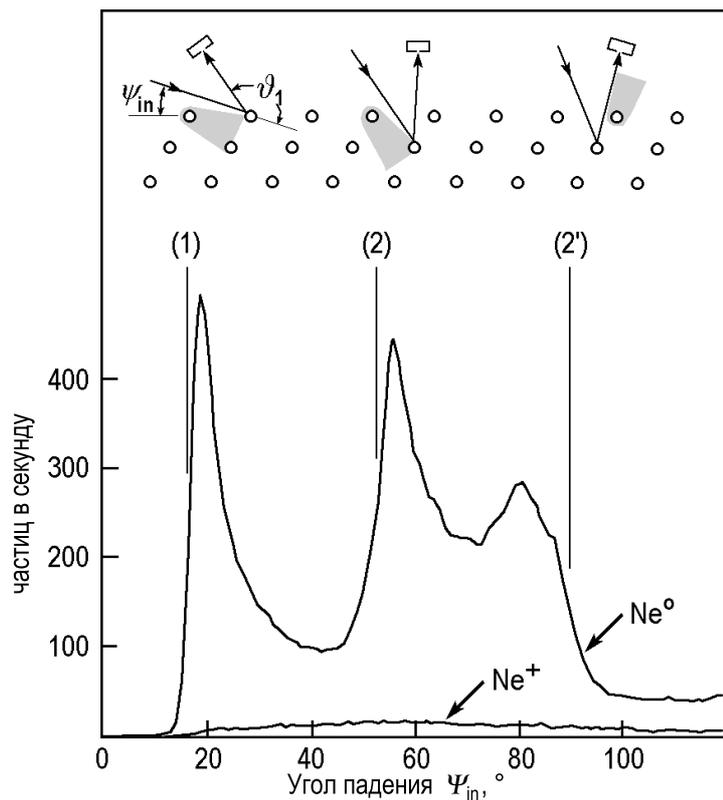


Рис. 5.16. Сравнение энергетических спектров ионов, *а* – Ar^+ ; *б* – K^+ , рассеянных от поверхности Pt(111). Два пика соответствуют однократному и двукратному рассеянию. Экспериментальные параметры ($E_0 = 2$ кэВ, $\psi = 20^\circ$, $\vartheta_1 = 47^\circ$, $\varphi_{out} = 30^\circ$) одинаковы в 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 ψ_{in}) для частиц Ne^0 и Ne^+ , обратно рассеянных от поверхности 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 ${}^4He^+$ 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 эффективностью, что и ионы. Сигнал от детектора усиливается и ВП спектр формируется с помощью многоканального анализатора и быстрого аналого-цифрового преобразователя. Спектр времен пролета $F(t)$ может быть преобразован в энергетический спектр $N(E)$ на основе соотношения:

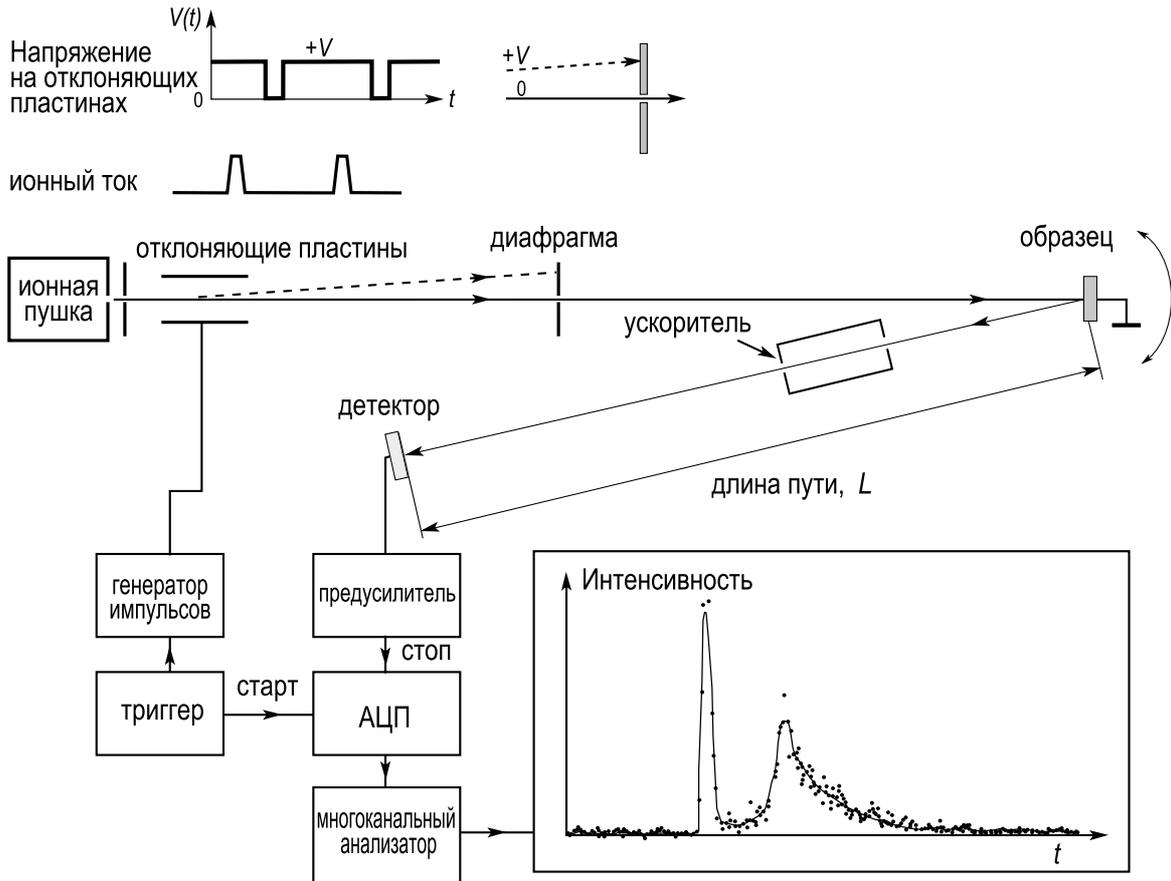


Рис. 5.18. Схематическое изображение экспериментальной установки ионного рассеяния с время-пролетным анализатором. Стручок первичных ионов генерируется подачей прямоугольного импульса напряжения на пластины прерывателя. Рассеянные ионы и нейтральные частицы после прохождения пути пролета детектируются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

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

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 время-пролетного 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, времяпролетный 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 *спектроскопия 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 детектирование только ионов, рассеянных на угол 180° , то есть только таких, которые претерпели 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 конус затенения каждого атома проходит через центр соседнего от него атома. (Напомним, что прямое соударение имеет место при практически нулевом параметре прицеливания.) Как видно из рис. 5.19, радиус конуса затенения на расстоянии L связан с межатомным расстоянием d простыми соотношениями:

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

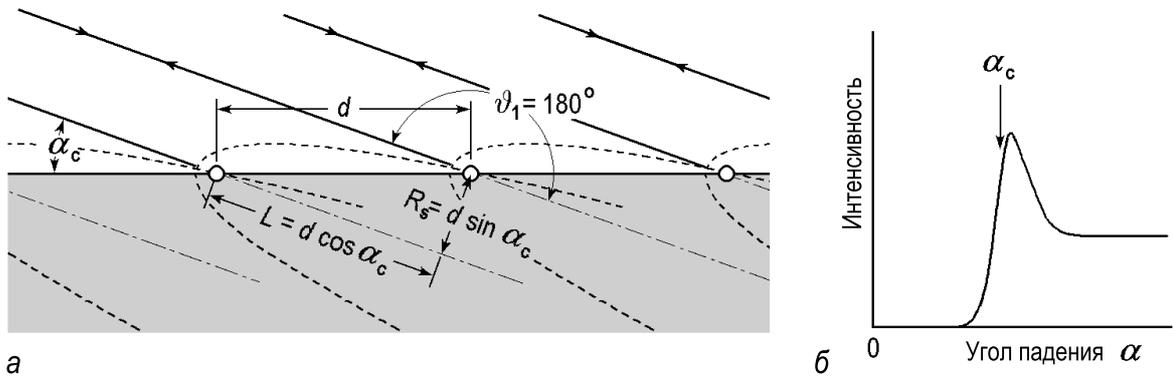


Рис. 5.19. Схематическая иллюстрация концепции конусов затенения в геометрии 180° -ного рассеяния, используемой в КСИРПС,

a – ситуация для рассеяния при критическом угле падения α_c ; *b* – 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.

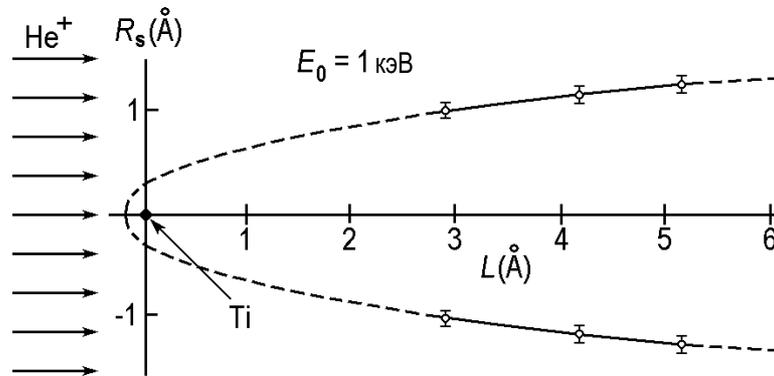


Рис. 5.20. Конус затенения для ионов He^+ с энергией 1 кэВ, рассеянных на атомах Ti . Форма конуса определена экспериментально путем измерения методом КСИРПС критических углов вдоль выбранных азимутальных направлений на поверхностях $\text{TiC}(100)1 \times 1$ и $\text{TiC}(111)1 \times 1$ [5.14]

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, a), 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, b). Эта интенсивность равна нулю в районе $\alpha = \alpha_0$ из-за затенения атома B атомом 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, b , можно определить и направления связей, и межатомные расстояния, то есть проводить количественный структурный анализ поверхностей.

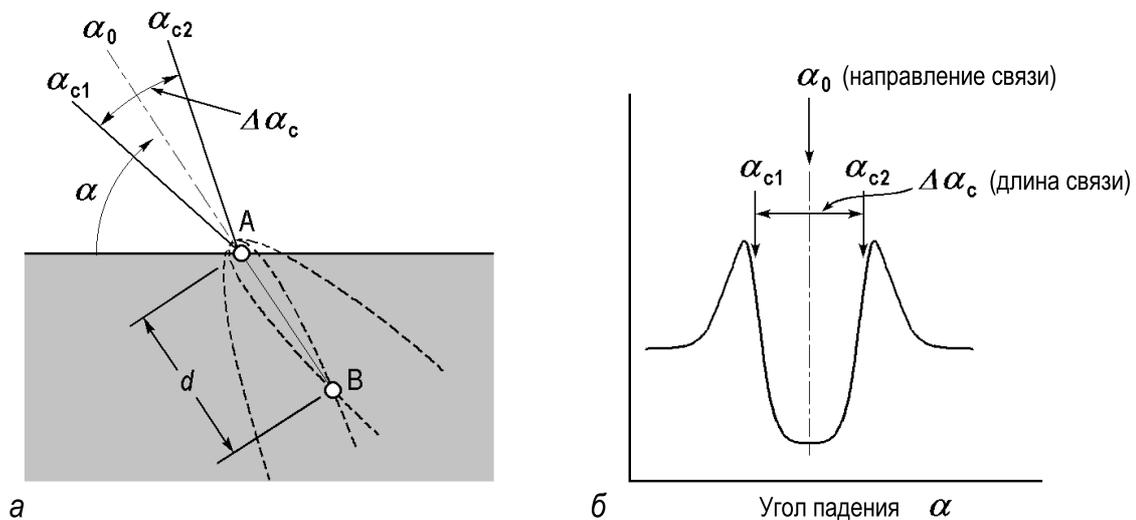


Рис. 5.21. Схематическая диаграмма, показывающая как направление связи и межатомное расстояние двух соседних атомов A и B могут быть определены в одном эксперименте с помощью метода КСИРПС,

a – геометрия рассеяния; b – 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) $2 \times 1/1 \times 2$. Из экспериментального

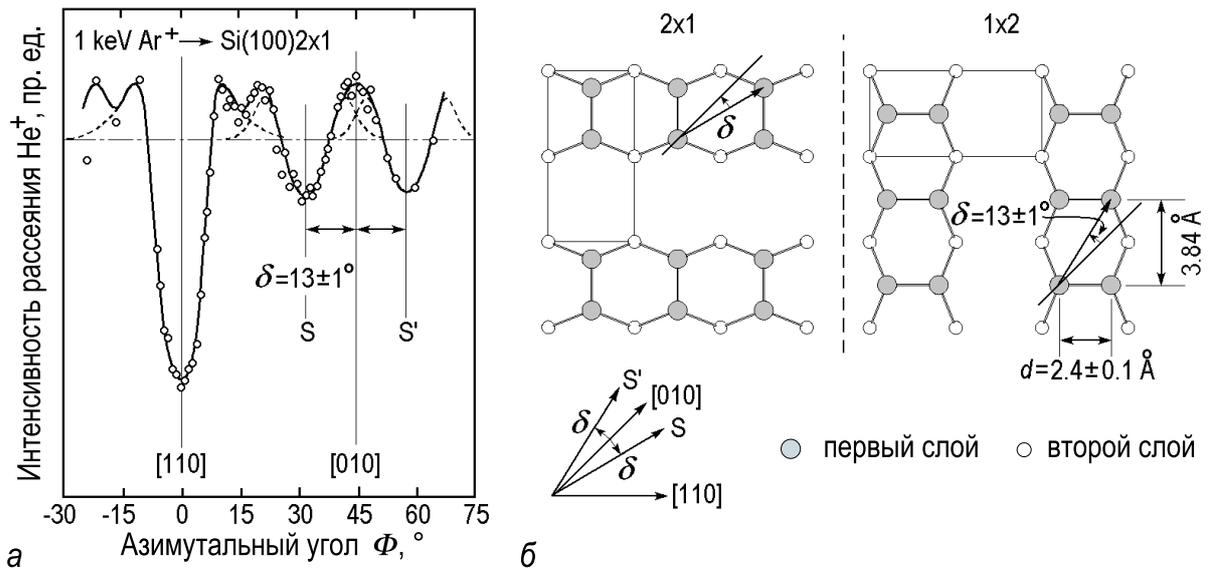


Рис. 5.22. Определение длины димера Si-Si с помощью метода спектроскопии ионного рассеяния прямого соударения,

a – 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 резерфордовского обратного рассеяния и спектроскопия рассеяния ионов средних энергий

5.3.1. Общие замечания

В спектроскопии рассеяния быстрых ионов (СРБИ), которую чаще называют спектроскопией резерфордовского обратного рассеяния (СРОР), используются ионы He⁺ или протоны с энергией $\sim 1\text{--}3 \text{ МэВ}$. Типичный 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 $R_s \cong 0,2 \text{ \AA}$ при 100 кэВ и $R_s \cong 0,09 \text{ \AA}$ 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 вглубь 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 обратно рассеянных ионов (см. рис. 5.23, б).

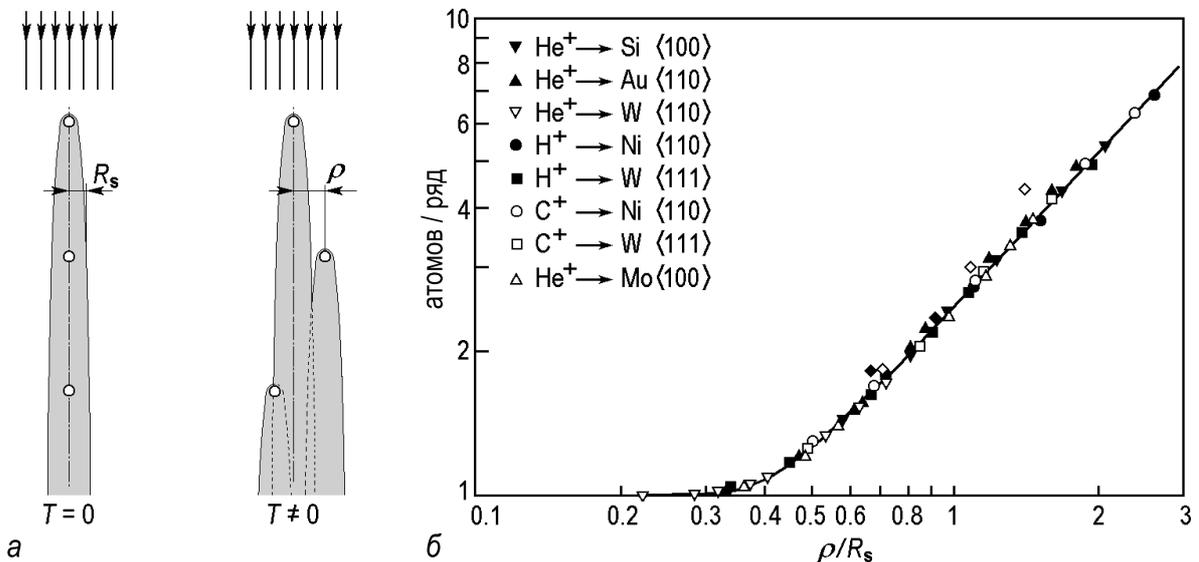
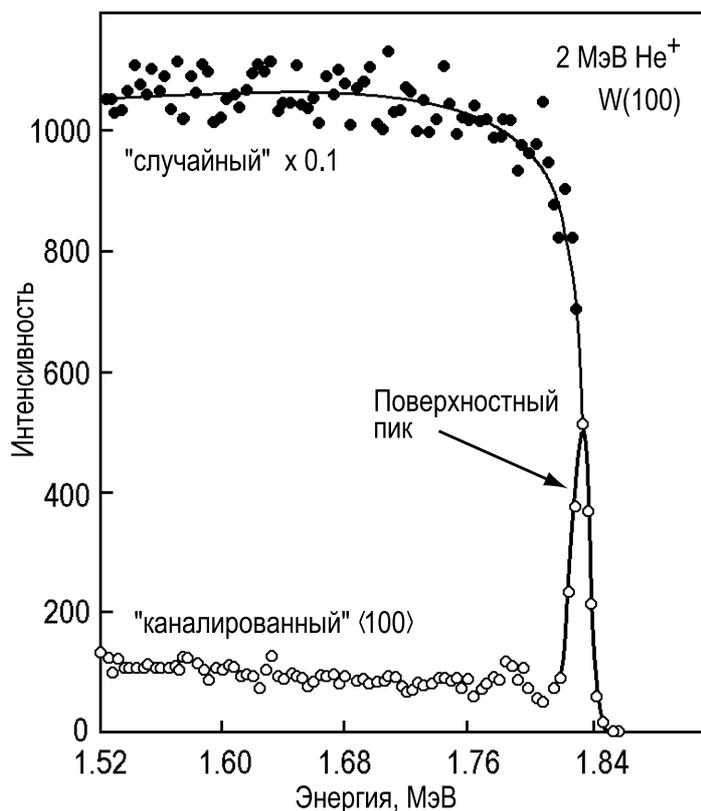


Рис. 5.23. а – Схематическая иллюстрация эффекта затенения вдоль атомного ряда при нулевой и ненулевой температуре. R_s – радиус конуса затенения на межатомном расстоянии, ρ – амплитуда тепловых колебаний атомов. б – Число атомов на ряд, видимых для падающего ионного пучка как функция ρ/R_s , рассчитанное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

На рис. 5.24 представлен классический пример экспериментального «каналированного» спектра обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 2 МэВ, падающих на образец $\text{W}(100)$ вдоль направления $\langle 100 \rangle$. 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 выход этих ионов мал и составляет $\sim 0,01$ от выхода в ионов в случае, когда угол их падения отличается от направления каналирования (сравните «канализованный» и «случайный» спектры на рис. 5.24).

Рис. 5.24. Спектр резерфордовского обратного рассеяния для ионов He^+ с энергией 2 МэВ, падающих на кристалл W вдоль направления $\langle 100 \rangle$ («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 два 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

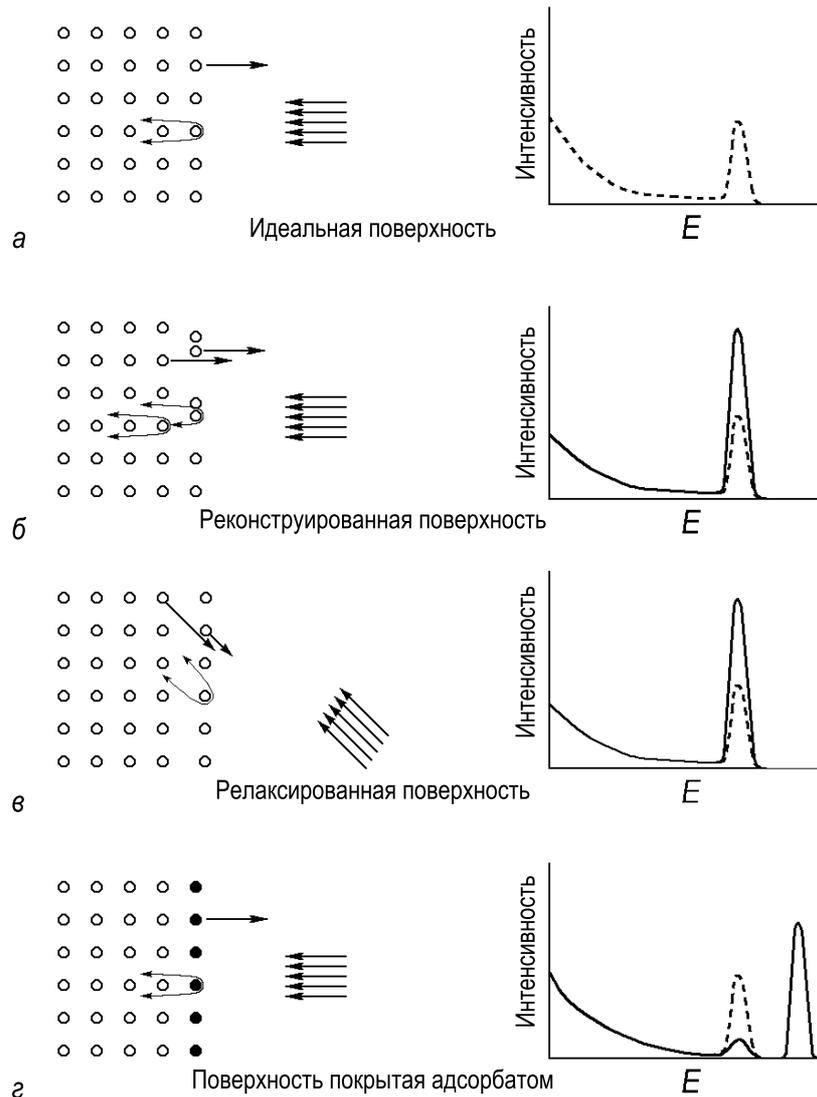


Рис. 5.25. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая гипотетические спектры обратного рассеяния для различных поверхностных структур,

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.

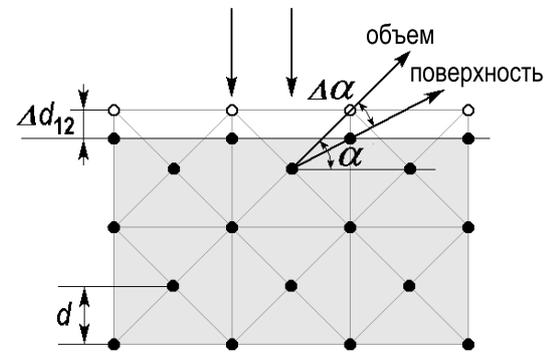
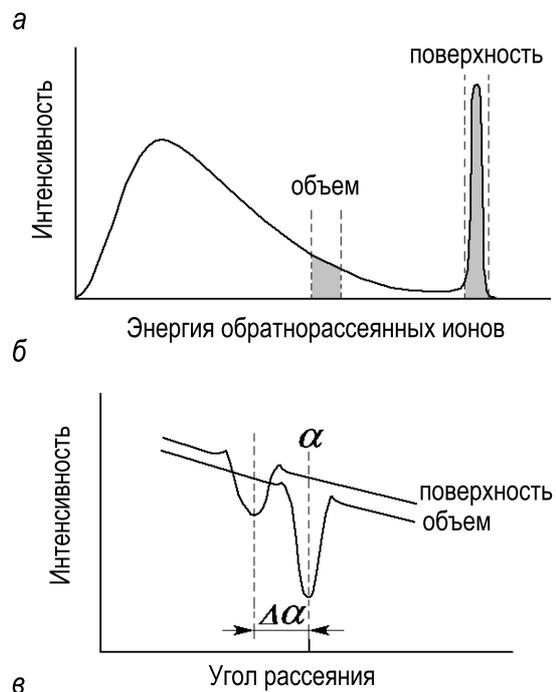


Рис. 5.26. Схематическая иллюстрация метода определения релаксации поверхности. На схеме,

a – действительные положения атомов показано 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 поверхностные минимумы блокировки, совпадает с осью, проходящей через атомы первого и второго слоев (рис. 5.26, *a*). 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):

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

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 Pb(110)1×1. 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-

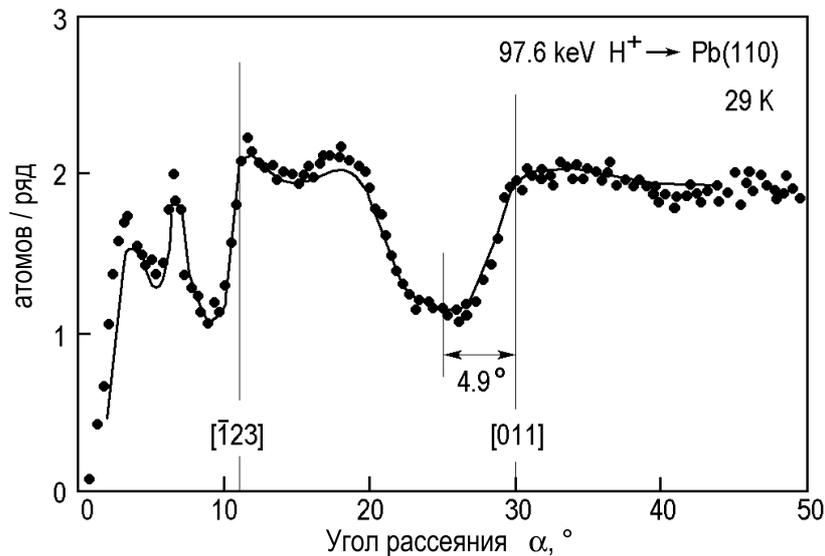


Рис. 5.27. Угловая зависимость поверхностного пика обратного рассеяния от поверхности Pb(110)1×1 при 29 К. Минимум блокирования при $25,1^\circ$ смещен относительно направления $[011]$ объема из-за релаксационного смещения верхнего атомного слоя внутрь кристалла. Наилучшее соответствие расчетов с помощью 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]

гих 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 показано сплошной линией, проведенной через экспериментальные точки) показывает, что в дополнение к сжатию первого межслойного расстояния наблюдается растяжение второго межслойного 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 резерфордовского обратного рассеяния используются полупроводниковые детекторы, которые имеют разрешение по энергии 15 кэВ, что соответствует разрешению по глубине $\sim 100 \text{ \AA}$. Электростатические анализаторы, используемые в спектроскопии рассеяния ионов средних энергий, обеспечивают разрешение по энергии 500 эВ и лучше

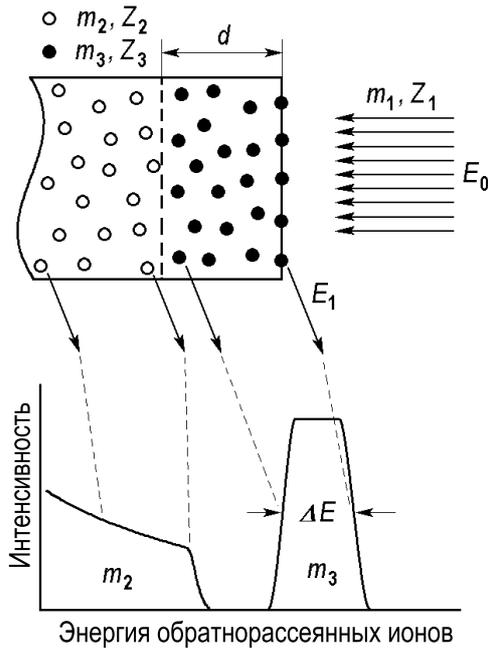


Рис. 5.28. Схематическая диаграмма спектра ионов (m_1, Z_1, E_0), рассеянных от образца, состоящего из подложки (m_2, Z_2) и пленки (m_3, Z_3) толщиной d . Для простоты и пленка, и подложка считаются аморфными, чтобы избежать структурных эффектов. [5.6]

при энергии ионов 100 кэВ, что позволяет иметь разрешение по глубине 3–10 Å.

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 «канализованном» 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 скользящих углах падения первичного пучка ионов, так как угол отдачи $\vartheta_2 < 90^\circ$ (см. рис. 5.1 и рис. 5.3).
- Для эффективных измерений падающий ион должен иметь массу бóльшую, чем атом мишени, так как сечение отдачи возрастает с ростом отношения масс налетающего 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 ценно. 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 Si(100)2×1 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 Н–Si–Si (отмечен β на рис. 5.29, а). В эксперименте поверхность Si(100)2×1-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 прямой отдачи от угла отдачи описывается соотношением (5.5) и показана на рис. 5.29, в сплошной линией. Кривые для поверхностной отдачи, рассчитанные в рамках модели упругих двухчастичных столк-

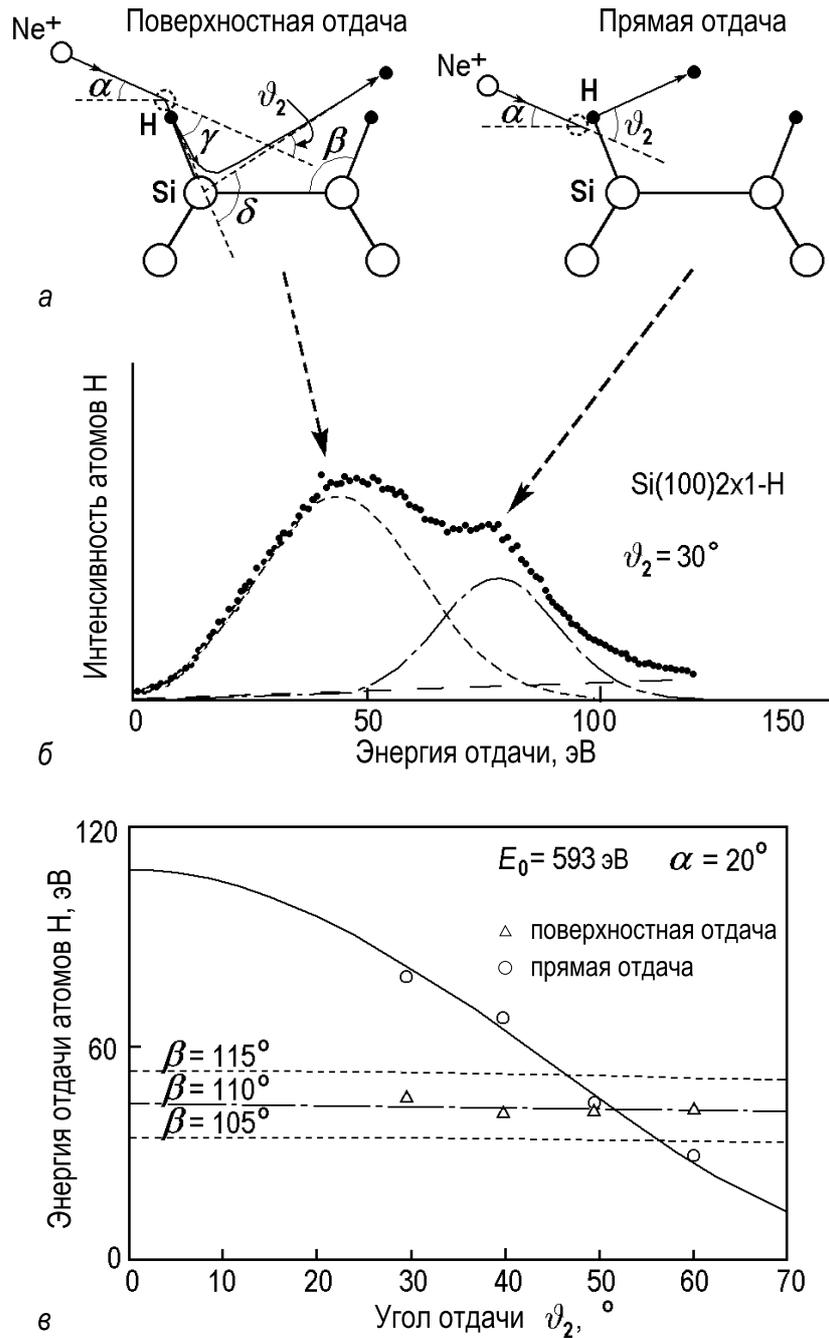


Рис. 5.29. Определение угла между связями H–Si–Si (β) в моногидридной фазе Si(100)2×1–H с помощью анализа частиц упругой отдачи,

a – схематическая диаграмма, иллюстрирующая процессы поверхностной отдачи и прямой отдачи, когда первичный ион Ne⁺ выбивает атом H, насыщающий свободную связь димера Si–Si; *б* – экспериментальный спектр отдачи H, снятый при угле падения ионов Ne⁺ (593 эВ) $\alpha = 20^\circ$ и детектировании H при угле $\vartheta_2 = 30^\circ$. 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]

новений, показаны пунктирными линиями. Соответствующий угол β между связями Н–Si–Si, служивший в расчетах в качестве параметра, указан для каждой кривой. Как видно, энергии атомов Н поверхностной отдачи остаются практически постоянными в отличие от энергий атомов Н прямой отдачи, которые уменьшаются с ростом угла отдачи. Таким образом, можно четко разделить эти два процесса отдачи. Энергии экспериментальных пиков для прямой отдачи показаны кружками, а для поверхностной отдачи треугольниками. Сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов показывает, что угол между связями Н–Si–Si лежит в пределах от 108° до 111° .

В приведенном выше примере для количественного определения структурного параметра использовали простое тригонометрическое рассмотрение. 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-спектрометрия

Бомбардировка поверхности образца первичным пучком ионов с последующей масс-спектрометрией испускаемых вторичных частиц составляет суть метода *вторичной ионной масс-спектропии (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-спектрометрия предоставляет принципиальную возможность для количественного анализа, то есть концентрация атомов данного типа, присутствующих в приповерхностной области образца, может быть вычислено из измеренного тока соответствующих вторичных ионов. Общее выражение для тока положитель-

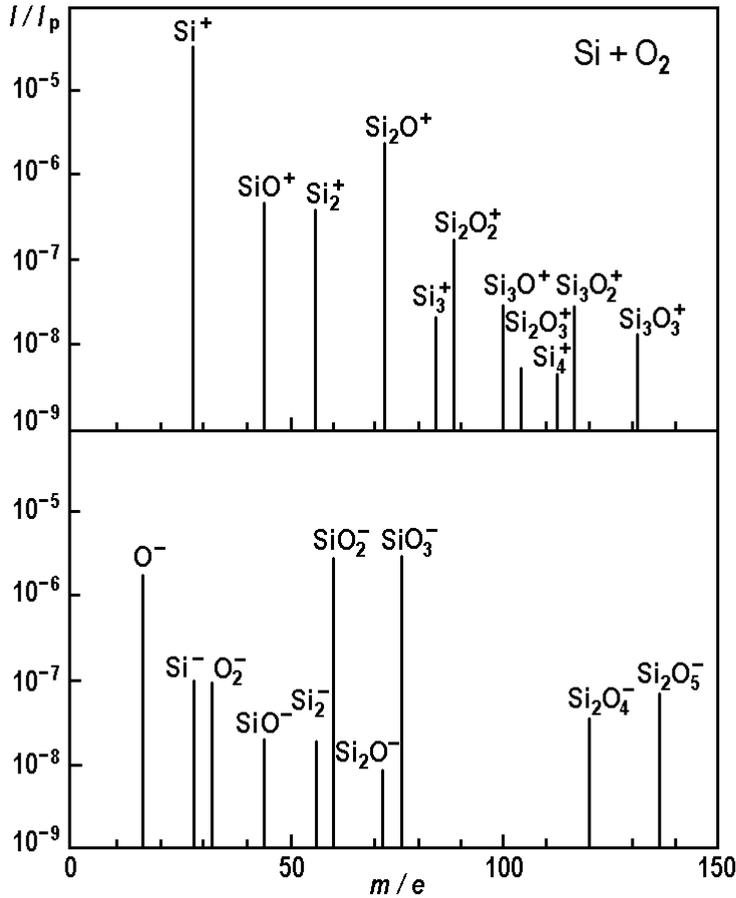


Рис. 5.30. Спектр ВИМС для положительных (верхняя панель) и отрицательных (нижняя панель) ионов от поверхности Si(111) после экспозиции 100 Л в кислороде при комнатной температуре. Поток первичных ионов – 4×10^{-9} А/см²; полное время записи спектра 10^3 с [5.23]

ных 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 сродством 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 отношение 70 [5.24]). Тип падающих ионов тоже существенен. 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:

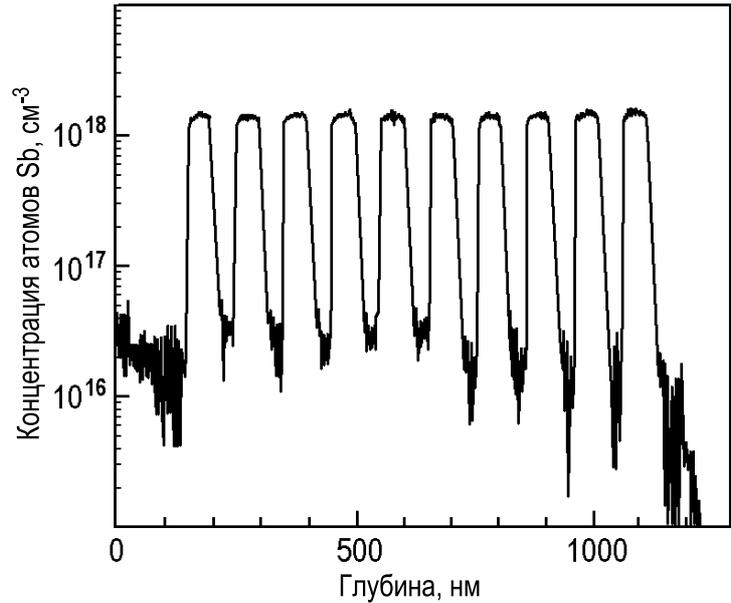
- статический метод ВИМС;
- динамический метод ВИМС.

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^{-8} 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 ВИМС, влияют и фундаментальные процессы распыления (например, атомное перемешивание, селективное распыление, огрубление дна кратера), и инструментальные факторы (например, стабильность

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



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 ($\sim 3 \text{ \AA}$). 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 \AA . 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 (^1H) и кислород (^{16}O) выбиваются ионом $^4\text{He}^+$ (1 кэВ) под углом отдачи 45° . Сравните энергии и скорости частиц отдачи. Укажите какой тип анализатора (времяпролетный или электростатический) лучше подходит для идентификации элемента в каждом случае.

Дополнительная литература

- Low Energy Ion–Surface Interactions / Ed. J.W. Rabalais. – Chichester: John Wiley, 1994. – 610 p. (о спектроскопии рассеяния медленных ионов)
- *Van der Veen J.F.* Ion Beam Crystallography of Surfaces and Interfaces // Surf. Sci. Rep. 1985. V. 5. P. 199–288 (о структурных исследованиях с помощью методов рассеяния ионов средних энергий и резерфордовского обратного рассеяния)
- *Feldman L.C., Mayer J.W., Picraux S.T.* Materials Analysis by Ion Channeling. – New York: Academic Press, 1982. – 300 p. (о физике процессов резерфордовского обратного рассеяния)
- Practical Surface Analysis; V. 2: Ion and Neutral Spectroscopy / Eds. D. Briggs, M. P. Seah. – Chichester: John Wiley, 1992. – 756 p. (о методах рассеяния медленных ионов, рассеяния ионов средних энергий и вторичной ионной масс-спектропии)
- Slow Particle-Induced Electron Emission from Solid Surfaces. P. Varga, H. Winter / Particle Induced Electron Emission II. – Berlin: Springer, 1991. – P. 149 (о процессах обмена зарядом между ионом и поверхностью)
- *Вудраф Д., Делмар Т.* // Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989. – 564 с. (о процессах обмена зарядом между ионом и поверхностью).
- *Benninghoven A., Rudenauer F.G., Werner H.W.* Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications, and Trends. – New York: John Wiley, 1987. – 1227 p.) (наиболее полная информация о вторичной ионной масс-спектропии)

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 разнятся для разных типов микроскопов. Они включают прохождение электронов через образец (просвечивающая электронная микроскопия), отражение электронов от образца (отражающая электронная микроскопия, микроскопия медленных электронов, сканирующая электронная микроскопия), полевая эмиссия электронов (полевая эмиссионная микроскопия, сканирующая туннельная микроскопия) и ионов (полевая ионная микроскопия) и сканирование поверхности электронным пучком (сканирующая электронная микроскопия) или зондирующей иглой (сканирующая туннельная 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 откаченного 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 полевую эмиссию электронов (более детально она рассмотрена в разделе 10.6.3., стр. 326).

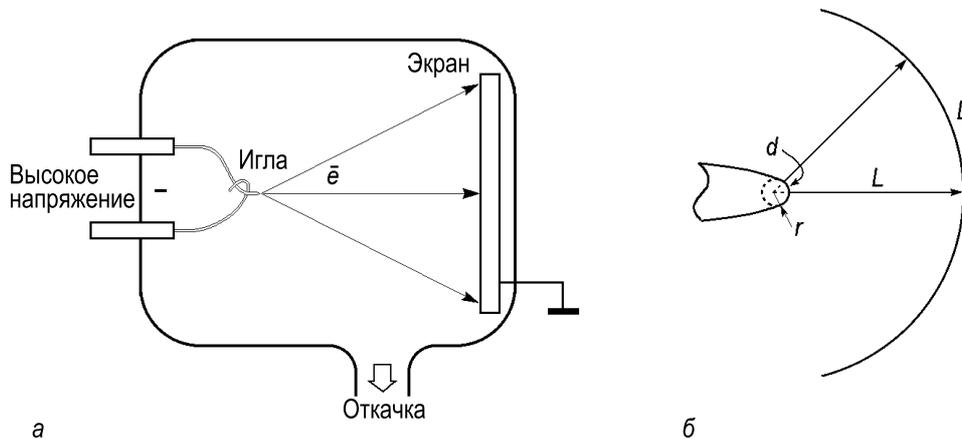


Рис. 6.1. *а* – Экспериментальная установка для полевой эмиссионной микроскопии. *б* – Схематическая диаграмма оптики микроскопа. Объект с линейным размером d на поверхности иглы увеличивается в L/r раз и возникает на поверхности экрана с размером D

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

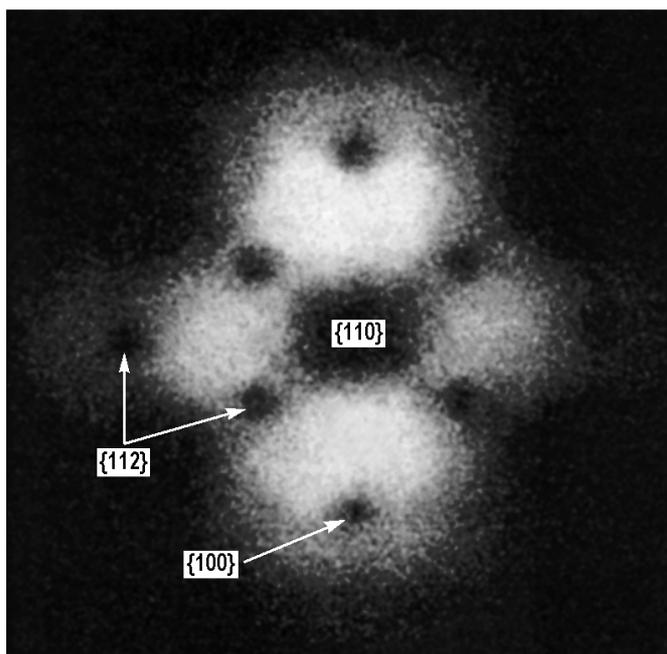
$$M = L/r, \quad (6.1)$$

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 соответствии с выражением Фоулера–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.

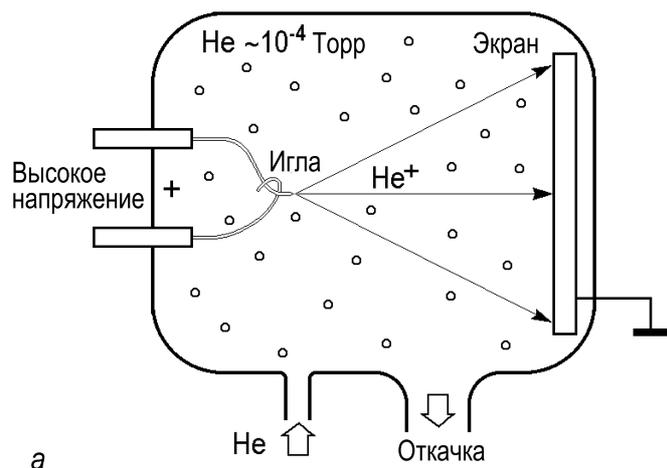
По этим причинам обычными объектами исследования для полевой эмиссионной микроскопии служат тугоплавкие металлы (например, W, Mo, Pt, Ir). Микроскоп позволяет на одном образце измерять работу выхода для разных кристаллографических плоскостей. Если адсорбат влияет на величину работы выхода, то полевая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

6.2. Полевая ионная микроскопия

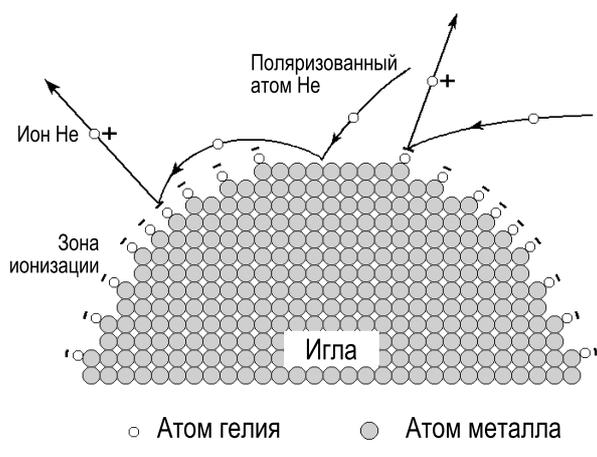
Полевая ионная микроскопия – тоже изобретение Эрвина Мюллера (1951 г.). Это в некотором смысле развитие метода полевой эмиссионной микроскопии, где для улучшения разрешения используется эффект полевой десорбции. Аппаратура полевой ионной микроскопии очень похожа на используемую в эмиссионной микроскопии. 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/Å. Однако есть и ряд существенных отличий.

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



а



б

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/Å 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 туннелирования 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 $\sim 1 \text{ \AA}$, то есть иметь атомное разрешение (см. рис. 6.4).

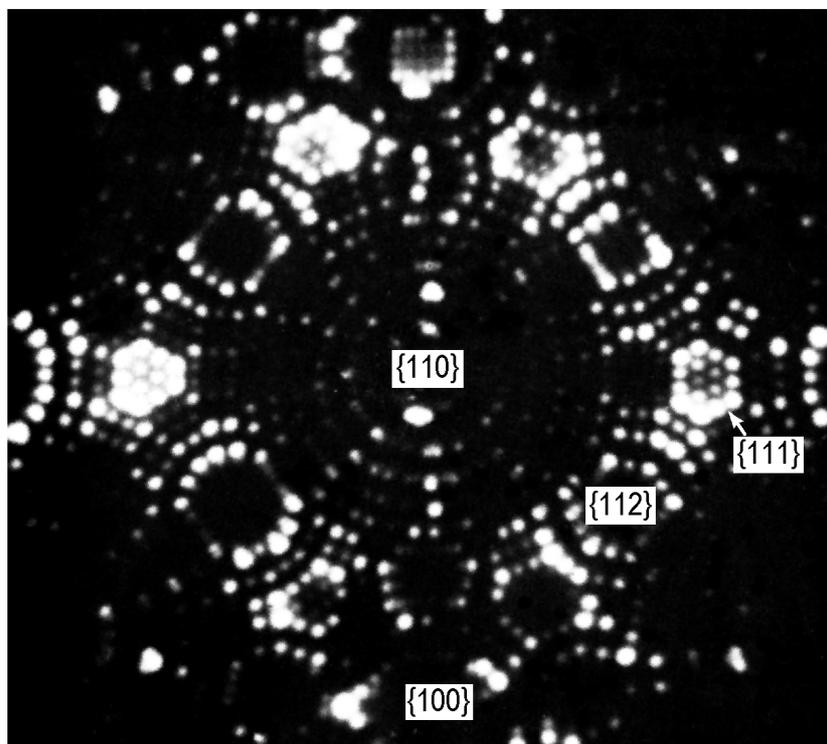


Рис. 6.4. Изображение в полевом ионном микроскопе вольфрамовой иглы радиуса $\sim 120 \text{ \AA}$, полученное при 21 К с использованием смеси He-N₂ в качестве изображающего газа [6.3]

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/Å. 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 $\sim 100\text{--}300 \text{ \AA}$), чем иглы для полевой эмиссионной микроскопии (радиус иглы $\sim 1000 \text{ \AA}$).

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, взаимодействие между адатомами, движение 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 ($\sim 2\text{--}3$ мкм) на образце и после прохождения через образец фокусируется 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 $100\text{--}1000$ Å для обычных микроскопов с ускоряющим напряжением $50\text{--}200$ 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 ($\lambda = 0,037$ Å), радиуса диафрагмы 20 мкм и фокусного расстояния 2

мм оценка дает величину $\Delta \approx 2 \text{ \AA}$. 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*.

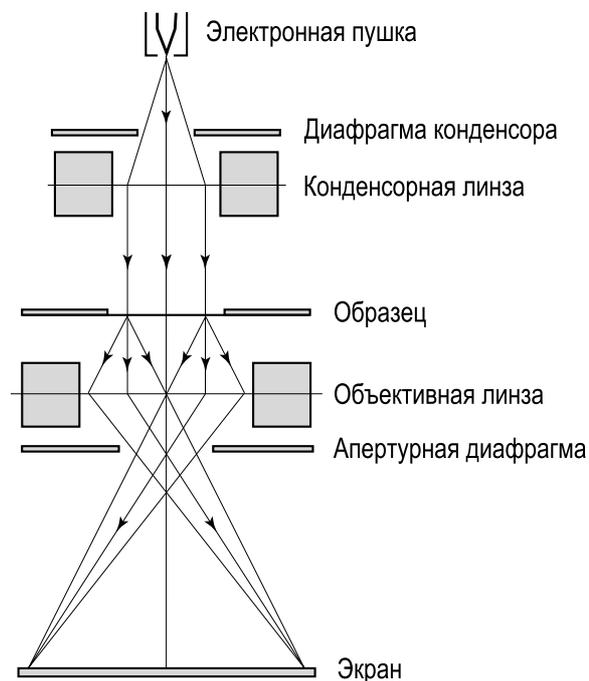


Рис. 6.5. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая формирование изображения в просвечивающем электронном микроскопе

В классических экспериментах по изучению явлений на поверхности методом просвечивающей электронной микроскопии напыляли металлы на поверхности щелочно-галоидных кристаллов, сколотых в вакууме. Оказалось, что при напылении $\sim 10 \text{ \AA}$ 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-галоидного 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-галоидных 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-

ной микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии и атомно-силовой микроскопии.

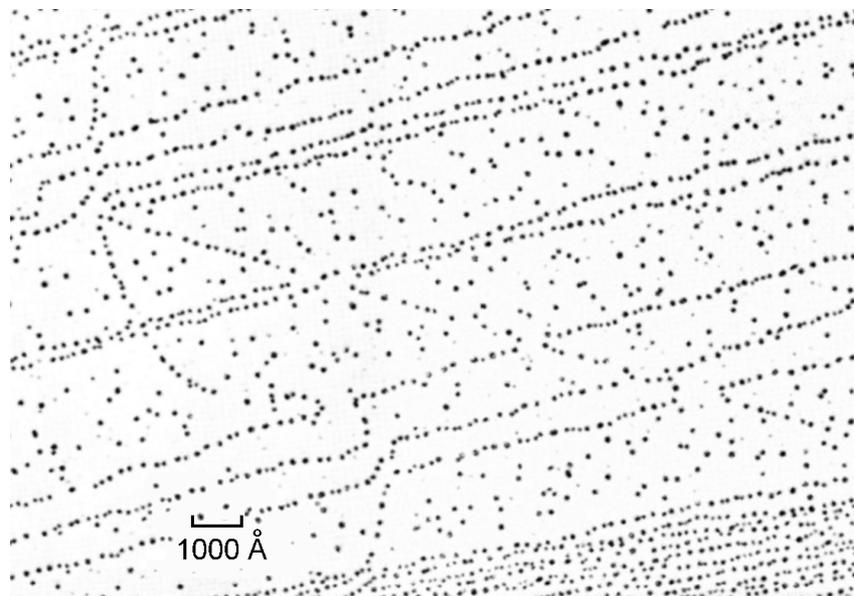


Рис. 6.6. Сколотая поверхность NaCl, отожженная при 250°C. Декорирование поверхности Au показывает, что взаимодействие между подвижными ступенями приводит к образованию закругленных углов в тех местах, где изначально было пересечение прямых ступеней [6.4]

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 травления приготавливаются 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).

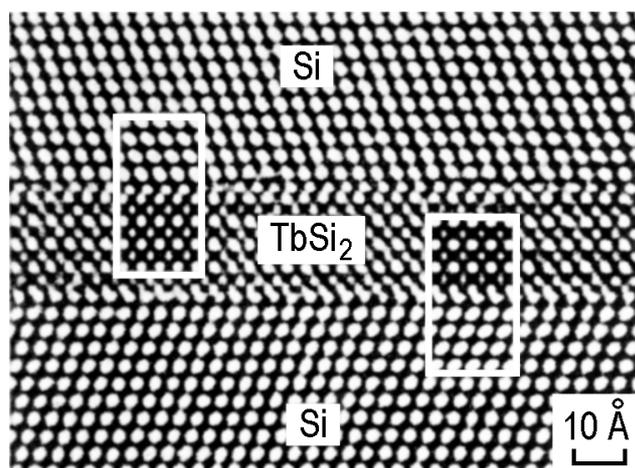


Рис. 6.7. Высокорастворяющее ПЭМ изображение двойной границы раздела Si/TbSi₂/Si с приведенным моделированным изображением, наложенным для прямого сравнения [6.5]

6.4. Отражательная электронная микроскопия

В *отражательной электронной микроскопии (ОЭМ)* для формирования изображения поверхности используются рассеянные высокоэнергетические электроны, падающие на поверхность под скользящими 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 перефокусирована и недофокусирована, соответственно. Другое следствие изображения в перспективе – это более слабое разрешение вдоль направления пучка.

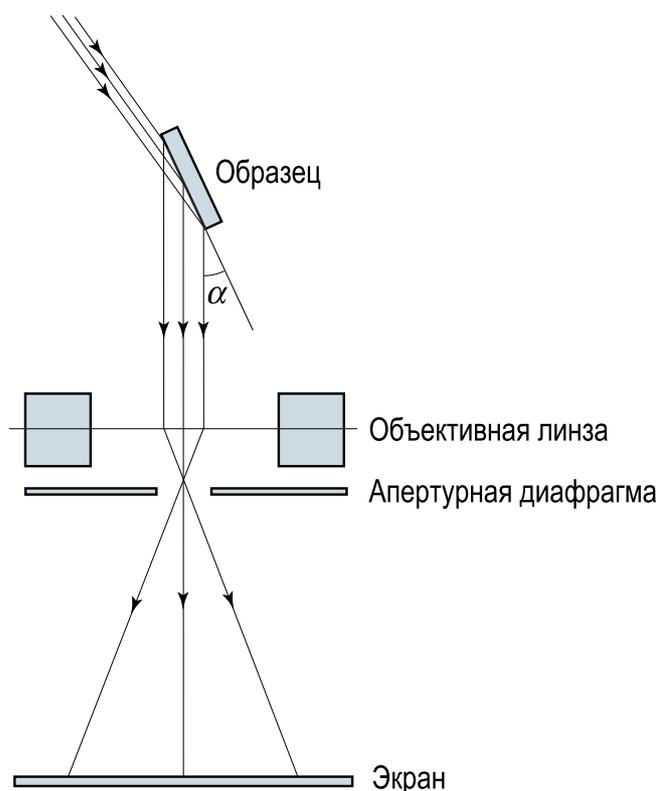


Рис. 6.8. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая получение изображения в отражающем электронном микроскопе

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:

- движения ступеней;

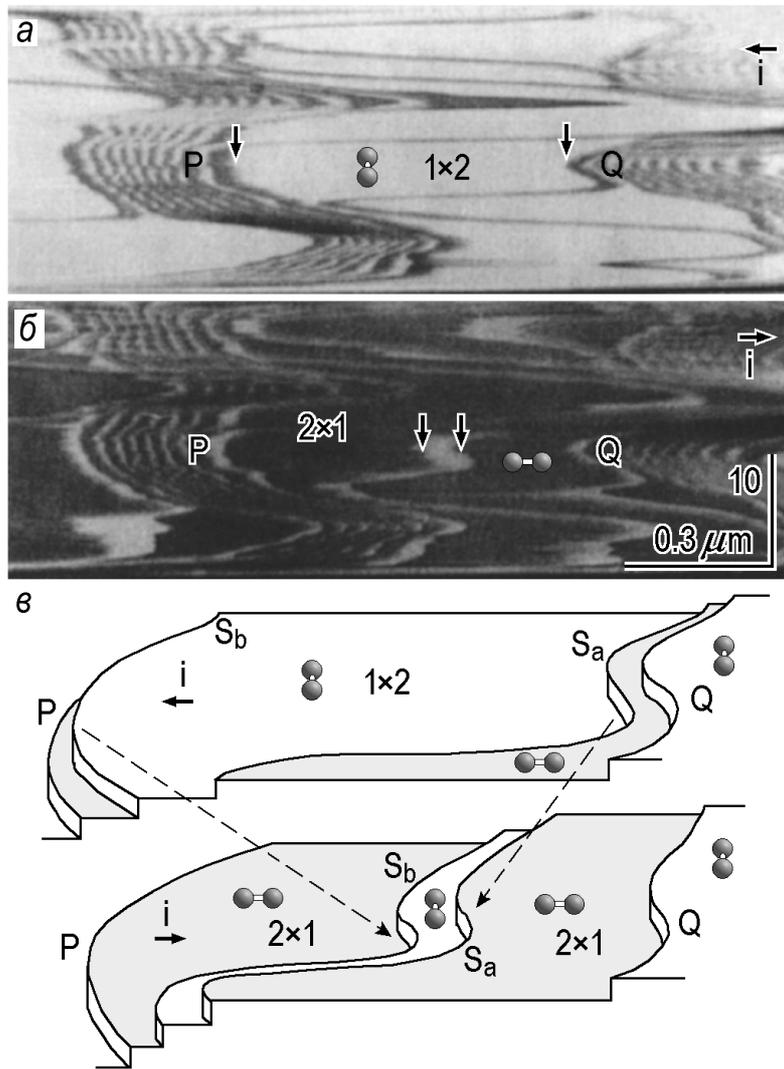


Рис. 6.9. *a* и *б* – Изображения в отражательном электронном микроскопе поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$, которая демонстрирует смену преимущественного типа доменов с 1×2 на рис. *a* на 2×1 на рис. *б* при смене направления тока через образец. Вертикальными стрелками показано начальное и конечное положение ступеней. *в* – Схематическая иллюстрация процесса перехода. Указана ориентация димеров Si–Si на террасе, которая определяет тип реконструкции: 2×1 или 1×2 . Дифракционный контраст, по которому можно отличить области с разной реконструкцией, достигается вырезанием соответствующих рефлексов на картине ДБЭ с помощью апертурной диафрагмы [6.6]

- фазовых переходов на поверхности;
- адсорбции;
- зарождения и роста тонких пленок;
- химических реакций на поверхности.

Дополнительные методы для ОЭМ, в которых используется та же аппаратура, – это дифракция быстрых электронов и отражательная высокоэнергетическая спектроскопия потерь энергии электронами.

6.5. Микроскопия медленных электронов

Микроскопия медленных электронов была изобретена Эрнстом Бауэром (Ernst Bauer) в начале 1960-х годов, но она стала полноценным методом исследования поверхности только спустя 20 лет. В микроскопе медленных электронов первичные электроны низких энергий попадают на поверхность, а отраженные электроны используются для формирования фокусированного увеличенного изображения поверхности. Пространственное разрешение микроскопа составляет порядка нескольких сотен Å.

Типичная установка для микроскопии медленных электронов показана схематически на рис. 6.10. Электроны покидают электронную пушку с относительно высокой энергией (10–20 кэВ) и проходят через систему линз. Затем они отклоняются на угол 90° системой магнитных призм, проходят через объективную линзу и замедляются до энергии 0–100 эВ. Медленные электроны рассеиваются на поверхности образца (как в случае ДМЭ), отражаются назад, затем вновь ускоряются до энергии пушки на обратном пути до объективной линзы. Для обеспечения этого образец подерживается при потенциале катода, а объективная линза заземлена. Далее, призма отклоняет электроны в изображающую колонну микроскопа, где находятся проекционные линзы и экран.

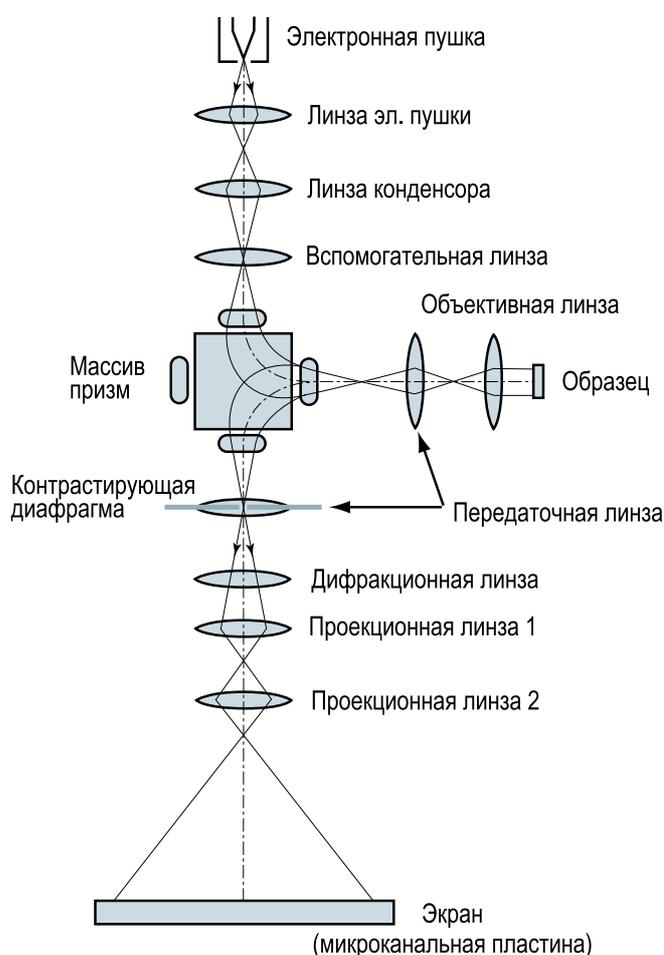


Рис. 6.10. Схема экспериментальной установки для микроскопии медленных электронов [6.7]

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 получа-

емое изображение называют *светлопольным изображением*. Изображения, получаемые 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, покрытии адсорбата и так далее. Картины микроскопии медленных электронов поверхности в ходе фазового перехода $7 \times 7 \leftrightarrow 1 \times 1$, происходящего 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) $7 \times 7 \leftrightarrow 1 \times 1$ в микроскопе медленных электронов. Фаза 7×7 (светлые участки) декорируют 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 моноатомной ступени геометрия связей поворачивается на 90° и, следовательно, происходит поворот реконструкции от 2×1 к 1×2 . Таким образом, террасы с реконструкцией 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 микроскопические изображения могут быть получены очень быстро, микроскопия медленных электронов используется для изучения динамических процессов на поверхности, таких как рост

тонких пленок, травление, адсорбция и фазовые переходы в реальном масштабе времени.



Рис. 6.12. *a* – Картина ДМЭ чистой поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$. *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, *a*) 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.

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

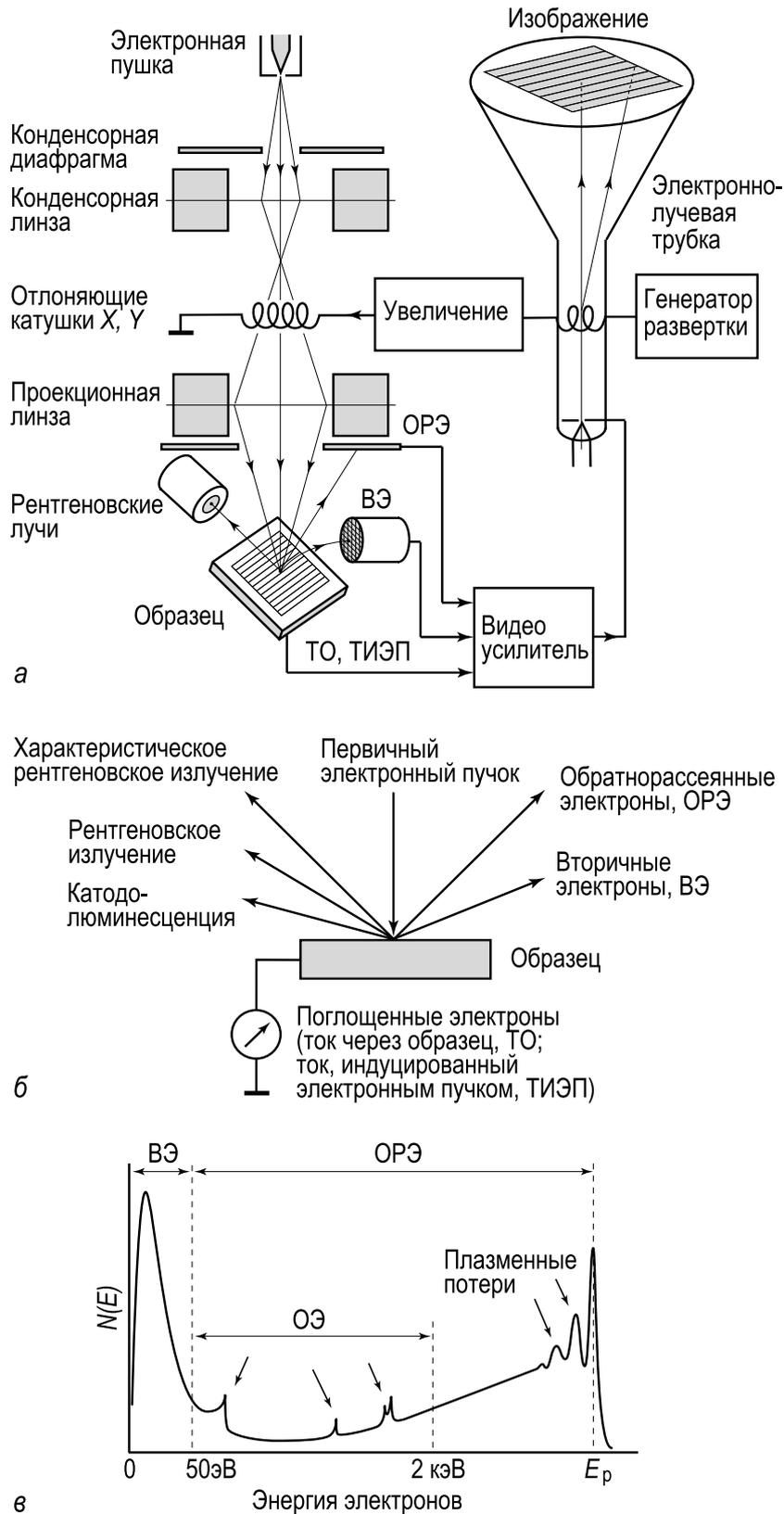


Рис. 6.13. *а* – Схематическая диаграмма, иллюстрирующая принцип работы сканирующего электронного микроскопа. *б* – Типы сигналов, генерируемых при облучении поверхности пучком первичных электронов. *в* – Энергетический спектр электронов, испускаемых образцом, облучаемым первичными электронами с энергией E_p . На спектре отмечены диапазоны энергий, соответствующие вторичным электронам (ВЭ), обратнорассеянными электронам (ОРЭ) и оже-электронам (ОЭ)

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 пики потерь на возбуждение плазмонов и межзонных переходов также попадают в диапазон ОРЭ. Подбором соответствующего детектора можно контролировать сигнал электронов соответствующего энергетического диапазона.

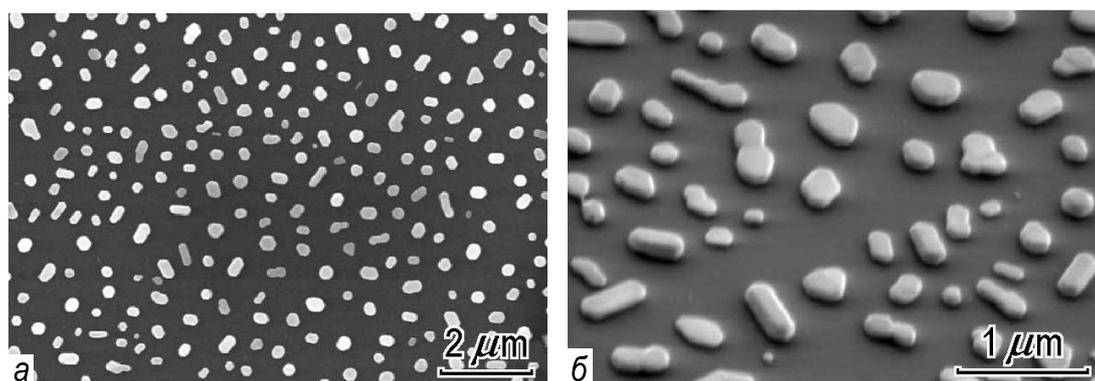


Рис. 6.14. СЭМ изображения пленки Au толщиной 120 Å, напыленной при комнатной температуре на поверхность $\text{TiO}_2(110)$ и отожженной при 500°C , показывающее островки золота

a – при нормальном падении и *b* – 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 эффекта 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 (глубиной 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 и, следовательно, ярче соответствующая область на изображении. Более того, если используя энергетический фильтр, выделить оже-пик или пик характеристических потерь соответствующего элемента, то можно получить карту пространственного распределения данного элемента на поверхности.

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 качественно 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).

Катодолюминисценция. Катодолюминисценция, то есть излучение ультрафиолетового или видимого света, вызванного электронной бомбардировкой, тоже служит источником аналитической инфор-

мации. Сигнал катодолюминисценции имеет очень малую интенсивность, следовательно, нужен очень чувствительный детектор с большим углом сбора. Катодолюминисценция 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, скол 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, для смены образца) отвести иглу назад на достаточное расстояние (несколько мм).

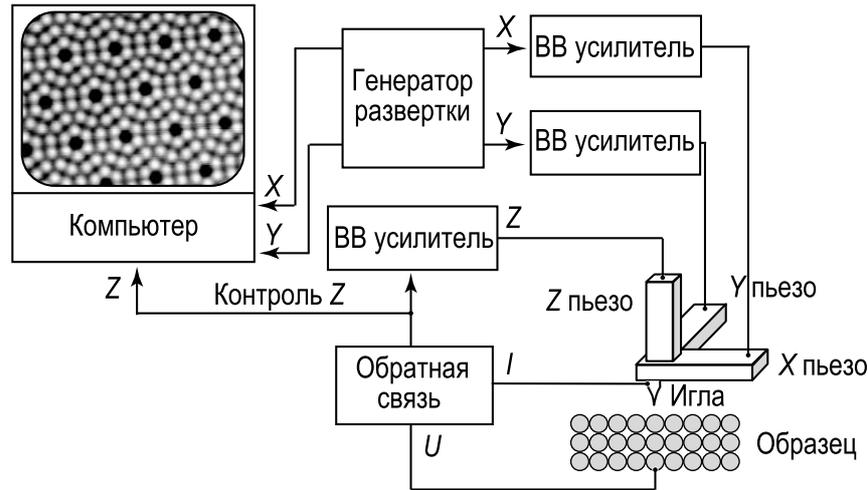


Рис. 6.15. Схематическая иллюстрация установки СТМ

- *Виброизоляция.* Для стабильной работы СТМ необходимо, чтобы изменения в расстоянии промежутка игла-образец, вызванные вибрациями, не превышали $\sim 0,01 \text{ \AA}$. Необходимая виброизоляция достигается путем подвешивания внутреннего блока СТМ 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 СТМ, и магнитного поля внешнего постоянного магнита.

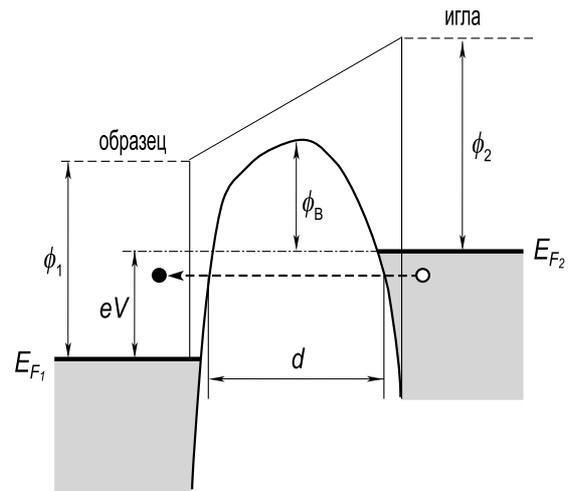
Рассмотрим принцип работы СТМ. Очень острая игла микроскопа помещается настолько близко к исследуемой поверхности, что волновые функции наиболее близкого атома иглы и атомов поверхности образца перекрываются. Это условие выполняется при величине промежутка игла-образец $\sim 5\text{--}10 \text{ \AA}$. 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 СТМ 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 точностью 2 %, то промежуток остается неизменным с точностью $0,01 \text{ \AA}$. Что касается горизонтального разрешения СТМ, то оно определяется

Рис. 6.16. Энергетическая диаграмма туннельного контакта иглы СТМ 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 СТМ зондирует незаполненные электронные состояния поверхности [6.10]



тем фактом, что до 90 % туннельного тока протекает через промежуток между «последним» атомом иглы и ближайшим к нему атомом поверхности. В СТМ 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 СТМ чувствительна не столько к положению атомов, сколько к локальной плотности электронных состояний. Когда потенциал иглы положительный по отношению к образцу, то картина СТМ соответствует карте заполненных состояний. При отрицательном потенциале на игле получают картину незаполненных состояний. Следовательно, максимумы на картине СТМ могут соответствовать и топографическим выпуклостям, и участкам с повышенной плотностью состояний.

В сканирующей туннельной микроскопией 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 СТМ:

- *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 постоянных напряжении и токе. Для поддержания величины тока постоянной при фиксированном напряжении система слежения постоянно подстраивает вертикальное положение иглы, варьируя напряжение V_z на Z -пьезоэлектрическом элементе. В идеальном случае гомогенной (с электронной точки зрения) поверхности, постоянство тока означает неизменность величины промежутка между иглой и поверхностью, то есть игла в ходе сканирования повторяет все особенности топографии поверхности (рис. 6.17, а). Высоты особенностей на поверхности определяются из величины V_z . В результате, измеряют высоту рельефа поверхности $z(x, y)$ как функцию положения иглы на поверхности. Достоинства режима постоянного тока заключаются в возможности работы с поверхностями, которые необязательно атомарно гладкие, а также в возможности количественно определять высоты по величине V_z и чувствительности пьезо-элемента. Недостаток – ограниченная скорость сканирования из-за конечного времени отклика следящей системы.

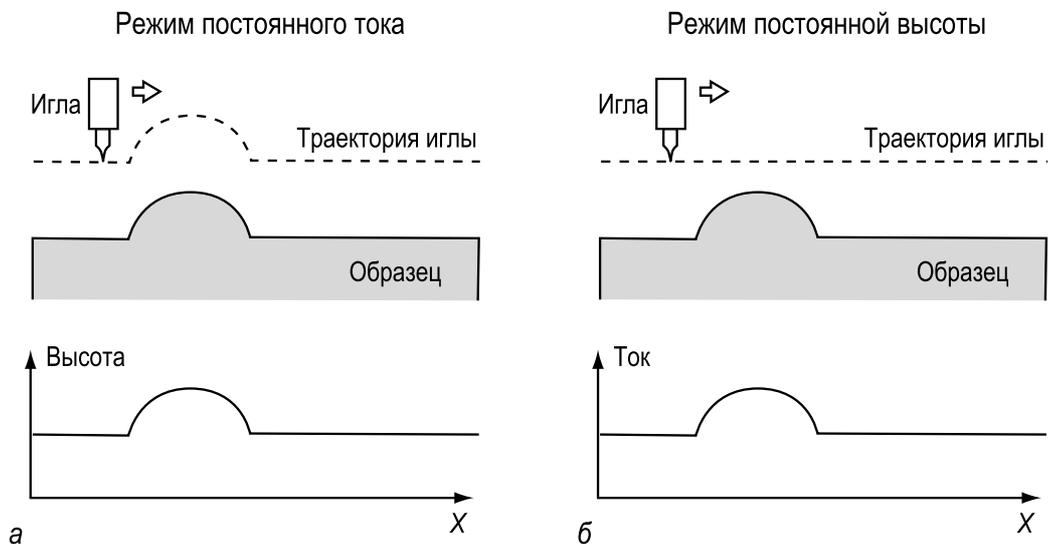


Рис. 6.17. Схематическая иллюстрация работы СТМ,
 а – в режиме постоянного тока; б – в режиме постоянной высоты

Режим постоянной высоты. В этом режиме иглой сканируют вдоль поверхности при постоянном значении V_z , а измеряют туннельный ток как функцию положения иглы (рис. 6.17, б). Напряжение между иглой и образцом поддерживается постоянным, а постоянная цепь обратной связи велика, либо обратная связь отключена. В этом случае сканирование иглы можно вести со значительно большей скоростью по сравнению с режимом постоянного тока, так как от следя-

щей системы не требуется реакции на все особенности поверхности, проходящие под иглой. Эта возможность особенно ценна при изучении динамических процессов в реальном масштабе времени, в частности, при съемке СТМ-видео. Недостатки же следующие: режим применим только для относительно гладких поверхностей; количественное определение высот рельефа из изменения туннельного тока не столь простое, так как для него требуется независимое определение $\phi_B^{1/2}$ для калибровки z .

Сканирующая туннельная спектроскопия. Так как туннельный ток определяется интегрированием по всем электронным состояниям в интервале энергий, определяемом 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 обоих полярностях. Другой путь – это в каждой точке скана измерять 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 токовых 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 аналогично 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 туннелирования. В результате, большая плотность состояний не детектируется в СТС измерениях, если эти состояния не перекрываются с иглой.

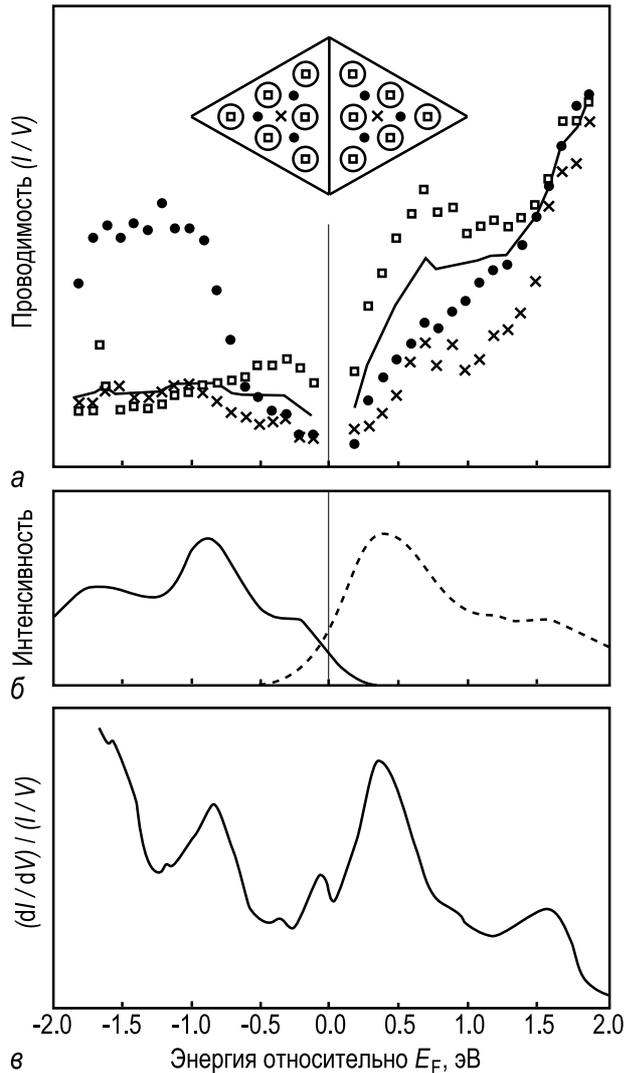


Рис. 6.18. Схематическая иллюстрация получения СТС данных,

а – 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 адатоме; (\bullet) на рест-атоме; (\times) в центральном положении; *б* – поверхностные состояния поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, наблюдаемые с помощью ультрафиолетовой фотоэмиссионной спектроскопии (сплошная линия) и обратной фотоэмиссионной спектроскопии (пунктирная линия); *в* – усредненные по площади туннельные спектры $(dI/dV)/(I/V)$ [6.12]

6.8. Атомно-силовая микроскопия

Успехи 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 измеряемого свойства поверхности в нанометровом или атомном масштабе. Среди этих методов атомно-силовая микроскопия (АСМ) получила наиболее широкое применение.

Атомно-силовой микроскоп был изобретен Биннигом, Квоутом 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

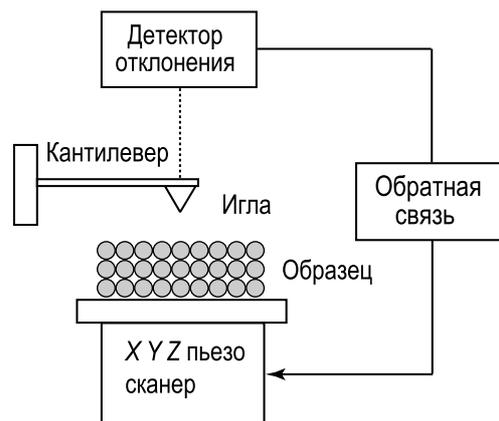


Рис. 6.19. Схематическая иллюстрация работы атомно-силового микроскопа (АСМ) [6.14]

игла длиной в несколько мкм закреплена на свободном конце кантилевера (кронштейна), 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 методик. 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 пучка 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 поверхности начинают испытывать электростатическое отталкивание. Суммарная сила обращается в ноль на расстоянии порядка длины химической связи (несколько Å), и при меньших расстояниях доминирует отталкивание.

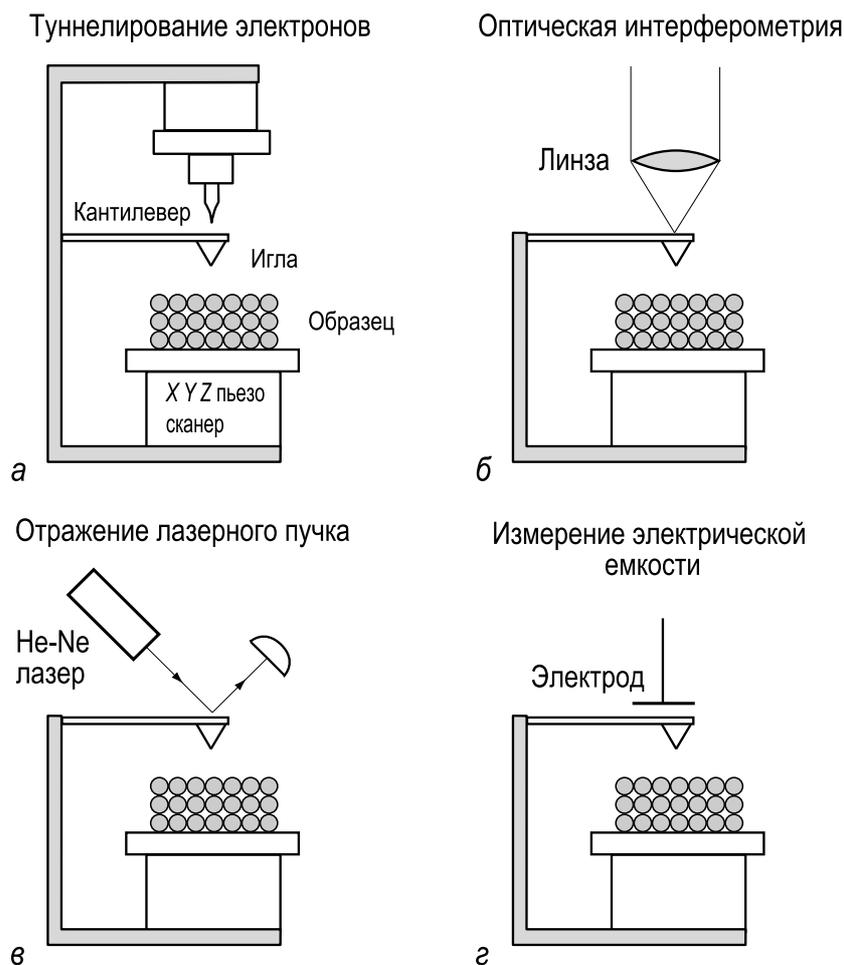


Рис. 6.20. Некоторые методы, используемые для детектирования отклонений кантилевера в АСМ,

а – туннелирование электронов; *б* – оптическая интерферометрия; *в* – отражение лазерного пучка; *г* – измерение электрической емкости [6.15]

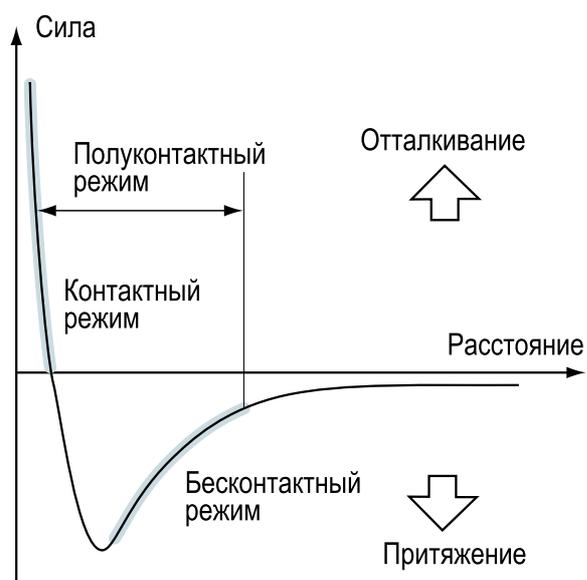


Рис. 6.21. Качественная зависимость силы ван-дер-Ваальса от величины межатомного расстояния. На зависимости отмечены диапазоны расстояний от иглы до образца, используемые для работы АСМ в контактном и бесконтактном режимах

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, кантилевер не должен быть слишком жестким, иными словами, упругая константа кантилевера должна быть меньше эффективной упругой константы атомных связей на поверхности образца. В этом случае, взаимодействие между иглой и образцом заставит кантилевер изгибаться, повторяя топографию поверхности. Топографические изображения в АСМ обычно получают в одном из двух режимах:

- в режиме постоянной высоты или
- в режиме постоянной силы.

В *режиме постоянной высоты* высота сканера зафиксирована, а отклонения кантилевера измеряются для построения топографического изображения. Режим постоянной высоты предпочтителен для получения изображений атомного масштаба от атомарно гладких поверхностей (случай, когда отклонения кантилевера 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 кантилевера (что означает неизменность суммарной силы, действующей на кантилевер) путем непрерывной подстройки высоты сканера с помощью системы слежения. Изображение строится на основе вертикальных перемещений кантилевера. 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 Å, то есть на кантилевер действуют силы притяжения. В этом режиме жесткий кантилевер заставляют колебаться вблизи его резонансной частоты.

Типичные частоты в диапазоне от 100 до 400 кГц, типичные амплитуды порядка десятков Å. Из-за взаимодействия с образцом резонансная частота кантилевера f_1 меняется согласно:

$$f_1 \propto \sqrt{c - F'}, \quad (6.3)$$

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 постоянного градиента*. Эффективность такого подхода была продемонстрирована достижением атомного разрешения в изображениях АСМ, полученных в бесконтактном режиме (рис. 6.22).

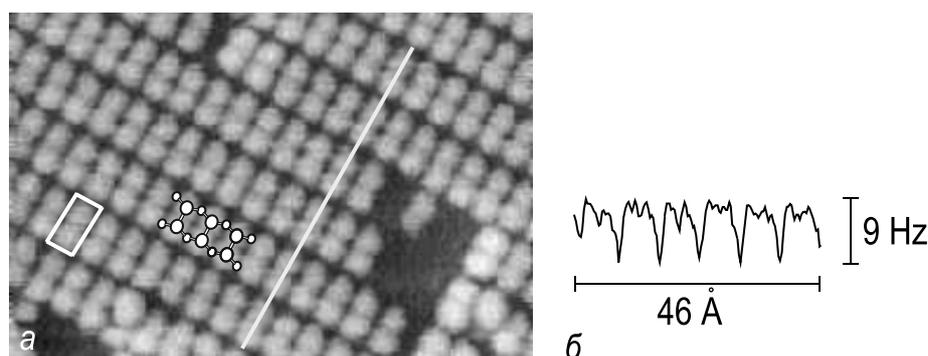


Рис. 6.22. *a* – АСМ-изображение, полученное в бесконтактном режиме: Участок $69 \times 46 \text{ \AA}^2$ чистой поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$. Изображение получено с использованием системы отражения лазерного пучка, контролировалось смещение частоты. Амплитуда колебаний кантилевера была около 65 \AA . Элементарная ячейка 2×1 обведена. *б* – Поперечный профиль вдоль белой линии на рис. *a* [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

6.1. В полевом эмиссионном микроскопе острие вольфрамовой иглы (работа выхода $4,5 \text{ эВ}$) имеет радиус кривизны 500 \AA и находится

под потенциалом -5 кВ по отношению к окружающим элементам;

a – оцените напряженность электрического поля у острия иглы;

b – на какое расстояние должен протуннелировать электрон, чтобы покинуть иглу?

Для ответа обратитесь к рис. 10.22.

- 6.2.** 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 линз.
- 6.3.** Объясните почему в СТС для характеристики плотности состояний используется зависимость $(dI/dV)/(I/V)$ от V , тогда как просто зависимость I от V недостаточна.
- 6.4.** Кантилевер из кремния, используемый в атомно-силовом микроскопе, имеет упругую константу $k \sim 50$ Н/м и собственную частоту механических колебаний $\nu_0 = 175$ кГц. Оценить массу кантилевера.

Дополнительная литература

- *Müller E. W., Tsong T. T.* Field Ion Microscopy. Principles and Applications. – New York: Elsevier, 1969. – 314 p.
- *Heidenreich R. D.* Fundamentals of Transmission Electron Microscopy. – New York: Interscience, 1964. – 414 p.
- *Yagi K.* Reflection Electron Microscopy: Studies of Surface Structures and Surface Dynamic Processes // Surf. Sci. Rep. 1993. V. 17. P. 305–362.
- *Bauer E.* Low Energy Electron Microscopy // Rep. Prog. Phys. 1994. V. 57. P. 895–938.
- *Reimer L.* Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis. – Berlin: Springer, 1985. – 457 p.
- *Bai C.* Scanning Tunneling Microscopy and its Application. – Berlin: Springer, 1995. – 368 p. (различные аспекты сканирующей туннельной микроскопии и других методов сканирующей зондовой микроскопии)

- *Tromp R. M.* Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope: A Critical Review // *J. Phys.: Condensed Matter*. 1989. V. 1. P. 10211–10228. (о сканирующей туннельной спектроскопии)
- *Scanning Tunneling Microscopy II. Further Applications and Related Scanning Techniques* / Ed. by R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt. Springer Series in Surface Science. V. 28. – 2nd edn. Berlin: Springer, 1995. – 349 p. (сборник статей о новых применениях СТМ и других методов сканирующей зондовой микроскопии)
- *Мионов В. Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004. – 114 с.

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, образовавшуюся 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

или тангенциальной). *Нормальная релаксация* соответствует случаю, когда атомная структура верхнего слоя та же, что и в объеме, но расстояние между верхним и вторым слоем отличается от расстояния между плоскостями в объеме. (рис. 7.1, а). В чистом виде нормальная релаксация наблюдается в металлах. В большинстве случаев имеет место уменьшение первого межслоевого расстояния. Для более глубоких слоев отклонение от объемного значения межслоевого расстояния затухает с глубиной (часто осцилляторно). В дополнение к нормальной релаксации иногда имеет место однородное смещение верхнего слоя параллельно поверхности. В этом случае говорят о *параллельной* или *тангенциальной релаксации* (рис. 7.1, б). Она наблюдается в основном на высокоиндексных плоскостях с низкой концентрацией атомов.

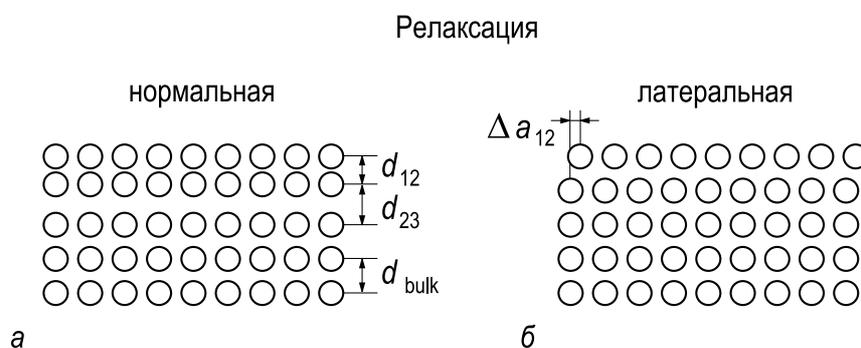


Рис. 7.1. Схематическая иллюстрация, а — нормальной; б — латеральной релаксаций верхнего атомного слоя полубесконечного кристалла

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 двумерной элементарной ячейки (то есть базиса) изменилось, то тоже говорят о реконструкции.

В зависимости от того, сохранилось ли неизменным число атомов в верхнем слое (или слоях), 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 *смещающей* (*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 многослойной 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 целому количеству объемных слоев (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, г представлен пример неконсервативной реконструкции, в которую вовлечены три верхних слоя. В этом примере суммарное число атомов не равно числу атомов в целом количестве объемных слоев.

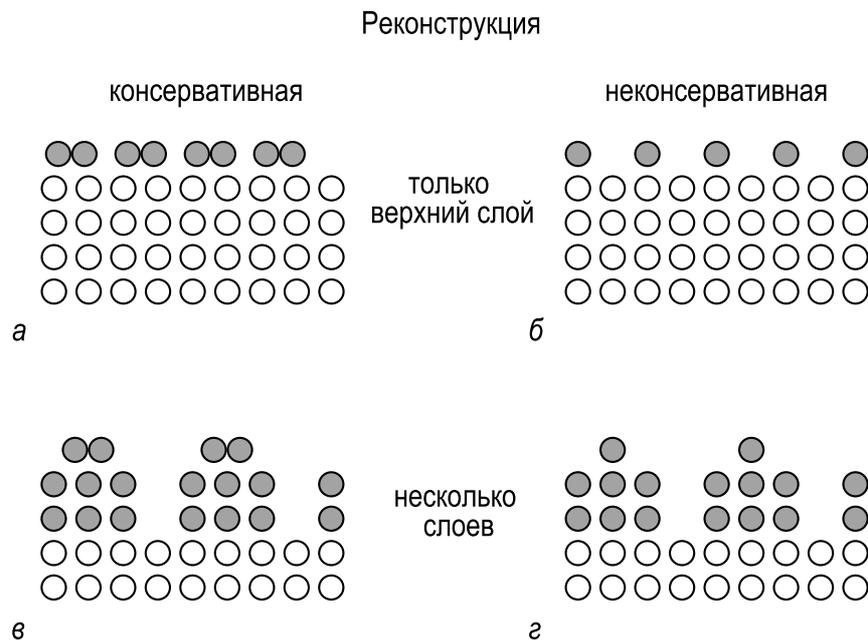


Рис. 7.2. Схематическая иллюстрация возможных типов реконструкций, а и в представляют консервативные реконструкции, то есть случаи, когда концентрация поверхностных атомов сохраняется; б и г представляют неконсервативные реконструкции, то есть случаи, когда концентрация поверхностных атомов изменяется. На рис. а и б только атомы самого верхнего слоя участвуют в реконструкции; на рис. в и г в реконструкцию вовлечены 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 полупроводника объемоподобная свободная поверхность нестабильна из-за наличия большого количества ненасыщенных (оборванных) связей. Для того, чтобы уменьшить свободную энергию поверхности, атомы смещаются из своих первоначальных положений, чтобы образовав связи друг с другом, насытить оборванные связи. Дальнейшее уменьшение энергии поверхности происходит за счет переноса заряда между оставшимися ненасыщенными связями (в результате, некоторые из них становятся незаполненными, а другие заполненными). Этот механизм называют *автокомпенсацией* [7.1]. С другой стороны смещение атомов приводит к возникновению механических напряжений в решетке, что 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 релаксация, 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, $\Delta_{12} = (d_{12} - d_{bulk})/d_{bulk}$, составляет $-8,6\%$. В общем случае, для г.ц.к. и о.ц.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). Отклонения межслойного расстояния от объемного значения убывает с глубиной, причем часто осцилляторно (таблица 7.1). В частности, в случае поверхности Al(110) второе межслойное расстояние растянуто на $+5,0\%$, а третье опять сжато, хотя и незначительно, на $-1,6\%$ [7.2].

Рис. 7.3. Схематическая диаграмма, показывающая вид сверху и сбоку релаксированной поверхности Al(110). С помощью $I-V$ анализа ДМЭ было определено, что изменение первых трех межслойных расстояний, нормированное на объемную величину межслойного расстояния, составляет $\Delta_{12} = -8,6\%$, $\Delta_{23} = +5,0\%$ и $\Delta_{34} = -1,6\%$ [7.2]

Релаксированная поверхность Al(110)

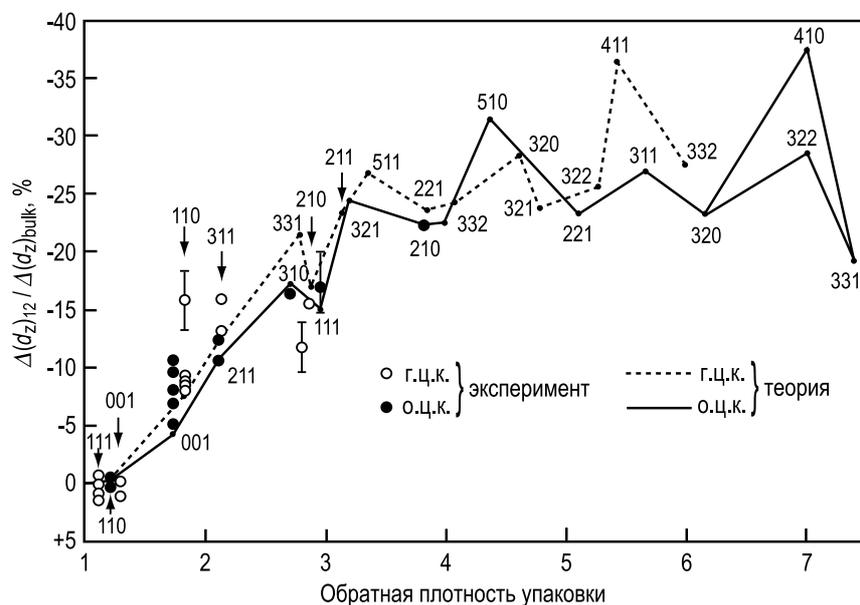
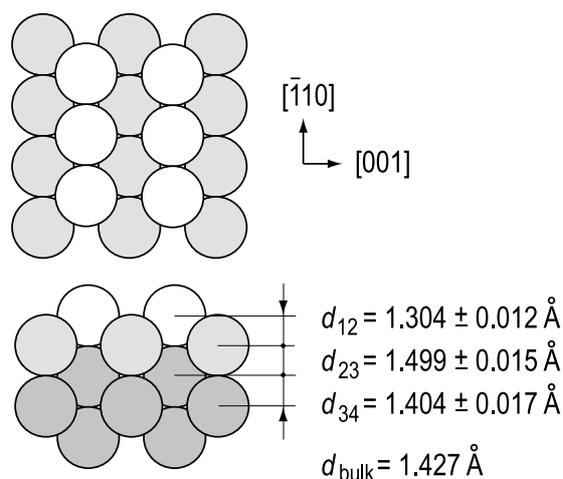


Рис. 7.4. Нормальная релаксация (сжатие) верхнего слоя как функция обратной плотности упаковки поверхностных атомов для г.ц.к. и о.ц.к. металлов. Плотность упаковки определяется как доля площади в одном слое, занятая атомами, радиус которых равен половине расстояния между ближайшими соседями в объеме. Чем меньше плотность упаковки, тем больше сжатие [7.3].

7.2.2. Fe(211)

Идеальная и релаксированная поверхности (211) железа (о.ц.к. металла) показаны на рис. 7.5. Примечательной особенностью поверхности Fe(211) является то, что атомы верхнего слоя в объемоподобных 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 объемоподобной структуре. Одна-

Таблица 7.1. Многослойная релаксация поверхностей Fe (о.ц.к.) и Ni (г.ц.к.). Величины релаксации даны в процентах для расстояний между слоем i и j , где i, j – номера слоев. Объемные значения d указывают относятся ли значения релаксации, записанные в той же строчке, к нормальной (d_z) или тангенциальной (d_x) релаксации

Пов.	Объемн. знач., Å	Релаксация, %				Ссылка
		Δ_{12}	Δ_{23}	Δ_{34}	Δ_{45}	
Fe						
(100)	$d_z = 1,433$	-5 ± 2	$+5 \pm 2$			[7.4]
(110)	$d_z = 2,027$	нерелаксированная				[7.5]
(111)	$d_z = 0,827$	$-16,9 \pm 3$	$-9,8 \pm 3$	$+4,2 \pm 4$	$-2,2 \pm 4$	[7.6]
(210)	$d_z = 0,641$	$-22,0 \pm 5$	$-11,1 \pm 5$	$+17,0 \pm 5$	$-4,8 \pm 5$	[7.7]
	$d_x = 1,923$	$+7,1 \pm 1,6$	$+1,4 \pm 2,6$	$+0,0 \pm 2,6$	$+4,0 \pm 0,6$	
Ni						
(100)	$d_z = 1,762$	нерелаксированная				[7.8]
(110)	$d_z = 1,246$	$-8,5 \pm 1,5$	$+3,5 \pm 1,5$	$+1,0 \pm 1,5$		[7.9]
(111)	$d_z = 2,033$	$+3,0 \pm 1,5$				[7.10]
(311)	$d_z = 1,062$	$-15,9 \pm 1,0$	$+4,1 \pm 1,5$	$-1,6 \pm 1,6$		[7.11]
	$d_x = 1,878$	$-0,8 \pm 1,9$	$-1,4 \pm 1,9$	$-0,5 \pm 3,2$		

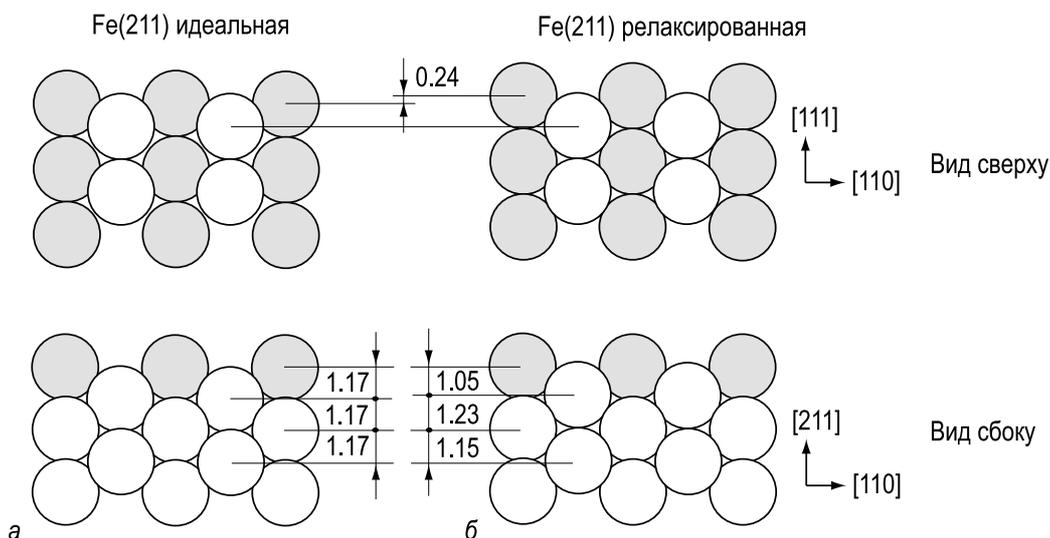


Рис. 7.5. Схематическая диаграмма, показывающая вид сверху и сбоку, а – нерелаксированной; б – релаксированной поверхности Fe(211). Релаксация включает в себя латеральное смещение верхнего слоя на 14,5 % и осцилляторную нормальную релаксацию межслойных расстояний на $\Delta_{12} = -10,4\%$, $\Delta_{23} = +5,4\%$ и $\Delta_{34} = -1,3\%$ [7.12]

ко, такое смещение привело бы к уменьшению межатомного расстояния между атомами первого и третьего слоев. Таким образом, на латеральное смещение верхнего слоя влияет 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 d_{12} сжато на $10,4 \pm 2,6\%$, второе межслойное расстояние d_{23} растянуто 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 нереконструированы, на поверхностях некоторых благородных и полублагородных г.ц.к. металлов (например, Au, Ir и Pt), а также переходных о.ц.к. металлов (W и Mo) наблюдаются реконструкции.

7.3.1. Pt(100)

Платина – это г.ц.к. металл и ее идеальная нереконструированная поверхность (100) представляет собой массив атомов, образующих квадратную решетку. Упаковка атомов на идеальной поверхности Pt(100) неплотная, в результате чего она находится под воздействием растягивающего напряжения и, следовательно, нестабильна. Более предпочтительной была бы более плотная упаковка атомов, и, действительно, эта поверхность перестраивается в плотноупакованный квазигексагональный 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, связанном с увеличением плотности упаковки атомов, и проигрышем в энергии за счет механических 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 несоразмерна, хотя в ранних работах с использованием ДМЭ считали, что ее периодичность 1×5 . Качественно похожие (хотя и не идентичные) квазигексагональные реконструкции наблюдались также на поверхностях Au(100) и Ir(100).

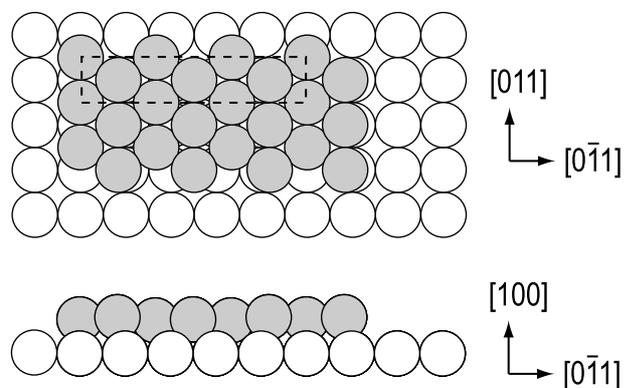


Рис. 7.6. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая гексагональную упаковку атомов Pt верхнего слоя (показаны серыми кружками) на атомной плоскости Pt(100) с квадратной решеткой (показаны белыми кружками). В показанной идеальной схеме поверхность имеет периодичность 1×5 . В реальности элементарная ячейка суперструктуры гораздо больше или может быть даже несоразмерна по отношению к подложке (см. рис. 7.7)

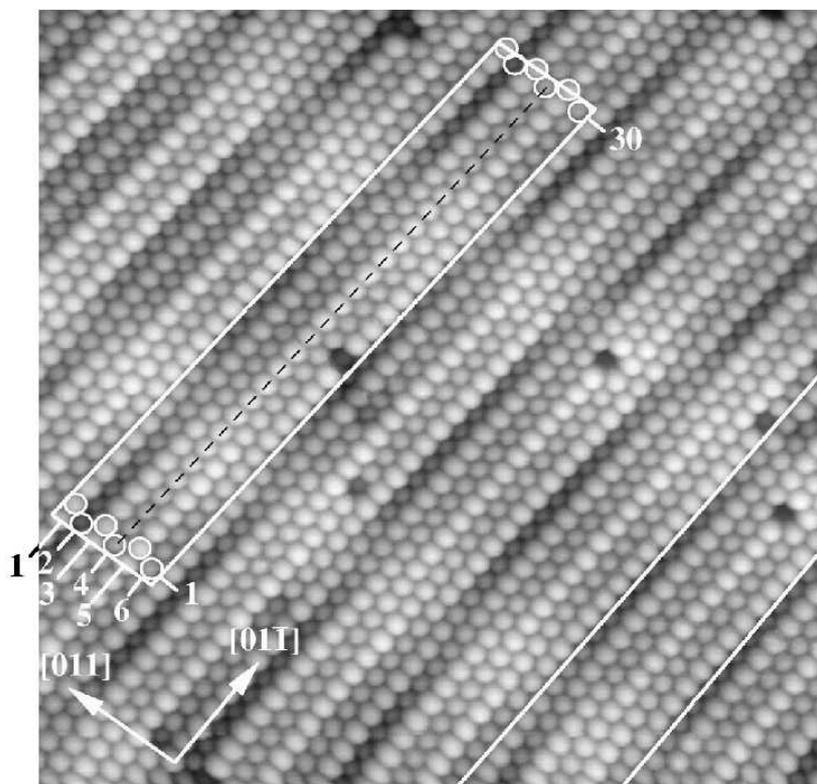


Рис. 7.7. СТМ изображение квазигексагональной реконструированной поверхности Pt(100). Элементарная ячейка суперструктуры содержит более 30 атомов в направлении $[01\bar{1}]$ и шесть атомов в направлении $[011]$. Однако в направлении $[011]$ видны длиннопериодические модуляции, которые указывают на то, что период в этом направлении не равен точно пяти периодом подложки [7.13]

7.3.2. Pt(110)

Идеальная грань (110) г.ц.к. кристалла состоит из атомных рядов вдоль направления $[\bar{1}10]$ (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 СТМ изображениях (рис. 7.9). Детальный структурный анализ показал, что реконструкция сопровождается заметным искажением структуры нижележащих слоев, включая сжатие первого межслойного расстояния, некоторое спаривание рядов во втором слое и короблением третьего слоя.

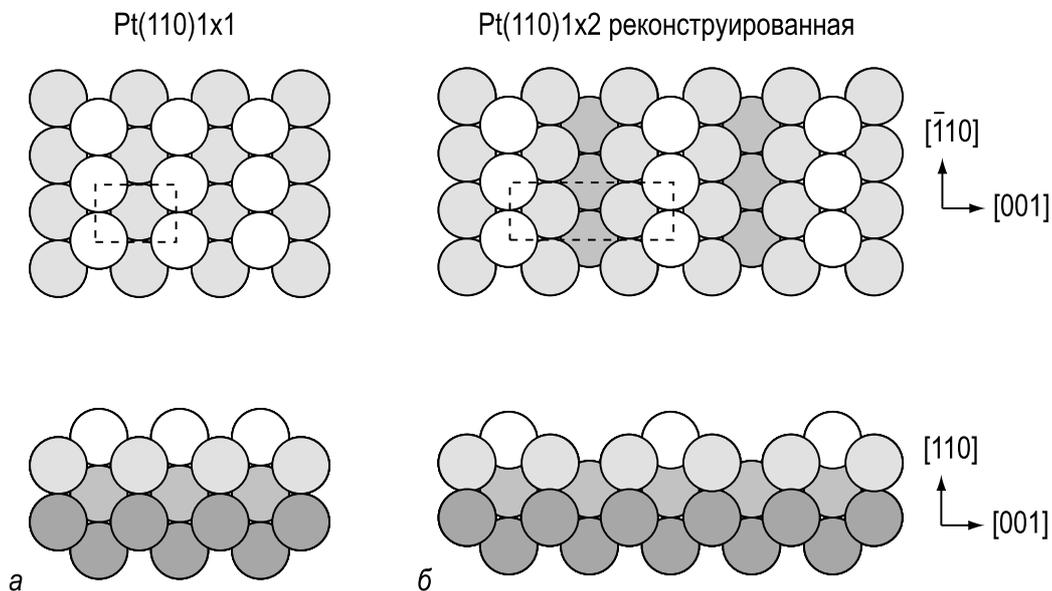


Рис. 7.8. Схематическая диаграмма, показывающая атомное строение, *а* – идеальной нереконструированной поверхности Pt(110)1×1; *б* – реконструированной поверхности Pt(110)2×1 со структурой отсутствующих рядов (missing-row structure)

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.

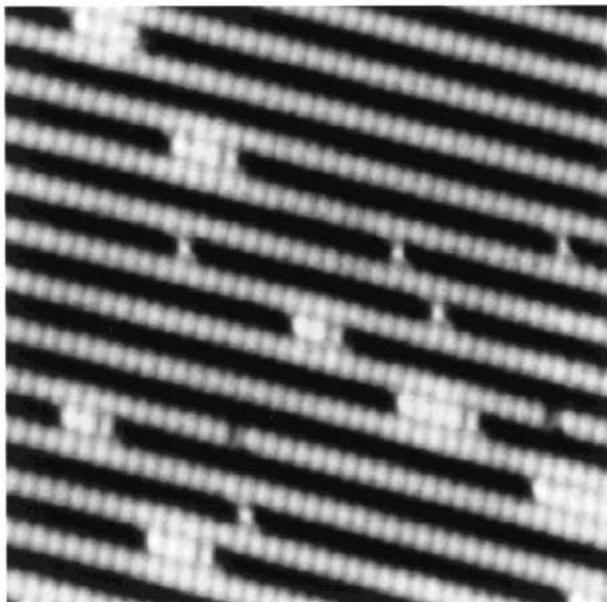


Рис. 7.9. СТМ изображение поверхности $\text{Pt}(110)2 \times 1$ после осаждения на нее субмонослойного количества Pt. Осажденные атомы Pt занимают места в канавах структуры отсутствующих рядов [7.14]

7.3.3. W(100)

Вольфрам – это металл с о.ц.к. решеткой, следовательно, верхний слой атомов нереконструированной поверхности $\text{W}(100)1 \times 1$ образует квадратную структуру с периодом, равным постоянной объемной решетки ($3,16 \text{ \AA}$) (рис. 7.10, *a*).

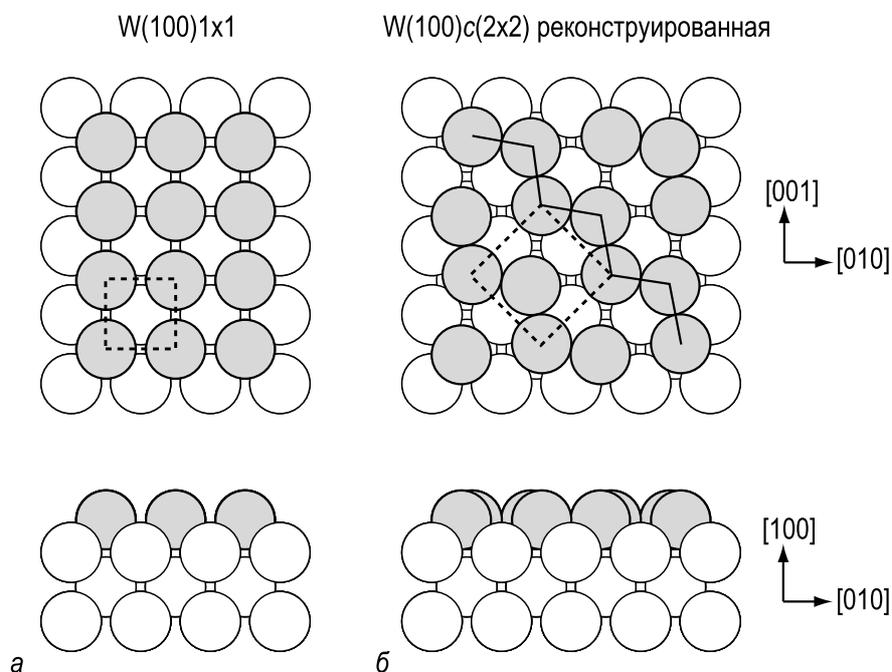


Рис. 7.10. Схематическая диаграмма, показывающая атомное строение, *a* – идеальной нереконструированной поверхности $\text{W}(100)1 \times 1$; *б* – реконструированной поверхности $\text{W}(100)\sqrt{2} \times \sqrt{2}-R45^\circ$ с зигзагообразными цепочками (указаны сплошной линией), образованными за счет поочередного смещения атомов верхнего слоя из своих идеальных положений. Элементарная ячейка обведена 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 поочередно смещены от своих идеальных положений на небольшую величину ($\sim 0,2$ Å) вдоль направлений $[011]$ и $[0\bar{1}\bar{1}]$ и, таким образом, образуют зигзагообразные цепочки вдоль направления $[01\bar{1}]$ (рис. 7.10, б). В результате, периодичность поверхности становится $c(2 \times 2)$. Существует два типа доменов, так как атомы могут смещаться в направлениях $[0\bar{1}\bar{1}]$ и $[01\bar{1}]$. 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, в результате чего образуется гексагональная структура с двумя атомами С на элементарную ячейку. Латеральный связи короткие ($1,415$ Å) и очень прочные. Межслойное же расстояние, напротив, большое ($3,354$ Å) и межслойные связи слабые. В результате, внешняя поверхность (0001) графита сохраняет нереконструированную объемоподобную 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 физосорбции. Чистая поверхность графита может быть легко приготовлена с помощью липкой ленты «Скотч»: достаточно прижать ленту к плоской поверхности и потянуть. Лента удалит тонкий слой графита, оставив свежесколотую поверхность.

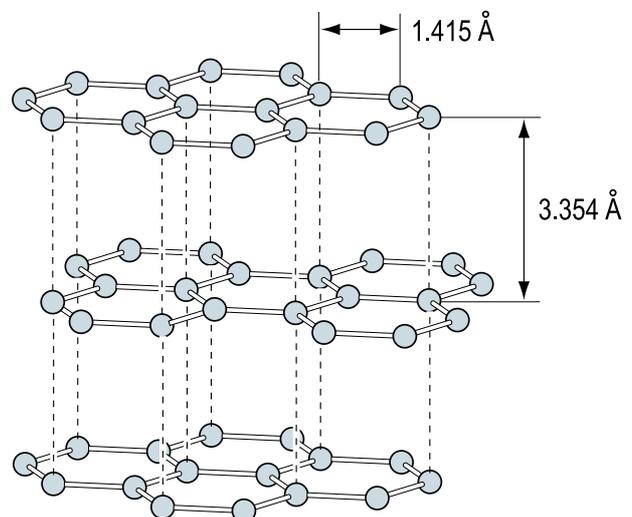


Рис. 7.11. Структура графита состоит из плоских атомных слоев, слабо связанных между собой. Внешняя поверхность (0001) нереконструированная, в первое межслойное расстояние сжато лишь на $0,05$ Å ($1,5\%$ от объемного значения)

7.5. Поверхности элементарных полупроводников

Кремний и германий имеют одну и ту же *структуру алмаза*. Напомним, что пространственная решетка структуры алмаза – г.ц.к., а базис состоит из двух атомов с координатами $0,0,0$ и $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ в непримитивной г.ц.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)

Идеальная объемоподобная поверхность Si(100) представляет собой квадратную решетку, образованную верхними атомами Si, каждый из которых связан с двумя атомами второго слоя и имеет две ненасыщенные связи (рис. 7.12, *а*). На реконструированной поверхности Si(100) атомы спариваются, образуя димеры, в результате, число ненасыщенных 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 пионерской работе Шлиера и Фарнворта (Schlier, Farnsworth) [7.16], в которой периодичность 2×1 поверхности Si(100) была впервые обнаружена с помощью метода ДМЭ.

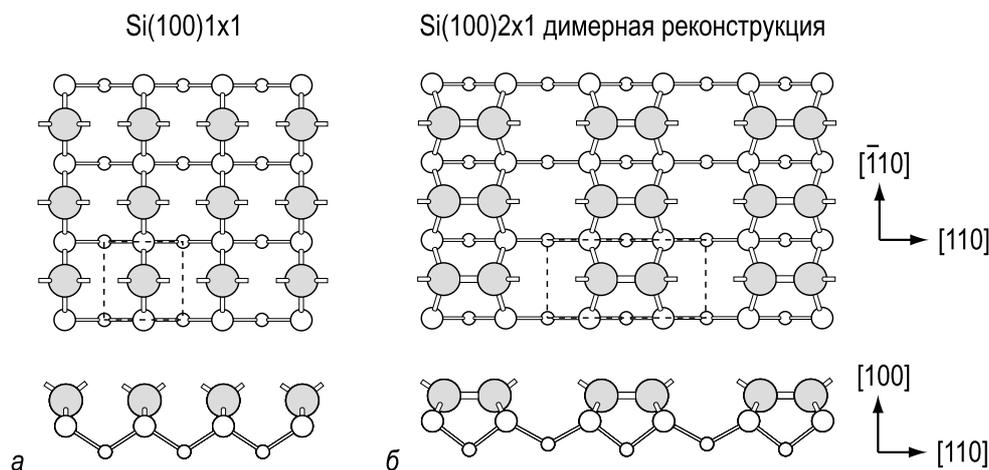
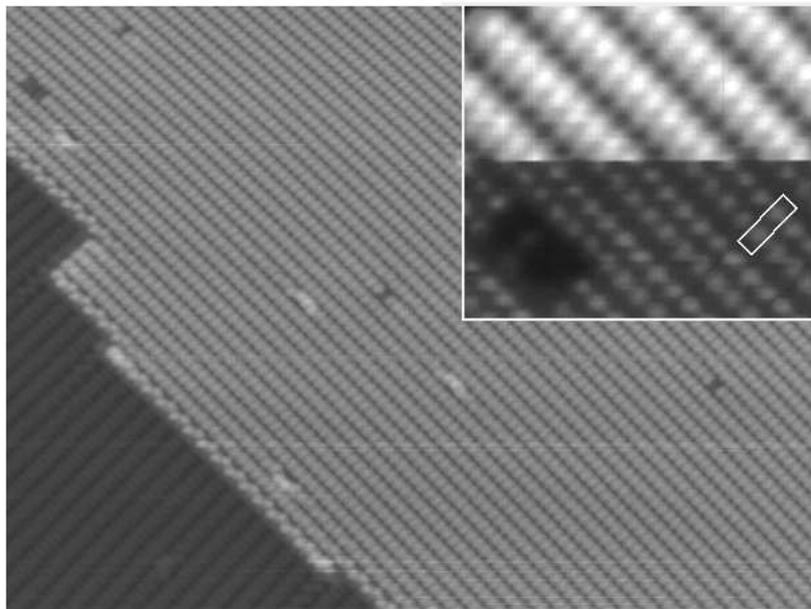


Рис. 7.12. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая атомное строение, *а* – идеальной нереконструированной поверхности Si(100)1×1; *б* – реконструированной (димеризованной) поверхности Si(100)2×1. Атомы Si верхнего слоя закрашены, элементарные ячейки обведены штриховой линией

Ряды димеров ясно видны на СТМ изображениях, представленных на рис. 7.13. Димеры видны как вытянутые максимумы на изображениях заполненных состояний и как пара круглых максимумов

Рис. 7.13. СТМ изображение заполненных состояний поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$. На вставке показано СТМ изображение высокого разрешения структуры димерного ряда заполненных состояний (верхняя часть) и незаполненных состояний (нижняя часть). Элементарная ячейка 2×1 обведена



на изображениях незаполненных состояний. Хотя на СТМ 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 СТМ. Поэтому, СТМ изображения отражают усредненное по времени положение димеров и отражают асимметричные димеры как симметричные. Однако можно заметить, что наклон димеров зафиксирован в рядах у краев ступеней и вблизи некоторых поверхностных дефектов. В СТМ изображениях заполненных состояний эти ряды выглядят как зигзагообразные цепочки.

Если поверхность $\text{Si}(100)$ охладить ниже ~ 200 К, переключение димеров замораживается, и число наклонных димеров, видимых на СТМ 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 $\text{Si}(100)$. Следует отметить, что атомарно чистая поверхность $\text{Ge}(100)$ также состоит из наклонных димеров (таблица 7.2), упорядочение которых при низких температурах также приводит к реконструкции $c(4 \times 2)$.

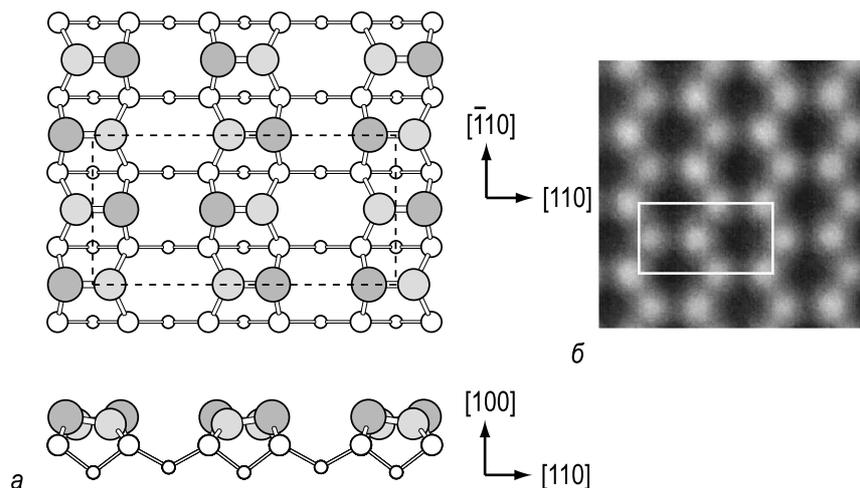


Рис. 7.14. *a* – Схематическая диаграмма структуры $\text{Si}(100)c(4 \times 2)$, образованной коррелированным наклоном соседних димеров. Верхний и нижний атомы наклонного димера показаны светло-серыми и темно-серыми кружками соответственно. *б* – СТМ изображение заполненных состояний поверхности $\text{Si}(100)c(4 \times 2)$, полученной охлаждением образца до 63 К [7.17]. Круглые максимумы на СТМ изображении соответствуют верхним атомам в наклонных димерах. Элементарная ячейка $c(4 \times 2)$ обведена

Таблица 7.2. Структурные параметры объемной решетки и реконструированной (димеризованной) поверхности (100) элементарных полупроводников. a_0 – постоянная решетки, a – длина связи (см. рис. 7.12)

Материал	a_0 , Å	a , Å	Длина димера, Å	Угол наклона, °	Ссылка
Si	5,431	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. 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 метастабильная 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.

Si(111) 2×1 . Установлено, что модель π -связанных цепочек (*π -bonded chain model*) дает правильное описание структуры скелотой поверхности $\text{Si}(111)2 \times 1$. Модель была предложена Пэнди (Pandey) [7.20], кото-

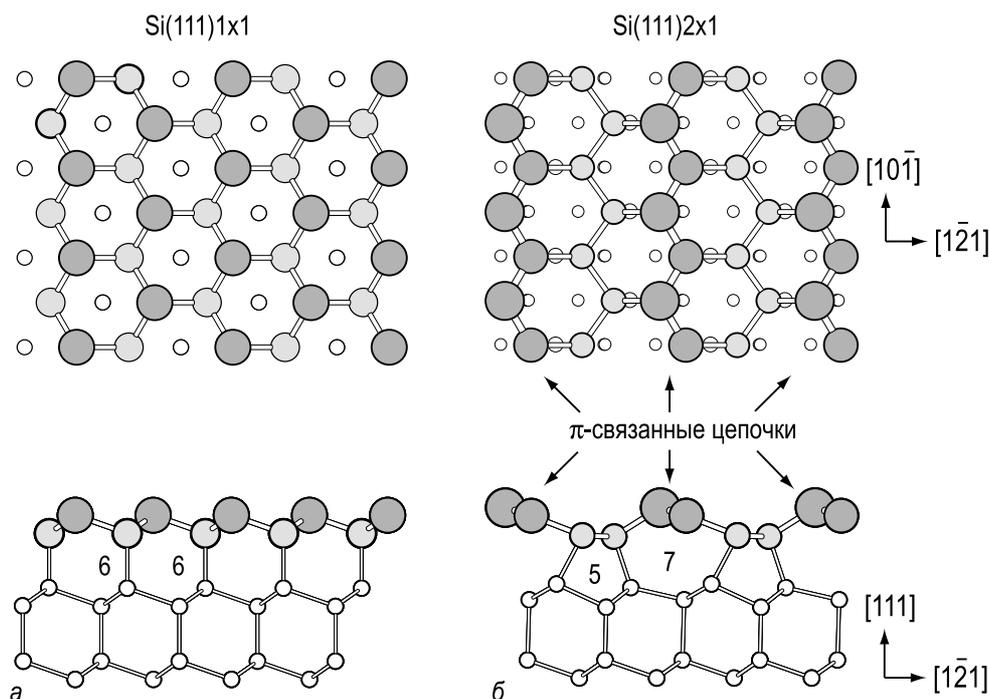


Рис. 7.15. *а* – Схематическая диаграмма, иллюстрирующая атомное строение идеальной нереконструированной поверхности $\text{Si}(111)1 \times 1$. Атомы Si первого, второго и третьего верхних слоев показаны темно-серыми, светло-серыми и белыми кружками, соответственно. Заметим, что атомы первого и второго слоев образуют двойной слой $\text{Si}(111)$. На виде сбоку указаны шести-членные кольца. *б* – Модель π -связанных цепочек Пэнди реконструированной поверхности $\text{Si}(111)2 \times 1$, получаемой сколом в вакууме. Атомы Si, образующие π -связанные цепочки, показаны темно-серыми кружками. На виде сбоку показаны пяти- и семи-членные кольца. Элементарная ячейка поверхности обведена пунктирной линией

рый предположил радикальную перестройку поверхности, в которой связи между половиной атомов второго и третьего слоев перестраиваются таким образом, что шести-членные кольца объемоподобной поверхности (см. вид сбоку на рис. 7.15, *а*) преобразуются в последовательность семи- и пяти-членных колец (рис. 7.15, *б*). В результате, атомы Si первого и второго слоев образуют зигзагообразные цепочки. Атомы Si в верхних цепочках связаны друг с другом π -связями и поочередно смещены вверх и вниз, делая π -связанные цепочки слегка покоробленными (buckled) [7.21]. Отметим, 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 насколько сложной и красивой может быть реконструкция, а с другой стороны дает пример того, как совместные усилия многих исследовательских групп приводят к 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 Такаянаги (Takayanagi) с сотрудниками [7.22] предложили свою знаменитую модель «димеров-адатомов-дефектов упаковки» (*dimer-adatom-stacking fault (DAS) model*) реконструкции 7×7 , которая увенчала исследовательскую активность научного сообщества за период в четверть века. То, что самый верхний слой поверхности состоит из адатомов, было предложено Харрисоном (Harrison) [7.23]. Данные дифракции медленных электронов [7.24] и Резерфордского обратного рассеяния [7.25, 7.26] указывали на присутствие дефекта упаковки в верхних слоях. Бинниг (Binnig) с сотрудниками [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, Химпсел (Himpsel) [7.28] и МакРэй (McRae) [7.29] предсказали, что граница между треугольными подъячейками с дефектом упаковки и без него содержит димеры. В заключение, Такаянаги с сотрудниками сконструировали окончательную модель, содержащую димеры, адатомы и дефекты упаковки, и подтвердили ее на основе данных просвечивающей электронной дифракции (рис. 7.17) [7.22].

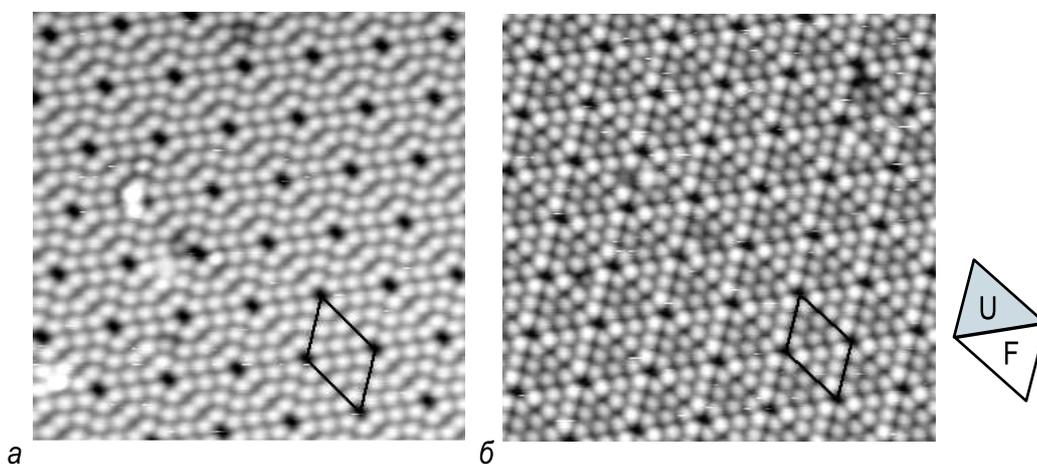


Рис. 7.16. СТМ изображение участка $200\times 200 \text{ \AA}^2$ поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$, полученное,

a – при $+1,6 \text{ В}$ на образце (незаполненные состояния); *б* – при $-1,6 \text{ В}$ на образце (заполненные состояния). Яркие круглые максимумы соответствуют адатомам Si, круглые темные углубления угловым ямкам. Можно заметить, что на СТМ изображение заполненных состояний (рис. б) треугольная подъячейка с дефектом упаковки (помечена буквой F (faulted) на схеме) выглядит немного выше (ярче), чем подъячейка без дефекта упаковки (помечена буквой U (unfaulted))

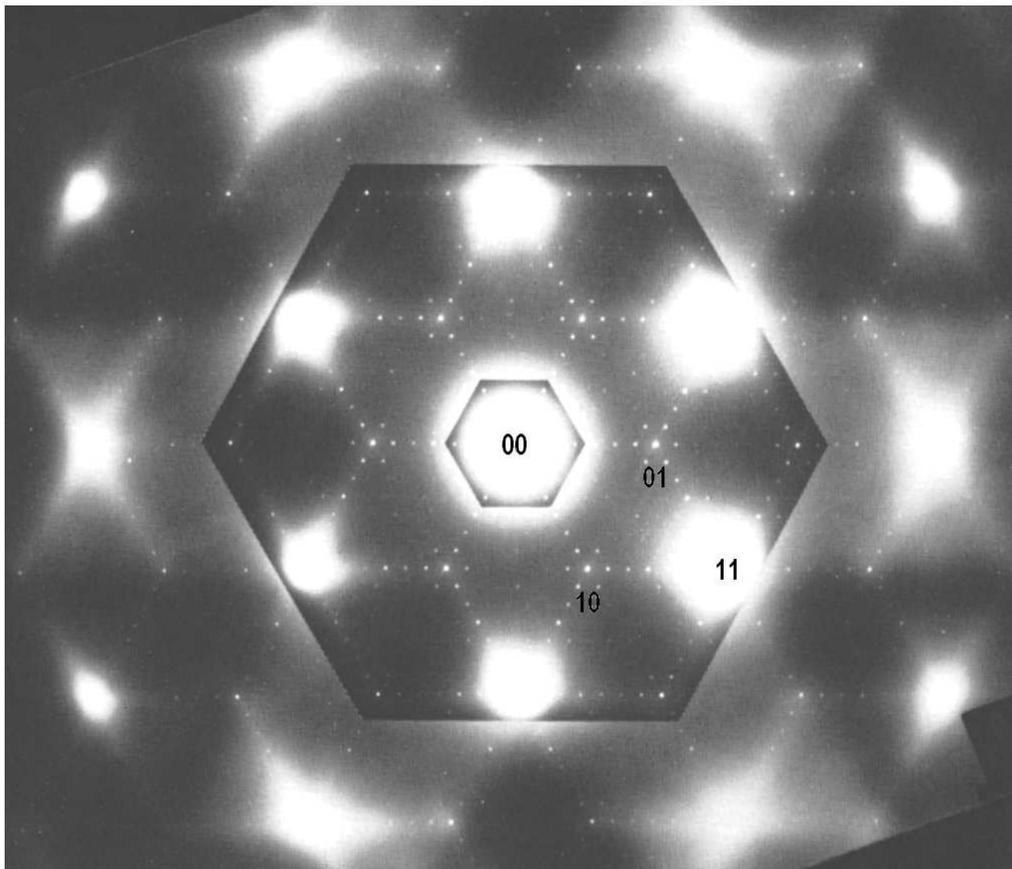


Рис. 7.17. Картина электронной дифракции на просвет от реконструированной поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$ при практически нормальном падении электронного пучка из классической работы Такаянаги с сотрудниками [7.22]). Гексагональные участки взяты из пленок, снятых с различной экспозицией

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.

Ада́томы 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 *треугольных подъячеек*. 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 ненасыщенные связи сохранились называют

рест-атомами (rest atoms (оставшиеся атомы)). Легко видеть, что DAS-структура 7×7 содержит в сумме 19 ненасыщенных связей на элементарную ячейку, из которых 12 приходится на адатомы, шесть на рест-атомы и одна на угловую ямку. Отметим, что в случае идеальной объемоподобной поверхности элементарная ячейка 7×7 содержит 49 ненасыщенных связей.

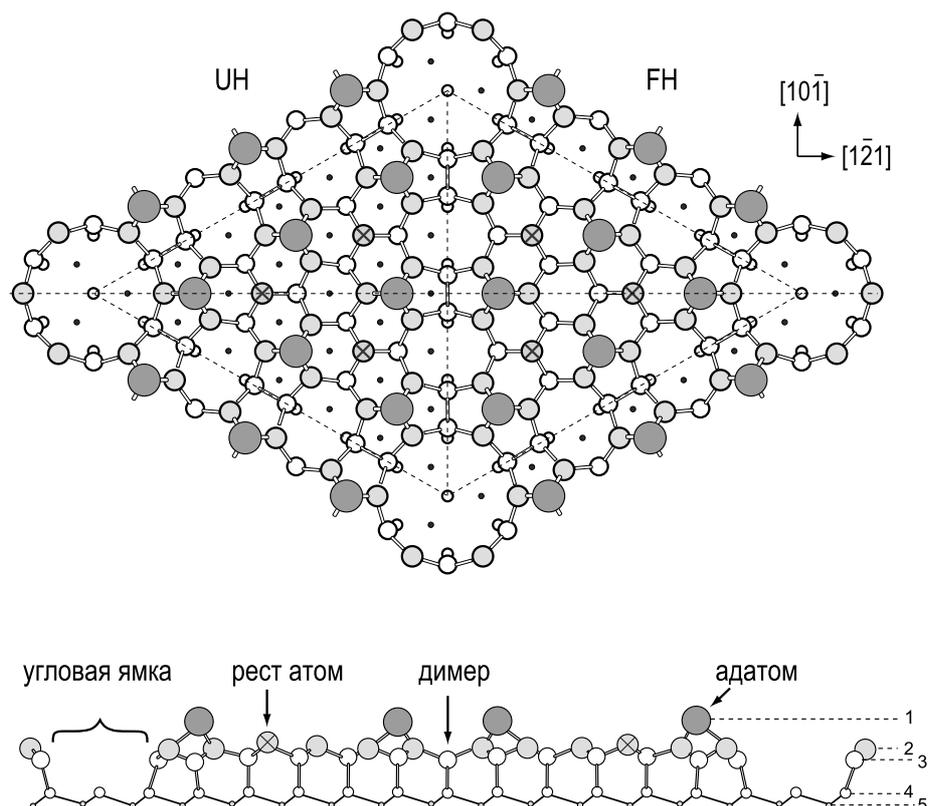


Рис. 7.18. Схематическая диаграмма, показывающая вид сверху и сбоку модель «димеров-адатомов-дефектов упаковки» (dimer-atom-stacking fault (DAS) model) поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$. Адатомы показаны серыми кружками, атомы более глубоких слоев показаны белыми кружками, размер которых уменьшается с глубиной. Рест-атомы с оборванными связями показаны кружками с крестами. Помечены основные структурные элементы (угловая ямка, рест-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 неупорядоченной структуры « 1×1 ».

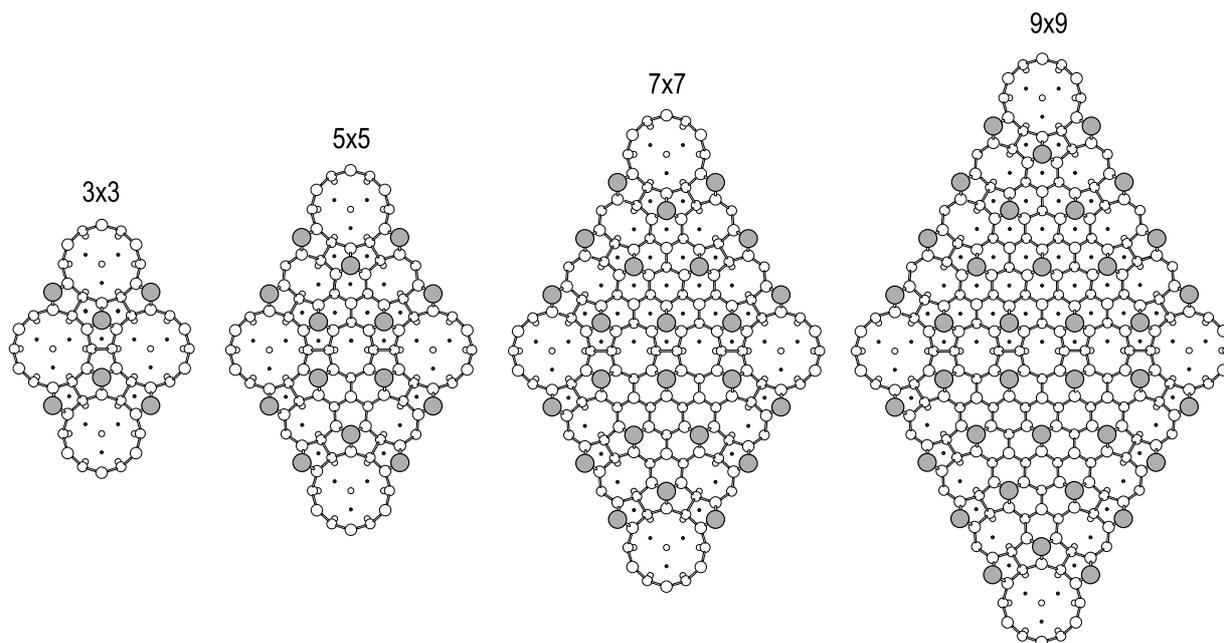


Рис. 7.19. Члены семейства $(2n + 1) \times (2n + 1)$ реконструкций DAS-типа: 3×3 , 5×5 , 7×7 , 9×9

7.5.3. Ge(111)

Сколотая поверхность Ge(111) имеет структуру 2×1 π -связанных цепочек, аналогичную структуре скелотой поверхности Si(111) 2×1 surface. Подобно поверхности Si(111) 2×1 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 распыления поверхности ионами Ag^+ и отжига. При температуре около 300°C поверхность Ge(111) $c(2 \times 8)$ претерпевает обратимый 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 объемоподобная поверхность Ge(111) 1×1 продекорирована *адатомами* Ge, занимающими положения T_4 (рис. 7.20). Решетка $c(2 \times 8)$ состоит из попеременного повторения подъячеек: гексагональной 2×2 и прямоугольной $c(2 \times 4)$. Адатомы Ge насыщают $3/4$ связей идеальной поверхности, оставляя $1/4$ связей ненасыщенными. Атомы поверхности, которые сохраняют ненасыщенные связи, называют *рест-атомами* (*rest atoms*). Номинально остается четыре ненасыщенные связи (у двух адатомов и у двух рест-атомов) на примитивную ячейку $c(2 \times 8)$, содержащую восемь ячеек 1×1 . Перенос заряда между адатомами и рест-атомами приводит к тому, что заполненные состояния в основном локализо-

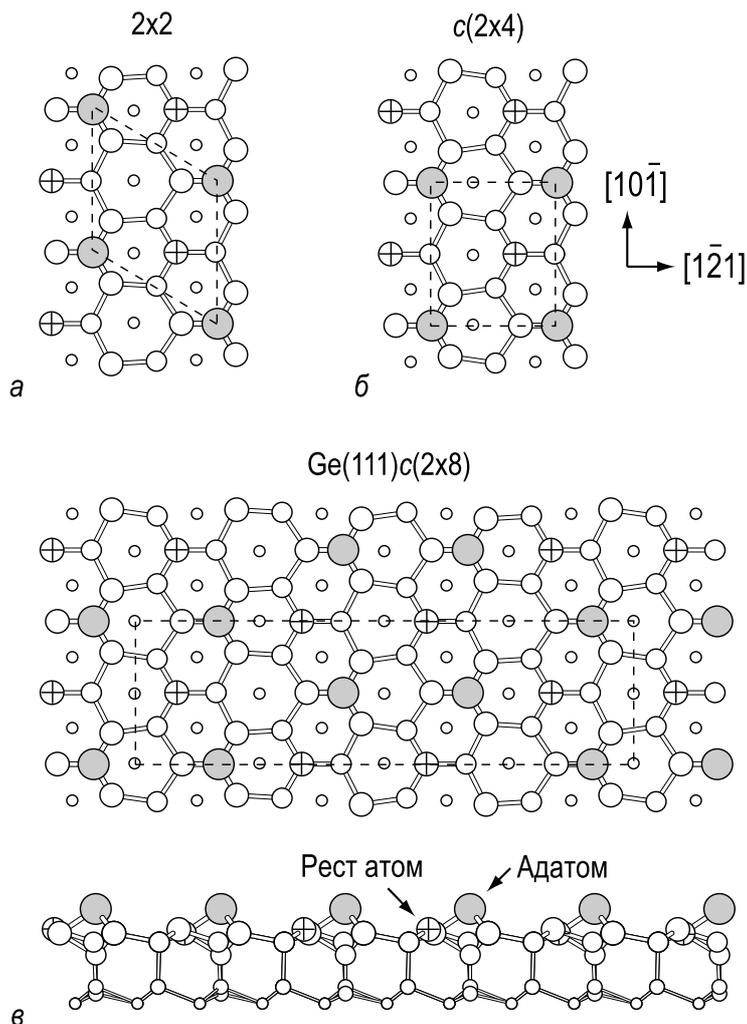


Рис. 7.20. Схематическая диаграмма атомной структуры поверхности Ge(111)c(2x8). Структура содержит адатомы Ge (показаны серыми кружками) на объемоподобной поверхности Ge(111)1x1 (атомы показаны белыми кружками, включая рест-атомы, помеченные крестами). Попереманная упаковка,

а – гексагональной 2x2; б – прямоугольной c(2x4) подъячеек образуют; в – структуру c(2x8)

ваны на рест-атомах, а незаполненные состояния на адатомах, в результате чего ликвидируются наполовину заполненные состояния и поверхность стабилизируется. Различие в окружении рест-атомов в подъячейках 2x2 и c(2x4) приводит к их некоторой асимметрии: рест-атомы в подъячейке 2x2 расположены на $\sim 0,03 \text{ \AA}$ выше и аккумулируют несколько больше электронного заряда, чем рест-атомы в подъячейке c(2x4).

7.6. Поверхности сложных полупроводников типа $A^{III}B^V$

Подобно другим полупроводниковым соединениям типа $A^{III}B^V$ арсенид галлия ($GaAs$) имеет *структуру цинковой обманки* с г.ц.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.ц.к. ячейке.

7.6.1. $GaAs(110)$

Поверхность $GaAs(110)$ – это плоскость скола кристалла. Идеальная поверхность $GaAs(110)$ (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) второго слоя, и одна связь остается ненасыщенной. На реконструированной поверхности $GaAs(110)$ происходит перенос электронного заряда от Ga к As, в результате чего заполненные состояния концентрируются вокруг поверхностных атомов As, а незаполненные состояния вокруг атомов Ga (рис. 7.22). Перенос заряда сопровождается смещением атомов As вверх, а атомов Ga вниз, при этом длина связи

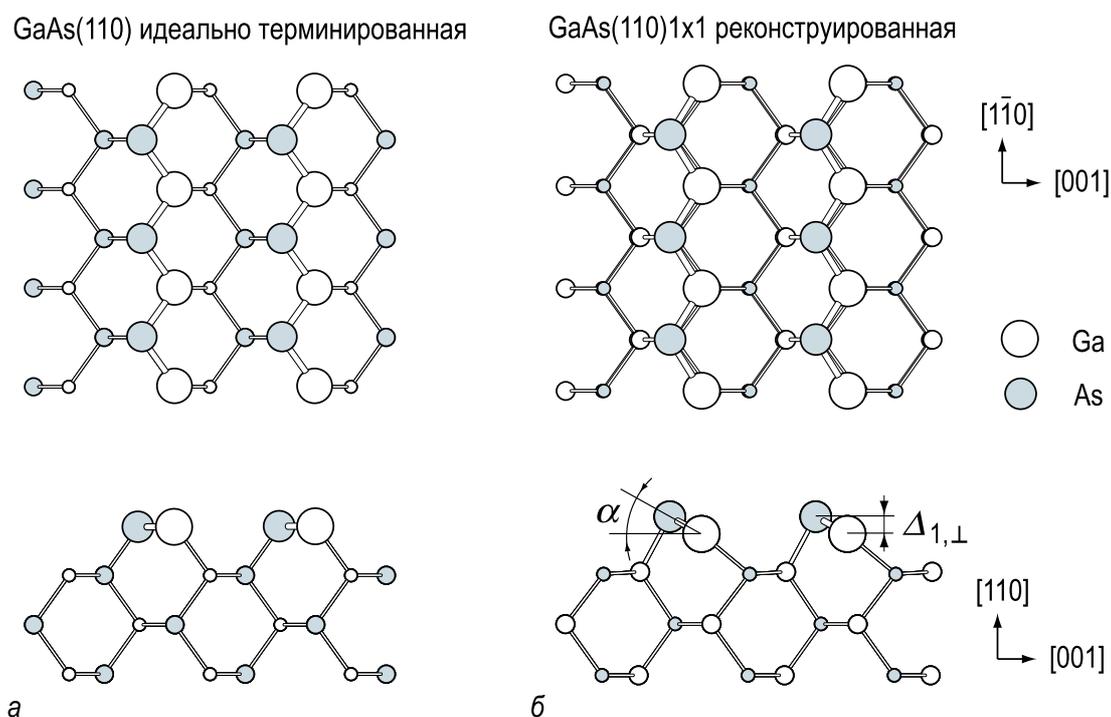


Рис. 7.21. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая атомное строение, а – идеальной нереконструированной поверхности $GaAs(110)1 \times 1$; б – реконструированной поверхности $GaAs(110)1 \times 1$, получаемой сколом в вакууме. Атомы As показаны серыми кружками, атомы Ga белыми кружками

остаётся практически неизменной (рис. 7.21, б). Обратите внимание, что поверхность и в этом случае сохраняет периодичность 1×1 . Эта реконструкция поверхности (110) типична для полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ со структурой цинковой обманки. Для всех этих структур угол наклона связи составляет $\alpha = 29^\circ \pm 3^\circ$ независимо от материала (таблица 7.3).

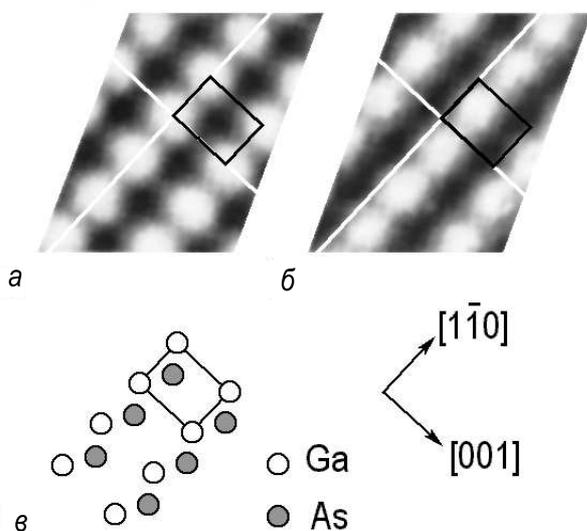


Рис. 7.22. СТМ изображения поверхности GaAs(110), полученные при напряжении на образце,

a – +1,9 В (незаполненные состояния); *б* – –1,9 В (заполненные состояния); *в* – вид сверху на поверхность. Атомы мышьяка показаны серыми кружками, а атомы галлия белыми кружками. Прямоугольником показана элементарная ячейка, положение которой одно и то же для всех трех рисунков. Таким образом, незаполненные состояния локализованы у атомов Ga, а заполненные состояния у атомов As [7.30]

Материал	$a_0, \text{Å}$	$\Delta_{1,\perp}, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$
GaP	5,451	0,54	28,4
AlP	5,467	0,63	27,5
GaAs	5,653	0,65	27,4
AlAs	5,660	0,65	27,3
InP	5,869	0,69	30,4
InAs	6,058	0,78	31,0
GaSb	6,096	0,77	30,0
InSb	6,479	0,78	28,8

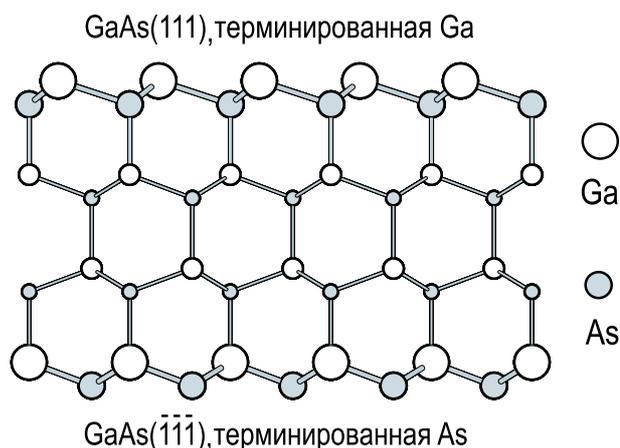
Таблица 7.3. Параметры структуры объема и поверхности (110) сложных полупроводников $A^{III}B^V$ со структурой цинковой обманки. a_0 – объемная постоянная решетки, $\Delta_{1,\perp}$ – разность высот между атомами аниона и катиона, α – угол наклона (см. рис. 7.21). Величина угла наклона была определена с помощью $I-V$ анализа ДМЭ [7.31]

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-

мы Ga, либо только атомы As. Условно поверхность (111), терминированную атомами Ga, называют поверхностью GaAs(111) или иногда поверхностью GaAs(111)A. Соответственно, поверхность (111), терминированную атомами As, называют поверхностью GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) или GaAs(111)B. Таким образом, пластина с ориентацией $\langle 111 \rangle$ 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, удалив 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 структура этих реконструкций существенно различаются.

Рис. 7.23. Схематическая диаграмма, показывающая что пластина GaAs с ориентацией $\langle 111 \rangle$ имеет поверхность, терминированную атомами Ga, (обозначается как GaAs(111) или GaAs(111)A) с одной стороны и терминированную атомами As (обозначается как GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) или GaAs(111)B) с другой стороны. Атомы Ga показаны белыми кружками, атомы As серыми кружками



GaAs(111) 2×2 . Атомарно чистую поверхность GaAs(111) обычно получают, повторяя циклы ионного распыления и отжига до тех пор, пока от поверхности не наблюдается четкая картина ДМЭ 2×2 . Реконструкция 2×2 поверхности GaAs(111), терминированной 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 полной передачей заряда электронов от ненасыщенных связей Ga на ненасыщенные связи As [7.32]. В случае идеальной объемоподобной поверхности GaAs(111)A каждый атом Ga связан с тремя атомами As, оставляя одну связь, нормальную к поверхности, заполненной наполовину, что энергетически невыгодно. При удалении с поверхности атома Ga образуются три ненасы-

щенных связи, связанных с атомами Ga, и три ненасыщенных связи, связанных с атомами As. В результате передачи электронного заряда от ненасыщенных связей Ga на ненасыщенные связи As образуется стабильная структура с незаполненными связями Ga и полностью заполненными связями As. Было обнаружено, что эта реконструкция 2×2 является общей для поверхностей $(111)A$ (терминированных атомами III группы) сложных полупроводников со структурой цинковой обманки (например, GaP, GaSb, InSb).

GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 2×2 . Поверхность GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) с реконструкцией 2×2 формируется в результате молекулярно-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° . Установлено, что поверхность GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 2×2 состоит из тримеров As с центром в положении T_4 точно над атомом Ga нижележащего слоя (рис. 7.25). Каждый атом As в тримере связан с двумя другими атомами As тримера и с атомом As нижнего слоя. Тримеры образуют гексагональный массив с решеткой 2×2 . В элементарной ячейке 2×2 кро-

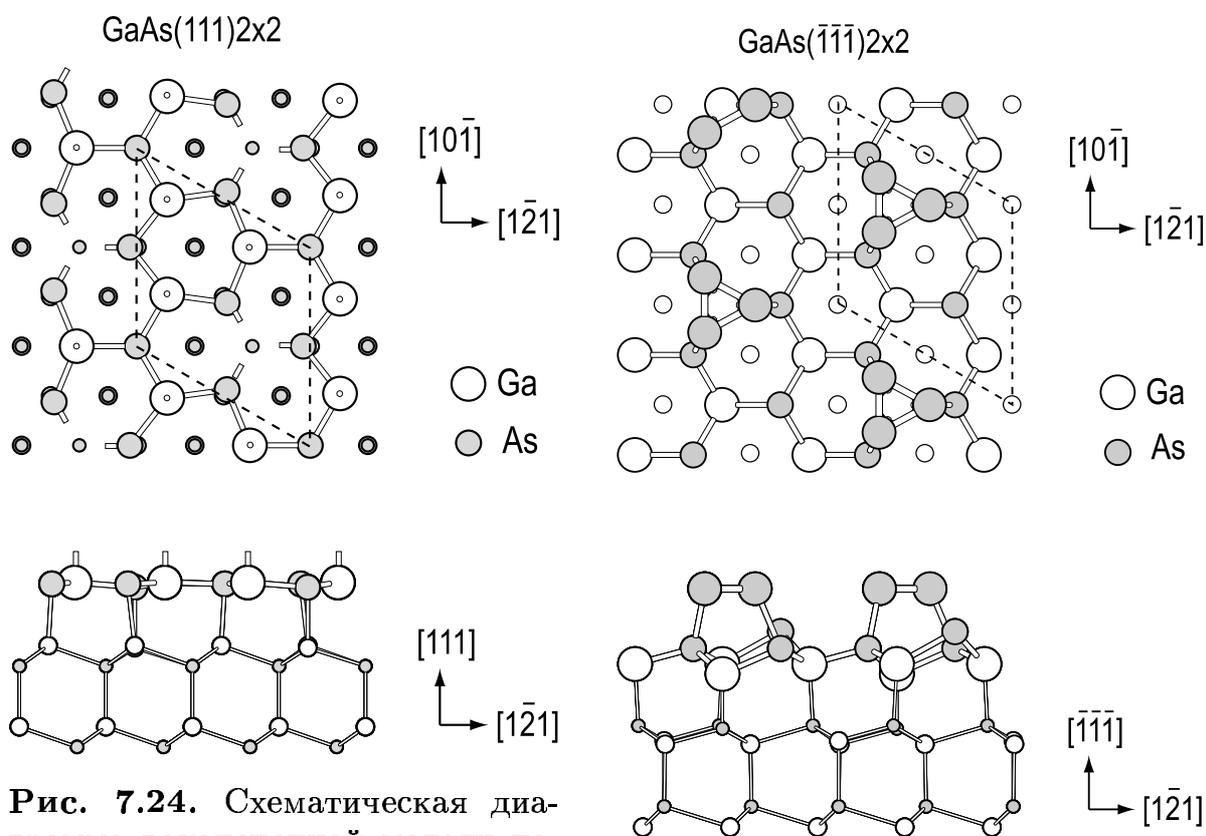


Рис. 7.24. Схематическая диаграмма вакансионной модели поверхности GaAs(111) 2×2 . Атомы Ga показаны белыми кружками, атомы As серыми. Ненасыщенные связи обозначены короткими стержнями

Рис. 7.25. Схематическая диаграмма модели тримеров As поверхности GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 2×2 . Атомы Ga показаны белыми кружками, атомы As серыми

ме тримера As присутствует также один рест-атом As. Аналогичная тримерная структура была обнаружена на поверхностях InAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) и InSb($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).

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, адатомов и рест-атомов относится к их числу на элементарную ячейку. Суммарное число атомов включает в себя все атомы, находящиеся в верхних трех слоях (см. рис. 7.18)

Ячейка	Число				Общее число атомов	Плотность атомов Si, МС
	ненасыщ. связей	ад- атомов	рест- атомов	димеров		
3×3						
5×5						
7×7	19	12	6	9	102	$\frac{102}{49} = 2,08$
9×9 (2n+1)× (2n+1)						

7.2. Если сколотая поверхность Ge(111)2×1 в результате прогрева 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). Принимая во внимание атомную структуру поверхностей 2×1 и c(2×8), объясните происхождение этих ямок. Какова доля площади, занятая этими ямками в идеальном случае?

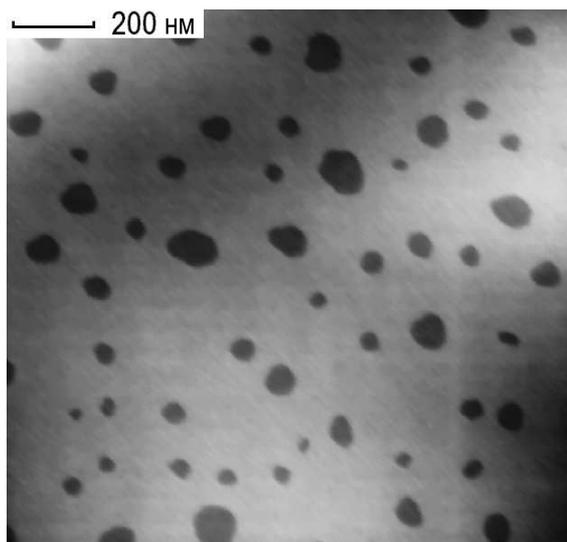


Рис. 7.26. Широкомасштабное топографическое СТМ изображение поверхности $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$, полученной отжигом сколотой поверхности $\text{Ge}(111)2 \times 1$. Темные области – ямки глубиной в один двойной слой [7.33]

- 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 микрофасеток (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. Surf. Sci. 1993. V. 65/66. P. 543–552. (общие принципы реконструкции поверхностей полупроводников)
- *Somorjai G. A.* Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. Chapter 2. – New York: John Wiley, 1994. – 667 p. (широкий перечень структур чистых поверхностей кристалла, представленный в табличной форме с комментариями)
- Methods of Experimental Physics; V. 27: Scanning Tunneling Microscopy / Ed. by J.A. Stroscio, W.J. Kaiser. – San Diego: Academic Press, 1993. – 459 p. (вид чистых поверхностей полупроводников и металлов на СТМ изображениях)
- *Fasolini A., Selloni A., Shkrebtii A.* Surface Reconstruction and Relaxation; V. III/24a: Physics of Solid Surfaces / Ed. by G. Chiarotti. Landolt–Börnstein. Berlin: Springer, 1993. P. 125–224. (подробные данные о релаксации и реконструкции чистых поверхностей)

Глава 8. Атомная структура поверхностей с адсорбатами

При изучении атомарно чистых поверхностей присутствие посторонних примесей абсолютно нежелательно. Однако большое количество исследований посвящено поверхностям, на которые добавлено контролируемое количество чужеродных атомов или молекул. Чужеродные примеси могут быть доставлены на поверхность различными способами, включая конденсацию из пара (*адсорбцию*), сегрегацию из объема или диффузию вдоль поверхности. Принимая во внимание, что адсорбция используется наиболее часто, примесь на поверхности обычно называют *адсорбатом*. Материал исходной поверхности называют *подложкой*. В этой главе обсуждается атомная структура чистых поверхностей с адсорбатами. Рассмотрение ограничено слоями адсорбата 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

- физосорбцию (слабое взаимодействие);
- хемосорбцию (сильное взаимодействие).

Заметим, что разделение между физосорбцией и хемосорбцией не очень резкое, и в качестве граничного значения принята энергия связи между адсорбатом и подложкой около $0,5 \text{ эВ}$ на молекулу (или атом) ($1 \text{ эВ/молекула} = 23,060 \text{ ккал моль}^{-1} = 96,485 \text{ кДж моль}^{-1}$).

Физосорбция. Термин *физосорбция* 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 слабое, физосорбированный атом существенно не возмущает структуру поверхности вблизи места адсорбции. Физосорбцию можно наблюдать только в отсутствие хемосорбции и при условии низких температур (напомним, что при комнатной температуре термическая энергия $k_B T \simeq 25$ мэВ, так как $1 \text{ эВ} = 11\,604 \text{ К}$). Типичный пример физосорбции – 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 обобществлением электронов), либо ионной (с переносом заряда). Типичные энергии связи в этом случае порядка 1–10 эВ. Сильное взаимодействие изменяет химическое состояние адсорбата и в случае хемосорбции молекул может приводить к их диссоциации. Структура подложки тоже меняется: эти изменения варьируются от релаксации 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 приводят к возникновению дальнего порядка на границе раздела адсорбат/подложка. Двумерные слои, сформировавшиеся таким образом, могут состоять только из атомов адсорбата (как, например, в случае физосорбции), 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, индуцированная адсорбатом», «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 ДБЭ определяется двумерная решетка поверх-

ностной фазы. Заметим, что поверхностная фаза обычно называется в соответствии со своей периодичностью относительно плоскости подложки (например, поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-}R30^\circ\text{-Ag}$). Если в дополнение к периодичности известно покрытие адсорбата (например, из данных ЭОС или РФЭС), то можно построить предположительную структурную модель фазы. СТМ дает изображение поверхности, в благоприятных случаях с атомным разрешением. Для того, чтобы из нескольких моделей выбрать наилучшую и уточнить координаты атомов в элементарной ячейке, используют количественный ДМЭ $I\text{-}V$ анализ, рентгеновскую дифракцию или ионное 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 соответствуют концентрации, когда на каждую элементарную ячейку 1×1 идеальной нереконструированной поверхности подложки приходится один адсорбированный атом (или одна адсорбированная молекула)*. Обращаем внимание, что монослой – это относительная величина, связанная с данной 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 определенным значением 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

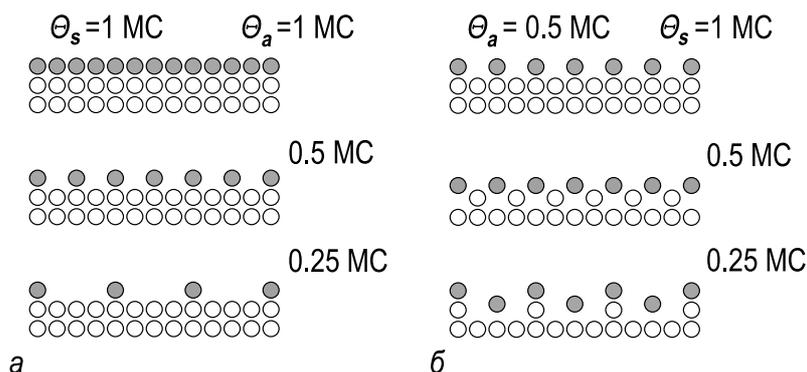


Рис. 8.1. Схематическая иллюстрация поверхностных фаз разного состава, *а* – поверхностные фазы, имеющие одинаковое покрытие атомов подложки (1,0 МС), но различные покрытия атомов адсорбата (1,0, 0,5 и 0,25 МС); *б* – поверхностные фазы с одинаковым покрытием атомов адсорбата (0,5 МС), но с различным покрытием атомов подложки (1,0, 0,5 и 0,25 МС). Атомы адсорбата показаны серыми кружками, атомы подложки белыми кружками

Таблица 8.1. Покрытие адсорбата Θ_a для некоторых поверхностных фаз со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$

Фаза	Θ_a , МС	Фаза	Θ_a , МС
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) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi	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

доля адатомов Pb в структуре $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb, замещенных адатомами 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:

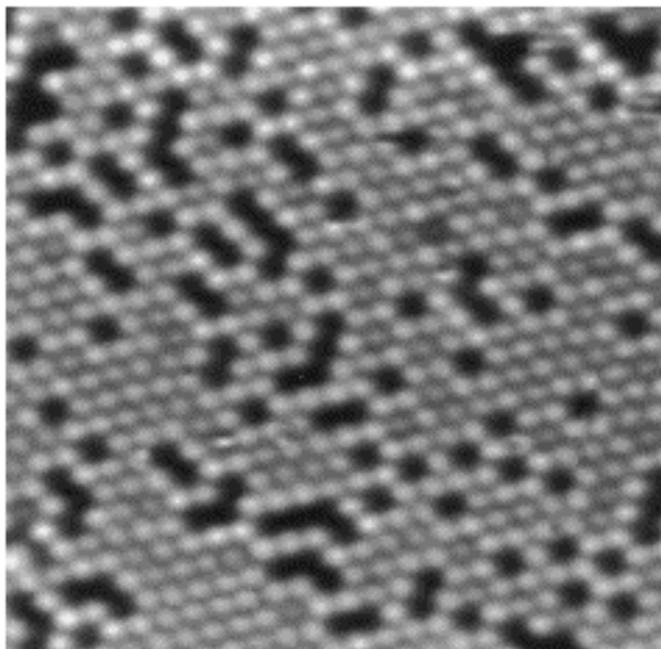


Рис. 8.2. Пример поверхностной фазы переменного состава. Изображение СТМ заполненных состояний «мозаичной» фазы $\text{Ge}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$. Адатомы Pb выглядят более яркими, адатомы Ge более темными. Замещение адатомов Pb адатомами Ge приводит к изменению состава фазы в широком диапазоне: в идеале от 100 % Pb (0 % Ge) до 50 % (50 % Ge), а на практике от $\sim 10\%$ до $\sim 40\%$. Фаза представляет собой твердый раствор $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}/\text{Ge}(111)$. Для поверхности, показанной на СТМ изображении, $x = 0,19$. Аналогичные «мозаичные» фазы также формируются в системах Pb/Si(111), Sn/Si(111) и Sn/Ge(111) [8.1]

- 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 МС. В случае поверхности, которая претерпела *консервативную реконструкцию* (см. стр. 206), общее число атомов в верхнем слое (или слоях) сохраняется, следовательно, покрытие атомов подложки тоже 1 МС. Если поверхность подложки претерпела *неконсервативную реконструкцию* (см. стр. 206), то покрытие атомов подложки не будет целым. На рис. 8.1, б схематически показано несколько примеров поверхностных фаз с одинаковым покрытием адсорбата (0,5 МС), но различным покрытием атомов подложки, а именно, 1,0, 0,5, и 0,25 МС. 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 нецелым покрытием атомов подложки перечислены в Таблице 8.2.

Таблица 8.2. Покрытия атомов адсорбата Θ_a и подложки Θ_s для некоторых поверхностных фаз

Фаза	Θ_a , МС	Θ_s , МС	Фаза	Θ_a , МС	Θ_s , МС
Al(100) $c(2 \times 2)$ -Li	1/4	3/4	Cu(111) 2×2 -Li	3/4	3/4
Pt(100) 2×2 -Sn	1/4	3/4	Pt(111) 2×2 -Sn	1/4	3/4
Cu(100) 3×3 -Li	5/9	4/9	Si(100)(2×3)-Na	1/3	1/3
Ni(100) $c(6 \times 2)$ -Na	1/6	2/3	Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag	1	1
Au(110) $c(2 \times 2)$ -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
Al(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. *Кварцевый датчик толщины* (см. раздел 2.5.3.) обеспечивает не прямое измерение покрытия адсорбата, поступившее на поверхность. Однако в этом случае надо быть уверенным, что коэффициент прилипания адсорбата для данной поверхности равен единице, иначе определенное значение покрытия будет завышено. *Количественный 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 рассеянных ионов и частиц отдачи*. Дополнительное достоинство последнего метода заключается в возможности определять 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 под-

ложка, 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 $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-}R30^\circ\text{-Ag}$ в результате осаждения Ag на поверхность $\text{Si}(111)7\times 7$ при температуре около 500°C . Обращаем внимание, что идеальная нереконструированная поверхность $\text{Si}(111)1\times 1$ по существу представляет собой двойной слой: она содержит два атома в элементарной ячейке 1×1 , следовательно, ее идеальное покрытие равно $2,0\text{ ML}$. Также напомним, что поверхность $\text{Si}(111)7\times 7$ содержит 102 атома на элементарную ячейку 7×7 , то есть ее покрытие составляет $102/49 \simeq 2,08\text{ ML}$. Известно, что поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-}Ag$ имеет структуру, описываемую сотовой моделью сцепленных тримеров (honeycomb-chained-trimer model), которая детально будет рассмотрена позже (см. стр. 258). В настоящий момент нам важно то, что фаза имеет покрытие атомов Si, равное $1,0\text{ ML}$.

На рис. 8.3 представлено СТМ изображение, иллюстрирующее раннюю стадию формирования поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-}Ag$. Наиболее интересная особенность роста заключается в том, что фаза растет в виде двух связанных доменов, образующих так назы-

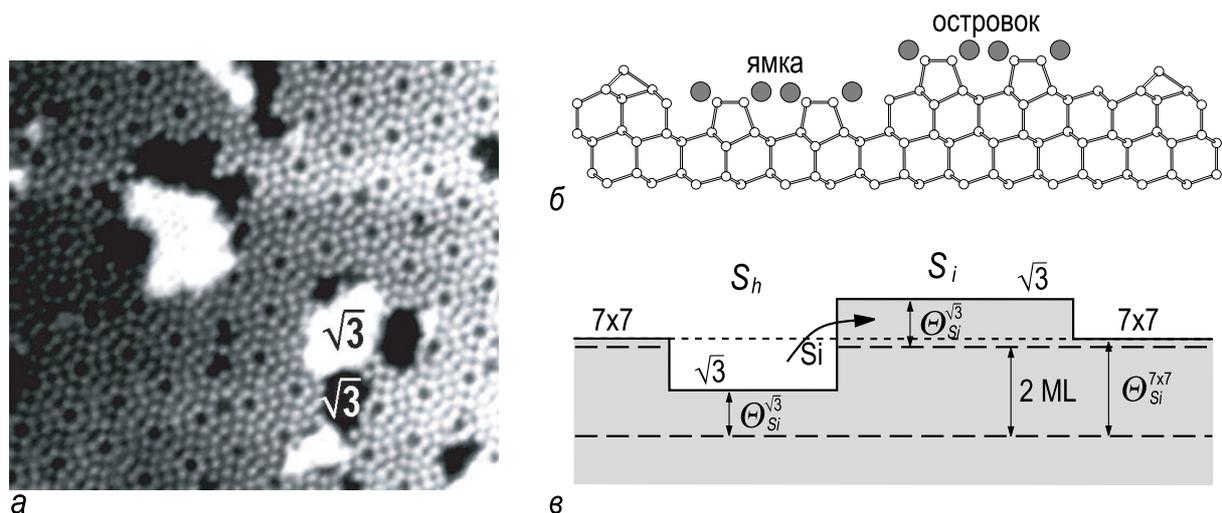


Рис. 8.3. *a* – СТМ изображение пар «ямка–островок» доменов поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-}Ag$, формирующихся на поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$. «Ямки» фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-}Ag$ выглядят как темные области, «островки» $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-}Ag$ 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»

ваемую пару «ямка–островок». И дно «ямки» (видимое, как темная область на СТМ изображении), и вершина «островка» (видимая, как светлая область) покрыты фазой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, а разность высот между ними составляет высоту одной атомной ступени (то есть толщину одного двойного слоя Si(111) 3,14 Å), как схематически показано на рис. 8.3, б. Образование пары «ямка–островок» – это естественное следствие разности в покрытии Si поверхностей 7×7 (2,08 МС) и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag (1,0 МС), и процесс ее образования может быть представлен следующим образом. Осажденные атомы Ag мигрируют по поверхности 7×7 и реагируют в некоторых местах с атомами Si с образованием структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag в области ямки. Для реакции необходимо только 1,0 МС из 2,08 МС атомов Si, в результате чего атомы Si из «лишних» 1,08 МС выталкиваются на окружающую ямку область поверхности 7×7 . Эти атомы Si реагируют с атомами Ag и образуют «островок» фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag.

Рассмотрим массоперенос Si при образовании пары «ямка–островок» (рис. 8.3, в). Если $\Theta_{Si}^{\sqrt{3}}$ и $\Theta_{Si}^{7 \times 7}$ – это покрытия атомов Si в Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag и Si(111) 7×7 , соответственно, а S_h и S_i – площади ямки и островка, соответственно, то можно записать, что

$(\Theta_{Si}^{7 \times 7} - \Theta_{Si}^{\sqrt{3}})S_h$ число атомов Si, которое высвободилось при образовании «ямки»;

$(\Theta_{Si}^{\sqrt{3}} + 2 - \Theta_{Si}^{7 \times 7})S_i$ число атомов Si, которое пошло на формирование «островка».

Предполагая сохранение числа атомов Si в ходе процесса перестройки, можно приравнять эти два количества атомов Si и получить:

$$\Theta_{Si}^{\sqrt{3}} = \Theta_{Si}^{7 \times 7} - \frac{2}{1 + S_h/S_i}. \quad (8.1)$$

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 «ямок» и «островков» фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag за счет уменьшения площади, занятой структурой 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 $\Theta_{Si}^{7 \times 7} S$ атомов кремния в верхних слоях, где S – общая площадь поверхности (рис. 8.5, а). В результате

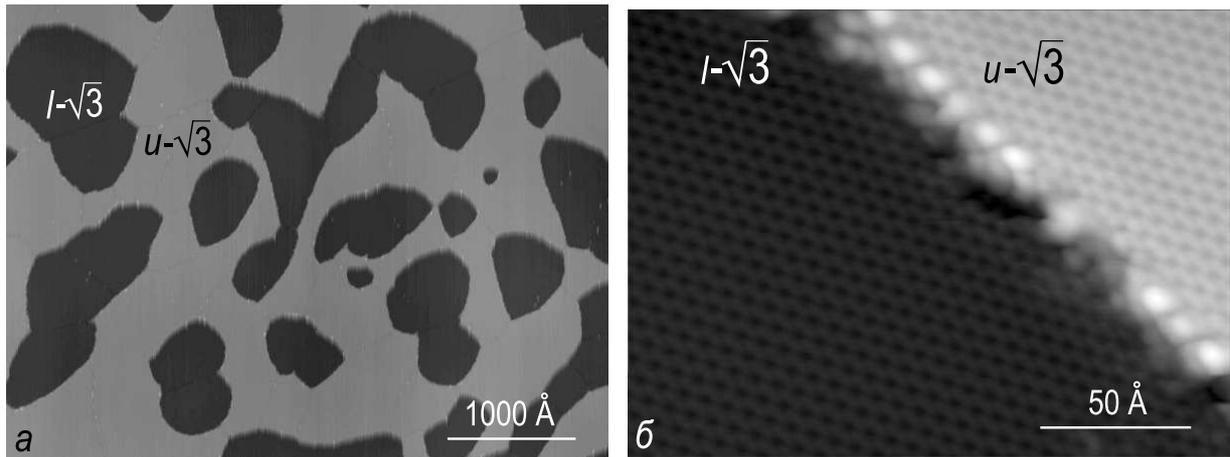


Рис. 8.4. *a* – Крупно-масштабное СТМ изображение поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, представляющую собой двухуровневую систему с разностью высот в один двойной слой $\text{Si}(111)$. Более яркие участки соответствуют $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ верхнего уровня ($u\text{-}\sqrt{3}$), а темные области соответствуют $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ нижнего уровня ($l\text{-}\sqrt{3}$). *б* – СТМ изображение высокого разрешения, показывающее, что на верхнем и нижнем уровнях наблюдается одна и та же структура $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ [8.4]

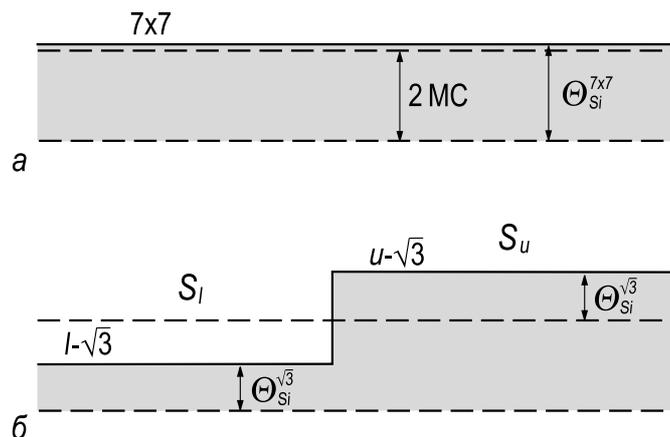


Рис. 8.5. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая перераспределение атомов Si при переходе от, *a* – плоской поверхности $\text{Si}(111)7\times 7$ к *б* – поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, формирующейся в двух уровнях: верхнем ($u\text{-}\sqrt{3}$) и нижнем ($l\text{-}\sqrt{3}$). Пунктирной линией показан уровень полного двойного слоя $\text{Si}(111)$ (2MC) [8.4]

формирования двух уровней поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ эти атомы Si перераспределились между нижним и верхним уровнем $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ (рис. 8.5, *б*). Нижний уровень (сформировавшийся за счет «ямок») занимает площадь S_l и содержит $\Theta_{\text{Si}}^{\sqrt{3}} S_l$ атомов кремния. Верхний уровень (сформировавшийся из «островков») имеет площадь S_u и содержит $(\Theta_{\text{Si}}^{\sqrt{3}} + 2)S_u$ атомов кремния. При условии сохранения

числа атомов Si суммарное число атомов Si в верхнем и нижнем уровнях $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag должно быть то же, что и на исходной поверхности Si(111) 7×7 , что позволяет записать уравнение баланса в виде:

$$\Theta_{\text{Si}}^{\sqrt{3}} S_l + (\Theta_{\text{Si}}^{\sqrt{3}} + 2) S_u = \Theta_{\text{Si}}^{7 \times 7} S. \quad (8.2)$$

Учитывая, что $S_l + S_u = S$, получаем

$$\Theta_{\text{Si}}^{\sqrt{3}} = \Theta_{\text{Si}}^{7 \times 7} - 2S_u/S. \quad (8.3)$$

Отметим, что выражения (8.1) и (8.3) по сути идентичны.

Так как атомные ступени, присутствующие на исходной поверхности, могут служить ловушками или источниками для подвижных атомов, приведенное выше рассмотрение справедливо только для участках не террасах, расположенных достаточно далеко от ступеней. Следует отметить, однако, что изучение роста поверхностной фазы на краю ступени тоже позволяет определить покрытие атомов подложки в 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, высвобождающиеся 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:

$$\Theta_{\text{Si}}^{\sqrt{3}} = \Theta_{\text{Si}}^{7 \times 7} - 2s/S, \quad (8.4)$$

где S – общая площадь сформировавшегося домена $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag, а s – это прирост площади за счет перемещения ступени от ее исходного положения.

Если следить за перемещением ступени целиком (как, например, в эксперименте с помощью метода отражательной электронной микроскопии [8.5]), то отношение площадей s/S можно заменить отношением длин l/L .

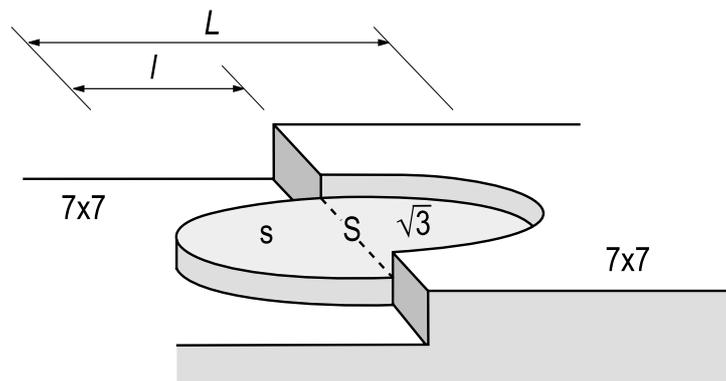


Рис. 8.6. Схематическая иллюстрация роста домена фазы Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag на краю ступени [8.5]

В методе, называемом *титрование атомного слоя* (*atomic-layer titration*) [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 островков. 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 $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Ag}$ с помощью метода титрования атомного слоя [8.6]. Поверхностная фаза $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Ag}$ формируется при осаждении Ag на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$ при 550°C . Когда Ag осаждается непосредственно на плоскую поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$, то формируется шероховатая поверхность $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Ag}$ (см. рис. 8.7, а). Однако, если Ag осаждается на поверхность $\text{Si}(100)2 \times 1$, на которую предварительно осадили 0,5 МС Si, то в результате получается атомарно гладкая поверхность $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Ag}$ (см. рис. 8.7, б). Это означает, что поверхностная фаза $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Ag}$ имеет покрытие Si, равное 0,5 МС.

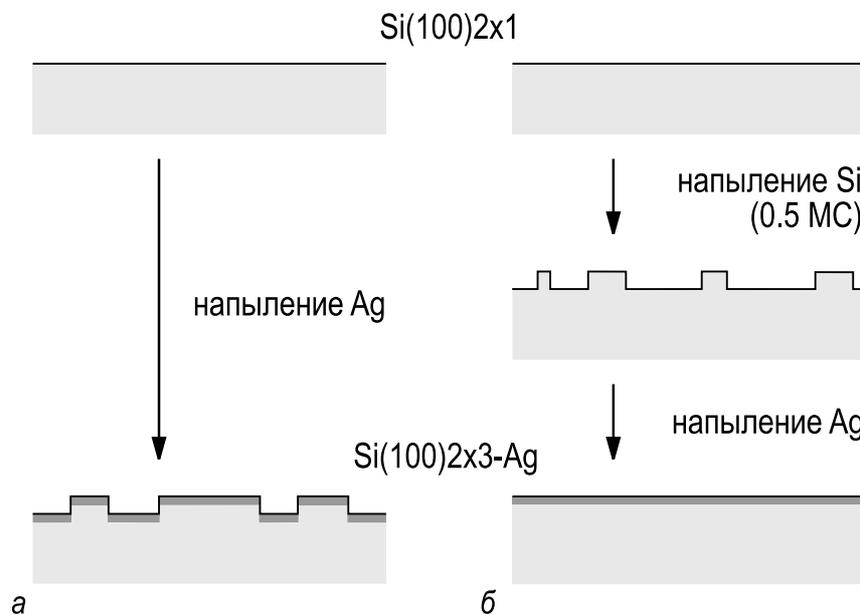


Рис. 8.7. Схематическая иллюстрация экспериментов с использованием метода титрования атомного слоя для определения покрытия атомов Si фазы $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Ag}$ [8.6],

а – прямое осаждение Ag на гладкую поверхность $\text{Si}(100)$ приводит к формированию шероховатой поверхности $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Ag}$; б – если предварительно на поверхность напылено 0,5 МС Si, то формируется атомарно гладкая поверхность $\text{Si}(100)2 \times 3\text{-Ag}$

8.3. Фазовая диаграмма

Для того, чтобы в компактной форме представить условия формирования и область стабильности поверхностных фаз, формирующихся в данной системе адсорбат/подложка, используются *фазовые диаграммы*. Фазовая диаграмма показывает области существования поверхностных фаз в координатах *покрытие–температура*. На рис. 8.8 представлена схематическая фазовая диаграмма.

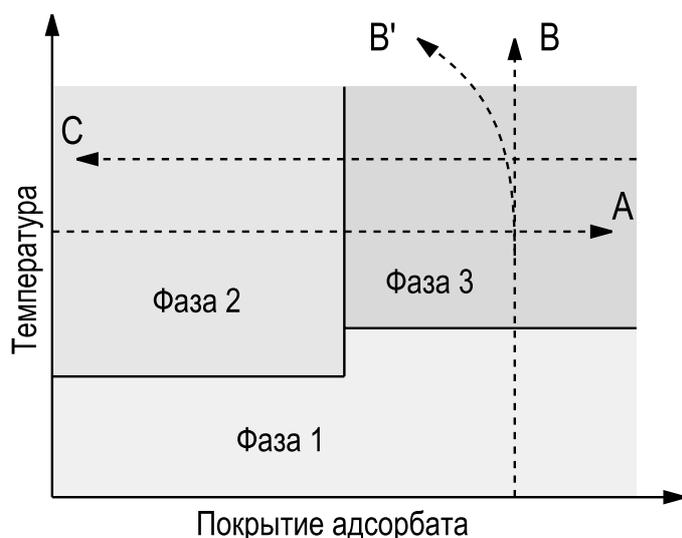


Рис. 8.8. Схематическая фазовая диаграмма. Различные траектории соответствуют: **А** – осаждению адсорбата при фиксированной температуре; **В'** и **В** – изохронному отжигу адсорбата, осажденного при пониженных температурах, (с и без десорбции адсорбата, соответственно); **С** – изотермической десорбции адсорбата

Фазовая диаграмма может быть построена с использованием различных экспериментальных методик. Во-первых, адсорбат может осаждаться фиксированными порциями на подложку при фиксированной температуре. После осаждения каждой порции с помощью методов ДМЭ или ДБЭ определяется структура поверхности. Соответствующие величины покрытий могут быть определены с помощью кварцевого измерителя толщины или методов ЭОС или РФЭС. При использовании кварцевого измерителя толщины это скорее номинальное покрытие, которое совпадает с действительным только когда коэффициент прилипания адсорбата равен единице. Методы ЭОС и РФЭС позволяют определять действительное покрытие. Набор экспериментальных точек в такого рода измерениях находятся на линии **А** на рис. 8.8. Повторение этой процедуры при различных температурах позволяет определить области покрытий и температур, при которых формируются и существуют наблюдаемые поверхностные фазы. Фазовая диаграмма – это по сути графическое представление этого набора данных.

Во-вторых, слой адсорбата с фиксированным покрытием может быть осажден при пониженной температуре, а потом ступенчато ото-

жжен при все более высоких температурах. В этом случае наблюдение структуры с помощью методов ДМЭ или ДБЭ проводится после каждой ступени отжига. Эта процедура 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'**) отклонится 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 помечена буквой **С**. Можно заметить, что траектория **С** по сути является обратной для траектории **А**.

Пересечение границ на фазовой диаграмме соответствует переходам 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 харак-

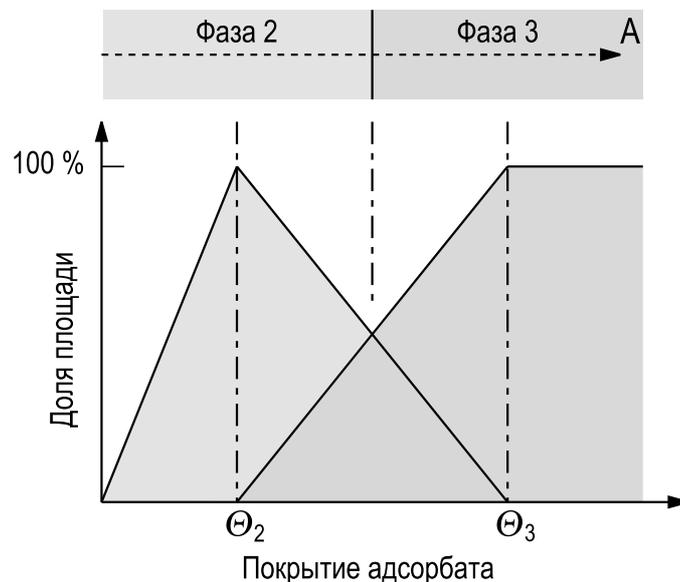


Рис. 8.9. Схематическая иллюстрация траектории **А** на рис. 8.8, показанная более детально. Стехиометрические покрытия адсорбата для Фазы 2 и Фазы 3 помечены как Θ_2 и Θ_3 , соответственно. При увеличении покрытия адсорбата от Θ_2 до Θ_3 доля поверхности, занятой Фазой 2, уменьшается, а занятая Фазой 3 соответственно увеличивается. Граница на фазовой диаграмме соответствует покрытию адсорбата, когда обе фазы занимают примерно равные доли площади (то есть примерно по 50 %)

теризуется определенным стехиометрическим покрытием адсорбата (указанным на рис. 8.9 как Θ_2 для Фазы 2 и Θ_3 для Фазы 3). В результате, при любом покрытии в диапазоне от Θ_2 до Θ_3 на поверхности присутствуют домены обеих фаз (рис. 8.10). С увеличением покрытия доля поверхности, занятая Фазой 2, уменьшается, а занятая Фазой 3 соответственно увеличивается. Поэтому, диапазон покрытий, приписываемый данной фазе, это скорее диапазон, где эта фаза преобладает (то есть где она занимает большую часть площади и формирует основную картину ДМЭ или ДБЭ), а границы соответствуют покрытию адсорбата, когда соседние фазы занимают примерно равные доли поверхности.

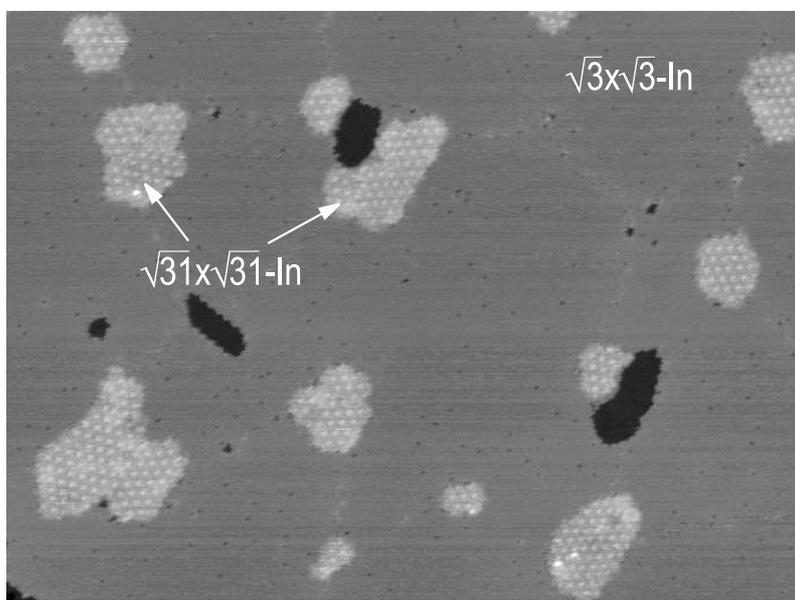


Рис. 8.10. СТМ изображение, показывающее сосуществование двух фаз: $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ (видна как однородно серая поверхность) и $\text{Si}(111)\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$ (видна как яркие и темные области, соответствующие «ямкам» и «островкам»). Стехиометрическое покрытие In фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$ равно 0,33 МС, и эта фаза занимает 85 % площади; стехиометрическое покрытие In фазы $\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-In}$ 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 происходят фазовые переходы. Эти переходы могут быть

- обратимыми или
- необратимыми.

В случае *обратимого перехода* низко-температурная фаза (Фаза 1 на рис. 8.8) переходит при нагреве в высокотемпературную фазу (Фазу 3 на рис. 8.8), но восстанавливается при последующем охлаждении. В случае *необратимого перехода* высокотемпературная фаза, однажды сформировавшись, остается стабильной при охлаждении.

Другая классификация переходов заключается в разделении их на

- переходы типа «порядок–порядок»;
- переходы типа «порядок–беспорядок».

Переход типа «порядок–порядок» означает переход между двумя упорядоченными поверхностными фазами, имеющими различную структуру. Потеря 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 порядка. При *переходах второго рода*, напротив, одна фаза непрерывно переходит в другую, и при температуре перехода эти фазы неразличимы.

Некоторые иллюстративные 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 физсорбции (энергия связи водород–графит $\simeq 40$ мэВ), которая наблюдается только при низких температурах (5–35 К) и не вызывает никаких реконструкций подложки. Взаимодействие между физсорбированными молекулами H_2 приводит к формированию соразмерной структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, в которой молекулы газа расположены поверх каждого третьего шестиугольника, образуемого атомам углерода на поверхности графита. Формирование фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ завершается при покрытии молекул H_2 $1/3$ МС. При увеличении покрытия формируются несоизмерная плотноупакованная фаза. Расстояние между ближайшими соседями меняется от 4,26 Å в фазе $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ до 3,51 Å в несоизмерной фазе. Дальнейшая адсорбция приводит к росту второго молекулярного слоя.

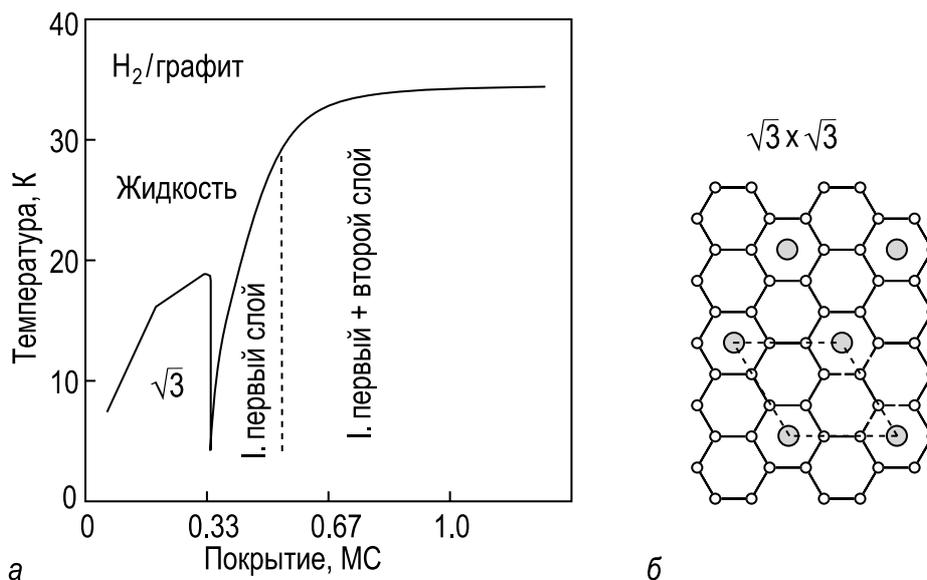


Рис. 8.11. *а* – Фазовая диаграмма для молекул H_2 , физосорбированных на поверхности (0001) графита. Символом I помечена несоизмерная (incommensurate) фаза. *б* – Модель соразмерной фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [8.7]

На рис. 8.12 показана фазовая диаграмма системы $\text{H}/\text{Fe}(110)$. Водород адсорбируется диссоциативно с энергией адсорбции $\simeq 1,1$ эВ, таким образом предоставляя пример хемосорбции. Однако хемосорбированный водород не вызывает реконструкции поверхности $\text{Fe}(110)$ (максимум, что имеет место, это слабая релаксация поверхности), и система достаточно адекватно описывается моделью двумерного *решеточного газа*. В этой модели предполагается, что адатомы могут

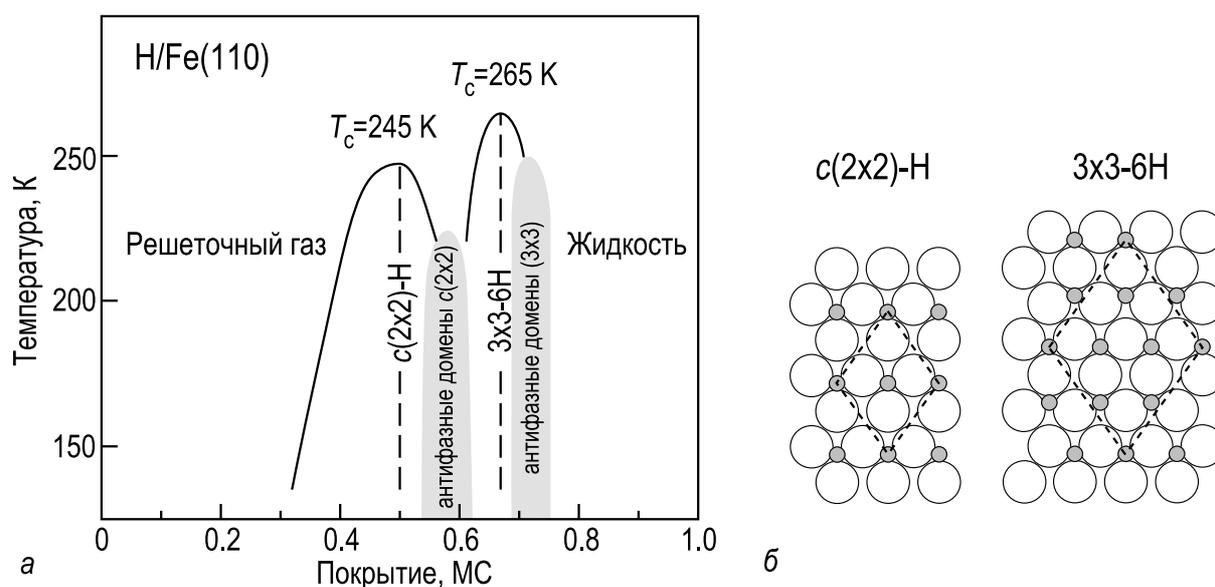


Рис. 8.12. *а* – Фазовая диаграмма для атомов H , хемосорбированных на поверхности $\text{Fe}(110)$. *б* – Схематическая диаграмма, иллюстрирующая структурные модели формирующихся фаз [8.8]

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 $\text{H}/\text{Fe}(110)$ атомы H занимают места между тремя атомами железа, и формирующиеся поверхностные фазы – это $c(2 \times 2)$ с покрытием H 0,5 МС и 3×3 с покрытием H 0,67 МС. При промежуточных покрытиях наблюдаются менее четкие картины ДМЭ, которые предположительно отражают формирование антифазных доменных границ. Наблюдаются также переходы типа «порядок–беспорядок»: при температуре 245 К для фазы $c(2 \times 2)$ и при 265 К для фазы 3×3 .

На рис. 8.13 показана фазовая диаграмма для субмонослойной системы $\text{In}/\text{Si}(111)$. Эта система служит примером сильного взаимодействия адсорбата с подложкой (энергия связи порядка 2–3 эВ), которое вызывает значительную перестройку поверхности подложки. Напомним, что исходная поверхность $\text{Si}(111)7 \times 7$ уже сама реконструирована и имеет DAS-структуру (см. раздел 7.5.2.). При осаждении In на нагретую подложку $\text{Si}(111)$ реконструкция 7×7 разрушается и поверхность подложки $\text{Si}(111)$ становится практически объемоподобной. Адатомы индия образуют на этой поверхности структуру $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - In со стехиометрическим покрытием In 0,33 МС. При увеличении покрытия In последовательно формируются поверхностные фазы $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ и 4×1 . Формирование обеих фаз сопровождается неконсервативной реконструкцией поверхности подложки $\text{Si}(111)$: покрытие атомов Si

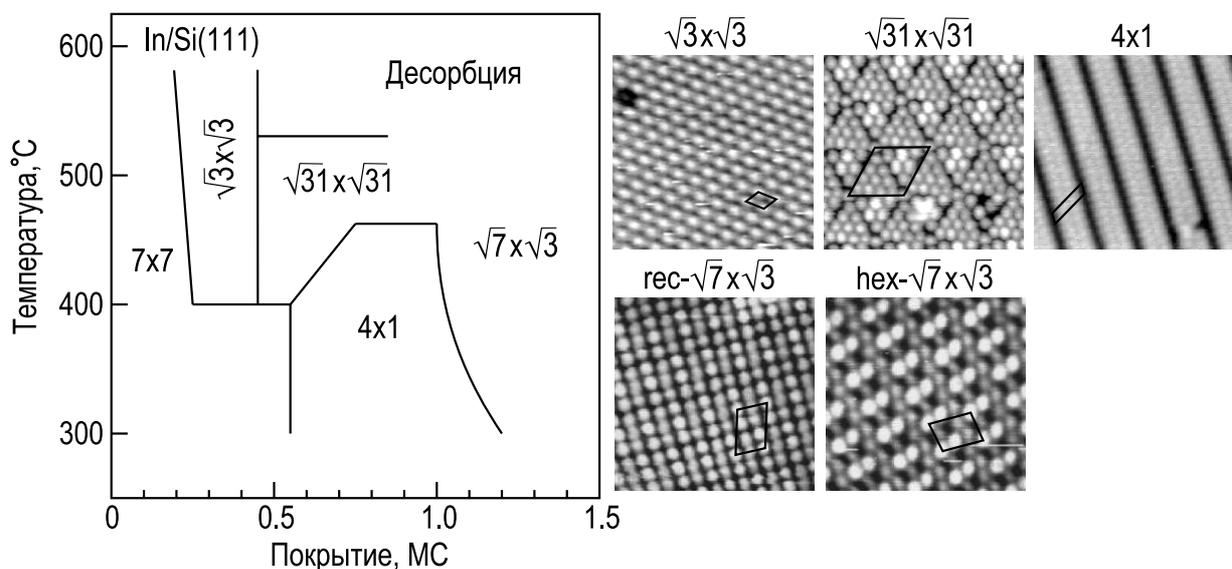


Рис. 8.13. Фазовая диаграмма системы $\text{In}/\text{Si}(111)$ [8.9] и СТМ изображения высокого разрешения поверхностных фаз $\text{In}/\text{Si}(111)$ [8.10, 8.11, 8.12]. Элементарные ячейки обведены на СТМ изображениях сплошной линией

составляет 0,88 МС для фазы $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ -In и 0,5 МС для фазы 4×1 -In. При больших покрытиях In ($\Theta_{\text{In}} \gtrsim 1$ МС) наблюдается картина ДМЭ $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ (или более строго картина $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$), а СТМ наблюдения показывают, что поверхность содержит домены квазигексагональной (hex- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In) и квазипрямоугольной (rec- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In) фаз.

8.4. Поверхности металлов с адсорбатами

В данном разделе представлены некоторые примеры поверхностных фаз «адсорбат/металл».

8.4.1. Семейство структур $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ на поверхности (111) металлов с г.ц.к. решеткой

Адсорбция многих адсорбатов на поверхности (111) г.ц.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 основных категории:

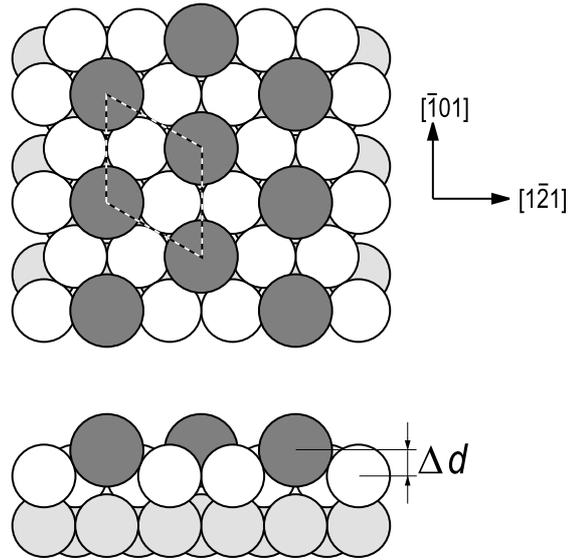
- фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ замещения (или поверхностный сплав);
- фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ адатомного типа.

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.ц.к. кристалла. В этой структуре атомы адсорбата занимают *замещающие* положения в верхнем 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 Rh(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 приподняты относительно соседних атомов подложки. Величина этого смещения Δd растет с увеличением атомного размера адсорбата (например, она составляет 0,4 Å для Li на

Рис. 8.14. Схематическое изображение фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ замещающего типа, формирующейся на поверхности (111) г.ц.к. металлов. Смещение атомов адсорбата по отношению к атомам подложки отмечено символом Δd . Атомы адсорбата показаны темно-серыми кружками, атомы верхнего слоя подложки белыми кружками, атомы второго слоя подложки светло-серыми кружками. Элементарная ячейка $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ обведена пунктирной линией

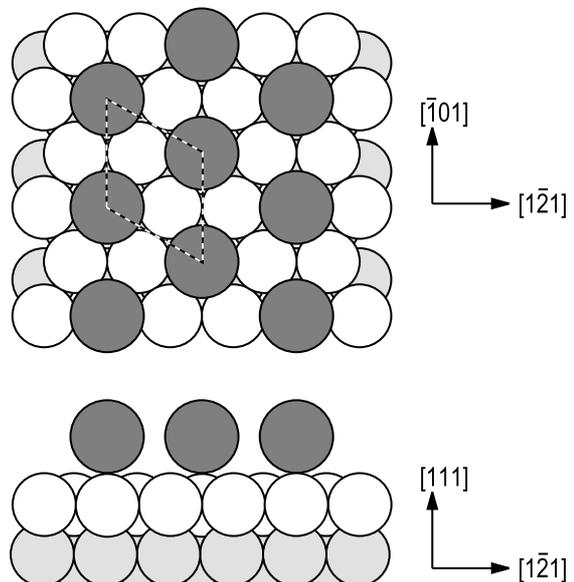


Al(111) и $2,4 \text{ \AA}$ для Rb на Al(111)) и уменьшается с ростом постоянной решетки подложки (например, она равна $0,46 \text{ \AA}$ для Sn на Ni(111) ($a_0 = 3,52 \text{ \AA}$) и $0,22 \text{ \AA}$ для Sn на Pt(111) ($a_0 = 3,92 \text{ \AA}$)).

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.ц.к. металлов (рис. 8.16):

- положение «сверху» (on-top site),
- положение «в углублении г.ц.к. типа» (fcc-hollow site),

Рис. 8.15. Схематическое изображение фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ адатомного типа на поверхности (111) г.ц.к. металлов. На показанном примере адатомы адсорбата занимают положения сверху атомов подложки (on-top sites), но возможно их нахождение и в других адсорбционных местах (см. рис. 8.16). Атомы адсорбата показаны темно-серыми кружками, атомы верхнего слоя подложки белыми кружками, атомы второго слоя подложки светло-серыми кружками. Элементарная ячейка $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ обведена пунктирной линией



- положение «в углублении г.п.у. типа» (hcp-hollow site),
- «мостиковое» положение (bridge site).

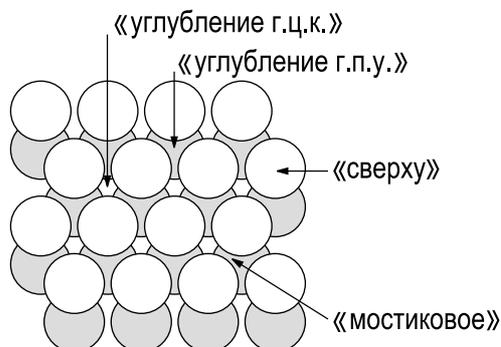


Рис. 8.16. Адсорбционные положения для адатома на поверхности (111) г.ц.к. кристалла. Атомы верхнего слоя показаны белыми кружками, атомы второго слоя светло-серыми кружками

четыре возможных положения. Некоторые примеры приведены в Таблице 8.3.

Положение «сверху» – это положение атома адсорбата точно поверх атома верхнего слоя подложки; положения «в углублении г.ц.к. типа» и «в углублении г.п.у. типа» – это положения между тремя атомами верхнего слоя подложки поверх атома подложки третьего и второго слоя, соответственно, а «мостиковое» положение – это положение между двумя атомами верхнего слоя подложки. Как оказалось, в зависимости от типа системы адсорбат/ подложка атом адсорбата может занимать любое из

Таблица 8.3. Адсорбционные места для некоторых элементов, которые образуют фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ адатомного типа на поверхности (111) г.ц.к. металлов

Подложка	Адс.	Адсорбционное место
Ag(111)	Cl	«в углублении г.ц.к. типа»
	I	«в углублении г.ц.к. 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.ц.к. типа»
Ir(111)	S	«в углублении г.ц.к. типа»
Ni(111)	Cl	«в углублении г.ц.к. типа»
	CO	«мостиковое»
	S	«в углублении г.ц.к. типа»

Подложка	Адс.	Адсорбционное место
Pd(111)	CO	«в углублении г.ц.к. типа»
	S	«в углублении г.ц.к. типа»
Pt(111)	S	«в углублении г.ц.к. типа»
	Xe	«в углублении г.ц.к. типа» + «в углублении г.п.у. типа»
Rh(111)	CO	on top
	Cs	«в углублении г.п.у. типа»
	I	«в углублении г.ц.к. типа»
	K	«в углублении г.п.у. типа»
	Na	«в углублении г.п.у. типа»
	Rb	«в углублении г.п.у. типа»
	S	«в углублении г.ц.к. 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 молекул CO в 1 МС может быть достигнуто только при поддержании в СВВ камере относительно высокого давления газа CO ($P_{CO} \approx 10^{-6}$ 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 $[\bar{1}10]$, молекулы CO попеременно отклонены от нормали в плоскости (001). Как было определено, угол отклонения составляет $19 \pm 2^\circ$. Для точного определения структуры использовалось многообразие различных методов (например, ДМЭ для определения симметрии структуры, СХПЭЭ высокого разрешения и ИК спектроскопия для зондирования связей, I-V анализ ДМЭ, рентгеновская дифракция, УФЭС с угловым разреше-

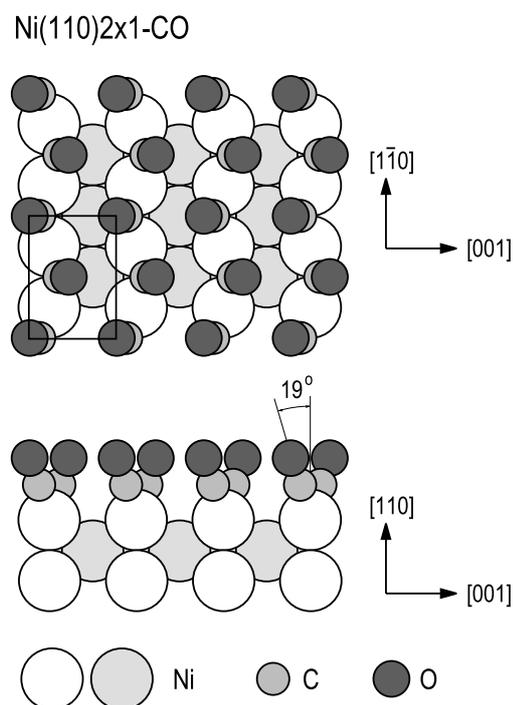


Рис. 8.17. Структурная модель поверхностной фазы Ni(110)2×1-CO

нием и СТМ для определения адсорбционных мест и угла наклона. На рис. 8.18 показано СТМ изображение высокого разрешения фазы $\text{Ni}(110)2 \times 1\text{-CO}$. Максимумы на изображении соответствуют атомам кислорода хемосорбированных молекул. В соответствие с моделью они образуют зигзагообразные цепочки.

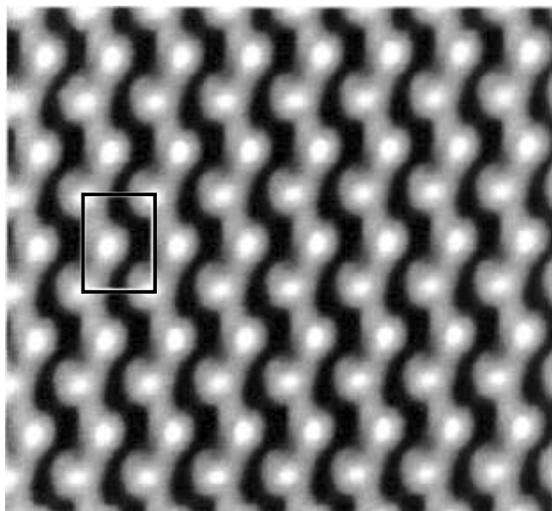


Рис. 8.18. СТМ изображение поверхностной фазы $\text{Ni}(110)2 \times 1\text{-CO}$. Элементарная ячейка 2×1 обведена сплошной линией. Зигзагообразные цепочки максимумов соответствуют расположению атомов О молекул СО, хемосорбированных на поверхности $\text{Ni}(110)$ за счет образования связей С- Ni [8.13]

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 набора структур с периодом $n \times 1$: 4×1 при $\Theta_{\text{Pb}} = 0,75 \text{ МС}$, 9×1 при $\Theta_{\text{Pb}} = 0,778 \text{ МС}$ и 5×1 при $\Theta_{\text{Pb}} = 0,80 \text{ МС}$. На основе СТМ изображений с атомным разрешением (рис. 8.19) было установлено, что образование структур $n \times 1$ обусловлено замещением каждого n -го ряда атомов Cu в направлении $[001]$ атомами Pb . Между этими рядами атомов Pb , которые встроены *внутри* верхнего слоя расположены ряды атомов Pb вдоль направления $[\bar{1}10]$, которые расположены *на* верхнем слое атомов Cu (рис. 8.20). Можно видеть, что из-за разницы в атомных размерах «полоса» верхних атомов Pb содержит

2 атомных ряда Pb на 3 нижележащих ряда Cu в фазе 4×1 ,	
6 атомных рядов Pb на 8 рядов Cu	в фазе 9×1 ,
3 атомных ряда Pb на 4 ряда Cu	в фазе 5×1 .

Соответственно, стехиометрический состав этих фаз:

$3/4 \text{ МС Pb}$ и $3/4 \text{ МС Cu}$ в фазе 4×1 ,
$7/9 \text{ МС Pb}$ и $8/9 \text{ МС Cu}$ в фазе 9×1 ,
$4/5 \text{ МС Pb}$ и $4/5 \text{ МС Cu}$ в фазе 5×1 .

Рис. 8.19. СТМ 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 «ложбине» не виден из-за значительной разности высот. Элементарная ячейка 5×1 обведена пунктирной линией [8.14]

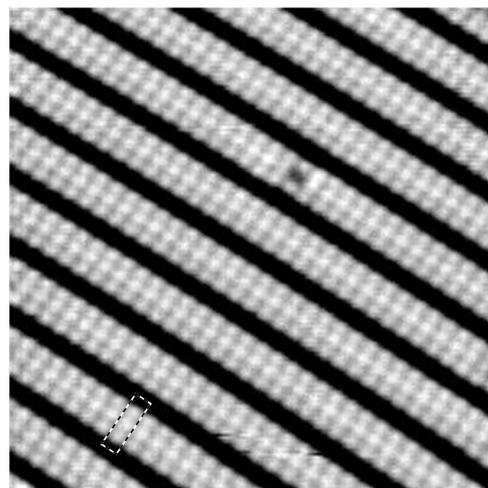
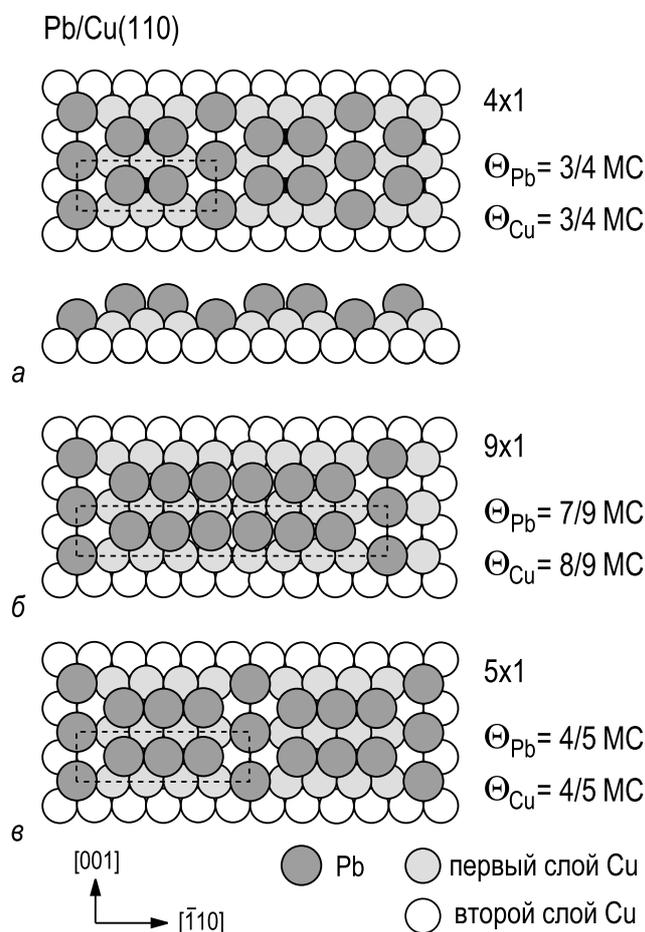


Рис. 8.20. Структурные модели поверхностных фаз $\text{Cu}(110)n \times 1\text{-Pb}$,

$a - 4 \times 1$; $b - 9 \times 1$; $в - 5 \times 1$. Атомы Pb показаны темно-серыми кружками, атомы первого слоя Cu показаны светло-серыми кружками, а атомы второго слоя Cu показаны белыми кружками. Элементарные ячейки обведены пунктирной линией [8.14]



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 «ложбине», в фазе $\text{Ni}(110)4 \times 1\text{-S}$

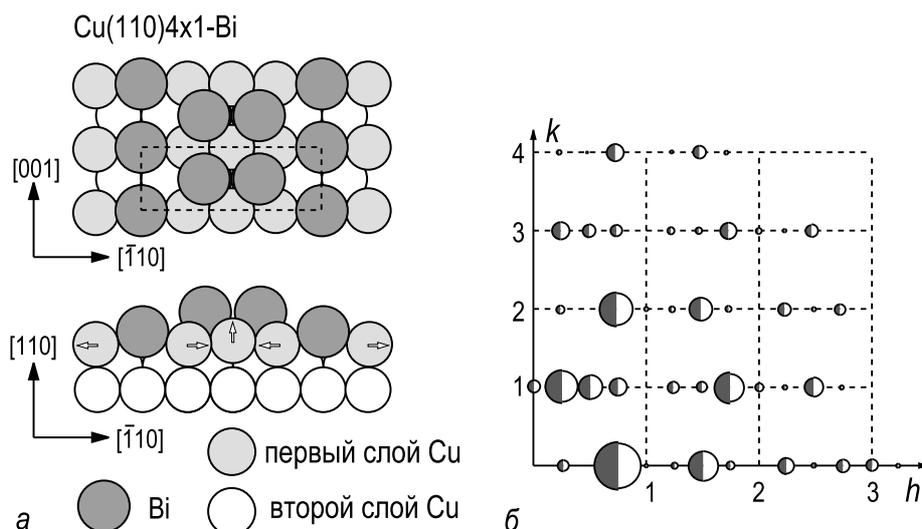


Рис. 8.21. *a* – Структура поверхностной фазы $\text{Cu}(110)4 \times 1\text{-Bi}$, определенная с помощью рентгеновской дифракции. Атомы Bi показаны темно-серыми кружками, атомы Cu первого слоя светло-серыми кружками, атомы Cu второго слоя белыми кружками. Направления смещений атомов Cu приповерхностного слоя указаны стрелками. *б* – Сравнение измеренных (черные полукруги) и рассчитанных (белые полукруги) интенсивностей картины дифракции для оптимизированной модели $\text{Cu}(110)4 \times 1\text{-Bi}$. Площадь полукругов пропорциональна интенсивности дифракционных рефлексов [8.15]

имеет место обратная комбинация: один ряд в «полоске» и два ряда в «ложбине» (рис. 8.22). Таким образом, эта фаза имеет состав: $\Theta_S = 3/4 \text{MC}$ и $\Theta_{\text{Ni}} = 1/2 \text{MC}$.

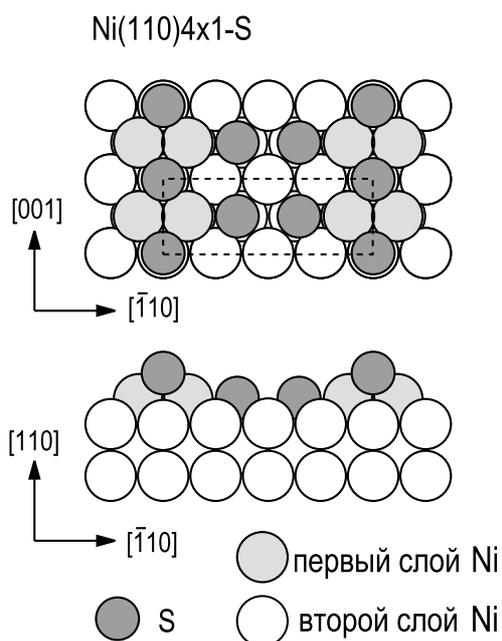


Рис. 8.22. Атомная структура поверхностной фазы $\text{Ni}(110)4 \times 1\text{-S}$, определенная на основе данных рентгеновской дифракции. Атомы S показаны темно-серыми кружками, атомы Ni первого слоя светло-серыми кружками, атомы Ni второго слоя белыми кружками. Элементарная ячейка обведена пунктирной 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 Si(111) и Ge(111)

Среди прочих суперструктур, образующихся на поверхности Si(111) и Ge(111) при адсорбции металлов, 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 $1/3$ МС адатомов адсорбата, которые располагаются на практически объемоподобной поверхности Si(111) (рис. 8.23). Каждый адатом связан с тремя атомами Si верхнего слоя. В результате, происходит насыщение всех связей атомов кремния. Непростым для данной простой модели является вопрос, где располагаются адатомы, так как на поверхности Si(111) существуют два адсорбционных положения, окруженных тремя атомами Si. Эти положения, обозначаемые H_3 и T_4 , показаны на рис. 8.24. Положение T_4 расположено над атомом Si второго слоя, а положение H_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 СТМ наблюдений, показанные на рис. 8.25, дают ясное подтверждение того, что адатомы занимают положения T_4 . В эксперименте была приготовлена поверхность, на которой домены фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -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 в поверхностной фазе $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -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 H_3 , приведен для того, чтобы показать, что СТМ позволяет четко различить эти две возможности.

Структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ с адатомами в положениях T_4 наблюдается при адсорбции $1/3$ МС атомов III группы (Al, Ga и In), атомов IV группы (Sn и Pb) и атомов VI группы на поверхности Si(111), а также при адсорбции Sn, Pb и Bi на поверхности Ge(111).

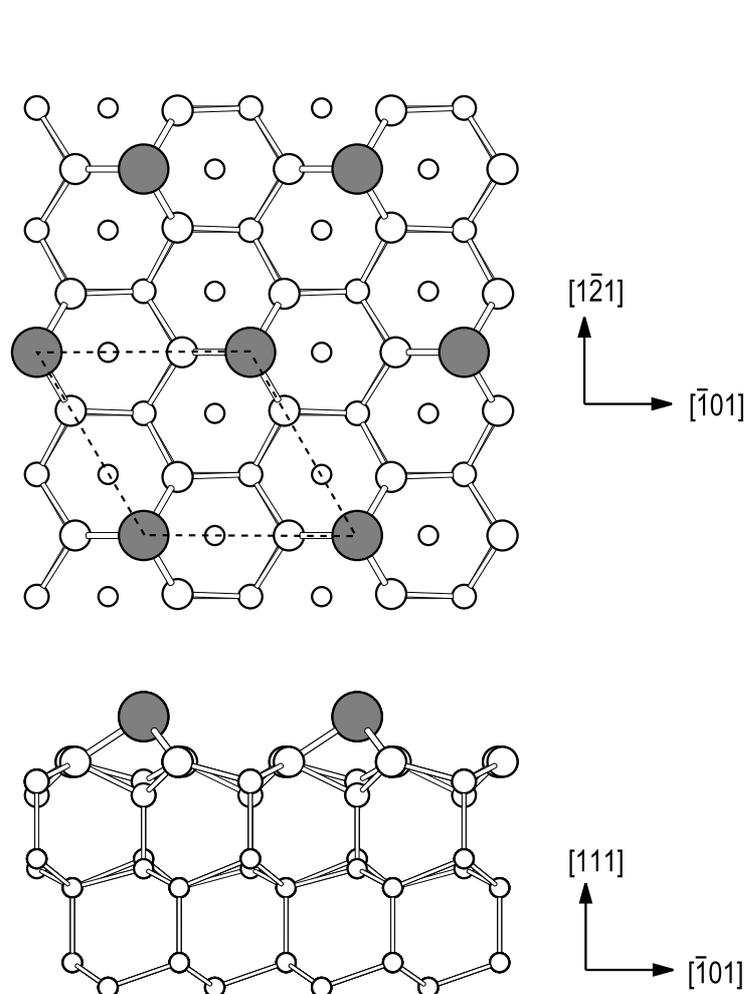


Рис. 8.23. Схематическое изображение структуры $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, содержащей $1/3$ МС атомов адсорбата в положениях T_4

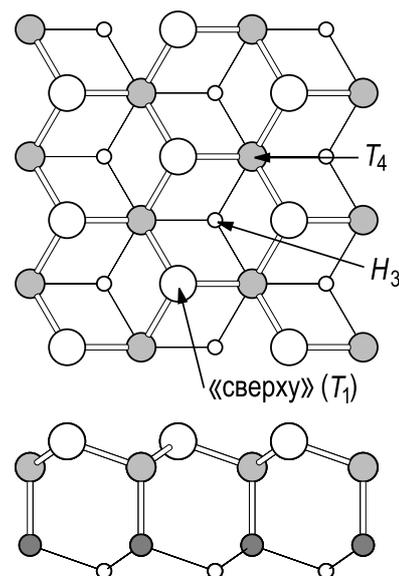


Рис. 8.24. Основные адсорбционные места на объемоподобных поверхностях Si(111) и Ge(111): T_4 – положение между тремя атомами верхнего слоя над атомом второго слоя; H_3 – положение между тремя атомами верхнего слоя над атомом четвертого слоя; T_1 (on-top, «сверху») – положение над атомом первого слоя

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 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ адатомного типа. Однако оказывается, что из-за малого размера атома В атомная конфигурация с адатомом В в положении T_4 нестабильна. Бор адсорбируется в виде адатомов только 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_5 . Следствием образования такой конфигурации является перенос электронного заряда от адатома Si к атому В, в результате чего поверхностное состояние, обусловленное ненасыщенной связью адатома Si, становится незаполненным.

Для получения фазы Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -В существует несколько способов. Это адсорбция элементарного бора, разложение бор-содержащих

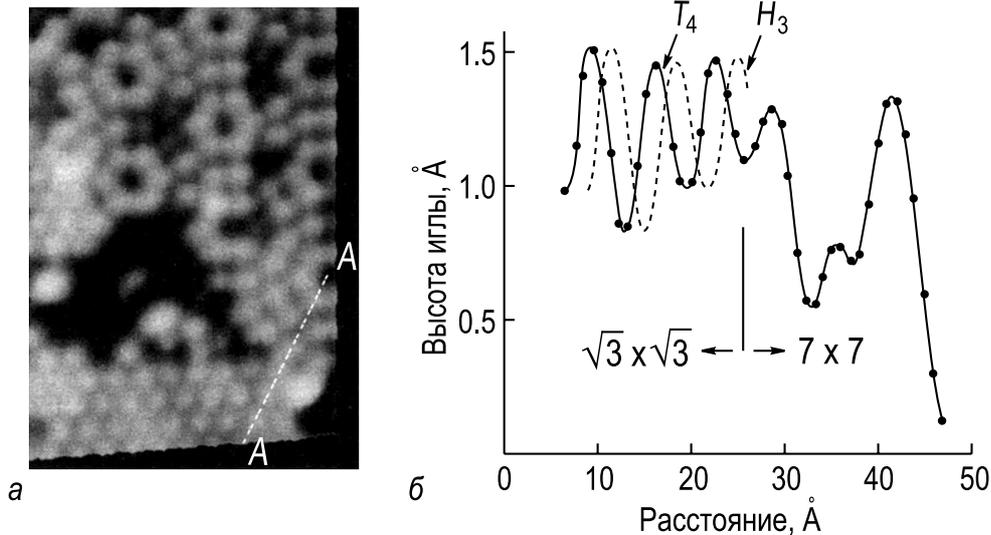


Рис. 8.25. *a* – Картина СТМ незаполненных состояний, показывающая сосуществование области структур 7×7 и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga на поверхности Si(111). *б* – Профиль вдоль линии А–А на рис. *a*. Пунктирной линией показан гипотетический профиль, который бы был, если бы адатомы Ga занимали положения H_3 [8.18]

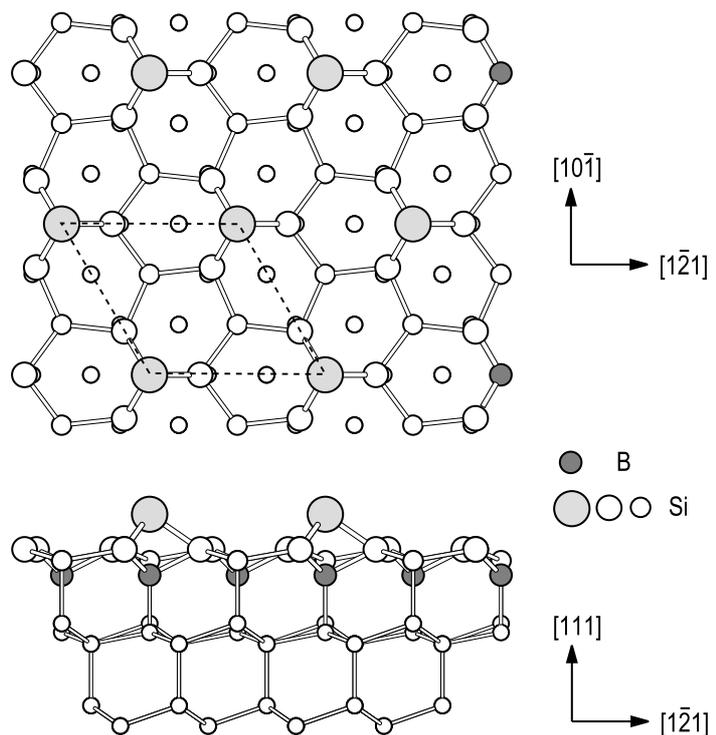


Рис. 8.26. Схематическое изображение структуры Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B, образованной $1/3$ МС атомов В, занимающих положения S_5

соединений (например, HVO_2 , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) на поверхности Si(111) 7×7 , нагретой до $600\text{--}700^\circ\text{C}$, или просто отжиг сильно легированных бором образцов Si(111) при температуре $900\text{--}1300^\circ\text{C}$.

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 $\sim 500\text{--}700^\circ\text{C}$. В этой структуре (рис. 8.27) атомы адсорбата расположены по существу в положениях

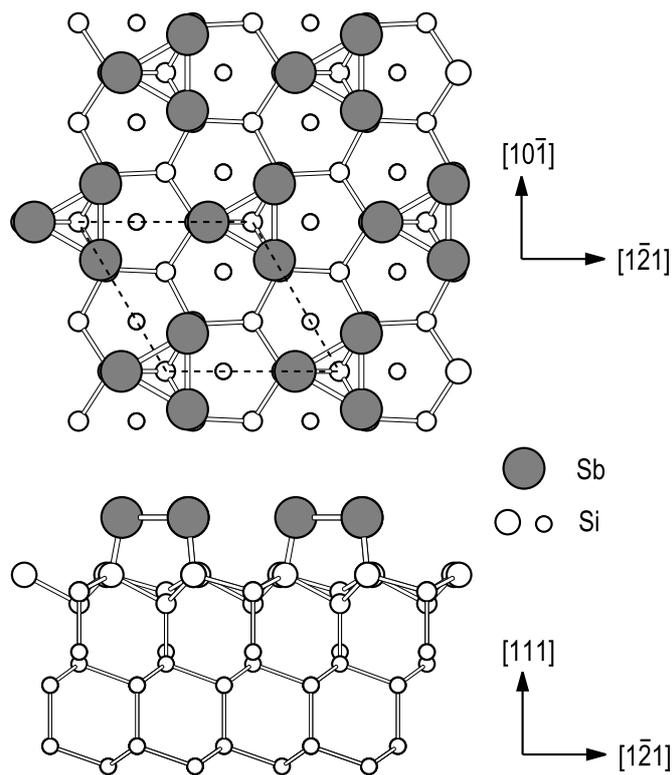


Рис. 8.27. Схематическое изображение структуры $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ с 1 МС атомов Sb или Bi, образующих тримеры с центром в положении T_4

«сверху» (T_1), но несколько смещены к общему центру в положении T_4 , в результате чего образуют тример. Сторона тримера примерно соответствует длине связи в металле (например, $\sim 2,9 \text{ \AA}$ в случае тримера Sb). 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, то остается два валентных электрона, которым соответствует полностью заполненное состояние. В СТМ изображениях заполненных состояний этой поверхности им соответствуют интенсивные максимумы (рис. 8.28).

$\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$. Поверхностная фаза $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ формируется при насыщающей 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 исследованиях были применены практически все известные методы и было предложено около десятка различных структурных моделей. В качестве правильной была признана *сотовая модель сцепленных тримеров (honeycomb-chained-trimer model)*, показанная на рис. 8.29. Согласно модели верхний слой фазы состоит из атомов Ag, образующих сотовую структуру сцепленных тримеров с расстоянием Ag–Ag, равным $5,1 \text{ \AA}$. На $0,75 \text{ \AA}$ ниже слоя атомов Ag расположен слой тримеров Si. Состав поверхностной

фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$: $\Theta_{\text{Ag}} = 1,0\text{МС}$ и $\Theta_{\text{Si}} = 1,0\text{МС}$. 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 фазы $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ двух типов. Фаза первого типа, называемая обычно $\alpha\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$, образуется при покрытии Pb $1/3\text{МС}$ и имеет простую структуру адатомного типа (см. рис. 8.23). Фаза второго типа, называемая обычно $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$, образуется при покрытии Pb $4/3\text{МС}$ и представляет собой плотноупакованный слой атомов Pb, повернутый на 30° (рис. 8.30). Элементарная ячейка $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ содержит один атом Pb в положении H_3 и три атома Pb, которые занимают положения на отрезках, соединяющих положения T_1 и T_4 . Эти положения называют *нецентрированными положениями T_1* (*off-centered T_1 sites*). В случае фазы $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ на поверхности $\text{Ge}(111)$ слой Pb сжат на 1%, в результате чего он имеет соразмерную структуру $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$. Для того, чтобы фаза $\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ на поверхности $\text{Si}(111)$ также была соразмерной, потребовалось бы сжатие слоя атомов Pb на 5%. Очевидно, что это нереально, поэтому фаза $\text{Si}(111)\beta\text{-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ несоразмерная.

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 подается в атомарном виде, причем взаимодействие тогда достаточно сильное. Причиной этого является то, что молекулы H_2 самопроизвольно не диссоциируют

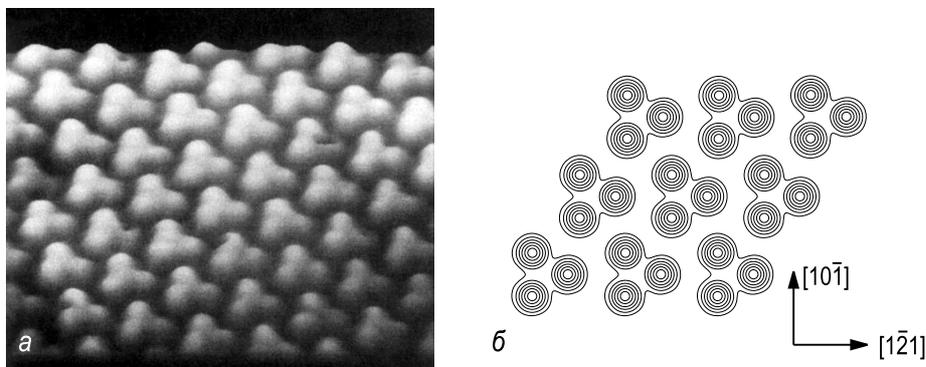


Рис. 8.28. *a* – Квазитрехмерное экспериментальное СТМ изображение поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Sb}$, записанное при смещении $-2,0\text{ В}$ на образце (заполненные состояния). *б* – Теоретически рассчитанная карта распределения плотности состояний, проинтегрированная от нуля до 2 эВ ниже E_F [8.19])

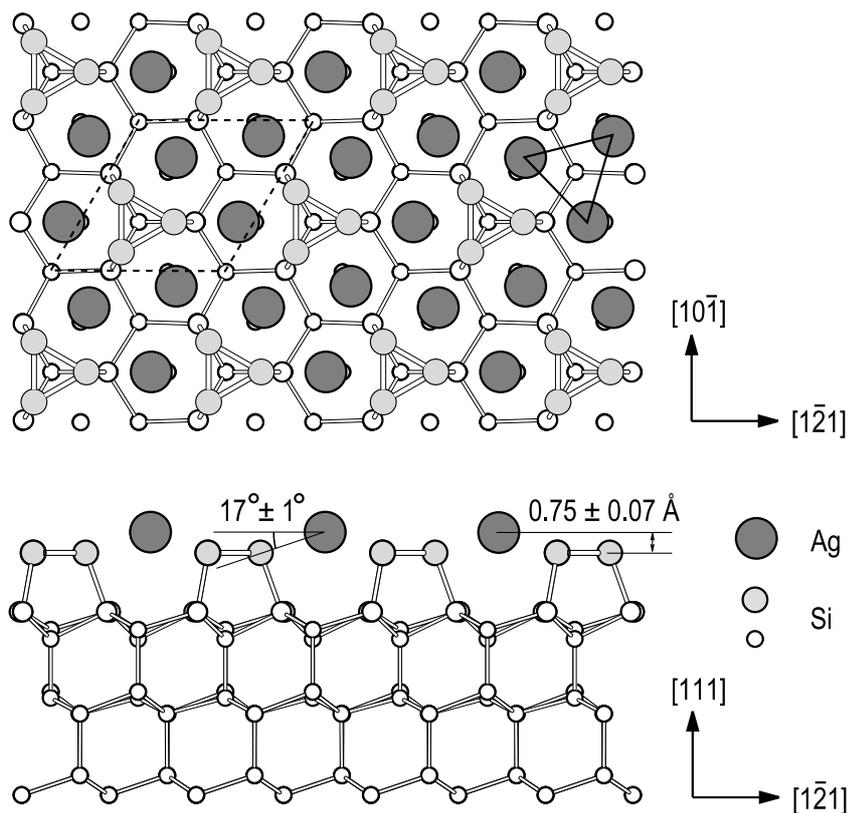


Рис. 8.29. Сотовая модель сцепленных димеров поверхностной фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$, предложенная на основе данных ионного рассеяния [8.21]

на поверхности кремния. Поток атомарного водорода обычно полу-

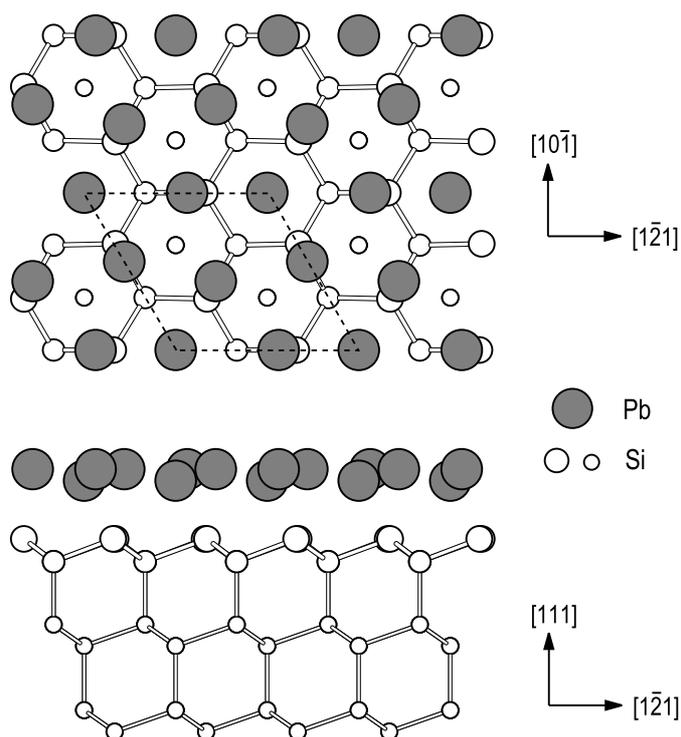


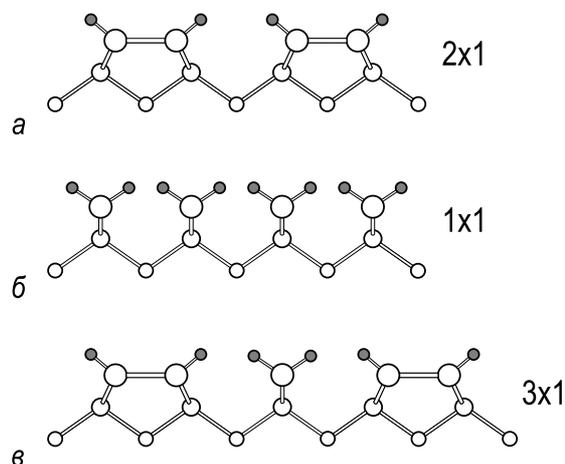
Рис. 8.30. Атомная структура плотноупакованной фазы $\beta\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Pb}$ на $\text{Si}(111)$ и $\text{Ge}(111)$ с покрытием $\text{Pb } 4/3 \text{ ML}$. Элементарная ячейка $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ содержит один атом Pb в положении H_3 и три атома Pb , смещенных из положения T_1 в сторону положения T_4 (в так называемом нецентрированном положении T_1)

чают разложением молекул H_2 на поверхности вольфрамовой спирали, нагретой до $1500\text{--}1800^\circ\text{C}$ и расположенной 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 $Si(100)2\times 1\text{-H}$, $Si(100)1\times 1\text{-H}$ и $Si(100)3\times 1\text{-H}$.

Моногидридная фаза $Si(100)2\times 1\text{-H}$. На начальной стадии адсорбции при комнатной температуре (при экспозиции меньше ~ 25 Л или при покрытиях H меньше ~ 1 МС) атомы водорода адсорбируются на ненасыщенных связях атомов Si , при этом структура димеров $Si\text{-}Si$ сохраняется. В результате, формируется моногидридная фаза $Si(100)2\times 1\text{-H}$, показанная схематически на рис. 8.31, *a*.

Рис. 8.31. Схематическое изображение структуры упорядоченных поверхностных фаз $H/Si(100)$,

a – $Si(100)2\times 1\text{-H}$ (моногидрид);
б – $Si(100)1\times 1\text{-H}$ (дигидрид);
в – $Si(100)3\times 1\text{-H}$ (моногидрид + дигидрид). Атомы кремния показаны белыми кружками, атомы водорода маленькими серыми кружками



Заметим, что при насыщении связей атомами водорода, димеры $Si\text{-}Si$ становятся симметричными. Следует, однако, признать, что адсорбция при комнатной температуре не приводит к формированию совершенной поверхности $Si(100)2\times 1\text{-H}$, так как при этих условиях имеет место и формирование высших гидридов. Для того, чтобы получить хорошо упорядоченную моногидридную фазу $Si(100)2\times 1\text{-H}$, необходимо проводить адсорбцию водорода при температуре около 400°C . Высшие гидриды нестабильны при температурах выше $\sim 350^\circ\text{C}$ и потому не образуются. В согласии со структурной моделью моногидридная фаза характеризуется насыщающим покрытием 1 МС (рис. 8.32).

Дигидридная фаза $Si(100)1\times 1\text{-H}$. Фаза $Si(100)1\times 1\text{-H}$ формируется при покрытии 2 МС H (рис. 8.33, *б*), когда поступающие атомы водорода разрывают связи в димерах $Si\text{-}Si$ и насыщают образовавшиеся ненасыщенные связи. Идеальная структура дигидридной фазы $Si(100)1\times 1\text{-H}$ показана на рис. 8.31, *б*. На практике эта фаза обычно

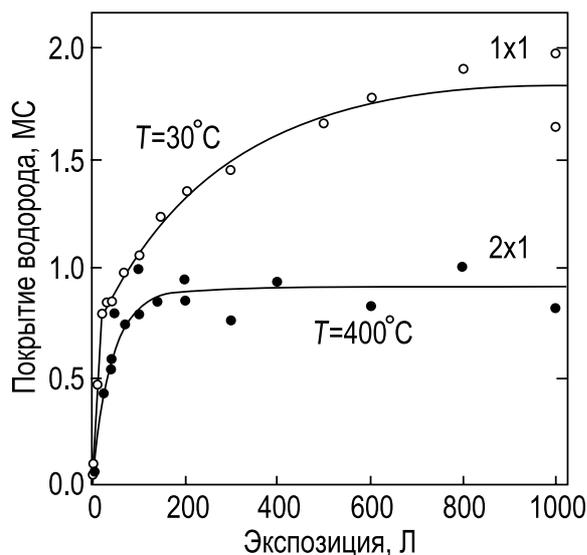


Рис. 8.32. Покрытие водорода на поверхности Si(100), как функция экспозиции в газе H₂ для адсорбции атомарного водорода при комнатной температуре и 400°С [8.23]

содержит значительное количество дефектов, которые обусловлены разрывом связей атомов Si с подложкой, что приводит к образованию тригидридов либо газообразного силана (то есть к травлению поверхности кремния), при этом на поверхности остается и некоторое количество моногидридной фазы.

Смешанная фаза Si(100)3×1-H. При адсорбции атомарного водорода при промежуточной температуре $110 \pm 20^\circ\text{C}$ формируется упорядоченная фаза Si(100)3×1-H. Как было установлено, в этой фазе ряды моногидридной 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.

Задачи

- 8.1.** Рассмотрите замещающую адсорбцию на поверхности Si(111)7×7. Предположив, что атомы адсорбата замещают адатомы Si в DAS-структуре, определите состав фазы (θ_a и θ_{Si}); *a* — в случае, когда были замещены все адатомы Si, и *b* — в случае, когда были замещены адатомы Si только в какой-либо одной половине элементарной ячейки 7×7 (например, в половине с дефектом упаковки).

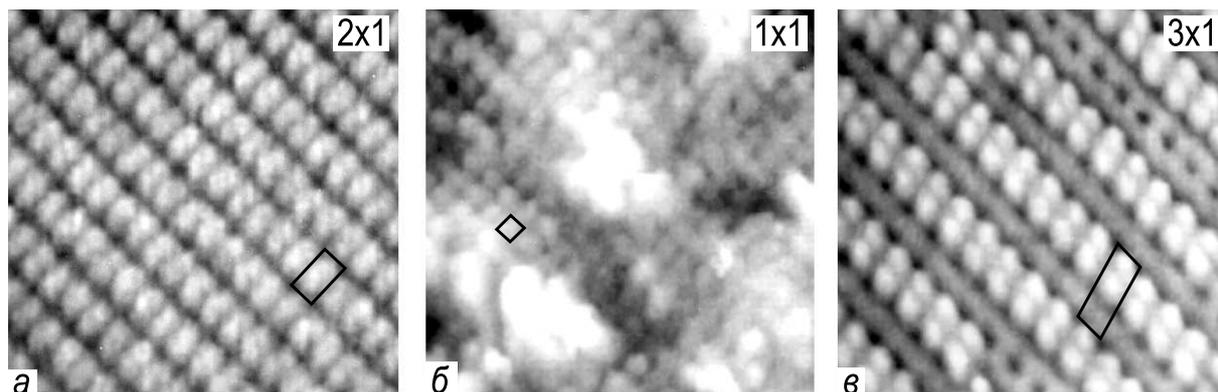


Рис. 8.33. СТМ изображения высокого разрешения упорядоченных поверхностных фаз в системе H/Si(100),

a – Si(100)2×1-H (моногидрид); *б* – Si(100)1×1-H (дигидрид); *в* – Si(100)3×1-H (моногидрид+дигидрид). Элементарные ячейки показаны сплошной линией [8.24]

8.2. Фаза Si(111)6×1-Ag содержит $1/3$ МС Ag и формируется при десорбции 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 2,08 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 фазы со структурой $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ (или более строго со структурой $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$): квазигексогональная фаза (hex- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In) и квазипрямоугольная (rec- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In) (см. рис. 8.13). На СТМ изображениях высокого разрешения видны пять максимумов на элементарную ячейку в случае hex- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In и шесть максимумов в случае rec- $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ -In. Предположив, что каждый максимум соответствует одному атому In, вычислите идеальное покрытие In для каждой фазы.

Дополнительная литература

- *Lifshits V. G., Saranin A. A., Zotov A. V.* Surface Phases on Silicon. – Chichester: John Wiley, 1994. – 454 p. (структуры, образуемые адсорбатами на поверхностях Si)
- *Somorjai G. A.* Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. – New York John Wiley, 1994. – 694 p. (обширный перечень структур, образуемых адсорбатами на чистых поверхностях кристаллов, представленный в табличной форме с комментариями)
- National Institute of Standards and Technology (NIST) Surface Structure Database (SSD), Version 3.0 <http://www.nist.gov/srd/nist42.htm>. (справочная база данных и графический пакет для визуализации атомных структур на поверхности металлов и полупроводников)
- Physics of Covered Solid Surfaces. Landolt-Börnstein; Ed. by H.P. Bonzel. – Berlin: Springer, 2001. – V. III/42 (структуры, образуемые адсорбатами на поверхности металлов и полупроводников)

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 точки выхода дислокаций на террасах; изломы, адатомы и вакансии на ступенях, а также дефекты атомного замещения на поверхности соединений. *Одномерные дефекты* включают в себя ступени и границы доменов.

Коллективное действие поверхностных дефектов может кардинально менять структуру поверхности. Например, результатом формирования упорядоченного массива моноатомных ступеней может стать вицинальная поверхность, упорядоченная сетка доменных границ может приводить к образованию длиннопериодических суперструктур, а огрубление 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 схематически проиллюстрировано с помощью так называемой *модели террас-ступеней-изломов (ТСИ)* (*terrace-step-kink (TSK) model*) (см. рис. 9.1). Мо-

дель ТСИ описывает простой кубический кристалл, в котором каждый атом решетки представлен кубиком или сферой. Отметим, что хотя простой кубический кристалл широко используется для теоретических рассмотрений, в реальности известен только один пример простого кубического кристалла, а именно, одна из кристаллических модификаций металла полония.

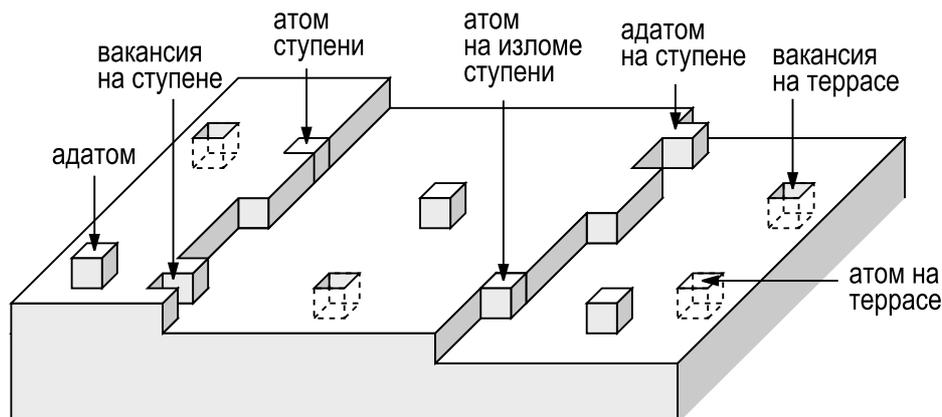


Рис. 9.1. Модель ТСИ, показывающая типичные атомные положения и дефекты на поверхности (100) простого кубического кристалла

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 0 К. Это адатомы и вакансии на террасах, а также изломы, адатомы и вакансии на ступенях. Относительное количество

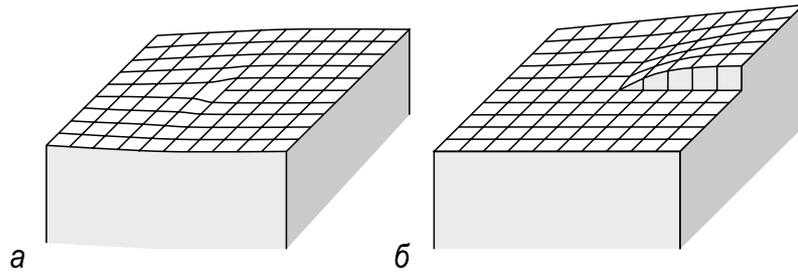


Рис. 9.2. Выход,
 a – краевой дислокации; b – винтовой дислокации на поверхность (100) модельного ГСИ кристалла

дефектов каждого типа зависит от энергии их образования и температуры. Энергии образования определяется энергией связи в различных положениях. В свою очередь эти энергии в основном определяется числом ближайших соседей первого, второго, третьего и так далее порядков.

В качестве примера рассмотрим энергии точечных дефектов на поверхности (100) модельного ГСИ кристалла (см. рис. 9.1). Для простоты будем считать, что энергия связи атома в определенной позиции кристалла 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 энергия в простой кубической решетке

Положение	Энергия	Число соседей		
		1-х	2-х	3-х
Адатом	ε_A	1	4	4
Адатом на ступени	ε_{LA}	2	6	4
Атом в изломе ступени	ε_K	3	6	4
Атом на ступени	ε_L	4	6	4
Атом на террасе	ε_T	5	8	4
Атом в объеме	ε_B	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 терра-

су. В этом процессе необходимо разорвать три связи, чтобы оторвать атом от излома, и образовать одну связь, когда атом займет положение адатома, следовательно суммарное изменение составляет минус две связи. В более общем виде энергия образования адатома может быть записана как

$$\Delta G_A = \varepsilon_A - \varepsilon_K, \quad (9.1)$$

где ε_A и ε_K – это энергии связи атома в положениях излома и адатома, соответственно.

Равновесная концентрация адатомов (n_A) при температуре $T > 0$ дается выражением

$$n_A = n_0 \exp -\frac{\Delta G_A}{k_B T}, \quad (9.2)$$

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 помещение его в излом на ступени (образование трех связей). Следовательно,

$$\Delta G_V = \varepsilon_K - \varepsilon_T, \quad (9.3)$$

и

$$n_V = n_0 \exp -\frac{\Delta G_V}{k_B T}. \quad (9.4)$$

Читатель легко распространит этот подход на адатомы и вакансии на ступенях.

Можно заметить, что в приведенном выше рассмотрении энергии образования дефектов определяются по отношению к положению атома в изломе на ступени. Этот выбор неслучаен. Среди других положений излом на ступени – это особое положение. Независимо от типа кристалла, атом в изломе 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 изломе – *положение полукристалла (half-crystal position)*.

Энергия атома в изломе 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 излома на ступени, равно теплоте сублимации, которая может

быть измерена экспериментально, и, таким образом, 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 соседями второго и более высоких порядков. В таблице 9.1.1. 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		
	1-х	2-х	3-х
простая кубическая	6	12	8
г.ц.к.	12	6	24
о.ц.к.	8	6	12
г.п.у.	12	6	2
структура алмаза	4	12	12

9.1.2. Ступени, сингулярные и вицинальные поверхности, фасетки

С помощью модели ТСИ рассмотрим эффекты, связанные с атомными ступенями. В качестве исходной возьмем низкоиндексную 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 в терминах свободной энергии будет дано ниже.) Поверхности, которые образуют малый угол θ с сингулярной

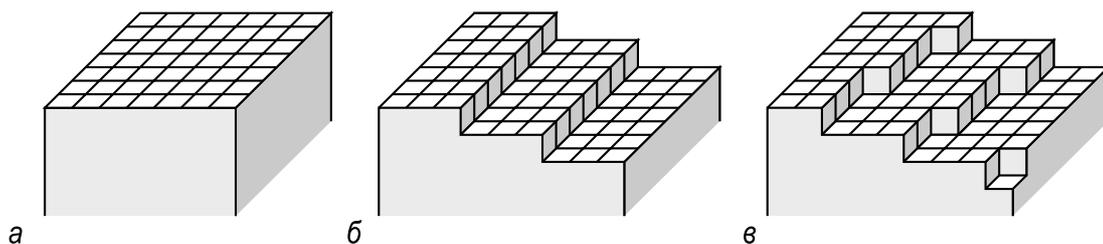


Рис. 9.3. ТСИ модель,

а – сингулярной поверхности (100) и вицинальных поверхностей, ориентированных по отношению к поверхности (100) в б – одном; в – двух направлениях

поверхностью, называются *вицинальными поверхностями*. В модели ТСИ такие поверхности представлены террасами ближайшей сингулярной плоскости и моноатомными ступенями (рис. 9.3, б). Ширина террас определяется углом наклона. Если вицинальная поверхность разориентирована в двух направлениях, то ступени содержат регулярно повторяющиеся изломы (рис. 9.3, в).

Рассмотрим энергию поверхности кристалла, включая 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 $T = 0$ поверхностная энергия приблизительно равна полусумме энергий всех межатомных связей, которые надо разорвать, чтобы получить данную поверхность. Множитель $1/2$ возникает из-за того, что в результате разрыва связей образуется две свободных поверхности. Здесь эффекты, связанные с релаксацией и реконструкцией, которые изменяют поверхностную энергию (до 10–20 % согласно некоторым оценкам), 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_L – поверхностная энергия ступени, то поверхностная энергия вицинальной поверхности, образованной эквидистантными ступенями атомной высоты a , может быть записана в виде:

$$\gamma(\theta) = (\gamma_L/a) \sin \theta + \gamma(0) \cos \theta . \quad (9.5)$$

Для вицинальной 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

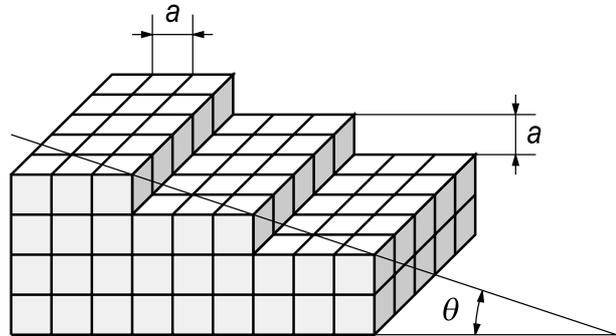
$$\gamma(\theta) = \left(\frac{\Delta H_S}{6a^2} \right) (\sin \theta + \cos \theta) , \quad (9.7)$$

где Φ – энергия связи между ближайшими соседями, а ΔH_S – теплота 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 $(\sin \theta + \cos \theta) > 1$, энергия вицинальных поверхностей всегда выше энергии соответствующей им сингулярной плоскости.

Рис. 9.4. Иллюстрация для определение поверхностной энергии вицинальной поверхности, разориентированной относительно грани (100) ТСИ кристалла на угол θ



Используя соотношения (9.5)–(9.7), рассмотрим анизотропию поверхностной энергии в кристалле. На рис. 9.5, а показана зависимость 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 ($\theta = 0, \pm\pi/2, \pm\pi, \dots$), наблюдаются острые минимумы с разрывом производной $\partial\gamma/\partial\theta$, то есть точки сингулярности. Отсюда и происходит название *сингулярные поверхности*. На рис. 9.5, б показана та же функция, построенная в полярных координатах. Распространение модель 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, учитывалось 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 связям 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*, включает-

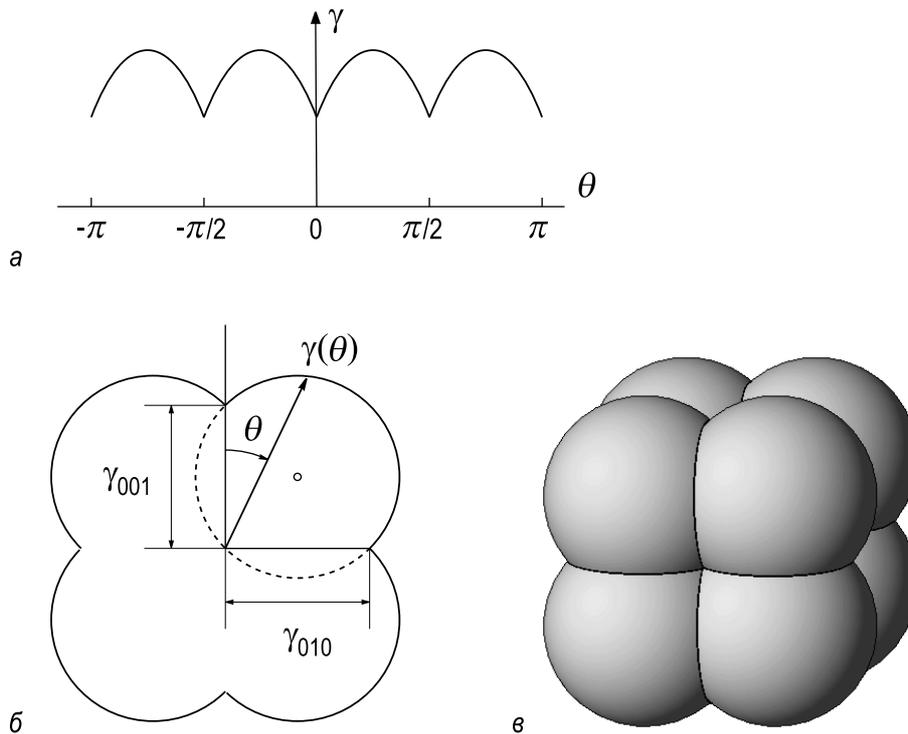


Рис. 9.5. Анизотропия поверхностной энергии $\gamma(\theta)$ для простого кубического кристалла. График $\gamma(\theta)$ в,
 а – прямоугольных координатах; б – полярных координатах (двумерное представление); в – сферических координатах (трехмерное представление). Учтено взаимодействие только между ближайшими соседями [9.1]

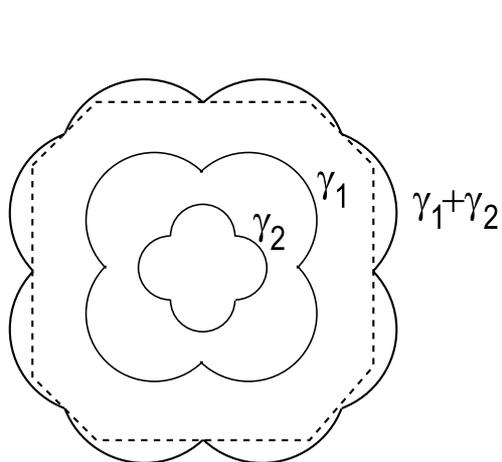
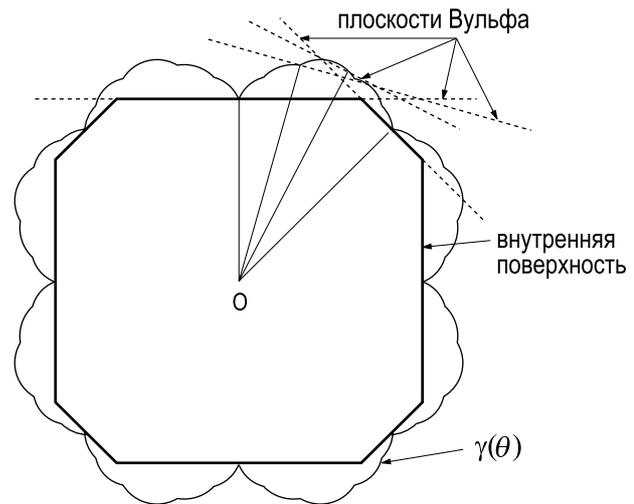


Рис. 9.6. Двумерное представление γ -диаграммы для простого кубического кристалла с учетом взаимодействия между ближайшими соседями и соседями второго порядка (внешний контур, помеченный $\gamma_1 + \gamma_2$). Контуры, помеченные γ_1 и γ_2 , показывают γ -диаграммы, учитывающие отдельно вклады от взаимодействия между ближайшими соседями и соседями второго порядка, соответственно. Равновесная форма кристалла показана пунктирной линией [9.2]

ся в следующем. В каждой точке γ -диаграммы проводятся плоскости, перпендикулярные радиус-вектору. Внутренняя оболочка, ограниченная плоскостями, соответствует форме кристалла в равновесии. В этом случае суммарная поверхностная энергия минимальна для кристалла фиксированного объема.

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]



Легко видеть, что для модели ТСИ кубического кристалла с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями равновесной формой кристалла является куб, образованный сингулярными плоскостями, проведенными через глубокие минимумы. В более реалистическом случае (рис. 9.7) могут присутствовать менее глубокие минимумы. Является ли соответствующая грань стабильной или нет зависит от свойств $\gamma(\theta)$. Критерием служит знак величины $\gamma(\theta) + \partial^2\gamma(\theta)/\partial\theta^2$, называемой *жесткостью поверхности* (*surface stiffness*):

$$\gamma(\theta) + \partial^2\gamma(\theta)/\partial\theta^2 > 0, \text{ поверхность стабильная;}$$

$$\gamma(\theta) + \partial^2\gamma(\theta)/\partial\theta^2 < 0, \text{ нестабильная и распадается на } \textit{фасетки}.$$

В последнем случае увеличение площади поверхности компенсируется выигрышем в поверхностной энергии за счет замены высокоэнергетической поверхности на набор низкоэнергетических поверхностей, то есть фасеток (рис. 9.8).

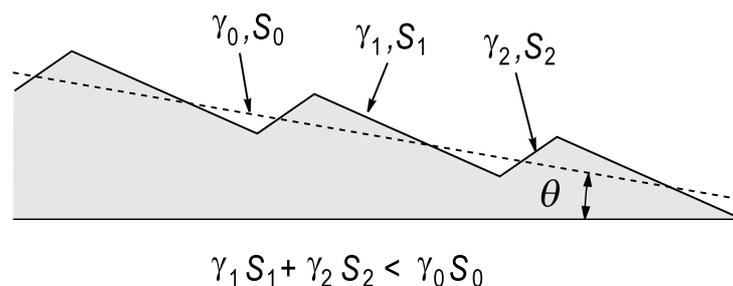


Рис. 9.8. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая фasetирование нестабильной вицинальной поверхности. Хотя суммарная площадь поверхности увеличивается ($S_1 + S_2 > S_0$), ее суммарная энергия уменьшается ($\gamma_1 S_1 + \gamma_2 S_2 < \gamma_0 S_0$)

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 эпитаксиальном росте, в зарождении и распаде неравновесных структур на поверхности, в переходах между фазами, имеющими различные концентрации атомов и так далее). В зависимости от их происхождения адатомы могут быть *внешними* или *термическими*. Внешние адатомы – это адатомы, возникшие в неравновесных условиях, скажем, путем осаждения из газовой фазы. Эксперименты с такими адатомами позволяют получать информацию об энергии и путях диффузии адатомов. Однако такие характеристики, как равновесная концентрация и энергия образования адатомов, могут быть определены только в экспериментах с двумерным газом адатомов в равновесии с атомными ступенями, то есть с термическими адатомами. Изучение адатомов в состоянии равновесия обычно сопряжено с серьезными экспериментальными трудностями, так как при температурах, когда генерируется достаточное количество адатомов, они очень подвижны и не могут быть прямо зарегистрированы даже с помощью высокоразрешающих методов, 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°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 темнопольный 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 моноатомной высоты (белые пятна). Концентрация адатомов при исходной температуре оценивалась по количеству атомов Si в образовавшихся двумерных островках.

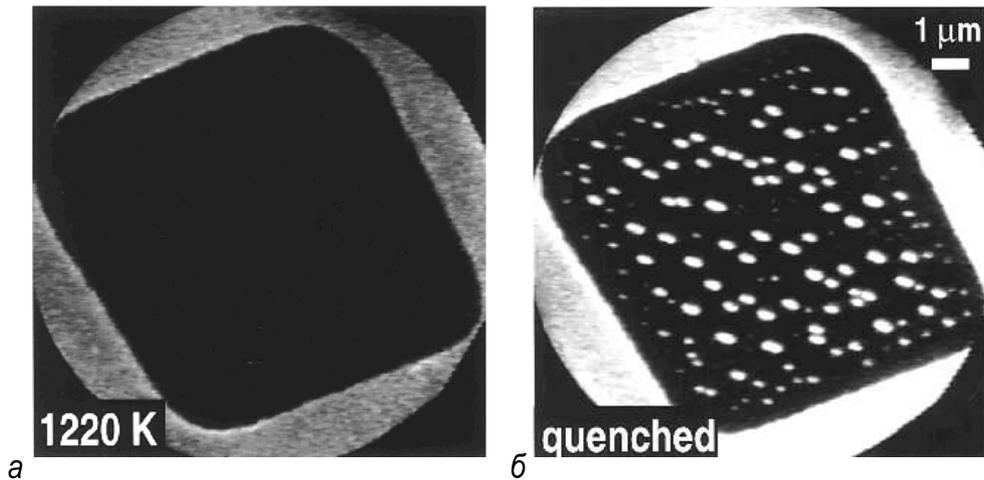


Рис. 9.9. Темнопольное изображение в свете рефлекса $(1/2,0)$ в микроскопе медленных электронов от большой атомно гладкой террасы Si(100),
a – при 950°C , *б* – после охлаждения до комнатной температуры [9.4]

На рис. 9.10 представлены результаты экспериментов в виде графика зависимости концентрации адатомов от температуры. Можно видеть, что концентрация адатомов меняется в пределах от $\sim 0,02$ (2% монослоя) при 750°C до $\sim 0,04$ при 1000°C . Сравнение экспериментальных данных с концентрацией адатомов, рассчитанной из соотношения (9.2), дает величину энергию формирования адатомов

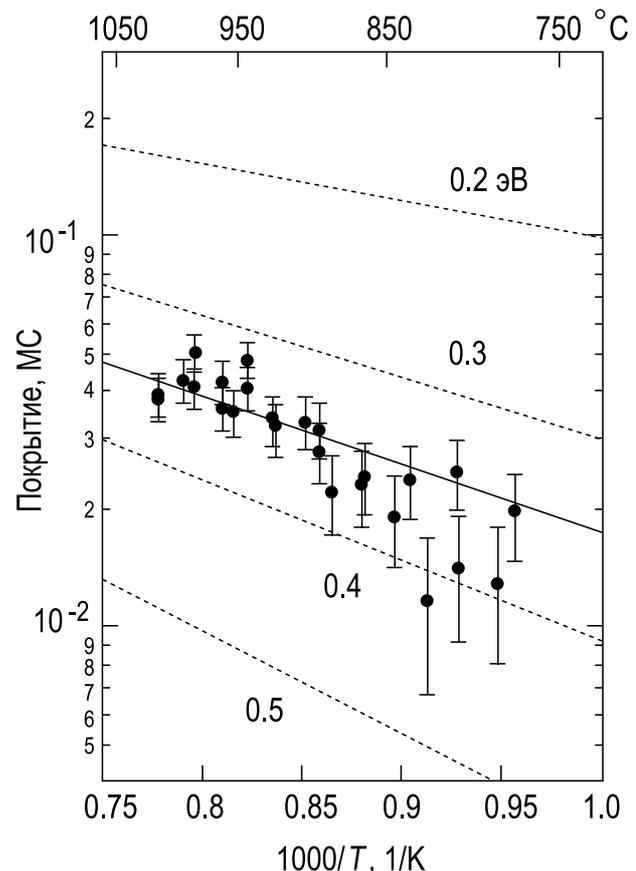


Рис. 9.10. Температурная зависимость концентрации адатомов Si на Si(100), определенная в экспериментах по быстрому охлаждению образца. Пунктирными линиями показаны концентрации адатомов, рассчитанные используя соотношение (9.2) для указанных энергий формирования. Наилучшее значение энергии ($0,35 \pm 0,05$ эВ) соответствует рассчитанной энергии формирования адимера, а не адатома [9.4]

$\Delta G_A = 0,35 \pm 0,05$ эВ. Из теории [9.5] следует, что эта величина соответствует скорее энергии формирования ад-димеров, чем отдельных адатомов (в последнем случае энергия формирования была бы выше). 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 в эксперименте могут быть «потеряны» из-за аннигиляции с вакансиями или из-за образования островков, размер которых меньше разрешения микроскопа низких энергий (~ 100 Å). 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].

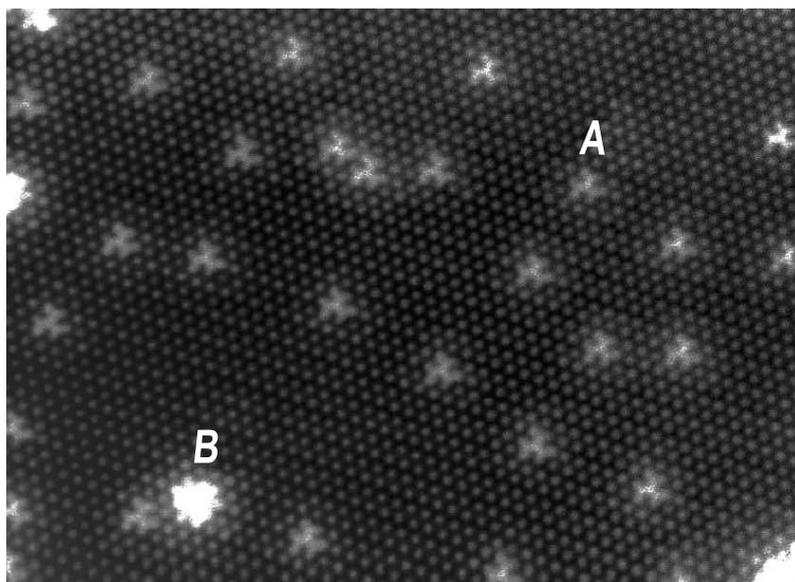


Рис. 9.11. СТМ изображение (320×280 Å²) адатомов Ag, «замороженных» на поверхности Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag при температуре 6 К. Особенности A («звезды»), по-видимому, соответствуют одиночным адатомам Ag, а особенности B («пропеллер») группе из трех адатомов Ag [9.6]

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 Странски-Крастанова. При любой постоянной температуре существует определенная концентрация атомов Ag, образующих двумерный

газ адатомов в равновесии с трехмерными островками Ag. В эксперименте образец выдерживался при комнатной температуре около часа, 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 «пропеллеров» (обозначены буквой *B*). Предполагается, что «звезды» соответствуют одиночным адатомам Ag, а «пропеллеры» 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. Высокорастворяющие наблюдения методом СТМ показали, что большинство структурных дефектов чистой поверхности Si(100)2×1 – это дефекты вакансионного типа. Их называют *димерными вакансиями* (*missing-dimer defects*). Согласно обозначениям, предложенным в оригинальной работе Хамерса 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 вакансии (рис. 9.13, *a* и *b*). В то же время атомное строение дефекта типа *C* до сих пор является объектом дискуссий.

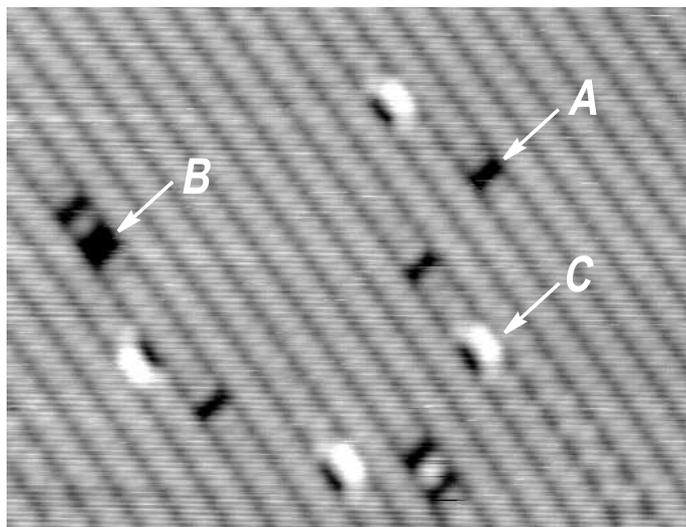


Рис. 9.12. Изображение СТМ ($150 \times 110 \text{ \AA}^2$) заполненных состояний от участка поверхности Si(100)2×1 с димерными вакансиями. В соответствии с оригинальной работой [9.7], дефекты обозначены как дефекты типа *A*, типа *B* и типа *C*

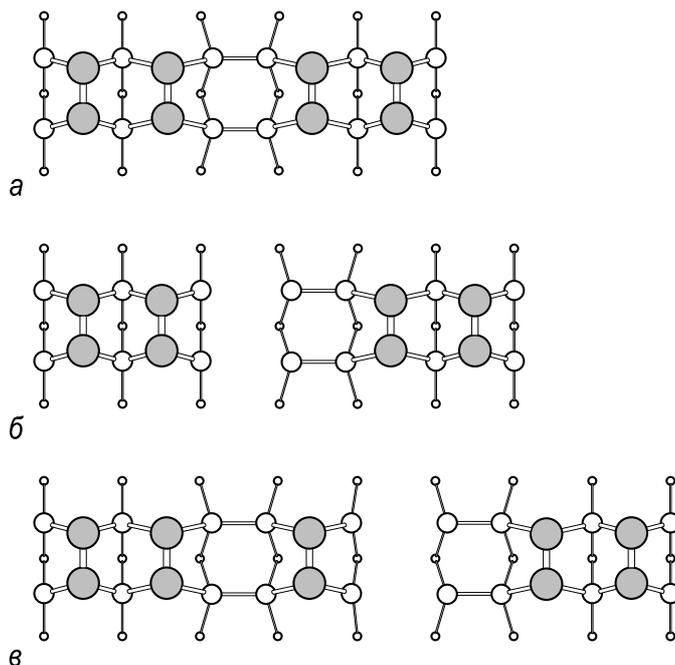


Рис. 9.13. Схематическое изображение атомной структуры типичных димерных вакансий на поверхности Si(100)2×1,

a – одиночная димерная вакансия (дефект типа *A*); *б* – двойная димерная вакансия (дефект типа *B*); *в* – комплекс из одиночной и двойной димерных вакансий, разделенных «отщепленным» димером («split-off» dimer)

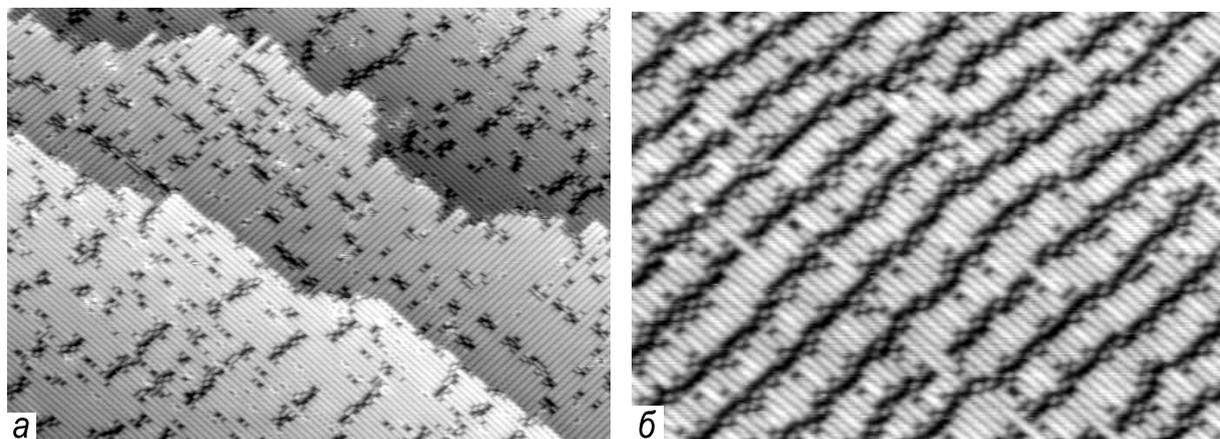


Рис. 9.14. С увеличением концентрации димерных вакансий на поверхности Si(100) они выстраиваются в линии, бегущие перпендикулярно димерным рядам (рис. *a*) и в пределе образуют суперструктуру Si(100)2×*n* (рис. *б*). Масштаб СТМ изображений,

a – 700×500 Å²; *б* – 400×280 Å²

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 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 «отщепленным» димером («split-off» dimer), как показано на рис. 9.13, в) и формировать «канавы», бегущие перпендикулярно димерным рядам (рис. 9.14, а). В предельном случае высоких концентраций 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 полупроводников типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, так как они могут приводить к появлению глубоких уровней в запрещенной зоне и в больших концентрациях нейтрализовать действие легирующих примесей. Более того, вакансии могут иметь заряд, и энергия образования заряженной вакансии зависит от положения уровня Ферми в запрещенной зоне. В результате, определенный тип вакансий преобладает для определенного типа легирования. В частности, в случае образца $\text{InP}(110)$ p -типа преобладают положительно заряженные вакансии P (фосфора).

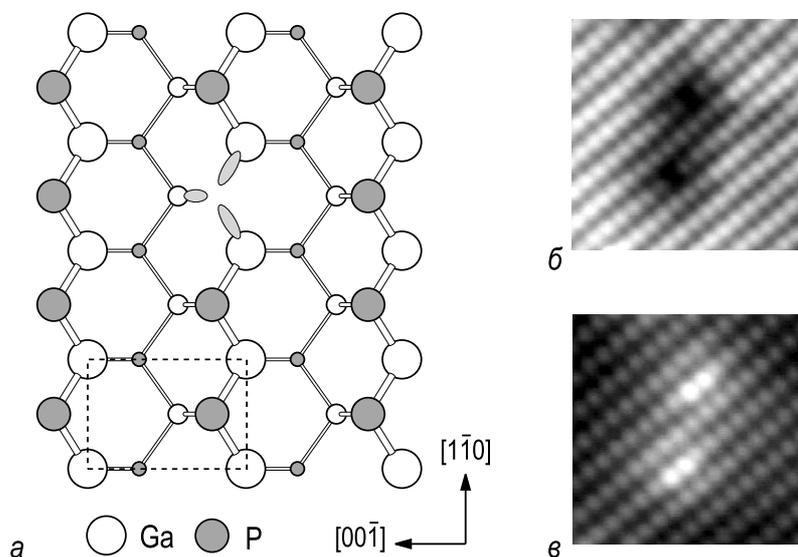


Рис. 9.15. а – Схематическое изображение атомной структуры вакансии P (фосфора) на поверхности $\text{GaP}(110)$. Вид двух вакансий P на $\text{GaP}(110)$ в СТМ изображениях, б – заполненных; в – незаполненных состояний [9.8]

Атомная структура вакансии P на поверхности $\text{GaP}(110)$ схематически показана на рис. 9.15, а, а рис. 9.15, б и в демонстрируют ее вид на СТМ изображениях заполненных и незаполненных состояний, соответственно. Напомним, что на бездефектной поверхности (110) полупроводников типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ из-за переноса заряда незаполненные

электронные состояния локализованы на катионах (атомах III группы), а заполненные состояния на анионах (атомах V группы). Поэтому на СТМ изображениях вакансии Р (аниона) один максимум заполненных состояний отсутствует (рис. 9.15, б), в то же время на СТМ изображениях незаполненных состояний присутствуют все максимумы (рис. 9.15, в). Это характерное проявление в СТМ изображениях вакансии аниона. 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, в). Это является следствием изгиба зон вниз, вызванного положительным зарядом вакансии Р.

Зависимость скорости формирования и концентрации вакансий от температуры и времени отжига (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 излома 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, то могут образовать молекулы Р₂ и десорбировать с поверхности. На-

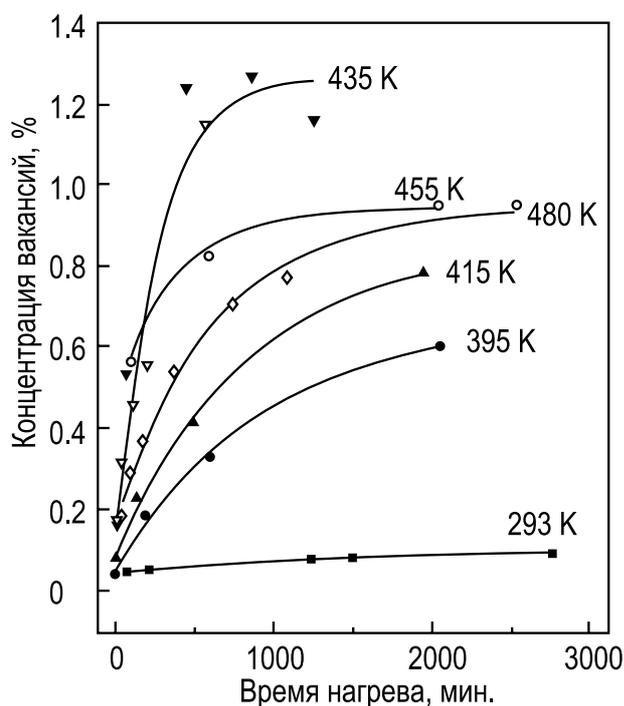


Рис. 9.16. Концентрация вакансий на поверхности InP(110) (доля незаполненных мест Р в решетке), как функция времени прогрева при различных температурах в интервале от 293 до 480 К [9.8]

сыщающая 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 соединениях 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* показано СТМ изображение 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 дополнительных максимумов между рядами (рис. 9.17, *б*).

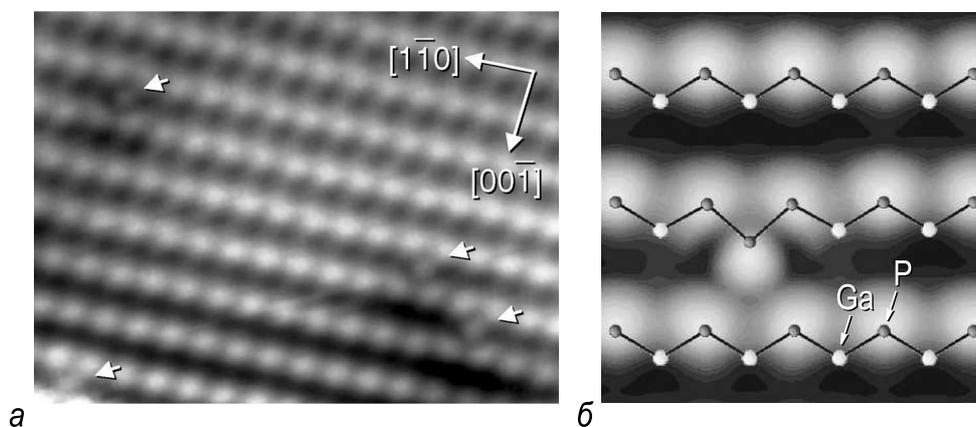


Рис. 9.17. *а* – СТМ изображение заполненных состояний ($-2,7$ В) участка $55 \times 45 \text{ \AA}^2$ сколотой поверхности кристалла GaP(110) *n*-типа с четырьмя дефектами замещения P_{Ga} (помечены стрелками). *б* – Рассчитанное СТМ изображение для дефекта замещения P_{Ga} с наложенным на него схематическим изображением атомной структуры поверхности [9.9]

Дефекты замещения в фазах $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 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 объемоподобной поверхности Si(111) (см. раздел 8.5.1.). На СТМ изображениях эти поверхности выглядят как упорядоченный массив круглых максимумов, которые соответствуют адатомам

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 *вакансиями*. Дефекты второго типа (помечены буквой S на рис. 9.18) выглядят по сравнению с обычными максимумами темнее в незаполненных состояниях и ярче в заполненных состояниях. Впервые эти дефекты были обнаружены на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Al}$ [9.10], но позднее их наблюдали и в случае адсорбции In и Ga . Был сделан вывод, что дефекты S -типа соответствуют *адатомам* Si , которые заняли положения адатомов металла в структуре $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, то есть их также можно считать дефектами замещения.

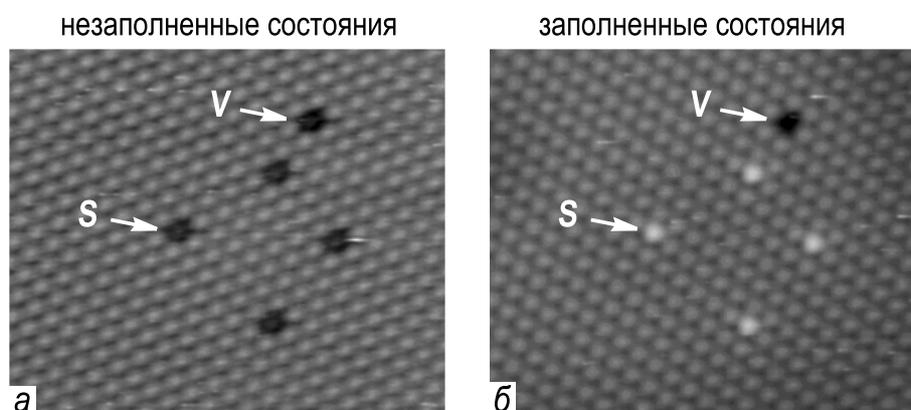


Рис. 9.18. СТМ изображения одного и того же участка поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$, полученные при

a – положительном (+2,3 В); b – отрицательном (-2,0 В) смещениях 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 $10^{10}\text{--}10^{13}\text{ с}^{-1}$ [9.11].

9.2.4. Дислокации

Выход винтовой дислокации на поверхности $\text{NaCl}(100)$. 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.

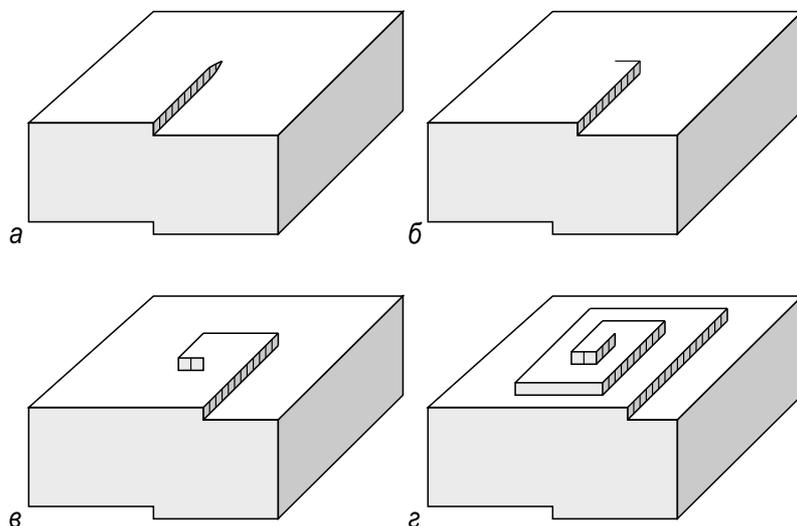


Рис. 9.19. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая последовательные стадии от (а) к (г) формирования пирамиды роста вокруг точки выхода винтовой дислокации

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 декорирования поверхности $\text{NaCl}(100)$ золотом (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 нормальной компоненте вектора Бюргерса. Для левой дислокации, у которой спираль ступеней имеет округлую форму, нормальная компонента вектора Бюргерса равна одному межплоскостному расстоянию решетки ($a/2 = 2,8 \text{ \AA}$), в то время как для правой дислокации с квадратной формой спирали ступеней она вдвое больше, то есть $5,6 \text{ \AA}$. Удвоение высоты ступени 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 плотноупакованного квазигексагонального атомного слоя, расположенного поверх слоев Au(100), в которых атомы образуют квадратную решетку. Реконструированная поверхность имеет периодичность $5 \times n$ ($n \simeq 25$) и выглядит на СТМ изображениях в виде рядов, ширина которых соответствует короткому периоду ($14,4 \text{ \AA}$) реконструкции. Ряды бегут вдоль направления $\langle 011 \rangle$ подложки. Верхний слой атомов относительно слабо связан с нижележащими слоями.

Если поверхность Au(100) подвергнуть малой дозе ($\sim 0,05 \text{ МС}$) бомбардировки ионами Ag^+ с энергией 600 эВ при температуре 300 К , на ней образуются дефекты двух типов (рис. 9.21). Это удлиненные впадины (помечены *A* на рис. 9.21) и особенности, имеющие форму вилки 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].

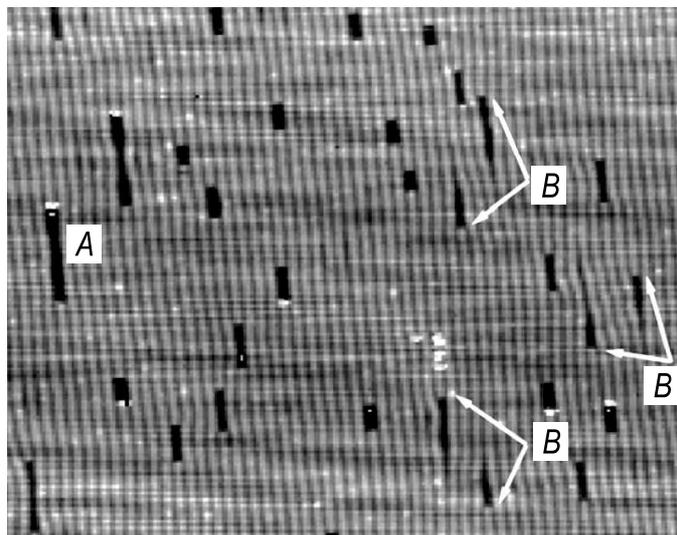


Рис. 9.21. СТМ изображение ($830 \times 830 \text{ \AA}^2$) поверхности Au(100) после бомбардировки $0,05 \text{ МС}$ ионов Ag^+ с энергией 600 эВ . Видны два типа дефектов: впадины (*A*) и индивидуальные 2D дислокации (*B*). Последние существуют парами, как это помечено стрелками [9.13]]

Эти дефекты представляют собой пример дислокационных структур в квазидвумерных системах. Обратите внимание, что двумерные

дислокации, обсуждаемые выше, заключены в верхнем атомном слое, который заканчивается на границе между реконструированным слоем и объемом кристалла. В двумерных дислокациях добавляется атомный ряд в отличие от случая трехмерных 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 поверхностной фазой, то есть домен поверхностной фазы 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 стенками*. 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 T_4 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 $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$, имеющая структуру линейных цепочек, существует в виде трех эквивалентных *ориентационных 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 приготовления (например, температуры подложки

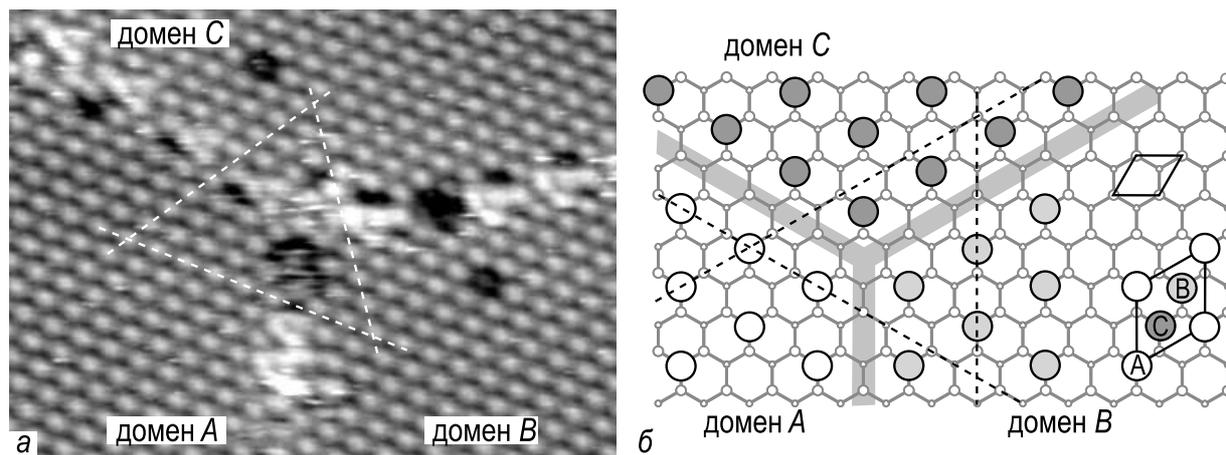


Рис. 9.22. *a* – СТМ изображение, показывающее границу между тремя антифазными доменами фазы $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-In}$; *b* – схематическая диаграмма, иллюстрирующая формирование трех антифазных домена из-за существования трех эквивалентных положения T_4 внутри элементарной ячейки $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, которые может занимать адатом In . Эти места отмечены буквами *A*, *B* и *C*, а соответствующие им домены $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ обозначены как домен *A*, домен *B* и домен *C*. Доменные границы закрашены серым цветом. Элементарные ячейки 1×1 и $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ обведены сплошной линией. Пунктирные линии, пересекающие границы, проведены для удобства сравнения СТМ изображения и схематической диаграммы

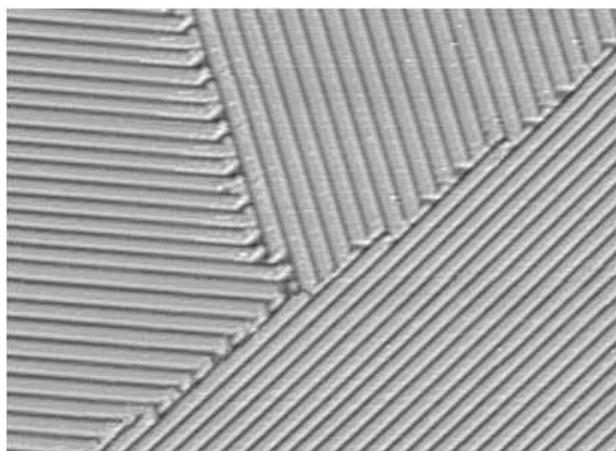


Рис. 9.23. СТМ изображение ($500\times 350 \text{ \AA}^2$), показывающее три эквивалентных ротационных домена поверхностной фазы $\text{Si}(111)4\times 1\text{-In}$

или скорости осаждения адсорбата), и не существует видимой причины для упорядочения доменных границ. Однако совсем другой случай представляют фазы с несоразмерной 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 1939 году и подробно проанализирована Франком и ван-дер-Мерве в 1949 году. Рассмотрим цепочку атомов адсорбата, связанных

упругими пружинками и находящихся в периодическом потенциале (рис. 9.24). Пружинки моделируют взаимодействие между атомами адсорбата, а потенциал описывает взаимодействие между адсорбатом и подложкой. Предполагается, что потенциал подложки жесткий, что вполне реалистично для пленок моноатомной толщины. Естественная длина пружинок b , период потенциала a . Пружинки стремятся сохранить межатомное расстояние b , в то время как потенциал заставляет их занимать потенциальные ямы, разделенные расстоянием a . Конкуренция между этими двумя тенденциями приводит к компромиссному межатомному расстоянию \bar{b} .

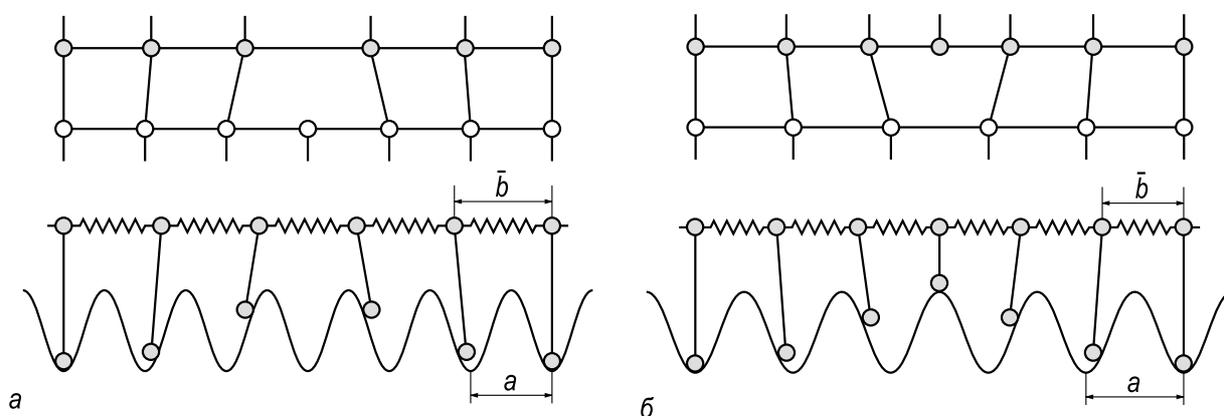


Рис. 9.24. Модель Френкеля–Конторовой/Франка–ван-дер-Мерве дислокаций несоответствия при,

a – положительном ($b > a$); b – отрицательном ($b < a$) несоответствии решеток. В случае (a) дислокация несоответствия представляет собой пустую потенциальную яму, то есть образуется легкая доменная стенка. В случае (b) дислокация несоответствия представляет собой два атома в одной яме, то есть образуется тяжелая доменная стенка [9.2])

Возможны два предельных случая. Если $\bar{b} = a$, то все атомы находятся в потенциальных минимумах, фаза соразмерная, а несоответствие решеток адаптируется за счет однородной деформации слоя. Если $\bar{b} = b$, атомы в среднем сохраняют свое межатомное расстояние, а несоответствие полностью адаптируется за счет образования дислокаций несоответствия. Расстояние между дислокациями дается выражением:

$$s = \frac{ab}{|b - a|}. \quad (9.8)$$

В общем случае \bar{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 межатомного расстояния система имеет меньшую энергию, если атомы адсорбата образуют домены, в пределах которых они занимают положения, близкие к потенциальным минимумам, а несоответствие адаптируется в основном за счет сжатия или растяжения межатомных расстояний на доменных границах. Механические напряжения, накапливающиеся внутри доменов, релаксируют на доменных границах. Например, если слой адсорбата сжат внутри доменов, то он растянут в области доменных границ. Такие границы, в которых концентрация атомов адсорбата меньше, чем внутри домена, называются *легкими доменными стенками*. Противоположный случай характеризуется термином *тяжелые доменные стенки*.

Поверхностные фазы, состоящие из доменов, имеющих почти соразмерную структуру, ограниченных периодической сеткой доменных границ иногда называют «слабо» *несоразмерными*.

Экспериментальные примеры представлены на рис. 9.25–9.26. На рис. 9.25 показана структура гексагонального плотноупакованного слоя Рb на поверхности Cu(111). Отношение объемных констант решетки для Рb и Cu составляет $4,11/3$. Константа решетки слоя Рb зависит от покрытия Рb и около $0,6 \text{ МС Рb}$ (идеальное покрытие $9/16 = 0,5625 \text{ МС}$) почти точно равно $4/3$ постоянной решетки Cu. 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 Cu адаптируется за счет дислокаций несоот-

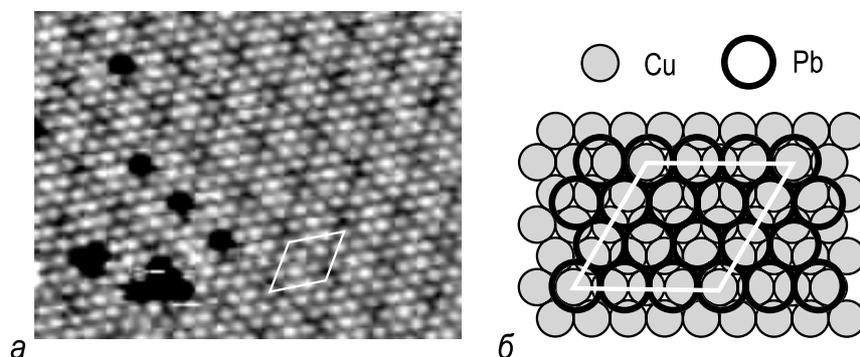


Рис. 9.25. *а* – СТМ изображение гексагонального плотноупакованного слоя Рb на поверхности Cu(111). Картина муара имеет периодичность 4×4 в тех направлениях, где три атома Рb располагаются на четырех атомах Cu, образуя таким образом дислокацию несоответствия. *б* – Атомная модель фазы Cu(111) 4×4 -Рb. Элементарная ячейка 4×4 обведена белой линией [9.14]

ветствия и только несколько процентов за счет однородного сжатия слоя РЬ.

На рис. 9.26 показана «слабо» несоизмерная структура так называемой γ -фазы Ga/Ge(111), которая формируется при насыщающем покрытии Ga около 0,7 МС. Структура γ -фазы представляет собой квазипериодическую сверхрешетку, образованную доменами со средним размером около $7,4a$ ($a = 4,0 \text{ \AA}$ для Ge(111)1 \times 1) (рис. 9.26, а). Как видно на СТМ 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

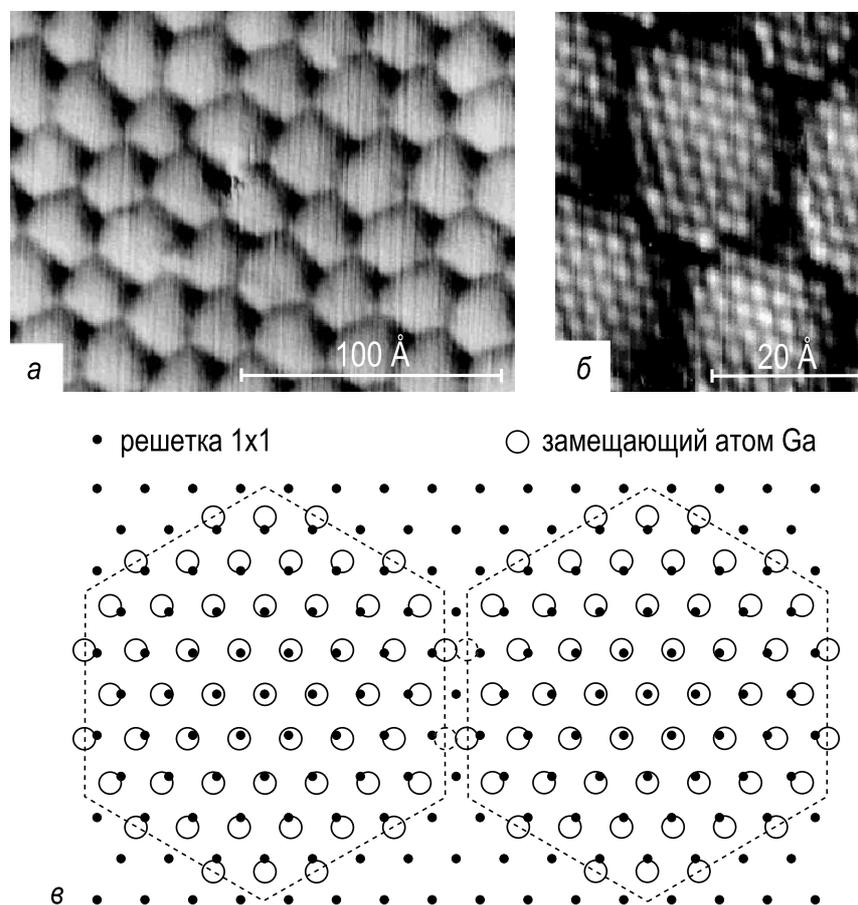


Рис. 9.26. «Слабо» несоизмерная Ga/Ge(111) γ -фазы,

а и б – СТМ изображения незаполненных состояний Ga/Ge(111) γ -фазы с различным увеличением; в – схематическая модель атомной структуры Ga/Ge(111) γ -фазы. Атомы Ga (показаны белыми кружками) замещают верхние атомы Ge, в результате чего образуется поверхностный слой со стехиометрией GeGa. Механические напряжения поверхности из-за $\sim 10\%$ -ного несоответствия решеток приводит к образованию доменной структуры с легкими 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]

домена атомы Ga располагаются практически в идеальных положениях объемной решетки. Но по мере приближения к периферии домена атомы Ga все дальше смещаются от идеальных положений. Деформация сжатия внутри домена компенсируется за счет доменной границы, обедненной атомами Ga (легкой доменной стенки). На рис. 9.26, в это проиллюстрировано схематически для идеализированного домена в форме правильного шестиугольника [9.15].

9.2.6. Ступени

Атомные ступени на вицинальной поверхности Si(100). Рассмотрим вицинальную поверхность Si(100), отклоненную в направлении [011] (рис. 9.27).

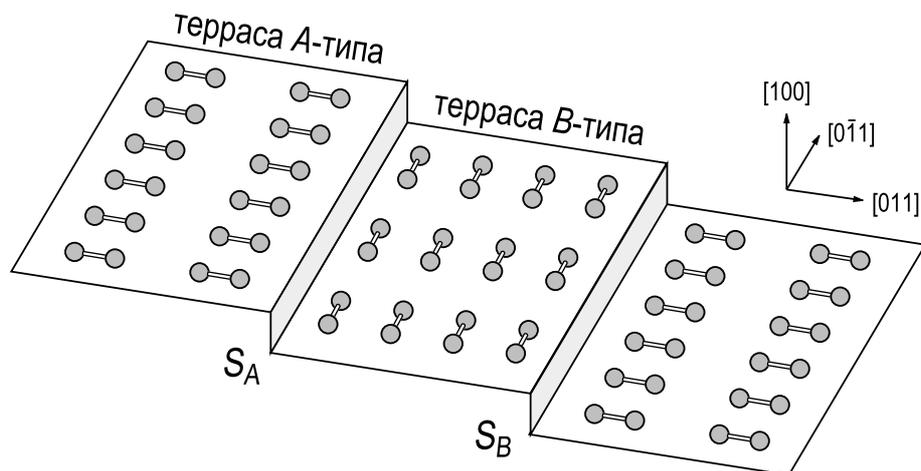


Рис. 9.27. Схематическое изображение вицинальной поверхности Si(100), разориентированной в направлении [011]. На соседних террасах димерные ряды повернуты на 90° : На террасе А-типа димерные ряды параллельны нижней ступени, называемой ступенью S_A . На террасе В-типа димерные ряды перпендикулярны нижней 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 $a_0 = 5,43 \text{ \AA}$. Расстояние между ступенями (то есть ширина террас) равно $a_0/(4 \operatorname{tg} \alpha)$, 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 А-типа и В-типа.

- Выше ступени *A*-типа (обозначается S_A) терраса (называемая *террасой A-типа*) содержит димерные ряды, ориентированные *параллельно* краю ступени.
- Выше ступени *B*-типа (обозначается S_B) терраса (называемая *террасой 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 отсечение верхнего слоя между двумя димерными рядами и удаление одной полуплоскости 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 отсечь верхний слой между двумя соседними димерами и удалить полуплоскость (рис. 9.29). В этом случае образуется одна оборванная связь 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 отсечение верхней атомной плоскости между двумя димерными рядами и удаление полуплоскости на бесконечность. *б* – Сформировавшаяся ступень S_A . Димеризованные атомы показаны серыми кружками

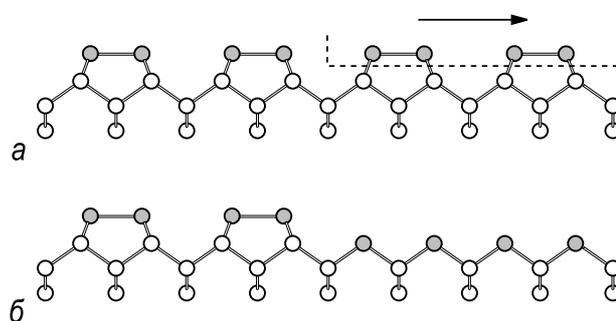
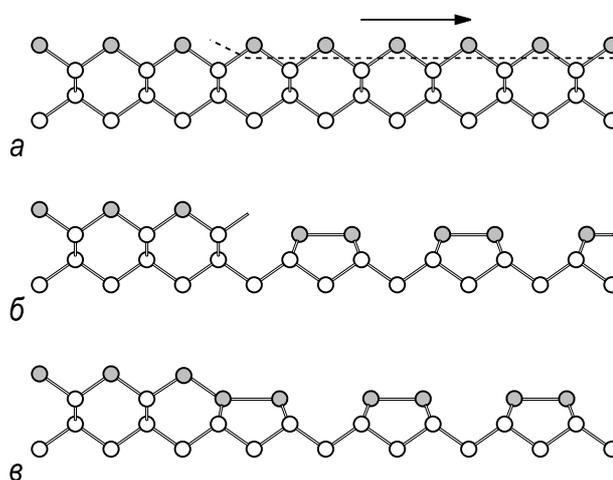


Рис. 9.29. *а* – Схема воображаемого процесса формирования ступени S_B , включающего отсечение верхней атомной плоскости между двумя димерами и удаление полуплоскости на бесконечность. *б* – Сформировавшаяся *неперестроенная* (*non-bonded*) ступень S_B . *в* – *Перестроенная* (*rebonded*) ступень S_B , образующаяся из неперестроенной 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 переключения связей между атомами, как показано на рис. 9.29, б и в. Сформировавшуюся ступень называют *перестроенной* (*rebonded*) ступенью S_B . Очевидно, что энергия перестроенной ступени S_B ниже, чем энергия неперестроенной ступени S_B .

В своей классической работе [9.16] Чади 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:

$$\varepsilon(S_A) = 0,01 \pm 0,01 \text{ эВ/атом},$$

$$\varepsilon(S_B) = 0,15 \pm 0,03 \text{ эВ/атом},$$

$$\varepsilon(D_A) = 0,54 \pm 0,10 \text{ эВ/атом},$$

$$\varepsilon(D_B) = 0,05 \pm 0,02 \text{ эВ/атом}.$$

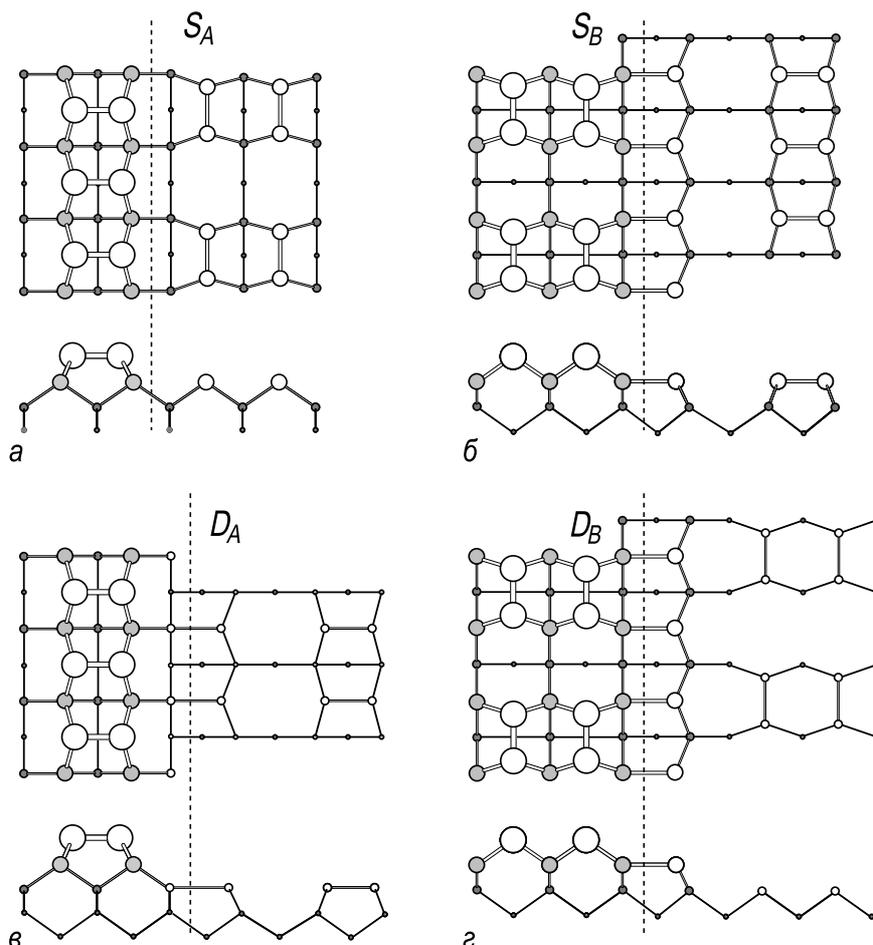


Рис. 9.30. Атомная структура различных типов ступеней на вицинальной поверхности Si(100),

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 $\varepsilon(S_B)$ относится к перестроенной ступени S_B (по оценке энергия неперестроенной ступени S_B , по крайней мере, на $0,16 \pm 0,02$ эВ/атом выше).

Величины энергий $\varepsilon(S_A)$ и $\varepsilon(S_B)$, определенные из данных СТМ и ДМЭ, совпадают по порядку величины с энергиями, рассчитанными Чади. Однако экспериментальные величины $\varepsilon(S_A)$ ($0,028 \pm 0,002$ 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 $\varepsilon(S_B)$ ($0,09 \pm 0,01$ 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 Чади. Результаты более поздних расчетов ($\varepsilon(S_A) = 0,019 \pm 0,005$ эВ/атом; $\varepsilon(S_B) = 0,08 \pm 0,01$ эВ/атом [9.18]) находятся в лучшем соответствии с экспериментальными результатами.

Как можно видеть, изломы на ступенях одного типа представляют собой сегменты ступеней другого типа, то есть на ступенях 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 гладкие), чем ступени S_B . СТМ наблюдения ясно подтверждают этот вывод (рис. 9.31).

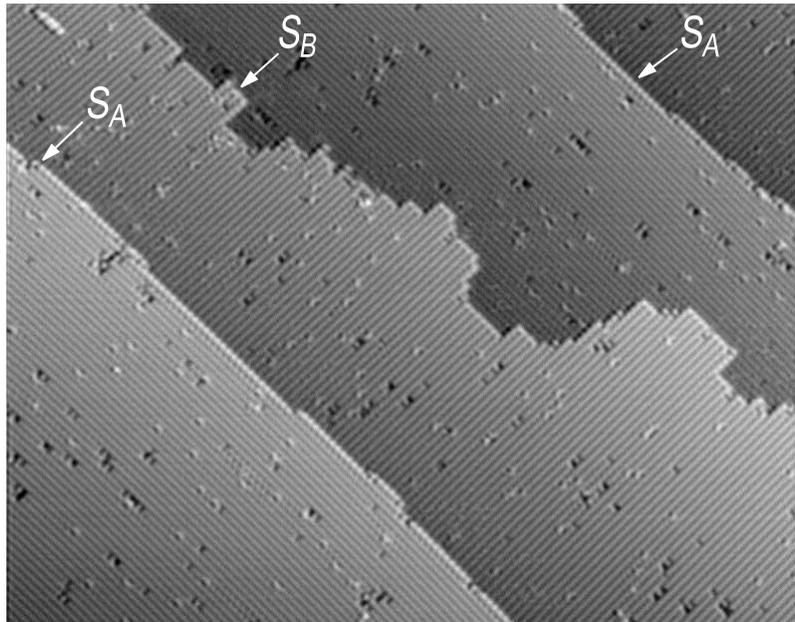


Рис. 9.31. СТМ изображение ($900 \times 600 \text{ \AA}^2$) вицинальной поверхности Si(100), иллюстрирующее структуру ступеней. Из-за различия в энергии формирования изломов ступени S_A гладкие, а ступени S_B шероховатые

Возвращаясь к (9.9), можно заметить, что энергия образования двойной ступени D_B меньше суммы энергий образования ступеней S_A и S_B : $\varepsilon(D_B) < \varepsilon(S_A) + \varepsilon(S_B)$. Поэтому, можно ожидать, что при определенных условиях ступени двойной высоты заместят одноатомные ступени. Действительно, если при малых углах отклонения (менее $\sim 2^\circ$) большинство ступеней имеют моноатомную высоту, то при углах больше $\sim 3^\circ$ вицинальные поверхности Si(100) демонстрируют сильную тенденцию к образованию двойных ступеней. В идеальном случае, когда все ступени двойной высоты, на такой поверхности сохраняется только одна ориентация димерных рядов и ее называют *однодоменной поверхностью Si(100)2×1*.

Используя внешнее воздействие, поверхность Si(100) с равной долей террас A - и B -типа (то есть домены 2×1 и 1×2) можно модифицировать в поверхность с преобладанием одного типа доменов. Например, изгиб изначально плоского образца Si(100) при температуре $550\text{--}800^\circ\text{C}$ приводит к тому, что доля доменов 2×1 и 1×2 становится неравной, причем преобладает домен, сжатый вдоль направления связи димеров. Эффект выходит на насыщение при деформации 0,1%, когда около 90% площади поверхности занимает преобладающий домен (рис. 9.32).

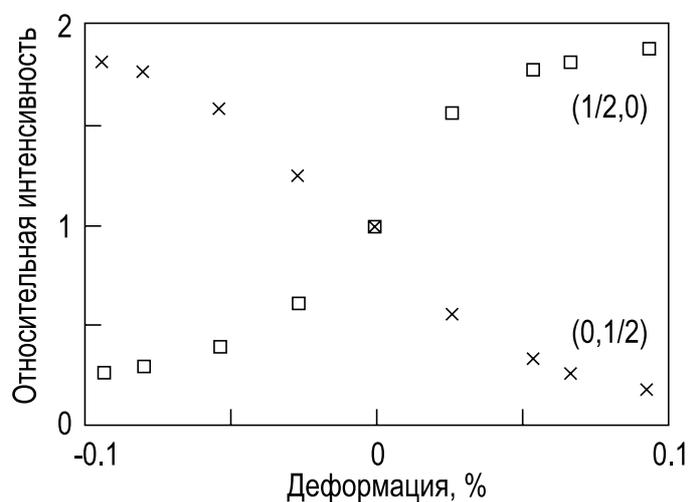


Рис. 9.32. Интенсивность рефлексов картины ДМЭ от доменов 1×2 (показана крестами) и 2×1 (показана квадратами) поверхности Si(100), как функция деформации поверхности. Домен, сжатый вдоль связи димеров, оказывается предпочтительным [9.20]

Другой пример – это перестройка ступеней, вызванная нагревом постоянным током. Оказывается, что направление тока влияет на движение ступеней при сублимации и меняет долю доменов 2×1 и 1×2 . В случае направления тока «вверх по ступеням» преобладают ступени A -типа, а при направлении тока «вниз по ступеням» террасы B -типа. Было установлено, что изменение типа поверхности при смене направления тока имеет обратимый характер. Рисунок 9.33 схематически иллюстрирует это явление; результаты экспериментальных наблюдений

с помощью отражающей электронной микроскопии представлены на рис. 6.9.

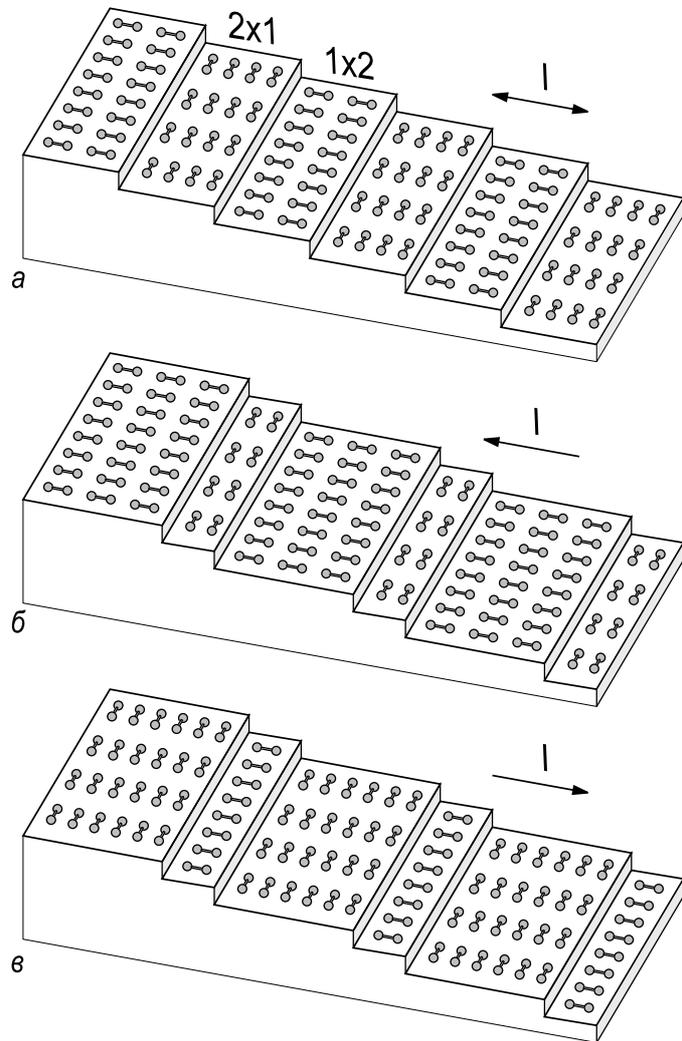


Рис. 9.33. Влияние направления тока на структуру ступеней поверхности Si(100) при сублимации,

а – при переменном токе площади доменов 2×1 (террас А-типа) и 1×2 (террас В-типа) равны; *б* – при направлении тока «вверх по ступеням» преобладают террасы А-типа; *в* – при направлении тока «вниз по ступеням» преобладают террасы В-типа [9.21]

9.2.7. Фасетирование

Фасетирование вицинальной поверхности Si(111). Вицинальная поверхность Si(111), разориентированная на 10° в направлении $[11\bar{2}]$, состоит из моноатомных ступеней при температурах выше перехода $1 \times 1 - 7 \times 7$. В ходе охлаждения фасетки (111) с реконструкцией 7×7 возникают при температуре около 775°C , что примерно на 90°C ниже температуры перехода на номинально плоской поверхности Si(111). При дальнейшем понижении температуры Si(111) 7×7 фасетки разрастаются, а моноатомные ступени собираются в макроступени. Угол наклона макроступеней непрерывно увеличивается и, когда достигает примерно 15° при температуре ниже 700°C , макроступени

трансформируются в реконструированные фasetки (331) с углом наклона 22° . При 620°C макроступеней не остается и вся поверхность состоит только из фasetок (331) и (111). Широкие фasetки (111) всегда покрыты реконструкцией 7×7 , а реконструкция 5×5 наблюдается только на узких фasetках (111), прилегающих к фasetкам (331) (рис. 9.34). Можно видеть, что фasetирование вицинальной поверхности Si(111) вызвана переходом " 1×1 "– 7×7 и, следовательно, представляет собой пример *фasetирования, вызванного сменой реконструкции*.

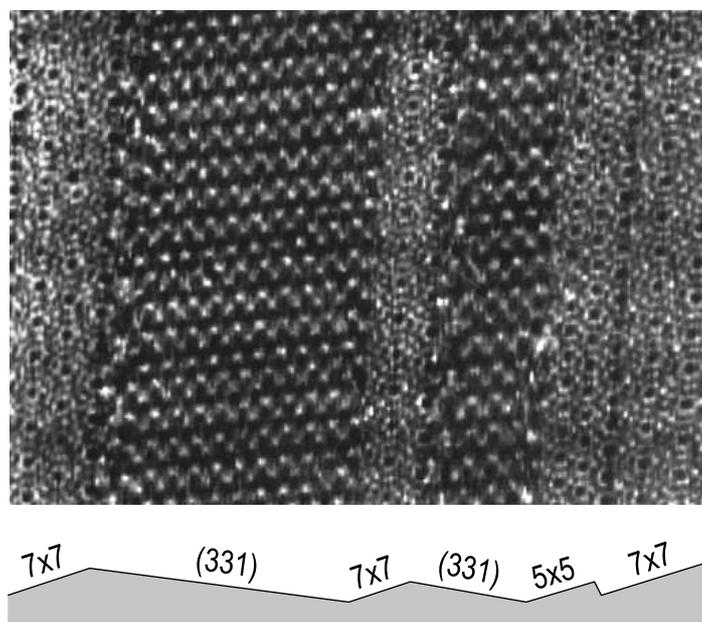


Рис. 9.34. СТМ изображение ($600\times 420 \text{ \AA}^2$) вицинальной поверхности Si(111), разориентированной на 10° в направлении $[11\bar{2}]$, при 620°C [9.22]

Фасетирование вицинальной поверхности Si(100), индуцированное осаждением Au. В качестве примера *фasetирования, вызванного адсорбатом*, рассмотрим эффект адсорбции Au на морфологию вицинальной поверхности Si(100), наклоненной на угол 4° в направлении $[011]$. До осаждения Au поверхность имела однодоменную структуру 1×2 на террасах *B*-типа, ограниченных двойными ступенями D_B (рис. 9.35, *a* и *в*). В результате адсорбции Au при 800°C на террасах формируется несоразмерная структура " $5\times 3,2$ "-Au. Сформировавшаяся реконструкция меняет энергию поверхности и исходный эшелон регулярных ступеней трансформируется в структуру «гор и долин» («hill-and-valley»), состоящую из широких террас (100) и макроступеней. Последние затем трансформируются в фasetки (911) со структурой " 8×2 "-Au (рис. 9.35, *б* и *г*). Интересно, что ДМЭ наблюдения указывают на формирование однодоменной структуры " $5\times 3,2$ "-Au

с периодом $5a$ перпендикулярно ступеням. Это означает, что все террасы (100) A -типа, хотя исходная поверхность $\text{Si}(100)1 \times 2$ содержала только террасы B -типа [9.23, 9.24].

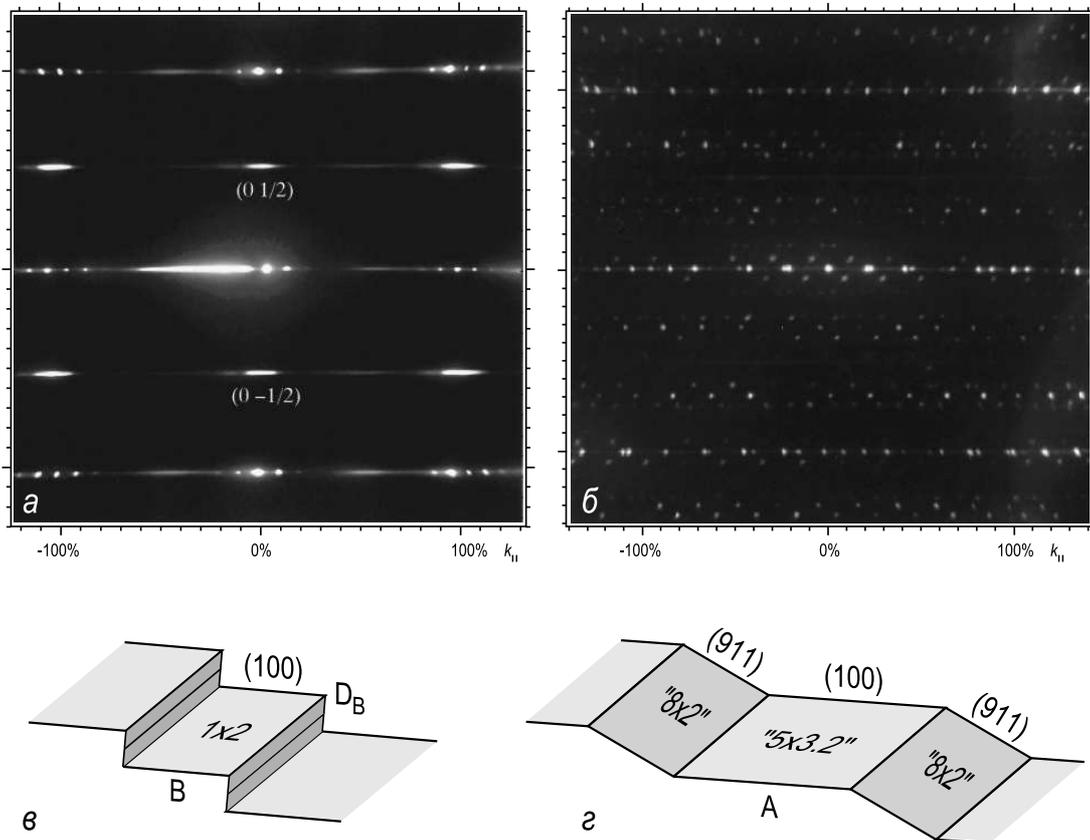


Рис. 9.35. Фасетирование вицинальной поверхности $\text{Si}(100)$, вызванное адсорбцией Au. Картины ДМЭ, снятые, a – до; b – после индуцированного Au фасетирования при 800°C . На $(в)$ и $(г)$ схематически показана структура поверхности до и после перехода [9.23]

Задачи

- 9.1. Используя модель ТСИ с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями, напишите выражения для энергии формирования адатома на ступени и вакансии на ступени.
- 9.2. Используя построение Вульфа, определите равновесную форму трехмерного простого кубического ТСИ кристалла, учитывая взаимодействие,
 - (а) только между ближайшими соседями;
 - (б) между первыми и вторыми соседями.

- 9.3.** При высокой концентрации димерные вакансии на поверхности Si(100) образуют упорядоченную суперструктуру Si(100) $2 \times n$ с $6 \leq n \leq 10$ (см. рис. 9.14, б). Суперструктура состоит из сегментов димерных рядов, разделенных димерными вакансиями. Оцените диапазон концентраций, при которых наблюдается суперструктура $2 \times n$. Предположите, что линии димерных вакансий состоят из,
- двойных димерных вакансий;
 - вакансионных комплексов, содержащих одиночную и двойную вакансии, разделенных «отщепленным» димером (см. рис. 9.13).

Дополнительная литература

- *Ebert P.* Nano-Scale Properties of Defects in Compound Semiconductor surfaces // Surf. Sci. Rep. 1999. V. 33. P. 121–303. (обзор свойств точечных дефектов, вакансий и легирующих примесей на поверхности (110) полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$)
- *Jeong H.-C., Williams E.D.* Steps on Surfaces: Experiment and Theory // Surf. Sci. Rep. 1999. V. 34. P. 171–294.
- *Henzler M., Ranke W.* Structural defects at surfaces // Physics of Solid Surfaces. Landolt Börnstein. V. III/24a. Ed. by G. Chiarotti. – Berlin: Springer, 1993. Chapter 2.3 (данные о структурных дефектах на чистых поверхностях различных кристаллов)
- *Chernov A.A.* Modern Crystallography III. Crystal Growth. – Berlin: Springer, 1984. Chapter 1 (подробно о модели ТСИ и ее применениях)
- *Markov I.V.* Crystal Growth for Beginners. – Singapore: World Scientific, 1995. 564 p. Chapter 1 (о модели ТСИ и ее применениях)

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 вносит реконструкция поверхности. Модификации касаются перераспределения плотности заряда в приповерхностной области и появления специфических 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 нереальная задача, так как твердое тело содержит порядка 10^{23} электронов на см^3 , в то время как точное решение 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 виде присуждения Нобелевской премии по химии в 1998 году Вальтеру Кону (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 Хохенбергом (Hohenberg) и Коном [10.1], которая гла-

сит, 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 невзаимодействующего 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:

$$U = U_{ec} + U_{ee} + U_{cc} \quad (10.3)$$

с

$$U_{ec} = -e^2 \sum_{\mathbf{R}} Z \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{r}, \quad (10.4)$$

$$U_{ee} = \frac{1}{4} e^2 \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (10.5)$$

$$U_{cc} = e^2 \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \frac{ZZ'}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}, \quad (10.6)$$

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 электроны с одинаковым спином избегают сближения, в результате чего электрон-электронное кулоновское отталкивание уменьшается. Соответствующий выигрыш в энергии называют обменной энергией. Вклад дополнительных членов, описывающих взаимодействие между электронами с противоположно

направленными спинами, определяют как корреляционная энергия. Обычно кинетическая энергия и кулоновский член имеют близкие 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

$$n(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (10.9)$$

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 называемая *приближение локальной плотности (ПЛП) (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 заменяются равномерным фоном положительного заряда с плотностью, равной величине, получаемой при усреднении по пространству распределения заряда ионов. Эта простейшая модель дает с разумной точностью описание электронных свойств простых металлов, таких как Na, Mg или Al, для которых зону проводимости составляют только s - и p -электроны.

Давайте применим модель желе для задачи поверхности. Для полубесконечной поверхности с направлением z вдоль нормали к поверхности распределение положительного заряда $n^+(\mathbf{r})$ имеет вид ступени при $z = 0$, то есть

$$n^+(\mathbf{r}) = \begin{cases} \bar{n}, & z \leq 0 \\ 0, & z > 0. \end{cases} \quad (10.11)$$

На практике принято выражать плотность положительного заряда фона \bar{n} в терминах безразмерной величины r_s (среднего расстояния между электронами) и радиуса Бора $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0,529 \text{ \AA}$. По определению $r_s a_0$ — это радиус сферы, содержащей ровно один электрон, то есть

$$\frac{4\pi}{3}(r_s a_0)^3 = \frac{1}{\bar{n}}. \quad (10.12)$$

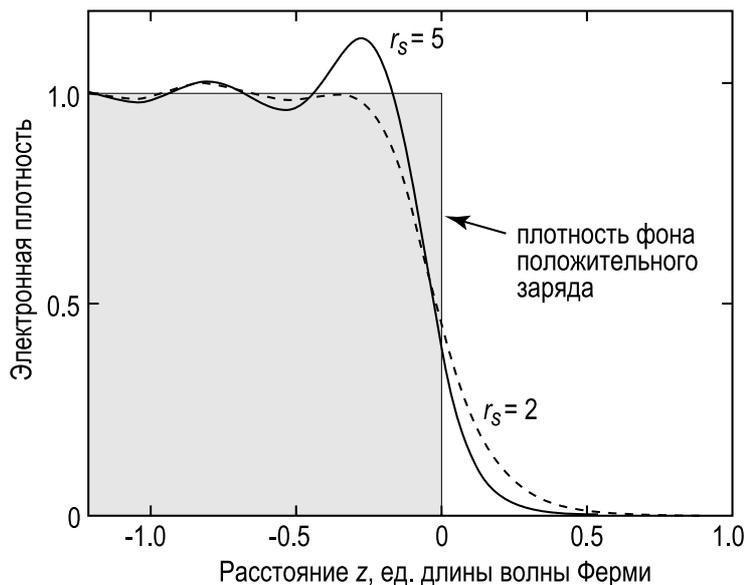
Плотность электронов должна удовлетворять следующим условиям:

$$\lim n(\mathbf{r}) = \begin{cases} \bar{n}, & z \rightarrow -\infty \\ 0, & z \rightarrow +\infty. \end{cases} \quad (10.13)$$

Профиль концентрации электронов в основном состоянии для полубесконечной модели желе, рассчитанный в классической работе Лэнга (Lang) и Кона [10.3] с использованием подхода ТФП–ПЛП, показан на рис. 10.1. Ясно видны две основные особенности.

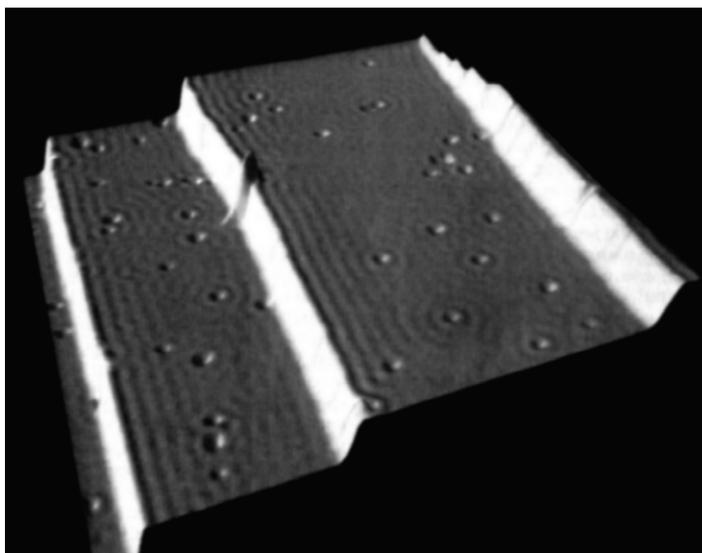
- Во-первых, распределение электронов проникает через поверхность в вакуум, спадая до нуля на расстоянии $1\text{--}3 \text{ \AA}$ от поверхности. Перетекание заряда приводит к дисбалансу положительного и отрицательного зарядов, в результате чего на поверхности формируется электростатический диполь с отрицательным полюсом сверху.
- Во-вторых, вглубь объема плотность электронов осциллирует, асимптотически приближаясь к величине объемной плотности \bar{n} . Это *осцилляции Фриделя (Friedel)*, имеющие период π/k_F , где волновой вектор Ферми равен $k_F = (3\pi\bar{n})^{1/3}$. Осцилляции Фриделя возникают как ответ электронного газа на резкое изменение в распределении положительного заряда фона. Они являются характерной

Рис. 10.1. Профиль электронной плотности у поверхности в модели желе для двух значений плотности положительного фона: $r_s = 2$ (сплошная линия) моделирует Al и $r_s = 5$ (пунктирная линия) моделирует Cs. Расстояние дано в единицах длины волны Ферми $2\pi/k_F$, которая равна $3,45 \text{ \AA}$ для $r_s = 2$ и $8,65 \text{ \AA}$ для $r_s = 5$ [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 заряженными 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 Cu(111), полученное при положительном потенциале на образце 0,1 В. Ясно видны осцилляции Фриделя поверхностной плотности электронов около ступеней и точечных дефектов. Вертикальный масштаб изображения сильно растянут, чтобы осцилляции Фриделя были видны более четко [10.4]



Присутствие поверхностного диполя приводит к вариациям электростатического потенциала $v(z)$, как показано пунктирной линией на рис. 10.3. Вариации полного эффективного потенциала, который включает в себя также член, ответственный за обменно-корреляцион-

ные эффекты, $v_{eff}(z) = v(z) + v_{xc}(z)$ показан на рис. 10.3 сплошной линией.

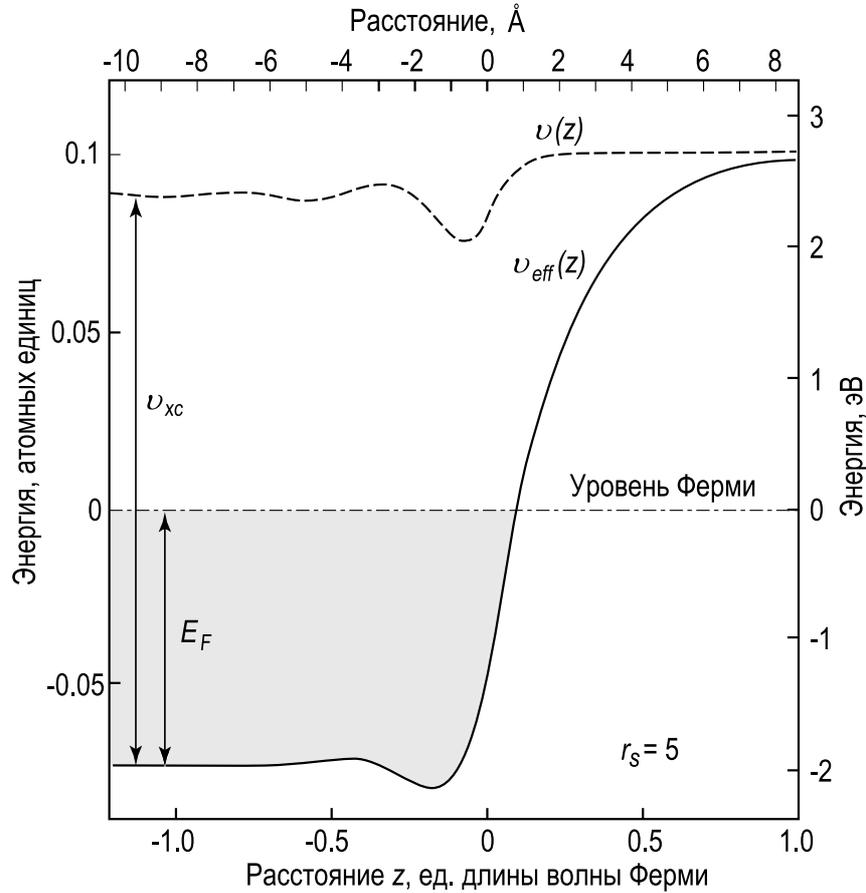


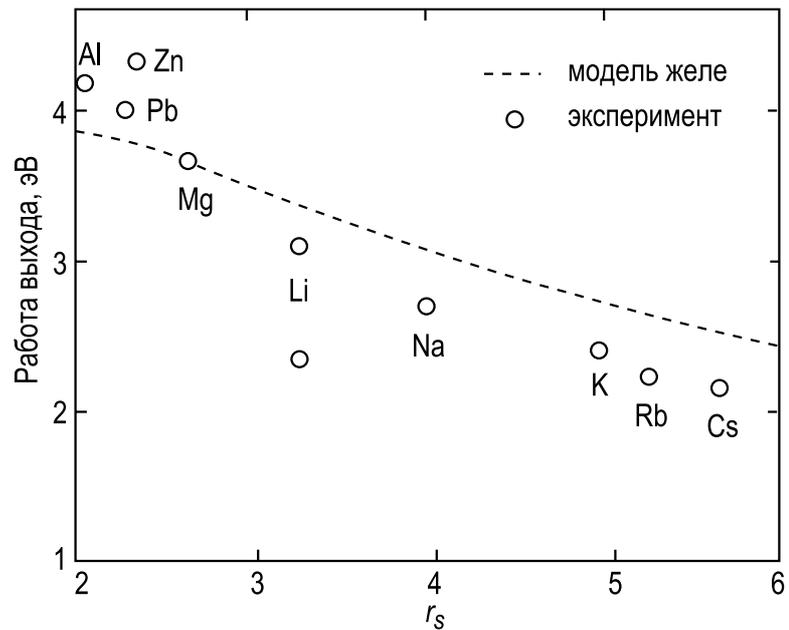
Рис. 10.3. Пространственное распределение электростатического потенциала $v(z)$ (пунктирная линия) и полного эффективного одноэлектронного потенциала v_{eff} (сплошная линия) вблизи поверхности в модели желе для $r_s = 5$ [10.3]

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 $E_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2\bar{n})^{2/3}$, 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 краевые условия уравнения Шредингера. Для одномерной задачи потенциал можно принять в упрощенном виде, показанном на рис. 10.5, а. В этом случае имеются 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 решение

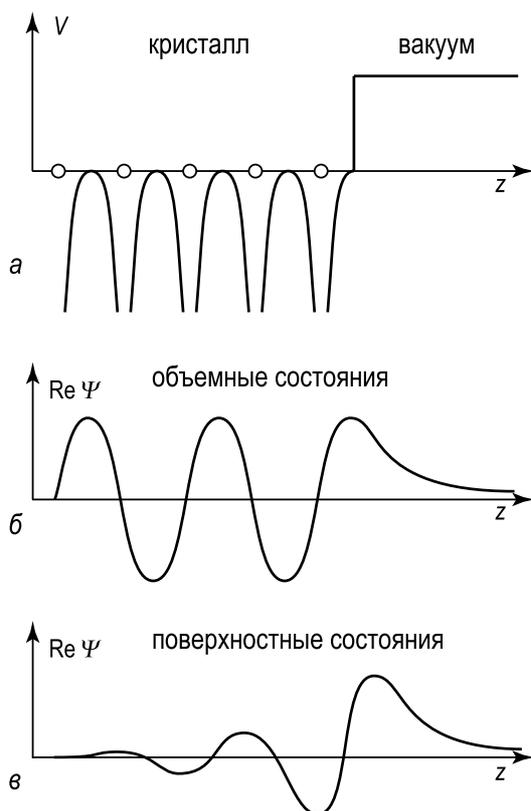


Рис. 10.5. *a* – Одномерный модельный потенциал полубесконечной решетки. Два типа волновых функций в полубесконечном кристалле, *б* – объемные состояния; *в* – поверхностные состояния

ищут в виде плоских волновых функций. Существование состояний Шокли обусловлено только наличием границы кристалла и не требует каких-либо отклонений от объемных параметров. Этот подход в основном применим для нормальных металлов и некоторых узкозонных полупроводников.

- *Состояния Тамма* получают при использовании модели сильной связи, в которой имеют дело с волновыми функциями, построенными из атомно-подобных 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 ненасыщенных (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, *a*). 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

проекцию 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).

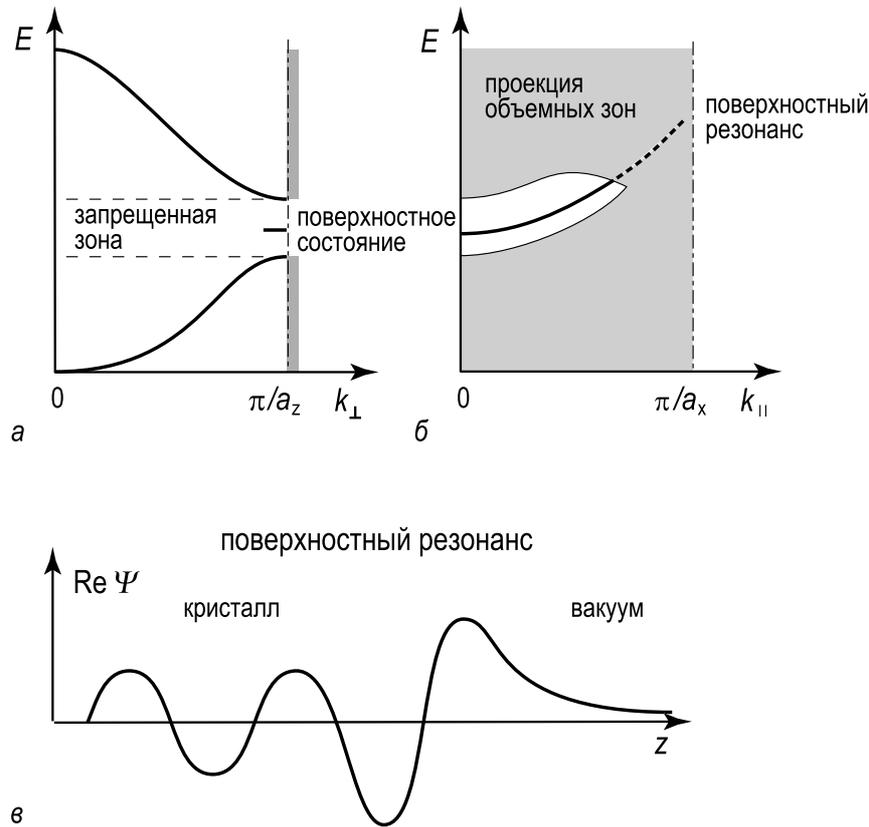


Рис. 10.6. *a* – Одномерное представление структуры объемных зон в направлении, перпендикулярном к поверхности, $E(k_{\perp})$. Проекция объемных зон на зону Бриллюэна поверхности показана серыми отрезками. Поверхностное состояние возникает в запрещенной зоне. *б* – Дисперсия поверхностного состояния в направлении, параллельном поверхности, $E(k_{\parallel})$, наложенная 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 в ее основном состоянии. Кроме собственных состояний существуют другие поверхностные состояния, которые обусловлены возмущениями потенциала идеальной поверхности. Это

несобственные поверхностные состояния и поверхностные состояния потенциала изображения.

- *Несобственные поверхностные состояния (extrinsic surface states)* связаны с нарушениями 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 дефектов.
- *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 перераспределению заряда в кристалле таким образом, что возникает потенциал притяжения. Притяжение можно представить в виде кулоновского взаимодействия реального электрона снаружи кристалла и его положительного заряда изображения внутри кристалла. В простейшем случае потенциал изображения имеет вид $v_{image} = -e^2/4z$, где z – расстояние от поверхности. Если проекция объемных 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 захвачен в связанное состояние. Эти состояния потенциала описываются набором уровней, подобном сериям 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 фотоэмиссия с угловым разрешением;
- обратная фотоэмиссия с разрешением по $k_{||}$;
- сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

Ультрафиолетовая фотоэмиссия с угловым разрешением (УФЭС-УР) – это основной метод для исследования *заполненных состояний*. Основной принцип использования УФЭС-УР заключается в измерении кинетической энергии и волнового вектора электронов, испускаемых кристаллом в результате фотоэмиссии, и построении на основе полученных данных кривой дисперсии поверхностных состояний. Детальное описание этого метода дано в разделе 4.4.

Обратная фотоэмиссия с разрешением по k_{\parallel} (ОФЭС-РК) (k_{\parallel} -resolved inverse photoemission (KRIPS)) дает информацию о незаполненных состояниях. В процессе обратной фотоэмиссии (рис. 10.7, а) электрон с энергией eU попадает в твердое тело и заполняет возбужденное состояние $E_1 = eU$, а затем переходит в более низкое незаполненное состояние E_2 . Выделяющаяся при этом энергия уносится фотоном $\hbar\omega = E_1 - E_2$. 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 снимается спектр испускаемых фотонов (Fig. 10.7, в).

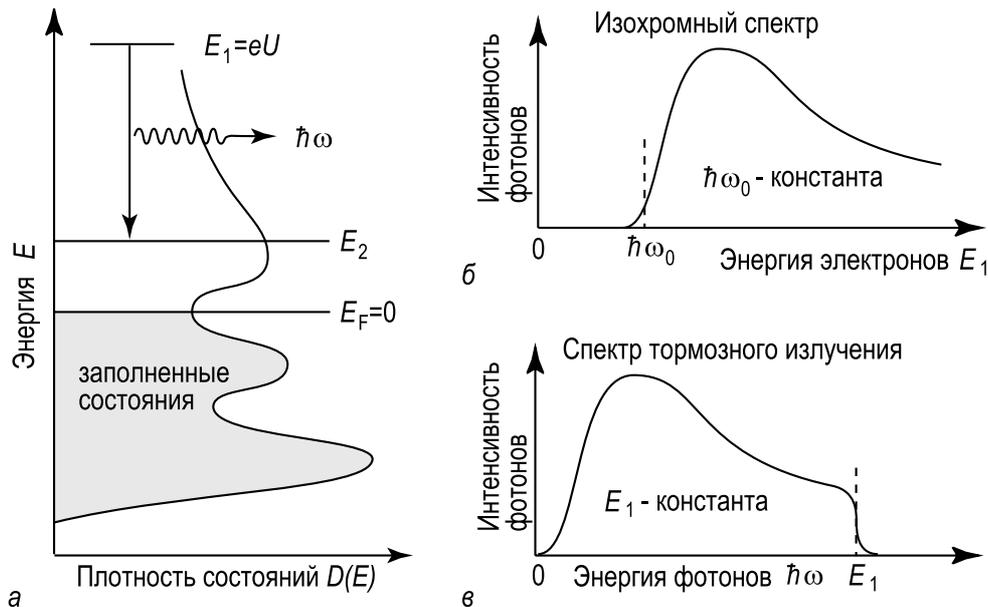


Рис. 10.7. а – Схематическая иллюстрация процесса обратной фотоэмиссии. б – Схематический изохромный спектр. в – Схематический спектр тормозного излучения

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 – *двухфотонная фотоэмиссионная спектроскопия*. Принцип этого метода заключается в заселении незаполненных состояний путем фотовоз-

буждения пучком лазера, а затем зондировать их с помощью фотоэмиссии.

Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия (СТМ/СТС) (см. раздел 6.7.) зондирует либо заполненные, либо незаполненные состояния в зависимости от полярности приложенного напряжения. В режиме СТС можно получить данные о плотности состояний в локальной области атомного масштаба. В режиме СТМ получают изображения пространственного распределения определенной плотности состояний. Для определения закона дисперсии $E(k_{\parallel})$ поверхностных состояний с помощью СТМ измеряют период поверхностных осцилляций Фриделя (рис. 10.2), из которого прямо находится параллельный волновой вектор k_{\parallel} при энергии E , связанной с напряжением, приложенным между иглой и образцом (рис. 10.8).

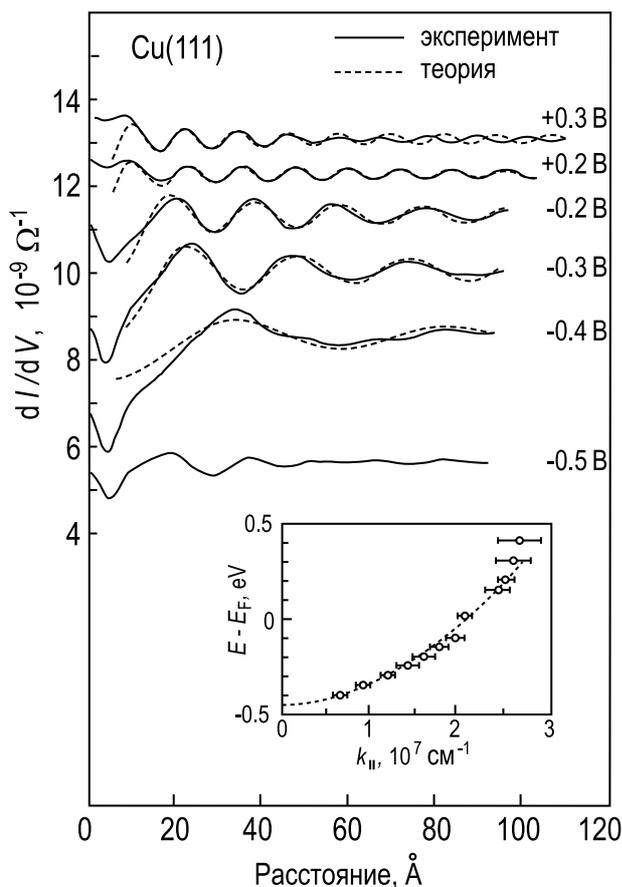
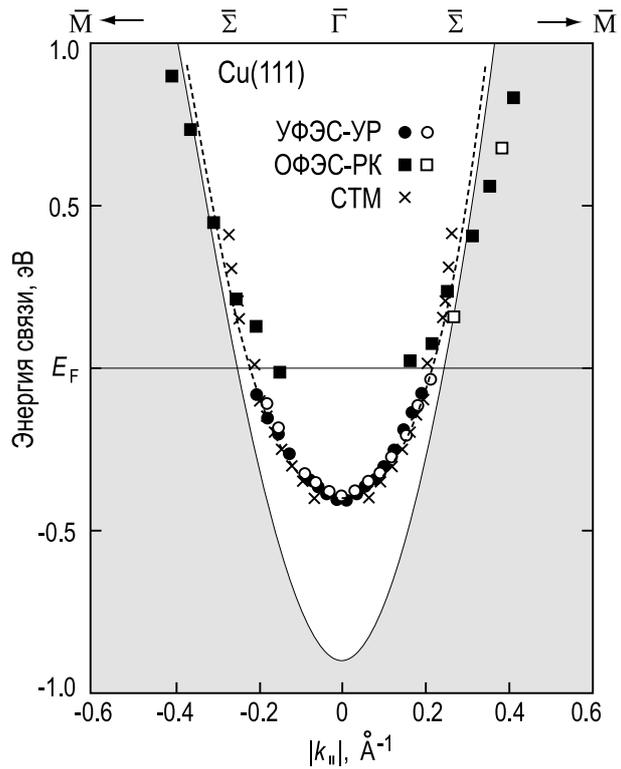


Рис. 10.8. Определение дисперсии поверхностных состояний $E(k_{\parallel})$ по периоду осцилляций Фриделя поверхностной плотности электронов вблизи края ступени (см. рис. 10.2). Пространственное распределение плотности состояний дается величиной dI/dV , измеренной как функция расстояния (на верхней террасе) 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 Cu(111). Дисперсию поверхностных состояний ниже энергии Ферми E_F определя-

ли с помощью УФЭС-УР, и оказалось, что она имеет параболическую форму с эффективной массой электрона m^* , составляющей 0,46 от массы свободного электрона m_e и минимумом зоны на 0,39 эВ ниже E_F . Дисперсия выше E_F , определенная с помощью ОФЭС-РК, гладко стыкуется с данными УФЭС-УР. Результаты, полученные с помощью СТМ (рис. 10.8), охватывают энергии выше и ниже E_F и тоже дают параболический закон дисперсии с минимумом на 0,44 эВ ниже E_F и $m^* = 0,38m_e$.

Рис. 10.9. Закон дисперсии для поверхностной зоны вблизи E_F на поверхности Cu(111), экспериментально определенный с помощью комбинации методов, а именно УФЭС-УР (белые и черные кружки для энергии фотонов 16,8 эВ и 11,8 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 (крестики [10.4]). Затемненная область соответствует проекции объемных зон



10.4. Электронная структура некоторых поверхностей

Здесь будет рассмотрена электронная структура нескольких поверхностей. Все примеры относятся к поверхности Si(111), что позволяет нам проследить влияние реконструкции (Si(111)2×1 в сравнении с Si(111)7×7) и адсорбатов (Si(111)2×1 и Si(111)7×7 в сравнении с Si(111)1×1-As и Si(111)√3×√3-In) на электронную структуру поверхности. Этот выбор еще обусловлен тем, что атомная структура рассматриваемых поверхностей хорошо известна, что позволяет установить связь между наблюдаемыми поверхностными электронными состояниями и особенностями атомной структуры поверхности.

10.4.1. Si(111)2×1

Известно, что сколотая поверхность Si(111)2×1 имеет структуру, описываемую моделью π -связанных цепочек Пэнди (см. рис. 7.15, б). Характерной чертой этой моделью являются зигзагообразные цепочки поверхностных атомов, связанных друг с другом π -связями подобно тому, как это происходит в органических материалах. Образование π -связей приводит к возникновению двух поверхностных зон, из которых заполненная соответствует связывающим π -орбиталям, а незаполненная антисвязывающим (разрыхляющим) π^* -орбиталям. Дисперсия этих зон поверхностных состояний была определена экспериментально с помощью методов УФЭС-УР и ОФЭС-РК и теоретически рассчитана на основе модели π -связанных цепочек (рис. 10.10). Зоны проявляют сильную дисперсию вдоль направления цепочек ($\bar{\Gamma}\bar{J}$) и слабую дисперсию поперек цепочек ($\bar{J}\bar{K}$). Зоны π и π^* разделены в точке \bar{J} запрещенной зоной шириной $\sim 0,5$ эВ.

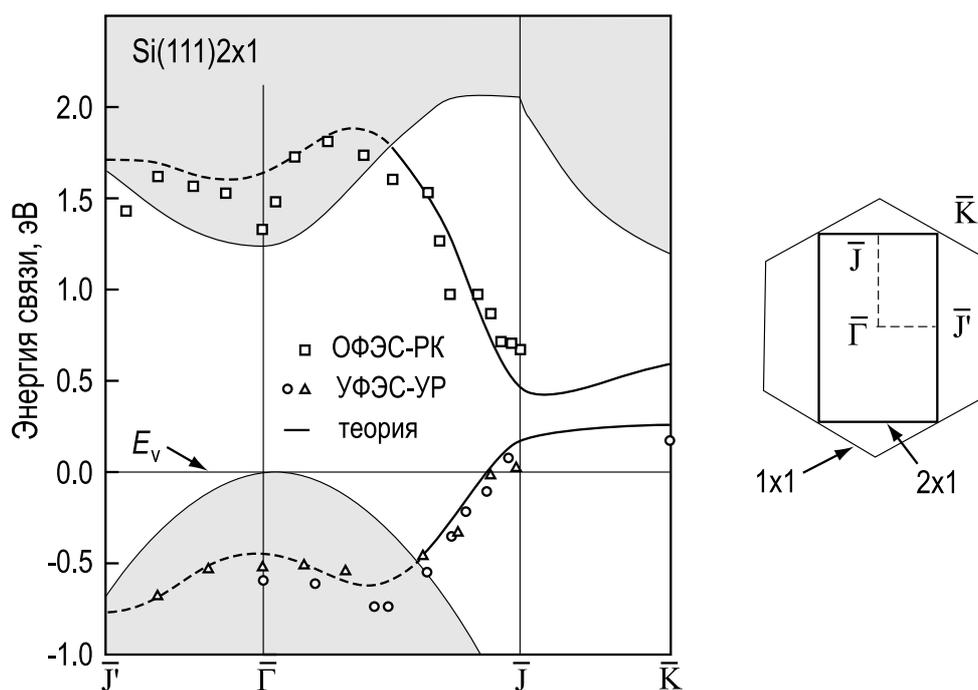


Рис. 10.10. Дисперсия зон поверхностных состояний сколотой поверхности Si(111)2×1. Данные УФЭС-УР показаны кружками [10.8] и треугольниками [10.9]; данные ОФЭС-РК квадратами [10.10]. Результаты расчетов на основе модели π -связанных цепочек Пэнди [10.11] показаны сплошной линией для «истинных» поверхностных 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. Исследования поверхности Si(111)7×7 с помощью метода УФЭС-УР выявили 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 ОФЭС-РК показывают существование зоны незаполненных состояний U_1 в районе 0,5 эВ выше уровня Ферми. Данные, полученные обоими методами, объединены на рис. 10.11.

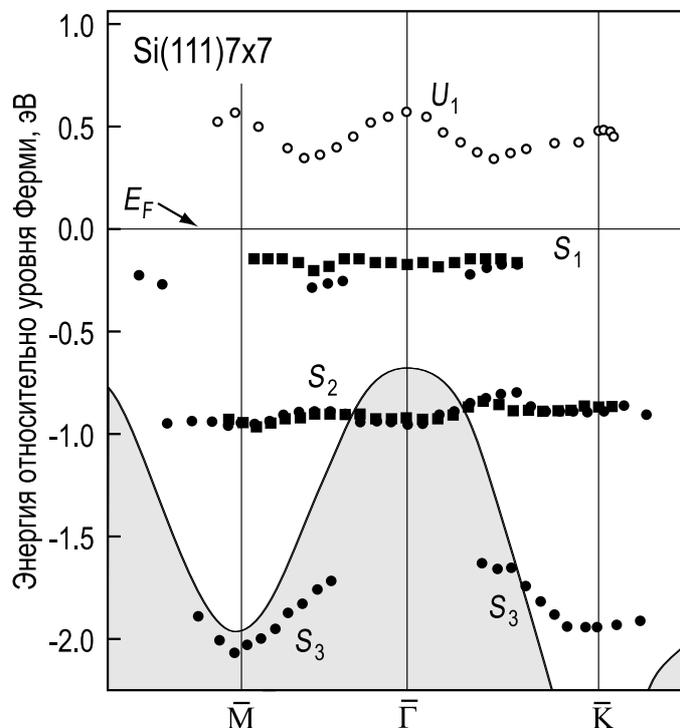


Рис. 10.11. Структура поверхностных зон поверхности Si(111)7×7 (отнесенных к зоне Бриллюэна для поверхности Si(111)1×1), определенная с помощью методов УФЭС-УР (черные кружки [10.12] и черные квадраты [10.13]) и ОФЭС-РК (белые кружки [10.12]). Закрашенная область соответствует проекции объемных зон

Происхождение каждого из поверхностных состояний было выяснено 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 *адатомах*, а состояние S_2 локализовано на *рест-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 УФЭС-УР

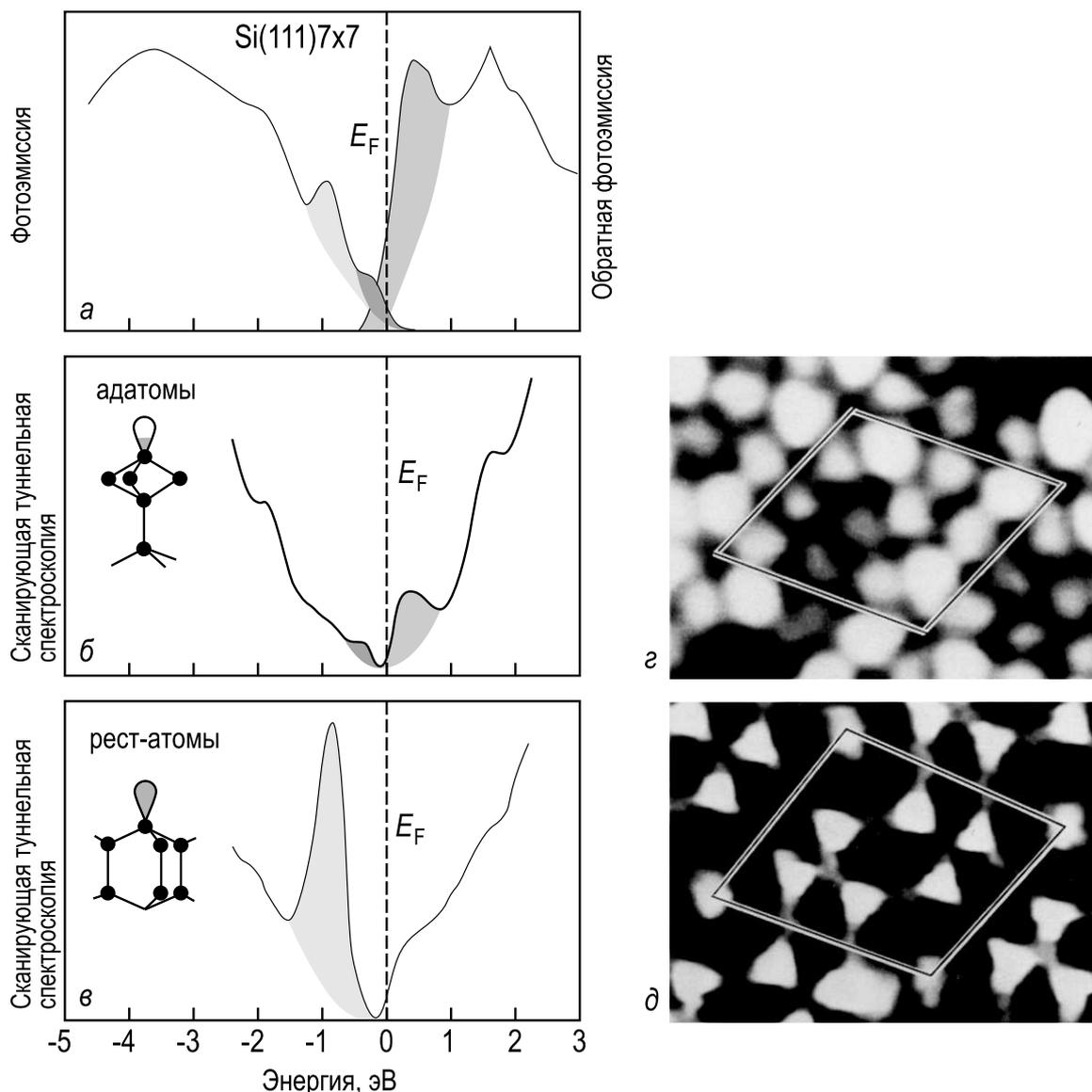


Рис. 10.12. Поверхностные состояния поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, определенные с помощью,

a – фотоэмиссии и обратной фотоэмиссии [10.15]; *б, в* – сканирующей туннельной спектроскопии [10.16]. На поверхности присутствуют оборванные связи двух типов: полностью заполненные на рест-атомах и частично заполненные на адатомах. Пространственная локализация состояний определяется в экспериментах с помощью СТМ/СТС с использованием напряжений смещения, соответствующих энергетическому положению данного состояния: *г* – $V = -0,35 \text{ В}$ для состояния адатомов и *д* – $V = -0,8 \text{ В}$ для состояния рест-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.

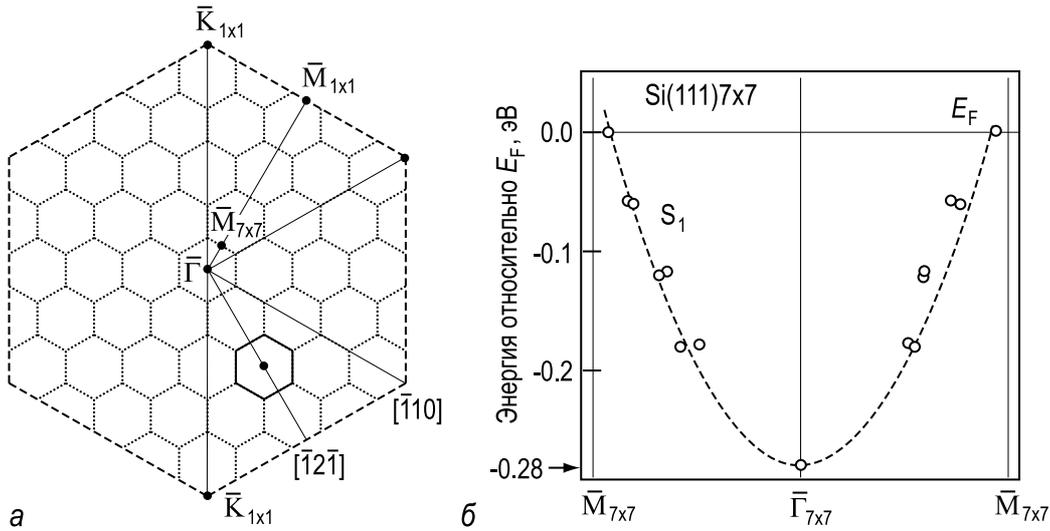


Рис. 10.13. *а* – Зона Бриллюэна 1×1 (показана пунктирной линией) с зонами Бриллюэна 7×7 (показаны точечными линиями) внутри. Точки симметрии указаны. *б* – Закон дисперсии поверхностного состояния адатомов, экспериментально определенный в зоне Бриллюэна 7×7 , обведенной сплошной линией на рис. *а* [10.18])

10.4.3. Si(111) 1×1 -As

Поверхностную фазу Si(111) 1×1 -As получают отжигом поверхности Si(111) 7×7 в потоке As_4 . При адсорбции As реконструкция 7×7 разрушается, и формируется объемоподобная поверхность 1×1 , в которой атомы Si самого верхнего слоя замещены атомами As (рис. 10.14, *а*).

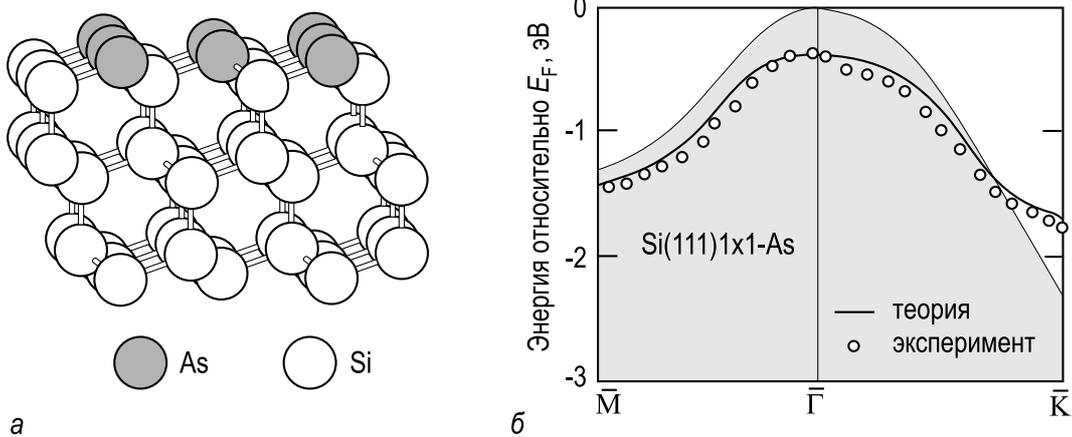


Рис. 10.14. *а* – Модель атомной структуры поверхности Si(111) 1×1 -As с атомами As (закрашены), замещающими атомы Si верхнего слоя. *б* – Дисперсия зоны заполненных поверхностных состояний, связанных с полностью заполненной оборванной связью (lone pair) атомов, определенная экспериментально с помощью метода УФЭС-УР [10.19] (белые кружки), и рассчитанная теоретически [10.20] (сплошная линия). Закрашенная область соответствует проекции объемных зон

Встроенный в структуру 1×1 атом As дает три электрона на образование связей с соседними атомами Si, а два оставшиеся электрона образуют полностью заполненную оборванную связь (lone pair). На фотоэлектронных спектрах от поверхности Si(111) 1×1 -As доминирует пик, который соответствует именно этой связи атомов As. Дисперсия этого поверхностного состояния показана на рис. 10.14, б. Перекрываясь с проекцией объемных зон, это состояние является резонансным поверхностным состоянием, кроме значений k_{\parallel} вблизи точки \bar{K} , где оно выходит в запрещенную зону проекции объемных зон.

10.4.4. Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In

Поверхность Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In – это член семейства реконструкций с периодом $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, образующихся при адсорбции металлов III группы. Все они имеют аналогичную атомную структуру, в которой атом металла, занимая положение T_4 , насыщает все оборванные связи верхнего слоя поверхности Si(111) (см. рис. 8.23). В этой структуре атомы Si дают три электрона оборванных связей на элементарную ячейку $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, а атом In дает один $3p$ -электрон на элементарную ячейку. Эти четыре электрона заполняют две зоны поверхностных состояний, отмеченных S_2 и S_3 на рис. 10.15, показывающем структуру поверхностных зон поверхности Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In, определенную с помощью методов УФЭС-УР и ОФЭС-РК. Кроме состояний S_2 и S_3 существует и третье состояние S_1 вблизи уровня Ферми, которое очень напоминает состояние S_1 адатомов на поверхности Si(111) 7×7 . Как было установлено, интенсивность этого состояния меняется в зависимости от подготовки образца. Было сделано предположение, что это *несобственное состояние*, обусловленное дефектами замещения атомов In атомами Si (см. рис. 9.18).

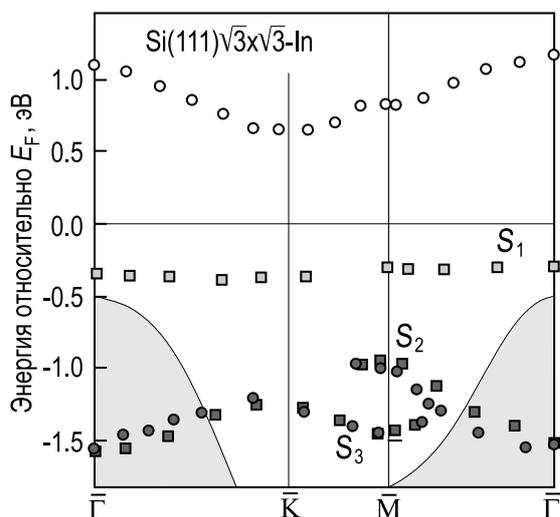


Рис. 10.15. Дисперсия зон поверхностных состояний поверхности Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In, определенная с помощью методов УФЭС-УР (темно-серые и светло-серые квадраты [10.21] и темно-серые [10.22] для заполненных состояний) и ОФЭС-РК (белые кружки [10.23] для незаполненных состояний)

10.5. Поверхностная проводимость

Подобно объемным материалам поверхности можно разделить на металлические и полупроводниковые (изолирующие). Четкое разделение основывается на зонной структуре поверхностных состояний. *Металлическая поверхность* имеет заметную плотность электронных состояний на уровне Ферми или, другими словами, существует поверхностное состояние с дисперсией $E(k_{\parallel})$, пересекающей уровень Ферми. Это значит, что зона поверхностного состояния заполнена частично. У *полупроводниковой поверхности* уровень Ферми находится в запрещенной зоне, и обычно зоны поверхностных состояний имеют меньшую дисперсию (напомним, что эффективная масса электрона равна $m^* = \hbar^2(d^2E/dk^2)^{-1}$, то есть зона с маленькой дисперсией соответствует большой величине m^*). В зависимости от ширины запрещенной зоны можно провести условное разделение на полупроводники и диэлектрики (у полупроводников запрещенная зона уже), но в действительности между ними нет принципиального различия. Обращаясь к примерам, рассмотренным выше, можно видеть, что поверхности Si(111)2×1 (см. рис. 10.10), Si(111)1×1-As (см. рис. 10.14) и бездефектная поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In (см. рис. 10.15) имеют полупроводниковые свойства, а поверхности Cu(111)1×1 (см. рис. 10.9) и Si(111)7×7 (см. рис. 10.11, 10.12 и 10.13) металлические. Последний пример показывает, что кристалл полупроводника может иметь поверхность с металлическими свойствами.

Присутствие электронных поверхностных состояний на поверхности полупроводника возмущает электронную структуру в объеме полупроводникового материала, приводя к *изгибу зон* в приповерхностной области. Это явление можно представить себе следующим образом. Для начала рассмотрим полупроводник *n*-типа (рис. 10.16, *а*). Глубоко в объеме положение уровня Ферми смещено из-за легирования от середины запрещенной зоны в сторону дна зоны проводимости. На поверхности энергетическое положение зоны поверхностных состояний внутри запрещенной зоны фиксировано. При мысленном приведении в «контакт» поверхности и объема заполненные донорные уровни объема оказываются выше незаполненных поверхностных состояний. Такая энергетически невыгодная ситуация не может быть стабильной, и электроны с объемных донорных уровней будут переходить на свободные поверхностные состояния до тех пор, пока уровни Ферми объема и поверхности не выровняются (рис. 10.16, *б*). В результате переноса заряда на поверхности аккумулируется дополнительный отрицательный заряд. Приповерхностная область обеднена электронами и, следовательно, заряжена положительно. Эту об-

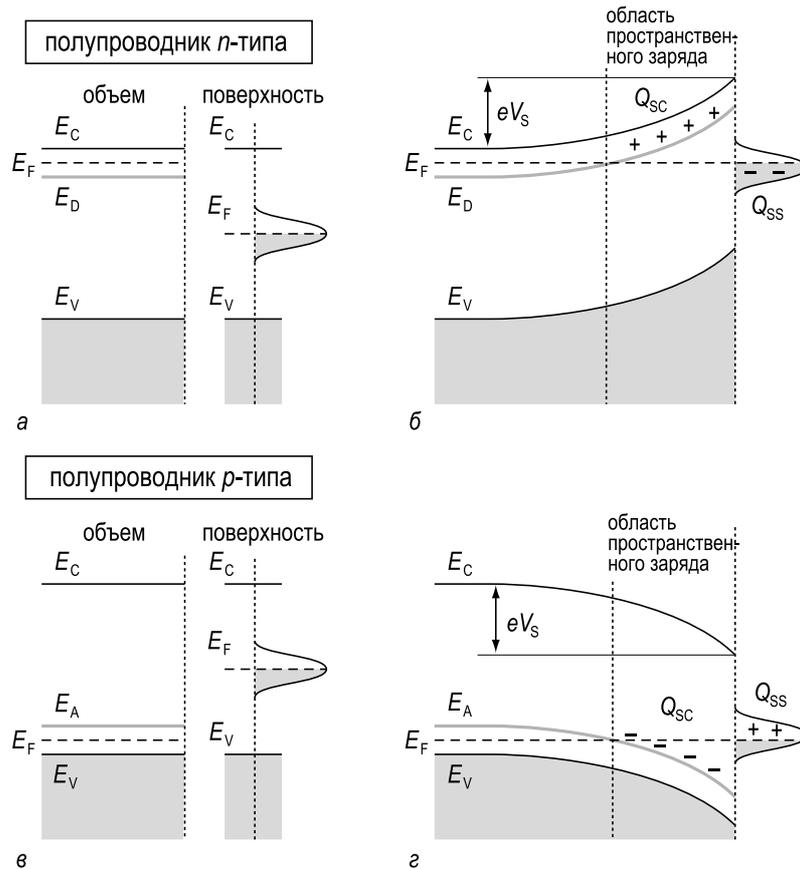


Рис. 10.16. Схематическая иллюстрация изгиба зон у поверхности полупроводника,

a, б – *n*-типа; *в, г* – *p*-типа. Рис. *a* и *в* иллюстрируют неравновесную ситуацию. Рис. *б* и *г* показывают изгиб зон при равновесии. E_C и E_V – края зоны проводимости и валентной зоны, E_F – энергия Ферми, E_D и E_A – энергии объемных донорных и акцепторных уровней. $Q_{SS} = -Q_{SC}$ – заряды, накопленные на поверхности и в слое пространственного заряда. $eV_S = ev(z=0)$ обозначает изгиб зон

ласть называют *слоем пространственного заряда*. Неоднородное распределение разряда приводит к возникновению электростатического потенциала, который называют *встроенным потенциалом*. При упрощающем предположении, что концентрация ионизированных доноров N_d постоянная по всему слою пространственного заряда толщиной d , встроенный потенциал $v(z)$ внутри слоя пространственного заряда имеет вид:

$$v(z) = v_{bulk} - \frac{2\pi N_d}{\varepsilon} (z - d)^2, \quad (10.15)$$

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 в объем, то есть

для перемещения электрона из объема на поверхность надо совершить работу: зоны изогнуты вверх к поверхности. Аналогичное рассмотрение для случая полупроводника p -типа показывает, что поверхность аккумулирует положительный заряд и зоны изогнуты вниз к поверхности (рис. 10.16, z).

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 приводить к образованию *обогащенного слоя*. Этот слой обогащен дырками, если зона поверхностных состояний вблизи потолка валентной зоны объема, и электронами, если поверхностная зона вблизи дна зоны проводимости. Обогащение свободными носителями приводит к увеличению поверхностной проводимости. В случае сильного изгиба зон неосновные носители могут преобладать с 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 ходе изохронного отжига сколотого образца $\text{Si}(111)2 \times 1$. Как видно, поверхностная проводимость уменьшается при разрушении реконструкции 2×1 , проходит через четко выраженный минимум при температуре около 370°C и возрастает снова при формировании на поверхности

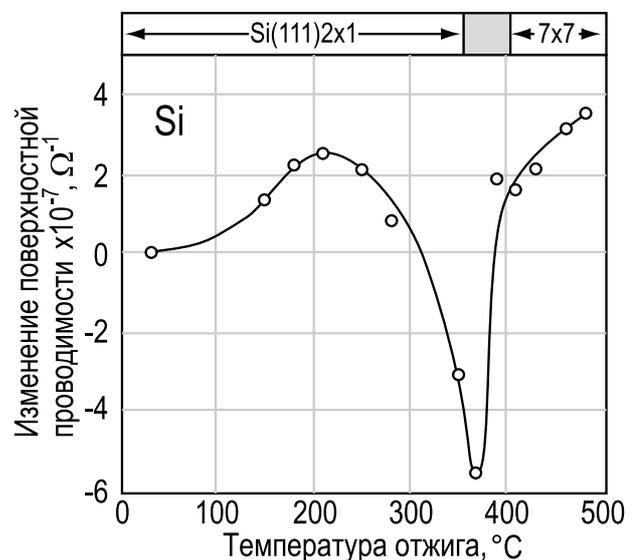


Рис. 10.17. Изменение поверхностной проводимости и картин ДМЭ как функция температуры отжига. Измерения проводились при 300 K после каждого шага изохронного отжига [10.24]

структуры 7×7 . Однако, следует заметить, что интерпретация этих результатов неоднозначна даже сейчас, так как ток, протекающий через образец, в действительности представляет собой сумму трех основных вкладов. Эти вклады обусловлены тремя параллельными каналами проводимости. Это

- зоны поверхностных состояний;
- слой пространственного заряда;
- объем образца.

Поэтому, для слоевой проводимости g полупроводника, имеющего форму квадрата произвольного размера и толщину d можно записать:

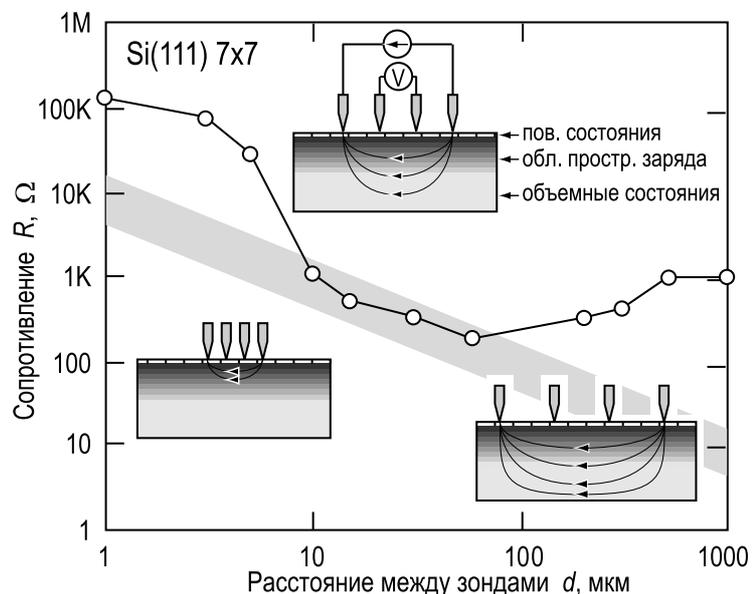
$$g = g_0 + \Delta\sigma_{SC} + \Delta\sigma_{SS}. \quad (10.16)$$

Здесь g_0 – это вклад объема в слоевую проводимость. Она выражается в единицах [S/квadrat] и связана с объемной проводимостью σ_B [S/см] выражением $g_0 = \sigma_B d$. $\Delta\sigma_{SC}$ и $\Delta\sigma_{SS}$ описывают вклады от слоя пространственного заряда и поверхностных состояний, соответственно.

В общем случае очень трудно разделить эти вклады. Более того, в большинстве случаев вклад объема намного превосходит вклады поверхности. Чтобы минимизировать вклад объема требуется использование специальных экспериментальных решений.

На рис. 10.18 проиллюстрировано как вклад поверхности может быть усилен при уменьшении размеров четырех-зондовой головки.

Рис. 10.18. Сопротивление образца $\text{Si}(111)7 \times 7$, измеренное четырехзондовым методом, как функция расстояния между зондами. Вставки схематически показывают распределение тока в образце при использовании четырехзондового метода при различных расстояниях между зондами. Серой сплошной полосой показана расчетная зависимость для полубесконечного образца $R = \rho/2\pi d$ с удельным сопротивлением $\rho = 5-15 \text{ } \Omega \text{ см}$ [10.25]



Напомним, что четырех-зондовый метод – это наиболее часто используемая методика для измерения электрической проводимости. В ней постоянный ток I пропускается через внешнюю пару зондов, а падение напряжения V измеряется на внутренней паре зондов, как показано на вставке на рис. 10.18. Сопротивление, измеренное четырех-зондовым методом, равно $R = V/I$ (с геометрическим поправочным множителем, зависящим от формы образца и расстояния между зондами). Экспериментальные точки на рис. 10.18 показывают сопротивление кристалла кремния (n -тип, удельное сопротивление 5–15 Ω см, размер $4 \times 15 \times 0,4$ мм³) с реконструкцией Si(111)7 \times 7 на поверхности, измеренное четырех-зондовым методом, как функция расстояния между зондами d . Для сравнения серой полоской показана рассчитанная зависимость для *полубесконечного однородного* образца, сопротивление которого дается выражением $R = \rho/2\pi d$, где ρ – удельное сопротивление кристалла. Характер зависимости $R \propto 1/d$ можно понять, если предположить, что при расстоянии между зондами, равном d , ток в основном протекает через объем кристалла, длина, ширина и глубина которого также порядка d .

На рис. 10.18 видно, что экспериментальные данные согласуются с расчетными только в интервале межзондовых расстояний 10–100 мкм и заметно выше и при больших, и при меньших значениях d . Принимая во внимание, что толщина образца 0,4 мм, приближение полубесконечного образца годится только для случая, когда d порядка 10–100 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 $d < 10$ мкм ток протекает только вблизи поверхности, и экспериментальная зависимость показывает, что сопротивление приповерхностного слоя выше, чем объема. Этот результат согласуется с тем фактом, что слой пространственного заряда ниже поверхности Si(111)7 \times 7 обеднен подвижными носителями заряда.

Приведенные результаты показывают, что при уменьшении расстояния между зондами измерения становятся более чувствительными ко вкладу поверхности. Это же видно при сравнении результатов, полученных при измерениях, проводимых с помощью микрозондов и макрозондов на поверхностях Si(111)7 \times 7 и Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Сопротивления поверхностей $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag и 7 \times 7, измеренные с помощью микрозондов, отличаются на два порядка величины (сопротивление поверхности 7 \times 7 выше), тогда как при измерении с помощью макрозондов разница не превышает 10% [10.26].

Имея дело с поверхностной проводимостью, нельзя забывать о присутствии дефектов на поверхности. Атомные ступени и точечные

дефекты действуют как барьеры для электронов поверхностных состояний, что доказывается наблюдением осцилляций Фриделя вблизи ступеней и дефектов (см. рис. 10.2). Это должно приводить к возникновению дополнительного сопротивления на ступенях, что было ясно показано в измерениях с помощью микрозондов. Сопротивление, измеренное поперек макроступени, много выше, чем сопротивление, измеренное на террасе без ступеней (рис. 10.19).

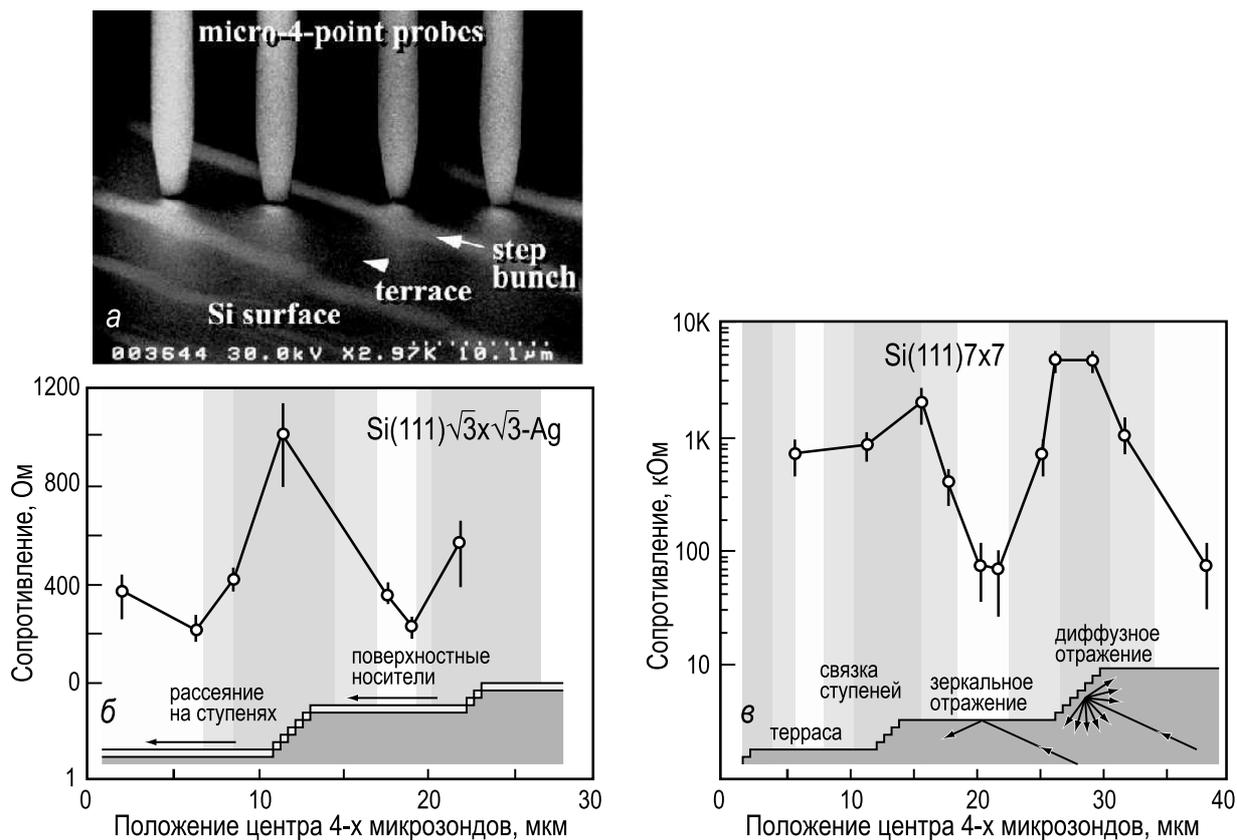


Рис. 10.19. *a* – СЭМ изображение микрозондов в контакте с поверхностью для измерения проводимости в СВВ условиях. Более яркие полоски на поверхности образца соответствуют макроступеням, более широкие темные полосы террасам. «Профили» сопротивления на поверхностях *б* – Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag; *в* – Si(111)7x7, измеренные с помощью микрозондов (расстояние между зондами 8 мкм) вдоль линии, ориентированной поперек макроступеней. Морфология поверхности образцов, определенная с помощью СЭМ, изображена схематически в нижней части графиков. Затемненные области соответствуют ситуации, когда макроступень проходит между внутренней парой зондов (как показано на рис. *a*). Незакрашенные (белые) области соответствуют ситуации, когда оба внутренних зонда находятся на одной террасе (то есть между ними нет макроступени). Области светло-серого цвета относятся к ситуации, когда один из внутренних зондов находится на террасе, а второй в области макроступени. Сопротивление, измеренное поперек ступени, 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 всего 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 вакуума E_{vac} . Кристалл с оставшимися $N - 1$ электронами переходит в новое основное состояние с энергией E_{N-1} . Таким образом, работу выхода можно записать как

$$\phi = E_{N-1} + E_{vac} - E_N . \quad (10.17)$$

Для термодинамического изменения состояния разность $E_{N-1} - E_N$ 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 электрохимический 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:

$$\phi = E_{vac} - E_F . \quad (10.19)$$

Когда имеют дело с кристаллом конечного размера, следует уточнить конечное положение электрона, так как оно определяет величину E_{vac} . В случае чистой грани монокристалла принято считать, что расстояние электрона от поверхности должно быть достаточно большое, чтобы силы изображения уже были незначительны (обычно на расстоянии ~ 1 мкм), но с другой стороны должно оставаться малым по сравнению с расстоянием до других граней кристалла, характеризующихся 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 глубине объема (уровень Ферми при этом принимается за ноль). В терминах потенциальной диаграммы, показанной на рис. 10.3, это $v(-\infty)$. Вторым вкладом — член, чувствительный к свойствам поверхности, который выражается разностью электростатических потенциальных энергий:

$$\Delta v = v(+\infty) - v(-\infty) = 4\pi e \int_{-\infty}^{\infty} z [n(z) - n_+(z)] dz, \quad (10.20)$$

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 больший дипольный момент по сравнению с «рыхлыми» (атомарно шероховатыми) гранями. Это можно понять на качественном уровне, если представить себе шероховатую поверхность, как содержащую часть ионов остова, смещенных в область заряженного отрицательно слоя, что приводит к уменьшению дипольного момента, а, следовательно, и работы выхода. Действительно, многие металлы подчиняются эмпирическому правилу, 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			Поликристалл
		(110)	(100)	(111)	
Cs	о.ц.к.				2,9
Li	о.ц.к.				2,30
Ag	г.ц.к.		4,42	4,56	4,3
Cu	г.ц.к.	4,48	4,63	4,88	4,65
Pt	г.ц.к.		5,84	5,82	5,65
Ir	г.ц.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 изменения работы выхода, вызванные адсорбцией хлора и цезия на поверхности Cu(111). Так как *электроотрицательный* Cl принимает электроны металла, суммарный дипольный момент поверхности увеличивается, приводя к росту работы выхода

(рис. 10.20, а). Напротив, *электроположительный* Cs отдает электроны в металл, где они остаются в непосредственной близости от поверхности и экранируют адсорбированные ионы. Дипольный момент, вызванный адсорбатом, 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 Cs типична для адсорбции щелочных металлов на металлических поверхностях в том, что на ней после быстрого (почти линейного) начального уменьшения работы выхода следует минимум, а затем небольшое увеличение в области насыщающего монослоя. Это поведение можно просто объяснить следующим образом. В начале каждый адсорбированный ион дает свой индивидуальный 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 *деполяризация* плотно упакованных диполей.

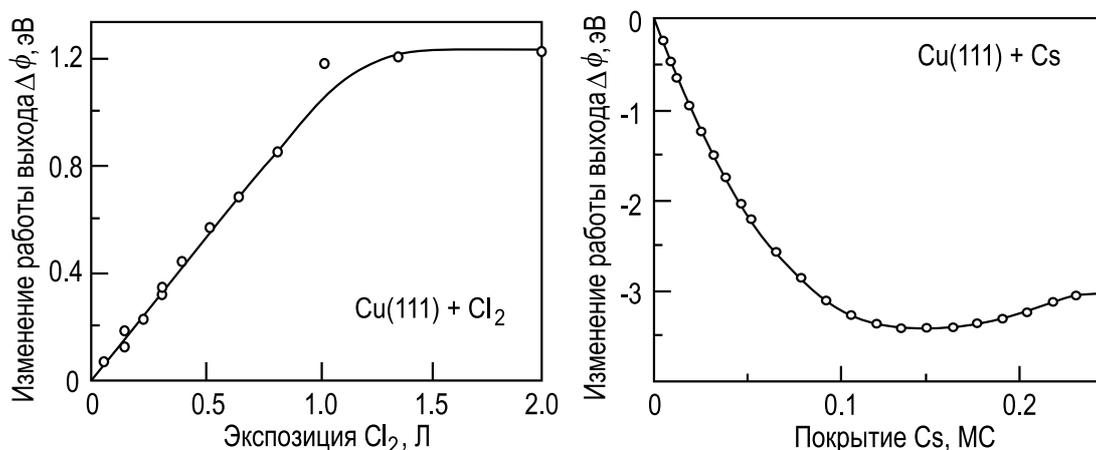


Рис. 10.20. Изменения работы выхода, вызванные адсорбцией, а – хлора; б – цезия на поверхности Cu(111). Работа выхода чистой поверхности Cu(111) составляет 4,88 эВ [10.30, 10.31]

10.6.2. Работа выхода полупроводников

Для полупроводников возникает дополнительный эффект изгиба зон и суммарная работа выхода полупроводника обычно описывается суммой трех членов (рис. 10.21):

$$\phi = \chi + eV_S + (E_C - E_F). \quad (10.21)$$

Здесь χ – это сродство к электрону, eV_S описывает изгиб зон, а член $(E_C - E_F)$ обозначает разность энергий между уровнем Ферми и

дном зоны проводимости в объеме. Диполи, вызванные адсорбатами, влияют на первые два члена, а легирование полупроводника на третий член.

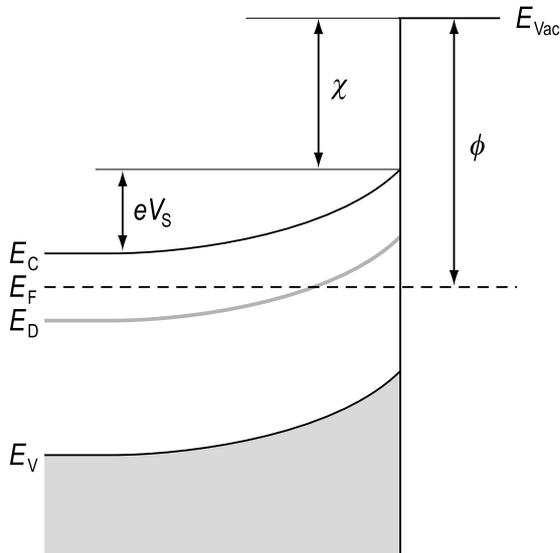


Рис. 10.21. Схематическая зонная диаграмма для поверхности полупроводника. ϕ — работа выхода, χ — средство к электрону, eV_s — изгиб зон, E_V — потолок валентной зоны, E_C — дно зоны проводимости, а E_F — уровень Ферми

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 фотонами).

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 $-Fez$ и приобретает форму, представленную кривой «суммарного потенциала». Это эффективный барьер имеет уменьшенную высоту и конечную ширину. Ширина равна $\sim \phi/eF$ на уровне Ферми

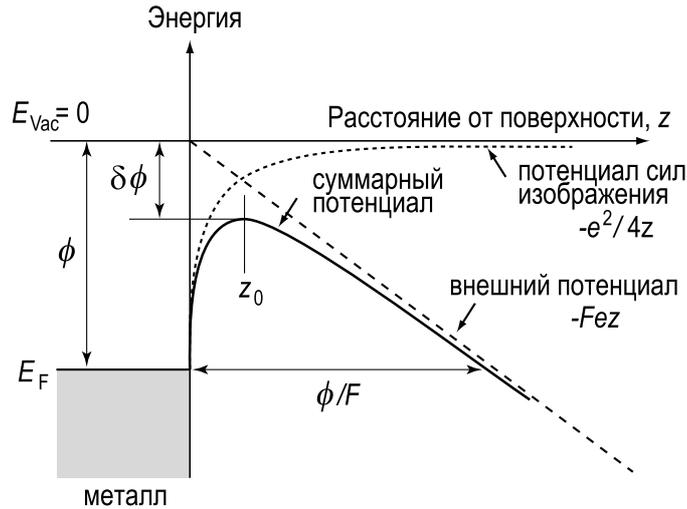


Рис. 10.22. Диаграмма потенциальной энергии для электрона вблизи поверхности металла в присутствии внешнего электрического поля, напряженности F . Суммарный потенциал (показан сплошной линией) равен сумме потенциала изображения (показан пунктирной линией) и потенциала приложенного поля (показан штриховой линией). ϕ – работа выхода в отсутствие приложенного поля. Уменьшение потенциала на величину $\delta\phi$ из-за эффекта Шотки отмечено. z_0 – положение максимума суммарного потенциала

и для электрических полей порядка 1 В/Å (достижимых 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 Фоллера–Нордгейма (Fowler–Nordheim)*:

$$j = \frac{1,54 \times 10^{-6} F^2}{\phi t^2(\xi)} \exp \left[\frac{-(6,83 \times 10^7 \phi^{3/2} f(\xi))}{F} \right] [\text{А/см}^2], \quad (10.22)$$

где F – это приложенное напряжение в В/см , ϕ – работа выхода металла в эВ, а $t(\xi)$ и $f(\xi)$ – медленно меняющиеся 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, описанию 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 однородной поверхности металла при температуре T описывается *выражением Ричардсона–Душмана (Richardson–Dushman)*:

$$j = AT^2 \exp(-\phi/k_B T), \quad (10.23)$$

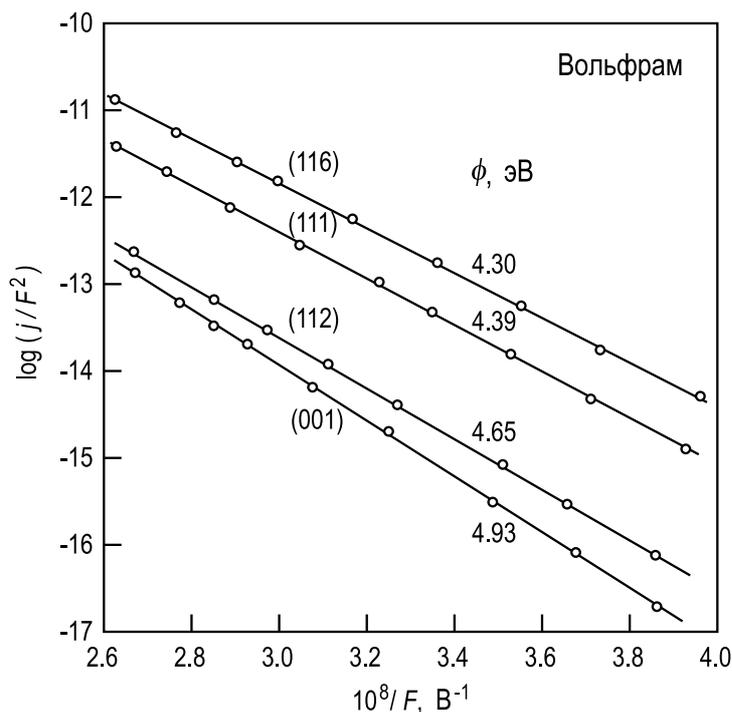


Рис. 10.23. Графики Фоллера–Нордгейма для полевой эмиссии с различных граней вольфрама [10.32]

где

$$A = \frac{4\pi m k_B^2 e}{h^3} \approx 120 \text{ А см}^{-2} \text{ К}^{-2}, \quad (10.24)$$

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 $\ln(j/T^2)$ 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
(116)	4,30	4,29
(111)	4,39	4,39
(112)	4,65–4,93	4,65
(011)	5,70–5,99	~5,26

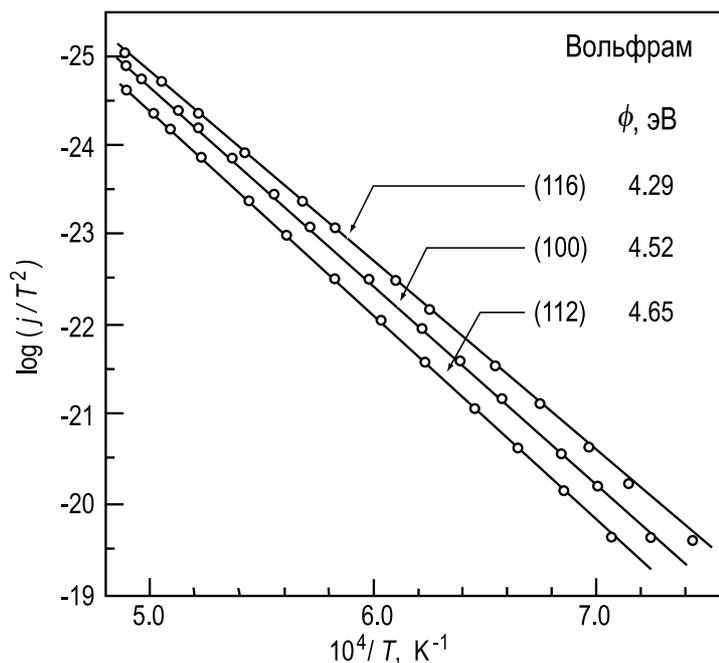


Рис. 10.24. График Ричардсона–Душмана для термоэлектронной эмиссии с различных граней кристалла вольфрама [10.33])

Следует заметить, что на практике для измерения насыщающего 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:

$$\frac{d}{dz} \left(-\frac{e^2}{4z} - Fez \right) = 0. \quad (10.25)$$

В результате получаем положение максимума z_0 :

$$z_0 = \frac{1}{2} e^{1/2} F^{-1/2} \quad (10.26)$$

и изменение работы выхода $\delta\phi$, как функцию напряженности ускоряющего напряжения:

$$\delta\phi = e^{3/2} F^{1/2}. \quad (10.27)$$

Фотоэлектронная эмиссия. Если твердое тело облучается 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:

$$h\nu_0 = \phi. \quad (10.28)$$

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 Фоулера:

$$j = B(k_B T)^2 f\left(\frac{h\nu - \phi}{k_B T}\right), \quad (10.29)$$

где B – параметр, зависящий от материала, а f – универсальная функция Фоулера [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 работу выхода, строят зависимость $j^{1/2}$ от $h\nu$. За исключением некоторого закругления вблизи порога из-за хвоста распределения Ферми–Дирака при конечной температуре такие 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 меди с помощью фотоэлектрического метода.

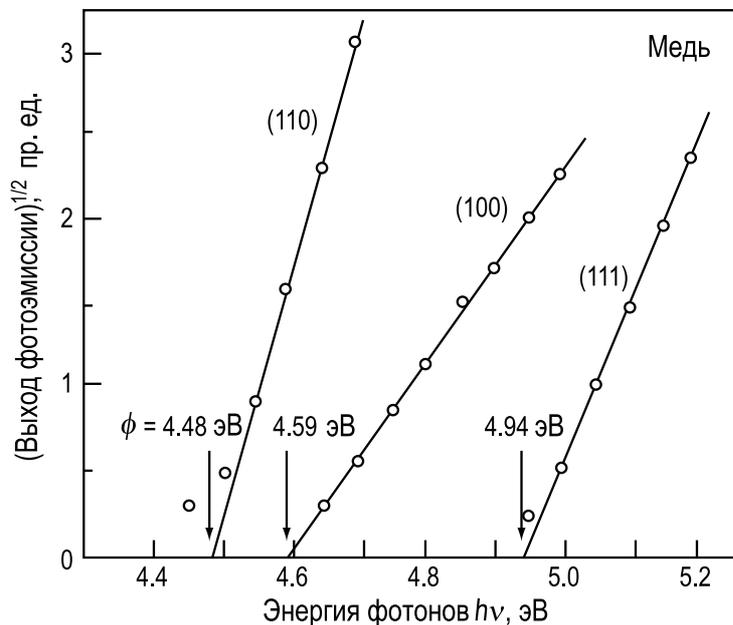


Рис. 10.25. Квадратный корень выхода фотоэлектронов, как функция энергии фотонов для некоторых граней кристалла меди. Пересечение экстраполированных зависимостей с осью абсцисс дает величину работы выхода с точностью $\pm 0,03$ эВ [10.35]

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). Изменения 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 величины 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
- диодный метод.

Метод колеблющегося конденсатора. Принцип этого метода проиллюстрирован на рис. 10.26. Электрод зонда и поверхность образца образуют конденсатор переменной емкости. Во внешней цепи два электрода соединены через амперметр переменного тока и перестраиваемый источник напряжения. Напряжение между образцом и зондом равно

$$U = \Delta\phi/e + U_{comp}, \quad (10.30)$$

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

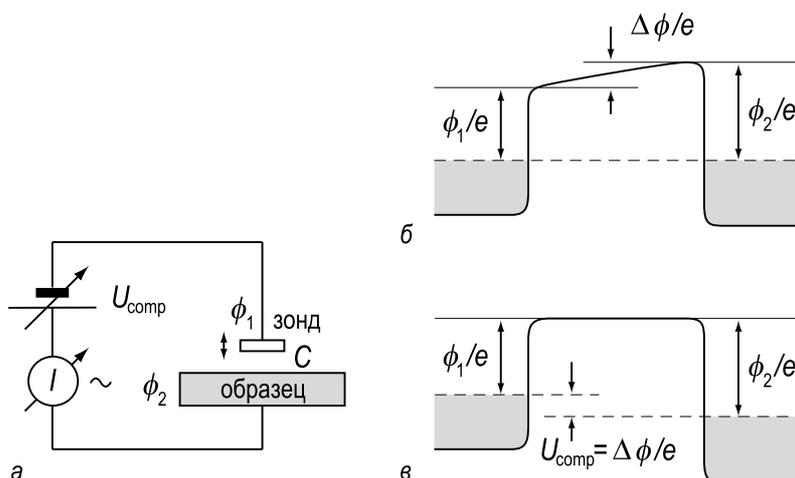


Рис. 10.26. Принцип метода колеблющегося конденсатора (метода Кельвина) для относительных измерений работы выхода,

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 настройкой напряжения U_{comp} источника. *б* – Форма потенциала между зондом и поверхностью, когда $U_{comp} = 0$. *в* – Форма потенциала между зондом и поверхностью, когда $U_{comp} = -\Delta\phi/e$

$$Q = CU = C(\Delta\phi/e + U_{comp}) . \quad (10.31)$$

Если зонд колеблется с некоторой постоянной частотой, то емкость периодически меняется, приводя к генерации во внешней цепи переменного тока

$$I = \frac{dC}{dt}U = \frac{dC}{dt}(\Delta\phi/e + U_{comp}) . \quad (10.32)$$

Подстройкой напряжения U_{comp} источника ток устанавливается равным нулю. Как видно из выражения (10.32), это имеет место, когда U_{comp} равно контактной разности потенциалов:

$$U_{comp} = -\Delta\phi/e . \quad (10.33)$$

Таким образом находится работа выхода образца по отношению к эталонному зонду.

Диодный метод. В этом методе используется диодная схема, где в качестве катода используется эталонный электрод, а исследуемый образец служит анодом. Методика измерения основана на том факте, что изменение работы выхода анода на величину $\Delta\phi_a$ смещает вольт-амперную характеристику диода на $\Delta U_a = \Delta\phi_a$, как показано на рис. 10.27. На практике изменение работы выхода отслеживается путем поддержания анодного тока при постоянной величине настройкой потенциала анода.

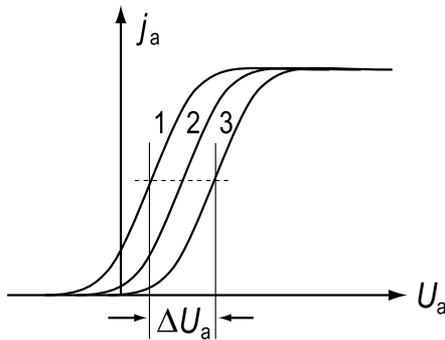


Рис. 10.27. Принцип диодного метода для определения изменения работы выхода: вольт-амперная характеристика диода (I_a от U_a) смещается, следуя изменениям работы выхода ϕ анода. Здесь $\phi_1 < \phi_2 < \phi_3$, величина смещения характеристики $\Delta U_a = (\phi_3 - \phi_1)/e$

Задачи

10.1 В рамках модели желе рассчитайте период осцилляций Фриделя для Na, который является щелочным металлом и имеет о.ц.к. структуру с постоянной решетки $4,23 \text{ \AA}$.

10.2 Из графика зависимости изменения работы выхода, вызванного 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 ($1 \text{ Дебай} = 10^{-18} \text{ ед. СГСЭ см}$).

10.3 Используя выражение Ричардсона–Душмана (10.23), оцените 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

1. *Davison S.G., Stęślicka M.* Basic Theory of Surface States. – Oxford: Oxford University Press, 1992. 240 p. (теория состояний Тамма в деталях)
2. *Electronic Structure. Handbook of Surface Science.* Ed. by K. Horn, M. Scheffler. V. 2. – Amsterdam: Elsevier, 2000. 1070 p. (набор обзоров по различным аспектам электронной структуры поверхности металлов и полупроводников)
3. *Hasegawa S., Grey F.* Electronic Transport at Semiconductor Surfaces—From Point-Contact Transistor to Micro-Four-Point Probes // *Surf. Sci.* 2002. V. 500. P. 84–104. (обсуждение проблем и способов измерения поверхностной проводимости)
4. *J. Hölzl, F.K. Schulte* Work Function of Metals / *Solid State Physics.* Springer Tracts in Modern Physics. V. 85 Berlin: Springer, 1979. 347 p.

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 введены основные термины, такие как адсорбат, подложка, физическая адсорбция, хемосорбция, покрытие. Однако, в ней обсуждался уже финальный результат процессов адсорбции и десорбции, а не 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 функции внешних переменных, таких как давление пара, температура подложки и пара, структура поверхности подложки и так далее. Кинетика – это внешнее проявление динамических процессов атомного масштаба, происходящих на поверхности. Анализ кинетических данных позволяет заглянуть внутрь атомных механизмов, задействованных в адсорбции и десорбции. В частности, энергетику 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 r_a равна

$$r_a = sI . \quad (11.2)$$

Общее выражение для коэффициента прилипания в случае активационной адсорбции записывается 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 адсорбированных молекул.

$f(\Theta)$ – функция, зависящая от покрытия, которая описывает вероятность молекулы найти адсорбционное состояние. Тип реакции адсорбции (то есть с диссоциацией молекулы или без), статистика заполнения состояний и подвижность молекул в прекурсорном адсорбционном состоянии (если такое имеется) влияют на член $f(\Theta)$.

Больцмановский член, зависящий от температуры, $\exp(-E_{act}/k_B T)$ обусловлен энергетикой активационной адсорбции.

Рассмотрим вклады этих множителей более детально.

11.1.1. Зависимость от покрытия

Модель адсорбции Лэнгмюра. В качестве отправной точки рассмотрим простейший случай, известный как *модель адсорбции Лэнгмюра*. Модель Лэнгмюра основывается на следующих предположениях.

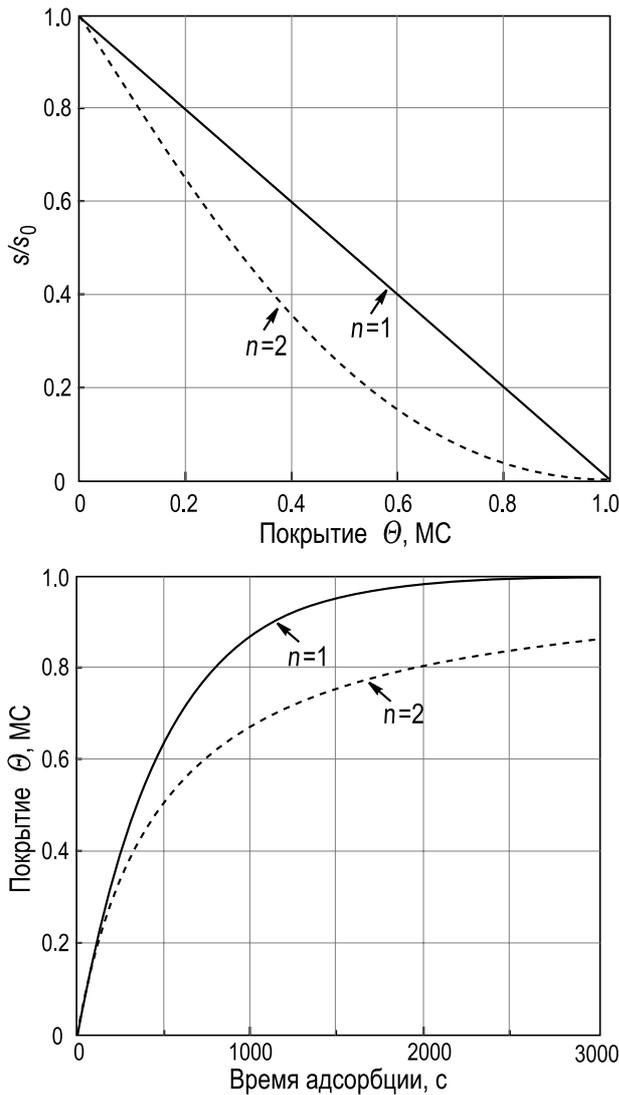
- Адсорбция ограничена монослойным покрытием.
- Все адсорбционные места эквивалентны.
- Только одна молекула может занять адсорбционное место.

Рассмотрим недиссоциативную и диссоциативную адсорбцию в терминах модели Лэнгмюра (рис. 11.1)

Недиссоциативная адсорбция Лэнгмюра. В случае недиссоциативной адсорбции падающие на поверхность молекулы занимают свободные места, и $f(\Theta)$ просто

$$f(\Theta) = 1 - \Theta, \quad (11.4)$$

а кинетика адсорбции Лэнгмюра дается выражением:



Адсорбция Лэнгмюра

Коэффициент прилипания

$$s = s_0(1 - \Theta)^n$$

$n = 1$ – недиссоциативная,

$n = 2$ – диссоциативная.

Кинетика адсорбции

недиссоциативной ($n = 1$):

$$\Theta = 1 - \exp(-s_0 I \cdot t)$$

диссоциативной ($n = 2$):

$$\Theta = \frac{s_0 I \cdot t}{1 + s_0 I \cdot t}$$

Рис. 11.1. Коэффициент прилипания и кинетика адсорбции для недиссоциативной кинетики адсорбции Лэнгмюра первого порядка ($n = 1$) и диссоциативной кинетики адсорбции Лэнгмюра второго порядка ($n = 2$). Кинетические кривые рассчитаны для потока адсорбата 0,002 МС/с

$$d\Theta/dt = s_0 I(1 - \Theta), \quad (11.5)$$

где s_0 – вероятность прилипания при нулевом покрытии.

Диссоциативная адсорбция Лэнгмюра. 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

$$f(\Theta) = \frac{z}{z - \Theta}(1 - \Theta)^2, \quad (11.7)$$

если продукты диссоциации неподвижны. Здесь z – это число ближайших соседних мест. В действительности различие между выражения-

ми (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 (например, для диссоциации молекулы Sb_4 на четыре атома $f(\Theta) = (1 - \Theta)^4$). Таким образом, в общем виде кинетика Лэнгмюра записывается как

$$f(\Theta) = (1 - \Theta)^n, \quad (11.8)$$

где n дает *порядок кинетики*.

Оказывается, что простая кинетика Лэнгмюра 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, соответствующих кинетике Лэнгмюра второго и первого порядка, что указывает на то, что сначала кислород адсорбируется диссоциативно, а затем в молекулярном виде.

Прекурсорная адсорбция. Часто хемосорбция 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 хемосорбционное состояние. Прекурсорное состояние может быть и в случае недиссоциативной адсорбции. В этом случае это означает, что слабо связанная молекула может мигрировать по поверхности до тех пор, пока не займет хемосорбционное состояние с большей энергией связи.

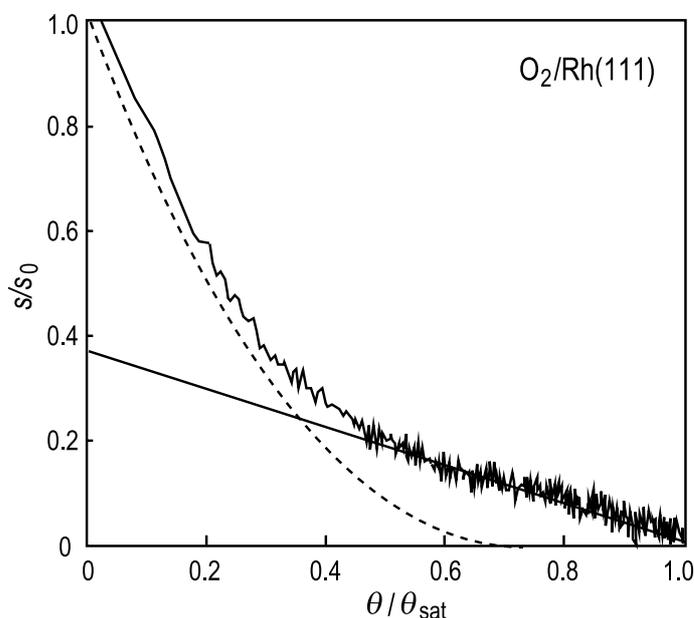
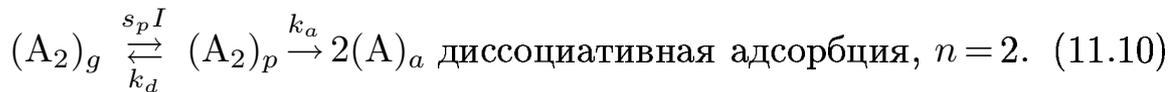


Рис. 11.2. Изменение во времени коэффициента прилипания O_2 на $\text{Rh}(111)$. Энергия падающих молекул 490 мэВ, температура подложки 110 К. Пунктирная и сплошная линии — аппроксимирующие зависимости, построенные с использованием кинетики Лэнгмюра второго и первого порядков, соответственно [11.1]

Если адсорбция протекает через образование прекурсорного состояния, то механизм адсорбции можно схематически представить в виде



Здесь $(A)_g$ и $(A_2)_g$ обозначают молекулы в газовой фазе, $(A)_p$ и $(A_2)_p$ обозначают молекулы в прекурсорном состоянии, $(A)_a$ – хемосорбированные частицы, s_p – вероятность перехода из газовой фазы в прекурсорное состояние, k_a – константа скорости для адсорбции из прекурсорного состояния в окончательное хемосорбционное состояние, k_d – константа скорости десорбции из прекурсорного состояния. Прекурсорное состояние может быть пространственно расположено над незанятым 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 невзаимодействующими адсорбатами. Если предположить, что собственный и внешний прекурсоры энергетически эквивалентны, то скорость адсорбции можно записать в виде:

$$r_{ads} = \frac{s_p I k_a (1 - \Theta)^n}{k_d + k_a (1 - \Theta)^n} \quad (11.11)$$

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 недиссоциативной 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), $s \rightarrow 1$. Когда $K \rightarrow 0$ (случай высокой скорости десорбции из прекурсорного состояния), $s \rightarrow 1 - \Theta$, то есть наблюдается кинетика лэнгмюровского типа. Обращаем внимание, что K зависит от температуры и, следовательно, кинетика адсорбции может меняться с температурой.

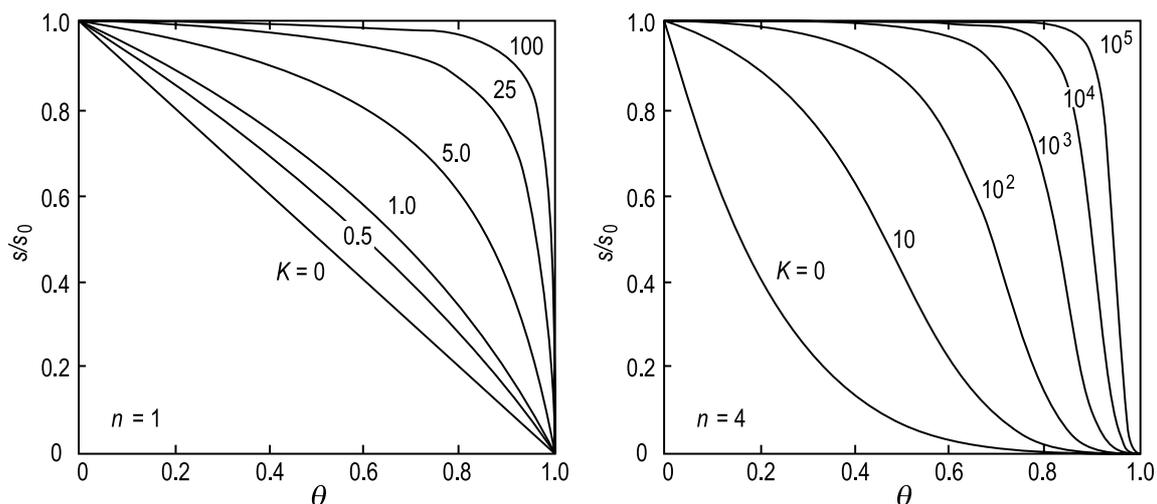


Рис. 11.3. Зависимость коэффициента прилипания от покрытия для прекурсорной хемосорбции невзаимодействующих адсорбатов, рассчитанная по формуле (11.12),

a – для кинетики первого порядка ($n = 1$); *b* – для кинетики четвертого порядка ($n = 4$). $K = k_a/k_d$ [11.2]

На рис. 11.4 приведен экспериментальный пример диссоциативной адсорбции молекулы Sb_4 на поверхности $Si(100)$. Как видно, экспериментальные 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 .

Прекурсорная адсорбция взаимодействующих адсорбатов. В этом случае собственный и внешний прекурсоры считаются энергетически неэквивалентными. Таким образом,

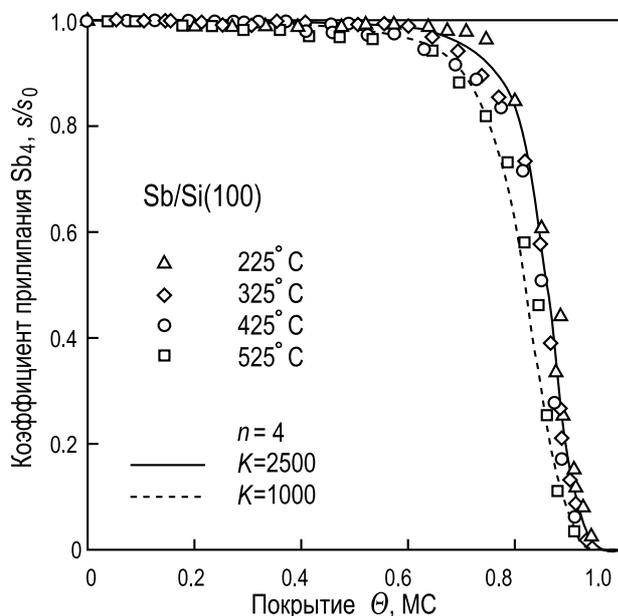


Рис. 11.4. Зависимость коэффициента прилипания Sb на $Si(100)$ от покрытия. Кривые рассчитаны по формуле (11.12) для $n = 4$ и $K = 2500$ (сплошная линия) и $K = 1000$ (пунктирная линия) [11.3]

k_d обозначает скорость десорбции из собственного прекурсорного состояния (расположенного над пустым положением хемосорбции), k'_d обозначает скорость десорбции из внешнего прекурсорного состояния (расположенного над занятым положением хемосорбции).

Статистический анализ дает следующее выражение для диссоциативной адсорбции в таких условиях:

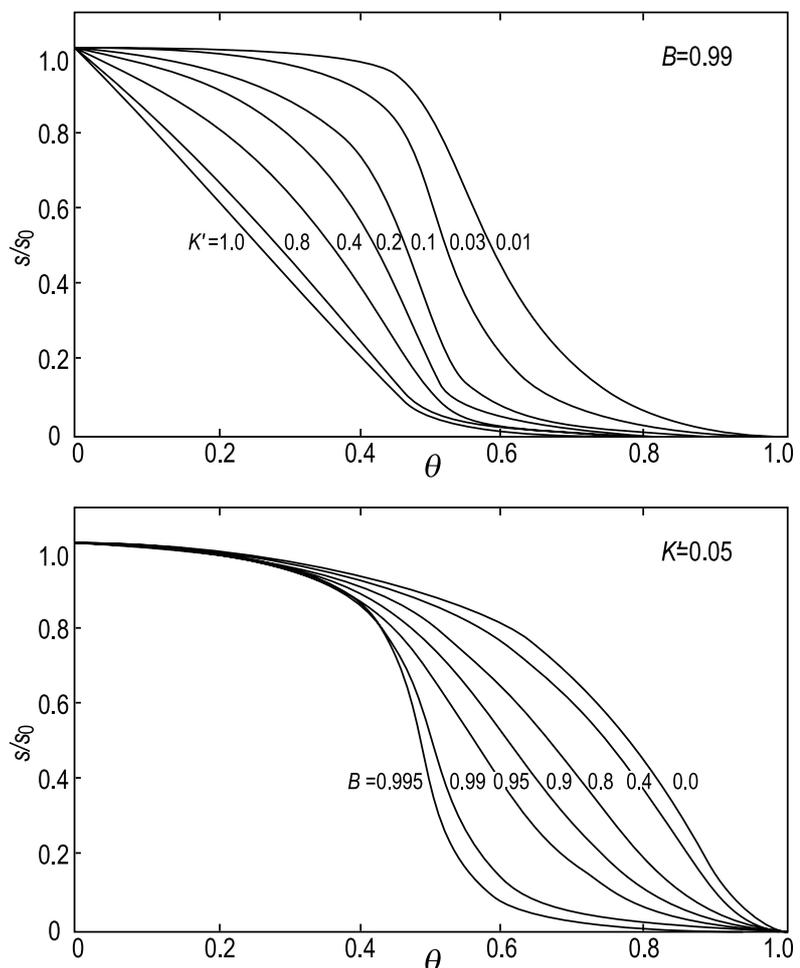
$$f(\theta) = [1 + K'(1/P_{VV} - 1)]^{-1}, \quad (11.13)$$

где $K' = k'_d/(k_a + k_d)$, а P_{VV} – вероятность того, что два соседних места адсорбции пусты. P_{VV} 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' и наоборот 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 расчетные с величиной B , близкой к единице. Это согласуется с результатами ДМЭ на-

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 $K' = k'_d/(k_a + k_d)$; б – фиксированное значение $K' = 0,05$ и различные значения B [11.4])



блюдений, которые показывают формирование упорядоченной структуры $W(100)c(2 \times 2)-N$.

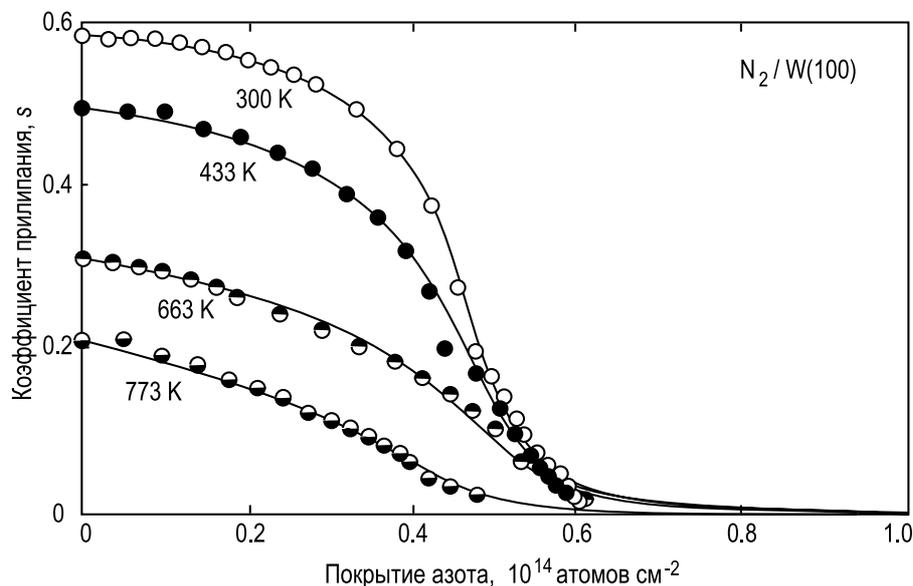


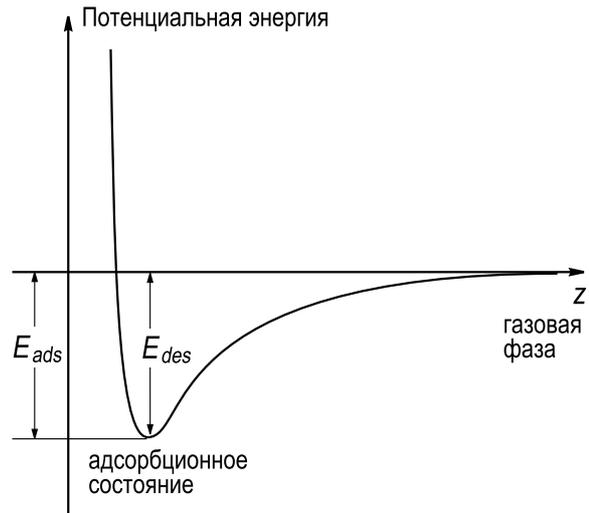
Рис. 11.6. Экспериментальные зависимости коэффициента прилипания N_2 на $W(100)$, как функция покрытия, при температуре 300 K, 433 K, 663 K и 773 K в сравнении с аппроксимирующими кривыми, рассчитанными по формуле (11.13) [11.4]

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 физосорбционного прекурсорного состояния и глубокую яму для конечного хемосорбционного состояния (рис. 11.8). Например, такое поведение характерно для диссоциативной адсорбцией молекул, где процесс адсорбции включает в себя физосорбцию молекулы с последующей диссоциацией ее на отдельные атомы, которые образуют прочные химические связи с подлож-

Рис. 11.7. Схематическое изображение потенциала хемосорбции, как функция расстояния между адсорбированной молекулой (или атомом) и поверхностью: случай простой неактивационной адсорбции



кой. Две ямы разделены активационным барьером, величина которого определяет температурную зависимость коэффициента прилипания.

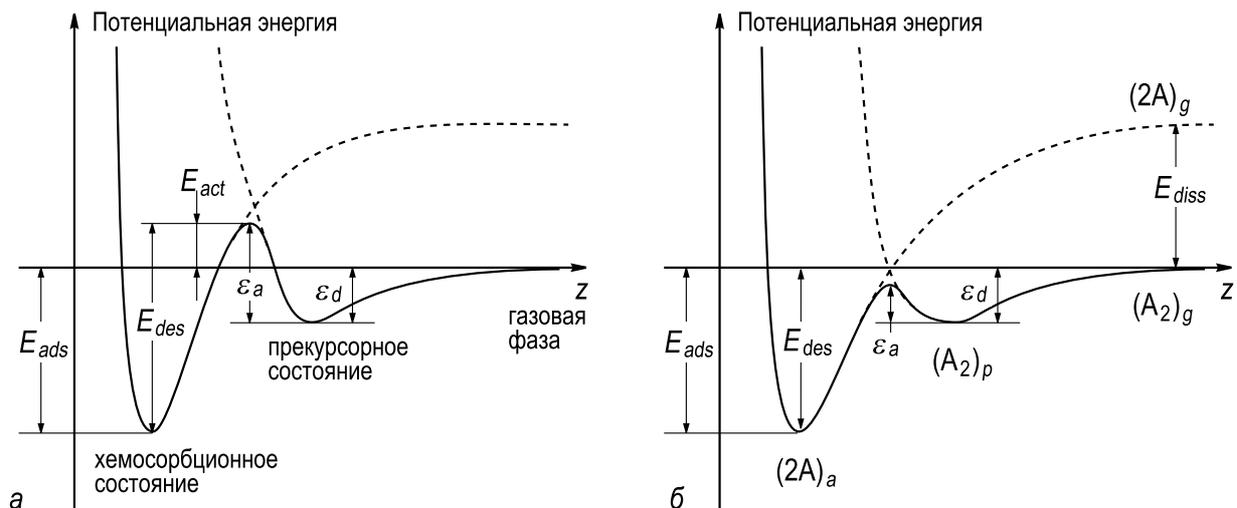


Рис. 11.8. Схематическое изображение кривых потенциальной энергии для прекурсорной хемосорбции,

а — случай активационной хемосорбции с активационным барьером $E_{act} = \varepsilon_a - \varepsilon_d$; *б* — случай безактивационной хемосорбции, когда $\varepsilon_a < \varepsilon_d$. Траектория для прекурсорной диссоциативной адсорбции $(A_2)_g \rightarrow (A_2)_p \rightarrow (2A)_a$ показан на рис. (*б*). E_{ads} — энергия связи в хемосорбированном состоянии, E_{des} — барьер для десорбции из хемосорбированного состояния, ε_a и ε_d — барьеры соответственно для адсорбции и десорбции из прекурсорного состояния, $E_{act} = \varepsilon_a - \varepsilon_d$ — активационный барьер для хемосорбции, а E_{diss} — энергия диссоциации молекулы в газовой фазе

Рассмотрим молекулу в прекурсорном состоянии. Она может либо десорбироваться назад в газовую фазу, либо адсорбироваться в хемосорбционное состояние. Скорости десорбции и адсорбции из прекурсорного состояния может быть записаны соответственно как

$$k_d = \Theta_p \nu_d \exp(-\varepsilon_d/k_B T) \quad (11.14)$$

и

$$k_a = \Theta_p \nu_a \exp(-\varepsilon_a/k_B T), \quad (11.15)$$

где ν_d и ν_a – константы скорости, а Θ_p – покрытие в прекурсорном состоянии.

Соответственно, начальный коэффициент прилипания может быть записан в виде:

$$s_0 = \frac{k_a}{k_a + k_d} = \left[1 + \frac{\nu_d}{\nu_a} \exp\left(-\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_a}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (11.16)$$

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 экспериментального графика Аррениуса $(1/s_0 - 1)$, как функции $1/T$, например, такого как показан 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 $(\varepsilon_d - \varepsilon_a) = 0,19$ эВ.

Другой пример представлен на рис. 11.10, где представлены данные для диссоциативной адсорбции молекул H_2 и D_2 на поверхности

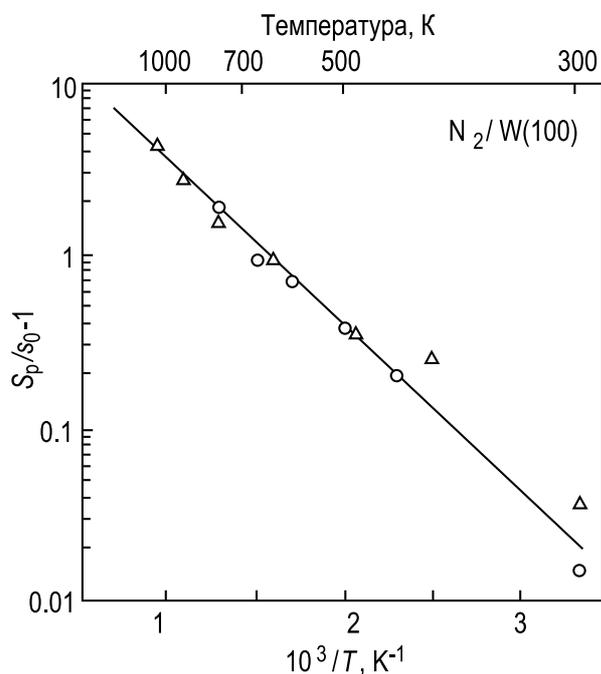


Рис. 11.9. График Аррениуса для $(1/s_0 - 1)$, как функции $1/T$, для адсорбции N_2 на поверхности $W(100)$ (см. рис. 11.6) [11.4]

Si(100). Так как здесь $s_0 \ll 1$, то построен график s_0 от $1/k_B T$. Коэффициент прилипания увеличивается с ростом температуры, показывая, что адсорбция имеет активационный характер с высотой активационного барьера $E_{act} = \varepsilon_a - \varepsilon_d = 0,87 \text{ эВ}$.

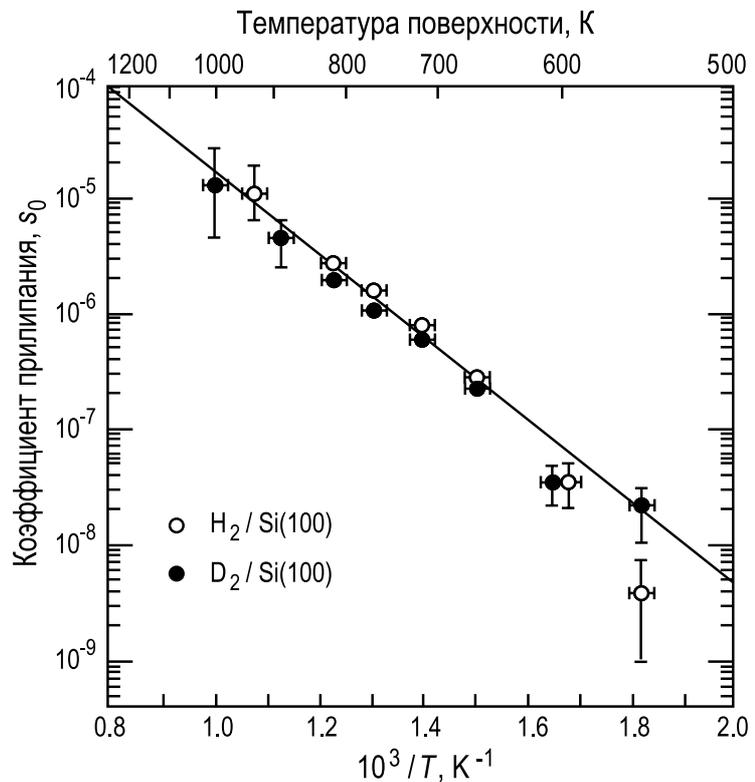


Рис. 11.10. Начальный коэффициент прилипания для молекул газа H_2 и D_2 при $T_{gas} = 300 \text{ К}$ на поверхности $\text{Si}(100)$, как функция ее обратной температуры [11.5]

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 $E_{\perp} = E_i \cos^2 \vartheta_i$, так-называемой «нормальной кинетической энергии». Такое поведение иллюстрируется на примере экспериментальной зависимости коэффициента прилипания от нормальной кинетической энергии для диссоциативной хемосорбции O_2 на $\text{W}(110)$ (рис. 11.11). Коэффициент прилипания составляет примерно 40% при $E_{\perp} = 0,1 \text{ эВ}$ и возрастает практически до единицы выше $E_{\perp} = 0,4 \text{ эВ}$, отражая порядок величины активационного барьера.

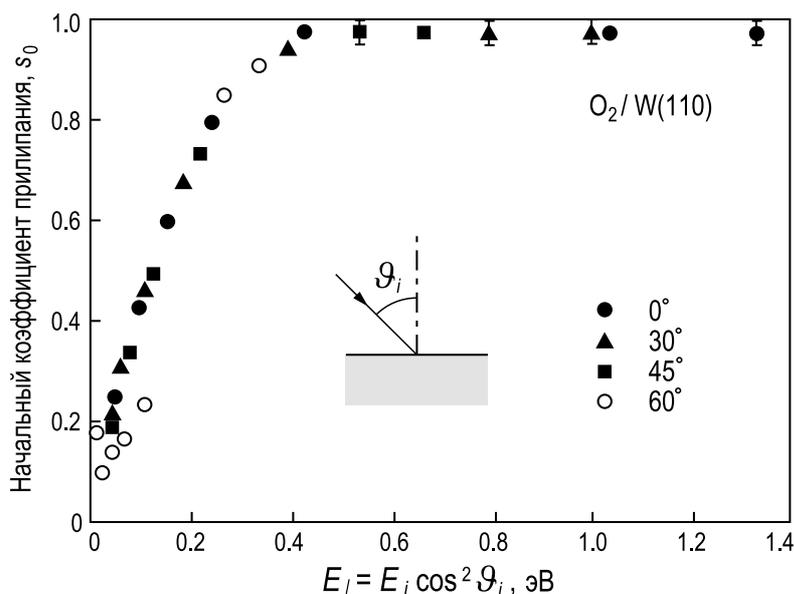


Рис. 11.11. Начальный коэффициент диссоциативной хемосорбции O_2 на $W(110)$ при температуре подложки 800 К, как функция «нормальной кинетической энергии» падающих молекул для углов ϑ_i между 0° и 60° [11.6]

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, называется *термической десорбцией*. В кинетическом приближении десорбция описывается в терминах *скорости десорбции* r_{des} , которая равна числу частиц (атомов или молекул), десорбирующихся с единицы площади в единицу времени. В наиболее общей форме скорость десорбции имеет вид:

$$r_{des} = \sigma^* f^*(\Theta) \exp(-E_{des}/k_B T), \quad (11.17)$$

где $f^*(\Theta)$ описывает зависимость от покрытия, а σ^* – это стерический коэффициент десорбции.

Уравнение Полани–Вигнера. В предположении, что все адсорбированные атомы или молекулы занимают идентичные места и не взаимодействуют друг с другом, скорость десорбции выражается выражением *Полани–Вигнера* (*Polanyi–Wigner*):

$$r_{des} = -d\Theta/dt = k_n \Theta^n = k_n^0 \Theta^n \exp(-E_{des}/k_B T), \quad (11.18)$$

где E_{des} – энергия активации десорбции, n – порядок кинетики десорбции, а k_n – 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.

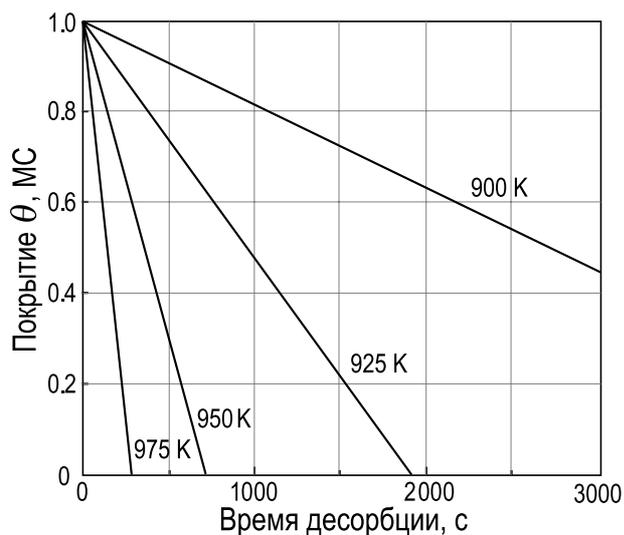
- При кинетике *нулевого порядка* ($n = 0$) скорость десорбции не зависит от покрытия, то есть является постоянной при данной температуре. Кинетика нулевого порядка наблюдается в случае квазиравновесного сосуществования разреженного двумерного газа адатомов и доменов двумерной твердой фазы. Она также имеет место при десорбции из однородной многослойной пленки.
- При кинетике *первого порядка* ($n = 1$) скорость десорбции пропорциональна Θ . Это соответствует наиболее простому случаю, когда отдельные атомы десорбируют прямо и независимо из своих адсорбционных мест. Константа скорости кинетики первого порядка k_1^0 имеет размерность частоты: с^{-1} . Эта частота, называемая *частотой попыток* (*attempt frequency*) ν_0 , по порядку величины соответствует частоте колебаний кристаллической решетки ($\sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$). Часто используется обратная величина $\tau = 1/\nu$, называемая *средним временем нахождения 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 *активационной* 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-



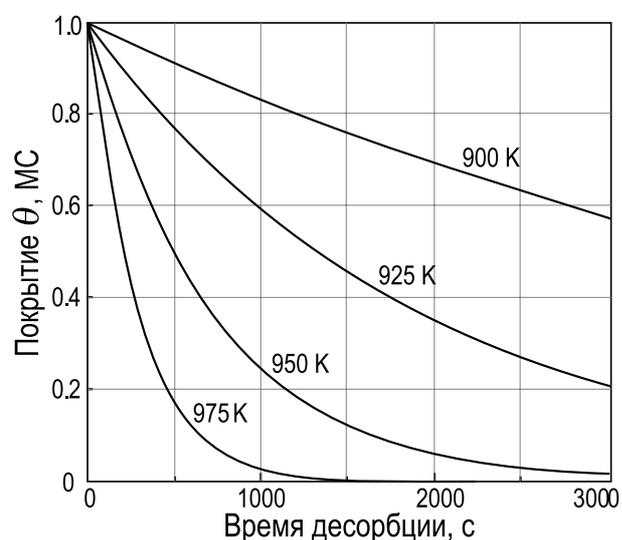
Нулевой порядок ($n = 0$)

$$\Theta = \Theta_0 \left(1 - \frac{k_0 \cdot t}{\Theta_0} \right),$$

где

$$k_0 = k_0^0 \exp \left(\frac{-E_{des}}{k_B T} \right),$$

$$[k_0] = \left[\frac{\text{MC}}{\text{с}} \right].$$



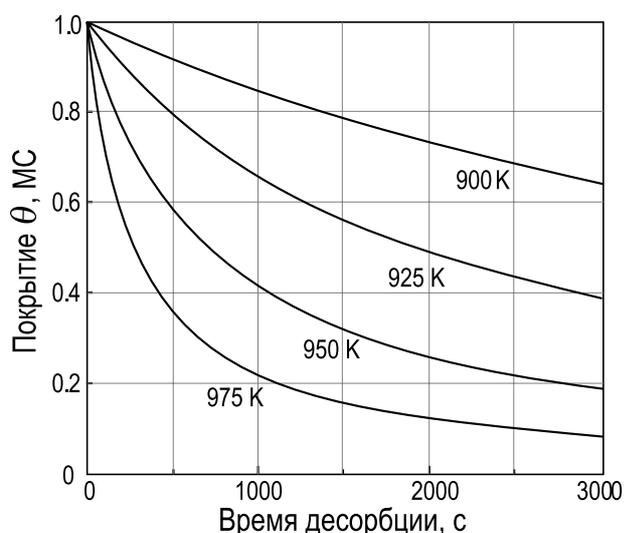
Первый порядок ($n = 1$)

$$\Theta = \Theta_0 \exp(-k_1 \cdot t),$$

где

$$k_1 = k_1^0 \exp \left(\frac{-E_{des}}{k_B T} \right),$$

$$[k_1] = \left[\frac{1}{\text{с}} \right].$$



Второй порядок ($n = 2$)

$$\Theta = \frac{\Theta_0}{1 + k_2 \Theta_0 \cdot t},$$

где

$$k_2 = k_2^0 \exp \left(\frac{-E_{des}}{k_B T} \right),$$

$$[k_2] = \left[\frac{1}{\text{MC} \cdot \text{с}} \right].$$

Рис. 11.12. Идеальные зависимости покрытия адсорбата от времени, рассчитанные для кинетик десорбции нулевого, первого и второго порядков и разных температур. В расчетах все константы k_n предполагаются равными 10^{13} , энергия активации десорбции равной $E_{des} = 3$ эВ, а $\Theta_0 = 1$ MC

тивации можно ожидать, если в ходе десорбции происходит фазовый переход.

Зависимость от угла и кинетической энергии. В идеале в условиях теплового равновесия дифференциальный поток десорбирующихся молекул дается выражением:

$$dr_{des} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^3 \cos \vartheta \, dv. \quad (11.19)$$

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 нормальном направлении по сравнению с предсказываемым законом косинуса, а средняя энергия десорбированных молекул выше, чем можно ожидать из соотношения (11.19) для данной температуры подложки.

Десорбция молекул D_2 с поверхности $Cu(100)$ дает яркий пример такого поведения. Данные на рис. 11.13 показывают, что угловое распределение потока D_2 следует закону $\sim \cos^8 \vartheta$. Отметим, что в общем случае, закон распределения может быть феноменологически представлен как $\cos^n \vartheta$, где n обычно принимает значения в интервале от 1 до 10. Данные на рис. 11.14 показывают, что распределение десорбированных молекул D_2 по энергии более узкое, чем распределение Максвелла и соответствует значительно более высокой средней энергии молекул для той же температуры 1000 К.

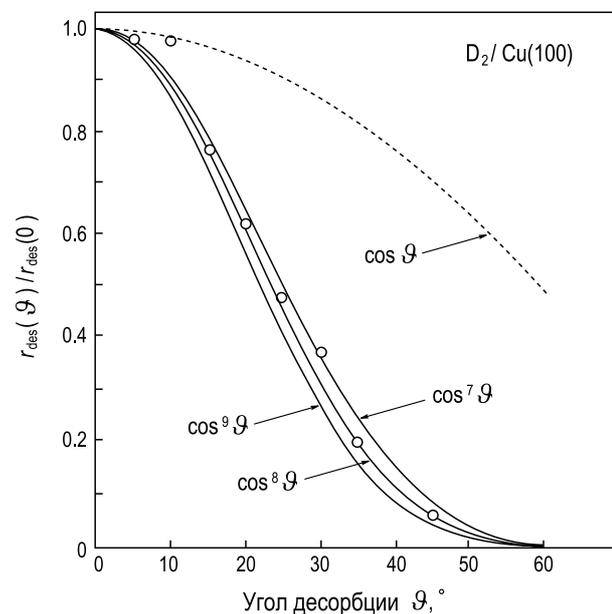


Рис. 11.13. Распределение по углам потока молекул D_2 , десорбирующихся с поверхности $Cu(100)$, нагретой до 1000 К. Экспериментальные данные следуют закону $\sim \cos^8 \vartheta$, а не $\cos \vartheta$ распределения Максвелла (пунктирная линия) [11.7]

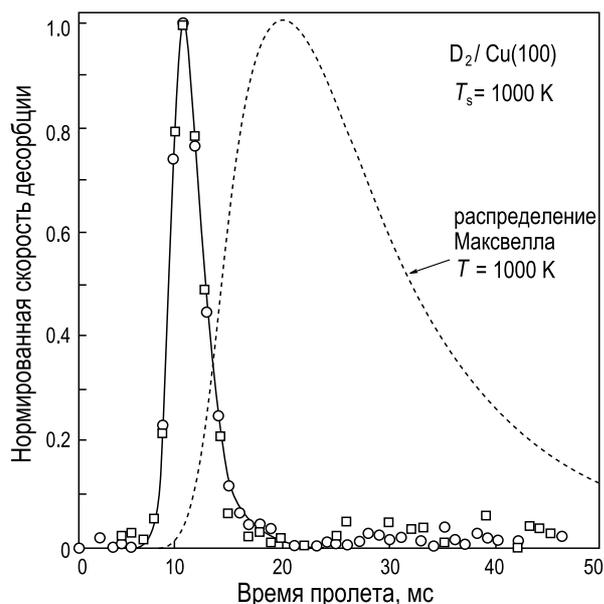


Рис. 11.14. Времяпролетный спектр молекул D_2 , десорбированных с поверхности $Cu(100)$, нагретой до 1000 К. Пунктирной линией показан спектр, рассчитанный из распределения Максвелла при температуре 1000 К. Во времяпролетных спектрах более короткие времена пролета соответствуют более высоким энергиям [11.8]

11.2.2. Десорбционная спектроскопия

Для определения порядка кинетики и энергий 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_s 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_n (см. рис. 11.12). Имея набор зависимостей, измеренных при различных температурах, можно получить величину десорбционной энергии E_{des} из наклона зависимости Аррениуса: $\ln k_n$ от $1/T_s$.

В качестве примера, на рис. 11.15 и рис. 11.16 приведены результаты экспериментального исследования термической десорбции в системе $Ag/Si(111)$. На рис. 11.15 показаны кинетические зависимости Θ_{Ag} от времени, аппроксимированные набором кинетик нулевого порядка. Исходная поверхность представляет собой поверхностную фазу $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$ с покрытием 1 МС Ag , на которой располагаются трехмерные островки Ag . Сначала десорбция происходит

Рис. 11.15. Изменение покрытия Ag на поверхности Si(111) в ходе изотермической десорбции, проводимой при температуре 560°C, 575°C и 585°C. Десорбция представлена набором кинетик нулевого порядка с константами скорости, зависящими от структуры поверхности. Картины, наблюдаемые в ходе десорбции, указаны на правой панели. На вставке проиллюстрирован механизм десорбции, соответствующий кинетике нулевого порядка [11.9]

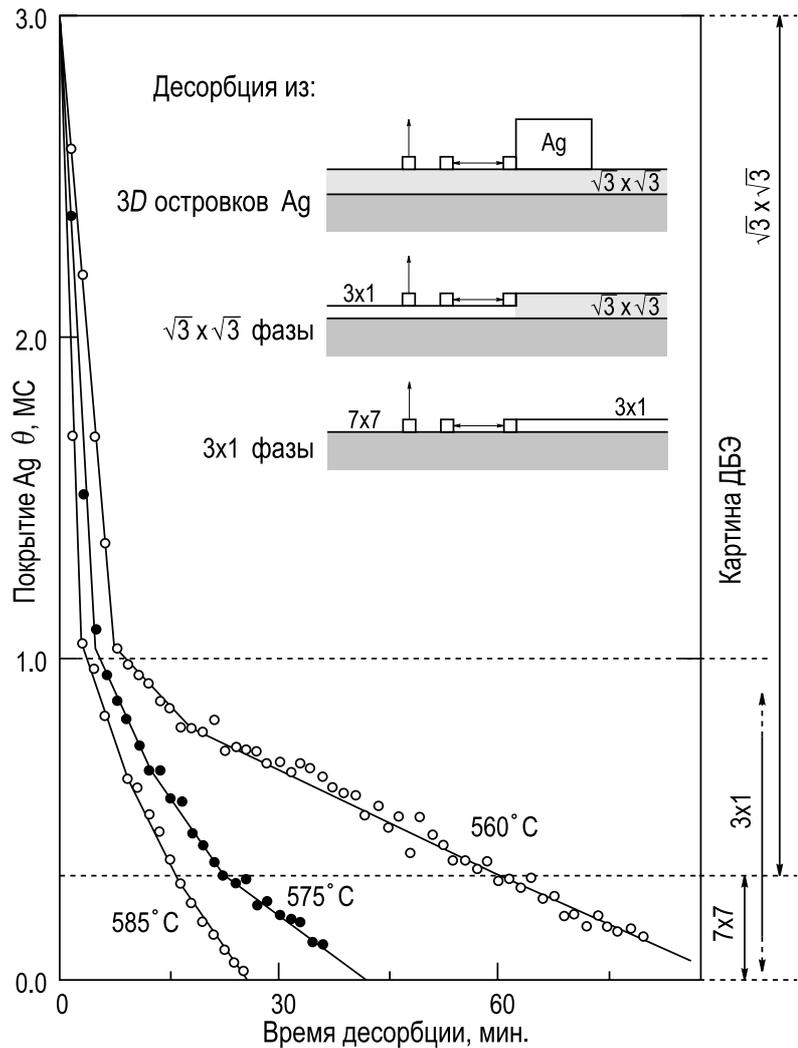
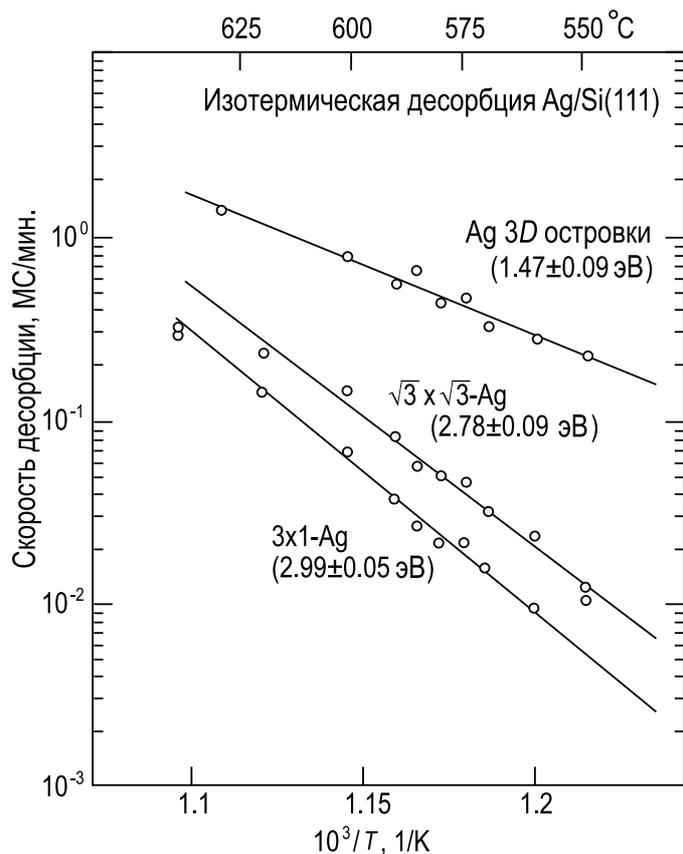


Рис. 11.16. Графики Аррениуса скоростей десорбции атомов Ag из каждой фазы в системе Ag/Si(111). Скорости десорбции получены из наклона соответствующих отрезков на кинетических зависимостях на рис. 11.15 [11.9]



из островков Ag, а когда они исчерпываются, то из фазы $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag. Уменьшение покрытия Ag приводит к появлению доменов фазы Si(111) 3×1 -Ag с покрытием $1/3$ МС Ag. При дальнейшем отжиге происходит десорбция из фазы 3×1 -Ag, которая продолжается до тех пор, пока не десорбируют все атомы Ag и не восстановится чистая поверхность Si(111) 7×7 . Кинетики нулевого порядка указывают 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 зависимостей Аррениуса этих констант скорости (рис. 11.16) дает следующие величины энергий 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 программы, 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 откачки (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 выделяют 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 *мгновенной 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 названия *температурно-программированная десорбция* (ТПД) (*temperature programmed desorption* (TPD)) и *термическая десорбционная спектроскопия* (ТДС) (*thermal desorption spectroscopy* (TDS)) обычно относятся именно к этому конкретному режиму. Последующее рассмотрение относится только к этому режиму ТПД.

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 1–10 К/с).

Из соотношений (11.18) и (11.21) следует

$$p \propto -\frac{d\Theta}{dt} = \frac{k_n^0 \Theta^n}{\beta} \exp(-E_{des}/k_B T). \quad (11.22)$$

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 обращается 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 Редхед (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 $\nu_1 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $\beta = 1, 10, 100$ и 1000 К/с показан на рис. 11.17. Он предоставляет удобную возможность для оценки величины E_{des} из данных ТПД. Однако при этом надо помнить, что результат зависит от предположения о величине ν_1 .

Форма кривых ТПД, как функция начального покрытия адсорбата, содержит информацию о порядке кинетики десорбции. В качестве примера на рис. 11.18 показан набор идеальных спектров ТПД для рассчитанных кинетик нулевого, первого и второго порядка. Можно выделить следующие характерные черты для кинетик данных порядков:

- 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

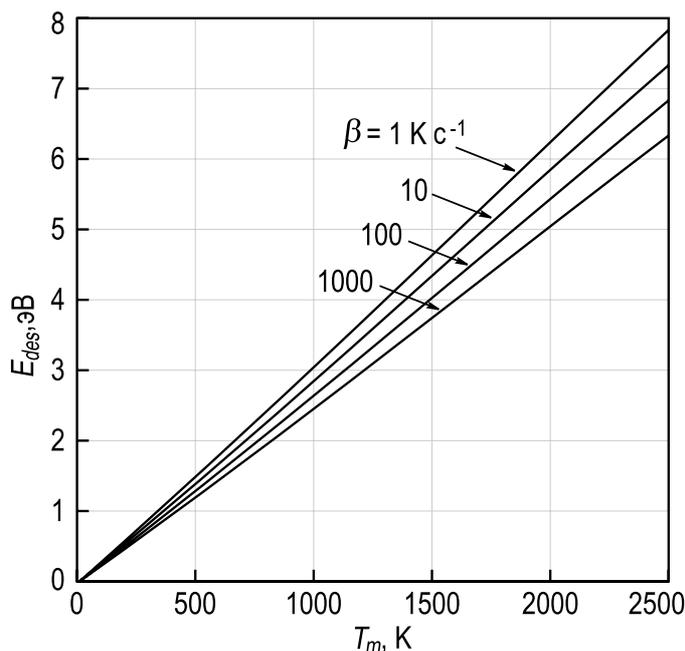


Рис. 11.17. Энергия десорбции E_{des} , как функция температуры пика T_m на спектре ТПД для кинетики десорбции первого порядка и линейного роста температуры $T(t) = T_0 + \beta t$ в предположении, что $\nu_1 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [11.10]

более высоких температур при увеличении начального покрытия Θ_0 .

- Для кинетики *первого порядка* ($n = 1$) пик имеет характерную асимметричную форму; температура пика T_m остается неизменной 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 $\sim 1 \text{ MC}$ наблюдается единственный пик около 1430 К (показан сплошной линией на рис. 11.19). Когда покрытие Au превышает $\sim 1 \text{ MC}$, появляется второй пик в районе 1300 К (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 MC до 0,8 MC, но с некоторыми отклонениями при более низких и более высоких покрытиях [11.11].

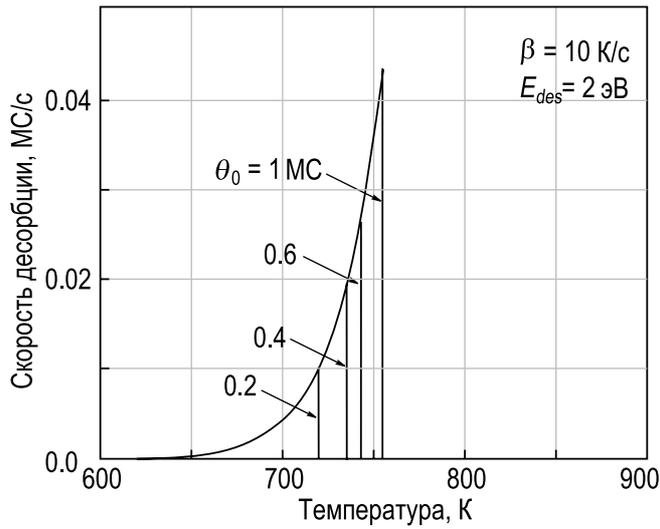
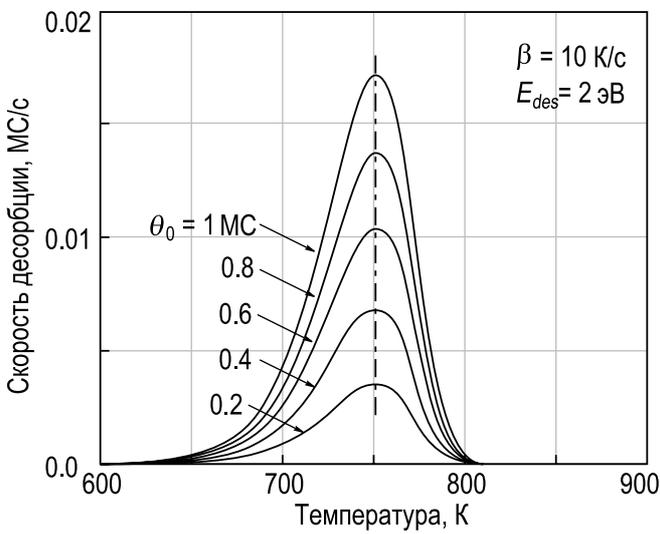
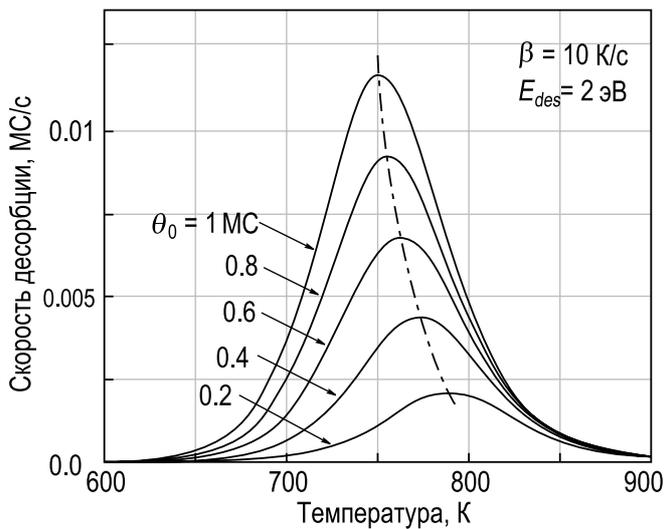
Нулевой порядок ($n = 0$)Первый порядок ($n = 1$)Второй порядок ($n = 2$)

Рис. 11.18. Спектры ТПД, рассчитанные для десорбционных 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 $\beta = 10 \text{ K/c}$. Обращаем внимание, что для различных порядков десорбции использовались разные шкалы скорости десорбции. Площадь под пиком пропорциональна начальному покрытию θ_0

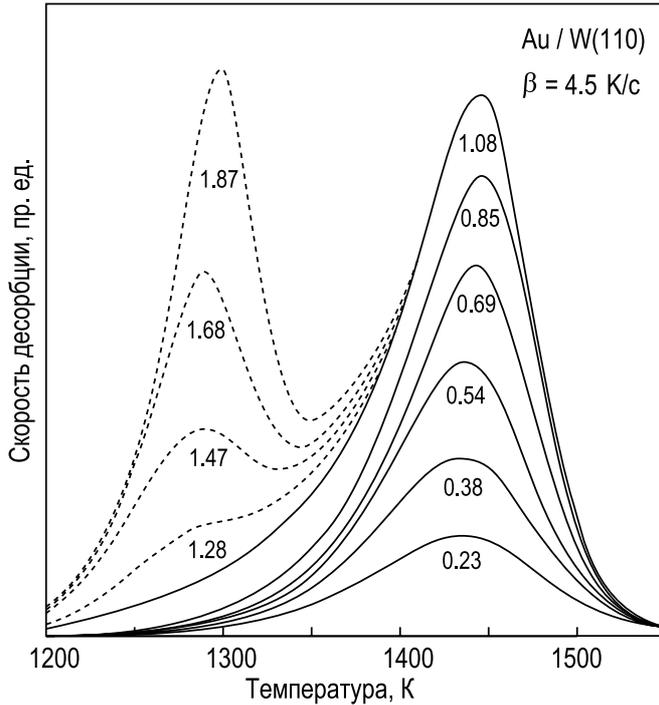


Рис. 11.19. Спектры ТПД для Au на W(110). высокотемпературный пик (показан сплошной линией) соответствует десорбции первого монослоя атомов Au, низкотемпературный пик (показан пунктирной линией) соответствует десорбции второго монослоя Au. Приведенные на графиках параметры указывают начальное покрытие 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 выражения (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

$$K = \frac{\sigma}{\sigma^*} \frac{\exp(E_{ads}/k_B T)}{\sqrt{2\pi m k_B T}} , \quad (11.26)$$

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:

$$\Theta(p) = K p , \quad (11.27)$$

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 Лэнгмюра. Для адсорбции Лэнгмюра первого порядка (см. раздел 11.1.1.) $f(\Theta) = 1 - \Theta$ и $f^*(\Theta) = \Theta$, в результате получаем *изотерму адсорбции Лэнгмюра* следующего вида:

$$\Theta(p) = \frac{Kp}{1 + Kp}. \quad (11.28)$$

Вид изотерм Лэнгмюра 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 Лэнгмюра может быть проаппроксимирована законом Генри.

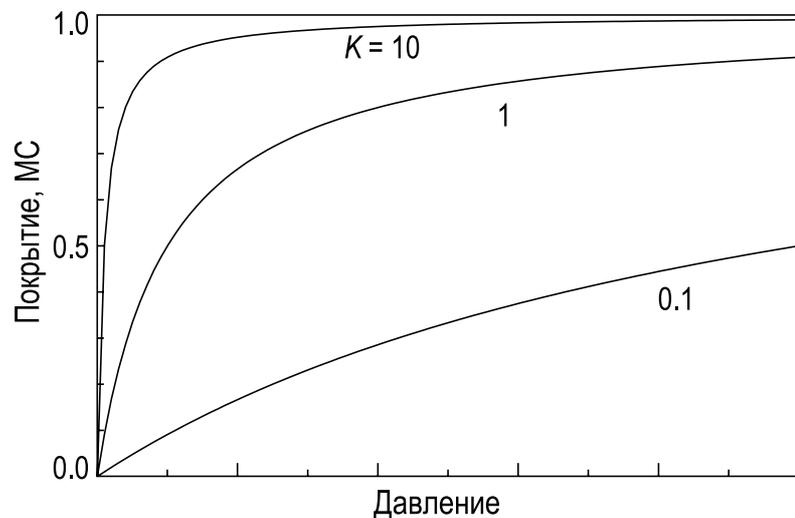


Рис. 11.20. Изотермы адсорбции Лэнгмюра, рассчитанные для различных значений K

Двумерная конденсация. Для усовершенствования модели Лэнгмюра 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)*:

$$p(\Theta) = \frac{1}{K} \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) \exp \left[\left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) - \left(\frac{2a\Theta}{k_B T b} \right) \right], \quad (11.29)$$

где a характеризует парное взаимодействие между ближайшими соседями среди адсорбированных частиц, а b — минимальная область

поверхности, занимаемая частицей. Видно, что в дополнение к соотношению Лэнгмюра в выражении (11.29) добавилось два новых экспоненциальных члена. Первый член отвечает за эффекты исключения площади, а второй за энергетику латерального взаимодействия.

Графики изотерм 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 по существу имеют вид изотерм Лэнгмюра. Однако ниже критической температуры зависимости имеют два значения при каждом давлении, что означает неустойчивость системы, приводящую к переходу первого рода от двумерного газа к двумерной конденсированной фазе, то есть к *двумерной конденсации*. Двумерная конденсированная фаза 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 затемненной 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 конденсации во

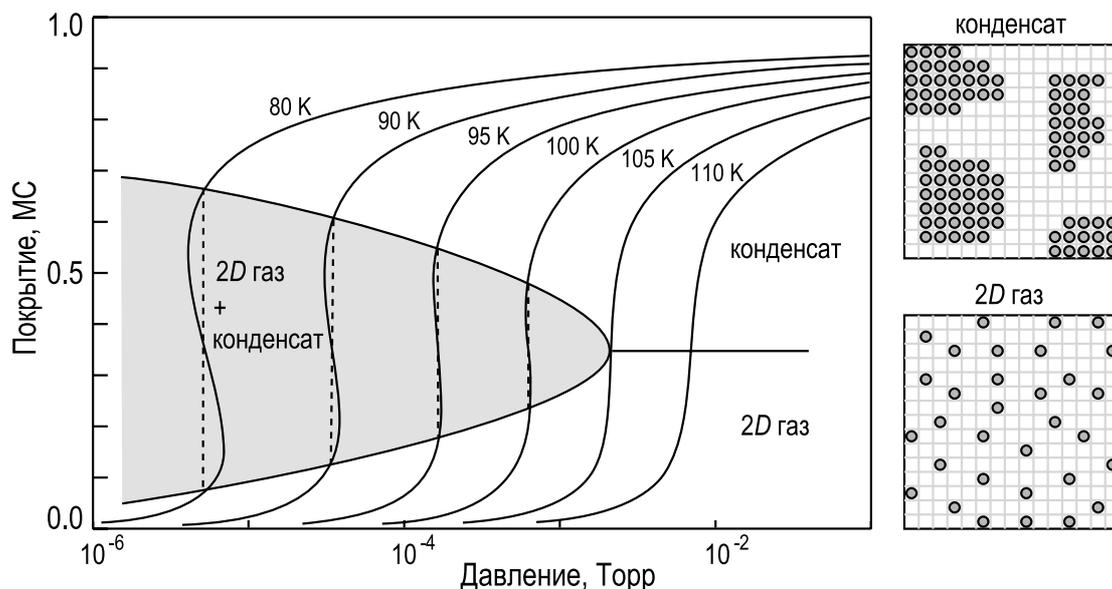


Рис. 11.21. Изотермы Хилла-ДеБура, рассчитанные по соотношению (11.29) для модельной системы с $E_{ads} = 200$ мэВ и $2a/b = 60$ мэВ, демонстрирующие двумерную конденсацию. Схематические изображения на правой панели иллюстрируют конденсированную двумерную фазу и разреженный двумерный газ

многом подобно конденсации газа ван дер Ваальса в трехмерном случае.

Многослойная адсорбция. Если коэффициент прилипания 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 величин K_{BET} проиллюстрирована на рис. 11.22.

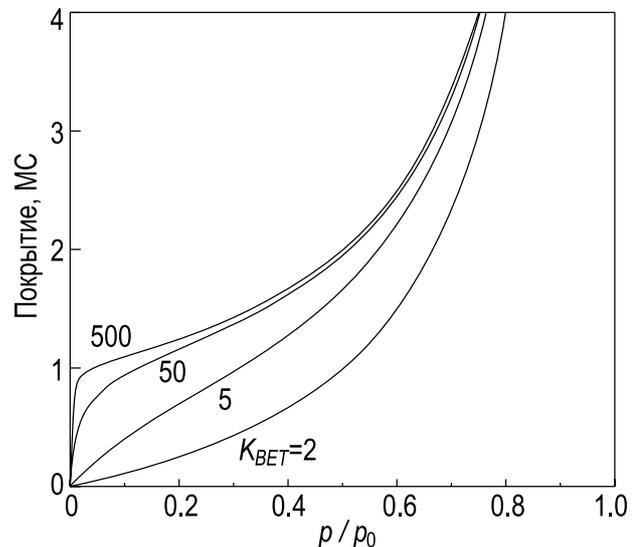


Рис. 11.22. Изотермы, рассчитанные в рамках модели многослойной адсорбции (модели БЭТ) для различных значений параметра K_{BET}

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). Послойный рост предполагает, что энергия адсорбции меняется от слоя к слою. Адекватное

описание таких изотерм требует более сложной формулы, чем относительно простая изотерма БЭТ.

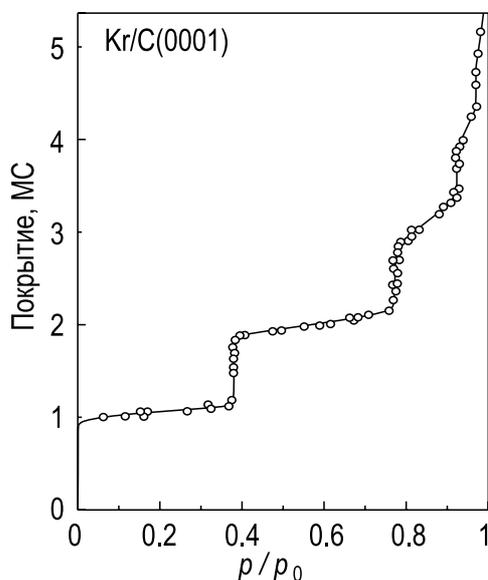


Рис. 11.23. Экспериментальная изотерма адсорбции криптона на графите при 77,3 К [11.12]

11.4. Нетермическая десорбция

Существует набор десорбционных явлений, в которых температура не играет определяющую роль. Наиболее важные из них следующие:

- электронно-стимулированная десорбция;
- фотодесорбция;
- десорбция ионным ударом;
- полевая десорбция.

Электронно-стимулированная 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 Н, бомбардируемых электронами с энергией 100 эВ (для оценки см. (5.5)). Поэтому, прямая передача импульса может вызвать десорбцию только в случае физически сорбированных частиц, но не может оказать заметный эффект на хемосорбированные частицы. Более эффективными являются процессы ЭСД, основанные на возбуждении электронной системы адсорбата. Известно два основных механизма электронно-стимулированной десорбции. По имени основателей первый из них называют механизмом Мензеля–Гомера–Редхеда (Menzel–Gomer–Redhead), а второй механизмом Кнотека–Фейбельмана (Knotek–Feibelman).

Механизм Мензеля–Гомера–Редхеда схематически проиллюстрирован на рис. 11.24, который показывает потенциальные кривые для адсорбированной частицы в основном состоянии (нижняя кривая) и в ионизованном (или возбужденном) состоянии (верхняя кривая). На большом расстоянии от поверхности кривые разделены энергией ионизации (возбуждения) частиц в свободном состоянии. Электронно-стимулированная 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 положение 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*.

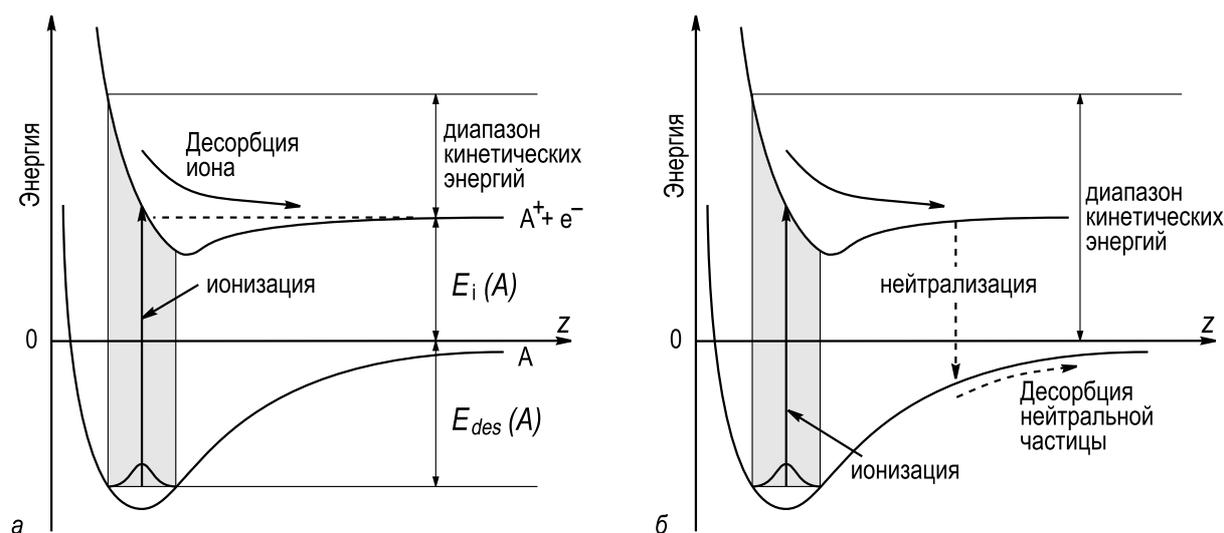


Рис. 11.24. Диаграммы потенциальной энергии, иллюстрирующие процессы, участвующие в электронно-стимулированной десорбции адсорбированных частиц,

а – в виде ионов; *б* – в виде нейтральных частиц в соответствии с моделью Мензеля–Гомера–Редхеда

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 подробно 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 ионизированном (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 Кнотека–Фейбельмана относится к электронно-стимулированному разложению ионных кристаллов с преимущественной десорбцией анионов. На рис. 11.25 этот механизм проиллюстрирован для случая оксида TiO_2 . На первой ступени процесса в результате электронного удара образуется электронная вакансия на глубоком уровне металла. В ионном кристалле у атомов металла нет валентных электронов и заполнение вакансии возможно только в результате *межатомного оже-процесса*, при котором вакансия заполняется электроном от атома кислорода и при этом испускается оже-электрон. Из-за потери двух электронов атом кислорода становится нейтральным. При двукратном оже-процессе атом кислорода становится ионом O^+ , который окружен положительно заряженными атомами металла и, потому, легко десорбируется с поверхности.

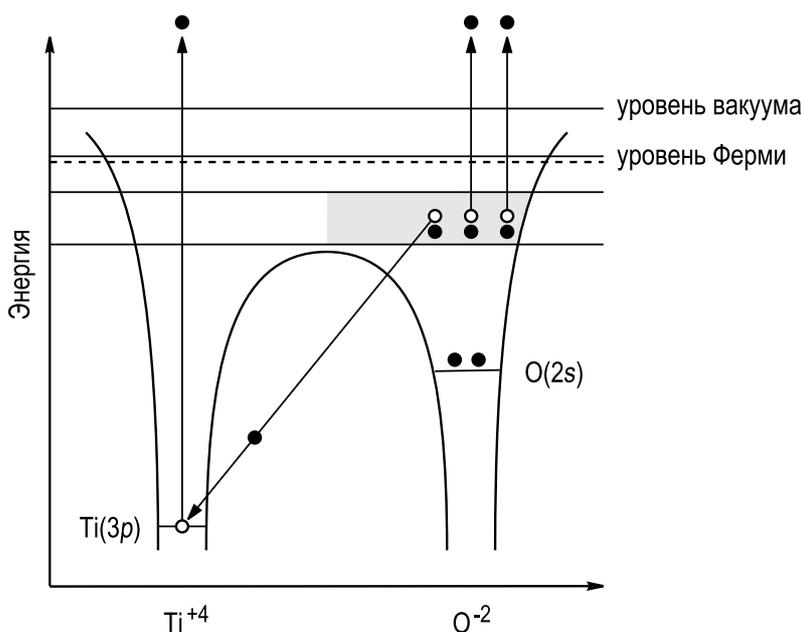


Рис. 11.25. Энергетическая диаграмма для TiO_2 , иллюстрирующая механизм электронно-стимулированной десорбции Кнотека–Фейбельмана. Электронная вакансия, образующаяся на уровне $\text{Ti}(3p)$ в результате электронного удара, заполняется электроном с соседнего атома кислорода в результате межатомного 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

частиц, так как они десорбируются приблизительно вдоль направления связи, разрываемой в результате возбуждения. Эта особенность ЭСД используется в экспериментальном методе, называемом *угловое распределение ионов при электронно-стимулированной десорбции (УРИЭСД)*. Пример использования метода УРИЭСД для изучения геометрии адсорбции Cl на поверхности Si(100) 2×1 [11.14] представлен на рис. 11.26. Наблюдения показывают, что при низкотемпературной адсорбции атомы Cl занимают мостиковые положения, что отражается в картине УРИЭСД с одним максимумом. После отжига картина УРИЭСД необратимо меняется: на ней появляются четыре максимума с азимутальной симметрией второго порядка, соответствующей ориентации димеров Si в двух доменах. Изменение картины УРИЭСД отражает образование энергетически стабильных связей Si-Cl, образующих угол $25^\circ \pm 4^\circ$ с нормалью к поверхности.

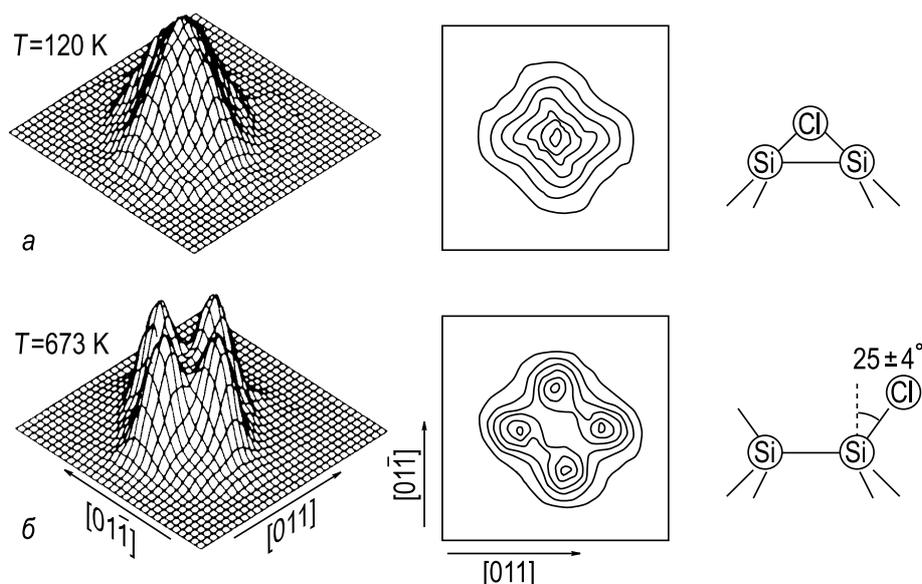


Рис. 11.26. Картины УРИЭСД (трехмерное и двумерное представления) атомов Cl на Si(100), полученные,

a – после диссоциативной адсорбции Cl_2 при 120 K; *b* – после отжига при 673 K в течение 60 с. Схематически показаны соответствующие атомные конфигурации Cl на Si(100): *a* – метастабильная структура с атомом Cl в мостиковом положении; *b* – стабильная структура с атомом Cl, образующим наклонную связь с атомом Si [11.14]

Фотодесорбция. Электронное возбуждение может быть вызвано фотонами соответствующей энергии и процесс 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 ионами* и *ионного распыления*, подробно рассмотренные в разделах 5.1.1. и 5.1.5., соответственно.

Полевая десорбция. Интенсивные электрические поля порядка 10^8 В/см могут также вызывать десорбцию атомов и молекул с поверхности. Такие процессы используются для получения изображений в полевом ионном микроскопе (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 O_2 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.ц.к. структуру с постоянной решетки 3,52 Å.
- 11.2. Двухатомный газ хемосорбируется диссоциативно на поверхности металла через физосорбционное прекурсорное состояние. Энергия активации для десорбции из хемосорбционного и прекурсорного состояний составляет 1,3 эВ и 0,2 эВ, соответственно. Барьер между хемосорбционным и прекурсорным состояниями имеет высоту 0,1 эВ. Оцените равновесное покрытие в каждом адсорбционном состоянии, если $p = 10^{-4}$ Торр, а $T = 400$ К. Предположите, что все константы скорости 10^{13} Гц, а $n_0 = 10^{15}$ 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 755°C. Найти энергию активации десорбции Al.

Дополнительная литература

- *Hudson J.B.* Surface Science: An Introduction. – New York: John Wiley, 1994. Part II (взаимодействие газа с поверхностью, кинетика адсорбции, рассеяние молекул газа, физосорбция, хемосорбция)
- *Lombardo S.J., Bell A.T.* A Review of Theoretical Models of Adsorption, Diffusion, Desorption, and Reaction of Gases on Metal Surfaces // Surf. Sci. Rep. 1991. V. 13. P. 1–72.
- *King D.A., Wells M.G.* Reaction Mechanism in Chemisorption Kinetics: Nitrogen on the {100} Plane of Tungsten // Proc. Roy. Soc. London. 1974. V. A339. P. 245–269.
- *Comsa G., David R.* Dynamical Parameters of Desorbing Molecules // Surf. Sci. Rep. 1985. V. 5. P. 145–198.
- *Ramsier R.D., Yates J.T. Jr.* Electron-Stimulated Desorption: Principles and Applications // Surf. Sci. Rep. 1991. V. 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 адатома 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, *a*). Благодаря термическим возбуждениям адатомы могут перескакивать из одного адсорбционного положения в другое. Движение адатома 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.

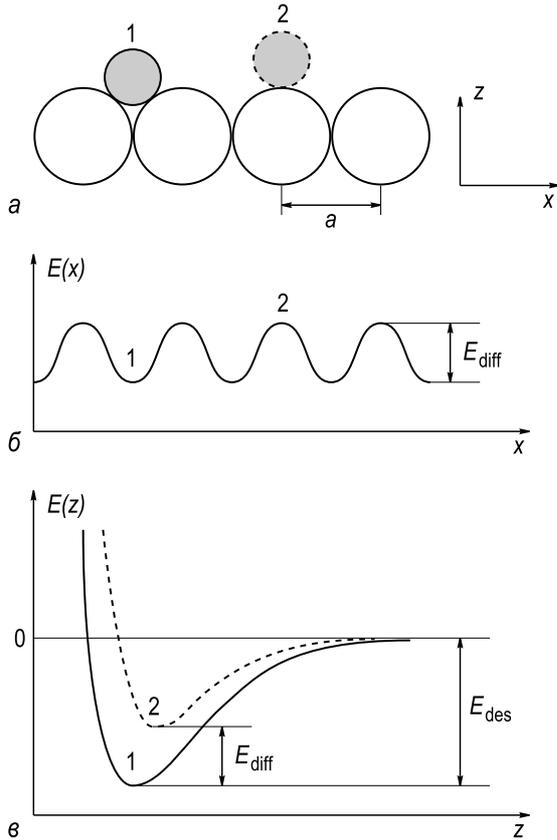


Рис. 12.1. Одномерная схематическая диаграмма, показывающая, a – подложку (белые кружки) и адатом (темный кружок) в адсорбционном положении (помечено 1) и в состоянии перехода в седловой точке (помечено 2). z – расстояние от поверхности, а x – координата вдоль поверхности. b – Схематическая диаграмма потенциальной энергии для движения адатома вдоль поверхности. c – Схематическая диаграмма потенциальной энергии адатома, как функция z , в положениях 1 и 2, отмеченных на (a) . Энергия активации поверхностной диффузии E_{diff} равна разности энергий минимумов кривых 1 и 2. Для сравнения показана энергия десорбции E_{des} [12.1]

Отметим, что νt дает число скачков. Для одного адатома $\langle \Delta r^2 \rangle$ – это значение, усредненное для большого числа наблюдений с периодом длительностью t .

Независимое от времени отношение среднеквадратичного смещения $\langle \Delta r^2 \rangle$ и времени t известно как *коэффициент диффузии* D :

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{zt} = \frac{\nu a^2}{z}, \quad (12.2)$$

где z – число соседних положений, куда может перескочить атом.

Очевидно, что

$z = 2$ для одномерной диффузии (как показано на рис. 12.1, b , 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_0 , а высота барьера составляет E_{diff} , то частота перескоков может быть представлена в виде:

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_{diff}/k_B T), \quad (12.3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, а T – температура.

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 $\sim 5\text{--}20\%$ от E_{des}).

Для хемосорбированных частиц $E_{diff} \gg k_B T$ и в этом случае диффузионный механизм определяют как *скачковая диффузия* (*hopping diffusion*). Если E_{diff} меньше, чем $k_B T$, то атомы свободно перемещаются по поверхности как двумерный газ. Такой тип движения называют *подвижной диффузией* (*mobile diffusion*). Этот достаточно редкий случай, наблюдаемый лишь для нескольких физосорбционных систем, мы рассматривать не будем.

12.1.2. Законы Фика

В присутствии градиента концентрации случайные блуждания большего числа атомов приводят 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 и, 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 (скажем, превышает его), 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*

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi \quad (12.7)$$

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 полоски, которая представляет собой субмонослойную пленку с трехмерными островками на ней. Непрерывное поступление адатомов из трехмерных островков может обеспечить сохранение концентрации адатомов на границе полоски на примерно постоянном уровне.

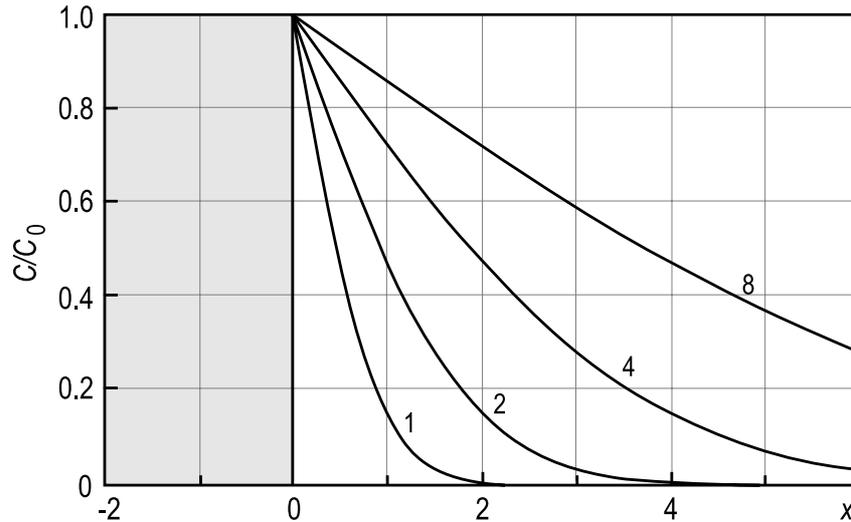


Рис. 12.2. Профили диффузии для бесконечного источника. Концентрация, нормированная на величину постоянной начальной концентрации c_0 , построена для четырех различных значений диффузионной длины $2\sqrt{Dt}$

Диффузия из полубесконечного источника. Если начальное распределение

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= c_0 & \text{для } x < 0, \\ c(x, 0) &= 0 & \text{для } x \geq 2, \end{aligned} \quad (12.11)$$

то решение имеет вид

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfr} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (12.12)$$

показанный на рис. 12.3

Это решение моделирует поверхностную диффузию в случае, когда половина образца изначально покрыта субмонослойной 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 полосу, ширина которой $h \cong \sqrt{Dt}$,

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= c_0 & \text{для } |x| < h \\ c(x, 0) &= 0 & \text{для } |x| \geq h \end{aligned} \quad (12.13)$$

то решение имеет вид

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (12.14)$$

(рис. 12.4).

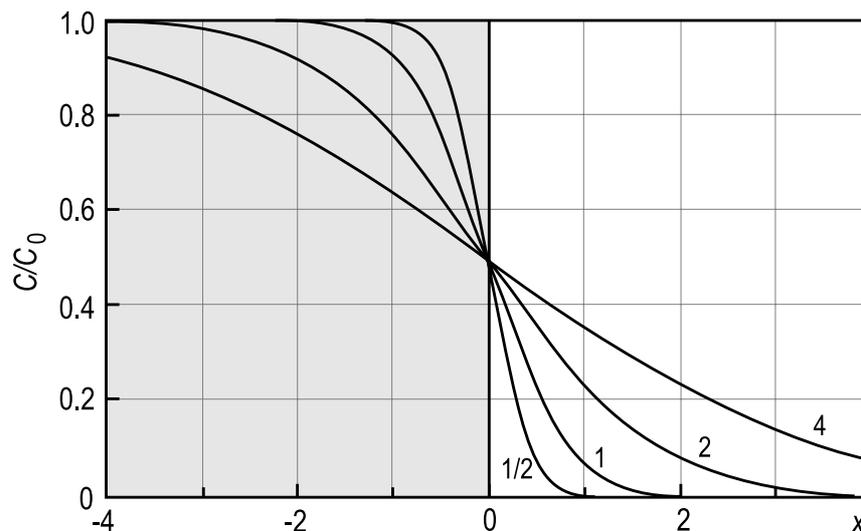


Рис. 12.3. Профили диффузии для полубесконечного источника. Концентрация, нормированная на начальную концентрацию c_0 , построена для четырех различных величин диффузионной длины $2\sqrt{Dt}$. Отметим, что $c = c_0/2$ при $x = 0$ для всех $t > 0$

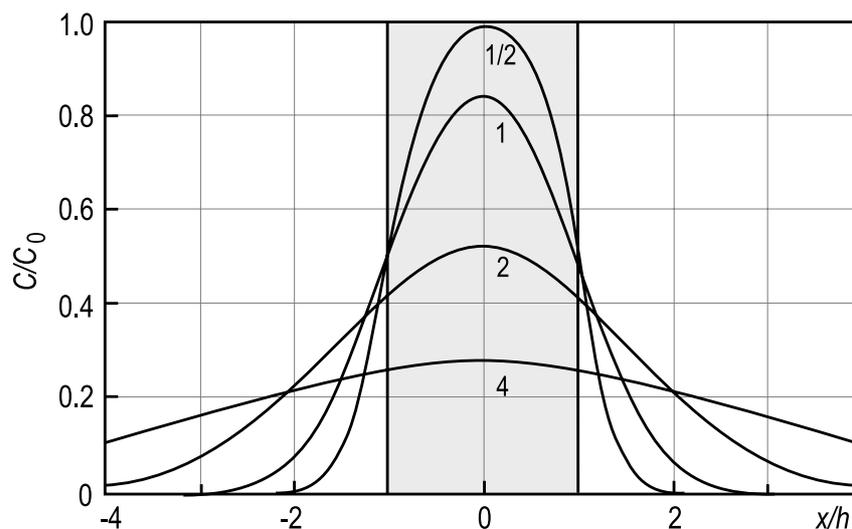


Рис. 12.4. Профили диффузии для конечного источника ограниченной протяженности. Концентрация, нормированная на начальную концентрацию c_0 , построена для четырех различных значений диффузионной длины $2\sqrt{Dt}/h$

Это модельная ситуация описывает диффузию в случае, когда изначально субмонослойная фаза занимает область полоски 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 (tracer diffusion)* (очень низкие 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» («trace») он описывает. Этот коэффициент диффузии дается выражением (12.2). Для ансамбля частиц 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 МС) невзаимодействующих частиц. Отметим, что имея дело с ансамблем большого количества частиц (в идеале бесконечного числа частиц), нет необходимости ждать очень долгое время для точного определения D (как предполагалось в (12.2)), а нужно усреднить квадрат смещения по всем частицам ансамбля:

$$D = \frac{1}{zNt} \sum_{i=1}^N \langle \Delta r_i^2 \rangle, \quad (12.15)$$

где N – число частиц, а Δr_i^2 – квадрат смещения i -ой 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

$$J = -L \frac{\partial \mu}{\partial x}, \quad (12.16)$$

где μ – химический потенциал диффундирующих частиц, а множитель L называют *коэффициентом переноса (transport coefficient)*.

Выражение (12.16) можно преобразовать в

$$J = -L \frac{\partial \mu}{\partial \Theta} \frac{\partial \Theta}{\partial x} = -D_c(\Theta) \frac{\partial \Theta}{\partial x} \quad (12.17)$$

с *химическим коэффициентом диффузии* D_c , зависящим от покрытия частиц Θ и, следовательно, координаты x .

Можно показать [12.1], что для квадратной решетки

$$D_c(\Theta) = \frac{\nu(\Theta)a^2}{4k_B T} \Theta \left(\frac{\partial \mu}{\partial \Theta} \right)_T = \frac{8}{4} \nu(\Theta)a^4 \left(\frac{\partial(\mu/k_B T)}{\partial(\ln \Theta)} \right)_T. \quad (12.18)$$

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: и частота перескоков $\nu(\Theta)$ (которая может зависеть от Θ), и термодинамический множитель могут влиять на зависимость D_c 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 диффузия, 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 источники и ловушки отсутствуют, следовательно, число подвижных частиц в диффузионном процессе не меняется. Поэтому, иногда собственную диффузию определяют как соответствующую ситуации, когда число диффундирующих частиц остается постоянной при изменении температуры [12.2]. Так как экспериментальные условия для наблюдения собственной диффузии и диффузии отдельного атома практически

идентичны, то часто в литературе между ними не делают существенного различия.

Диффузия массопереноса. Реальные поверхности (даже хорошо упорядоченные низкоиндексные поверхности монокристаллов) содержат различные дефекты, такие как ступени, изломы, адатомы, 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_I соотношением [12.3]:

$$D_M = \frac{n}{n_0} D_I, \quad (12.19)$$

где n – действительное число подвижных частиц, а n_0 – их максимальное число.

Для самодиффузии n_0 соответствует поверхностной концентрации атомов подложки. Обычно $n/n_0 \ll 1$ и это отношение сильно зависит от температуры. Предположим, что самодиффузия массопереноса осуществляется за счет миграции адатомов. 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

$$D_M = \frac{\nu_0 a^2}{z} \exp\left(-\frac{\Delta G_A + E_{diff}}{k_B T}\right). \quad (12.21)$$

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 адатом-вакансия, то в выражение (12.21) следует подставить соответствующие энергии формирования.

В случае гетеродиффузии n_0 обозначает поверхностную концентрацию адсорбированных чужеродных атомов. Если все адсорбированные частицы подвижные, то $n = n_0$ и, следовательно, $D_M = D_I$.

Однако атомы адсорбата могут становиться неподвижными при захвате дефектами или при встраивании в поверхностную фазу. В этом случае n/n_0 становится малым, и D_M будет значительно отличаться от D_I .

12.4. Анизотропия поверхностной диффузии

Обычно разделяют 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 полевой ионной микроскопии [12.4] собственной самодиффузии адатомов Rh на пяти различных гранях кристалла Rh (рис. 12.5 и таблица 12.1). Как можно видеть, при данной температуре различие в коэффициенте диффузии для различных граней может достигать нескольких порядков величины.

Таблица 12.1. Параметры собственной самодиффузии адатомов родия на пяти различных гранях кристаллов родия [12.4]

Грань	D_0 , см ² /с	E_{diff} , эВ
(111)	$2 \cdot 10^{-4}$	$0,16 \pm 0,02$
(311)	$2 \cdot 10^{-3}$	$0,54 \pm 0,05$
(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. Анизотропию 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:

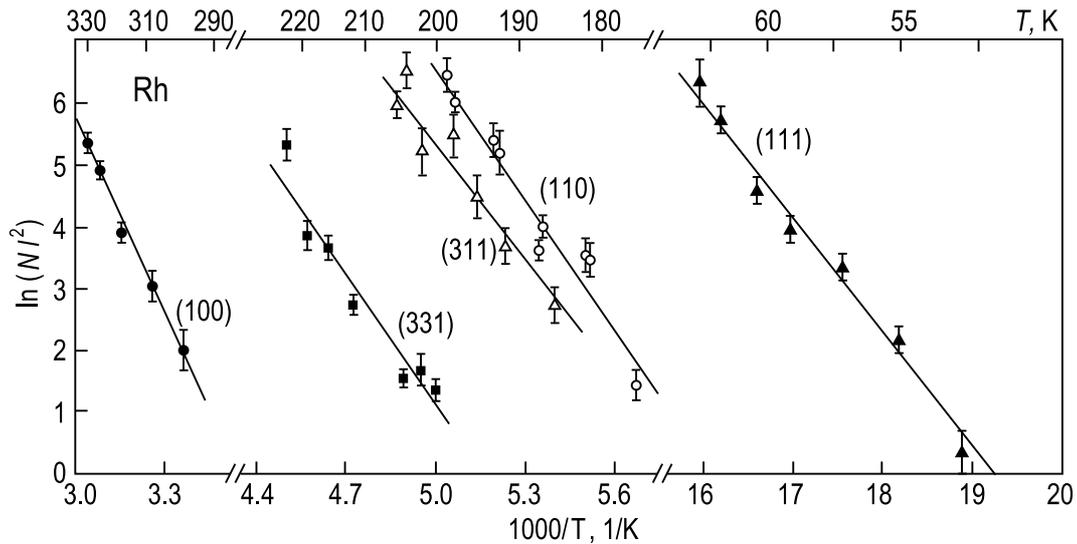


Рис. 12.5. Ориентационная зависимость собственной поверхностной самодиффузии Rh. На гранях (110), (311) и (331) диффузия одномерная вдоль направления [110] в то время, как диффузия перпендикулярная направлению [110] слишком медленная, чтобы ее можно было измерить при этих температурах. На гранях (111) и (100) диффузия двумерная (изотропна по направлениям). Время диффузии 3 мин., N – число скачков за этот интервал, а 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

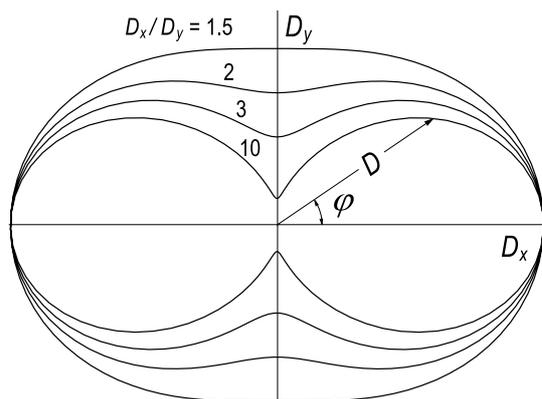


Рис. 12.6. График в полярных координатах функции (12.22), показывающий анизотропию поверхностной диффузии. D_x и D_y – максимальный и минимальный коэффициент поверхностной диффузии, соответственно

анизотропии поверхности подложки. Диффузия идет гораздо быстрее вдоль рядов плотноупакованных атомов в направлении $[1\bar{1}1]$, чем поперек этих рядов в направлении $[100]$. Как можно видеть на рис. 12.7, различие в коэффициенте диффузии в этих двух направлениях составляет порядок величины, а угловая зависимость коэффициента диффузии хорошо описывается выражением (12.22).

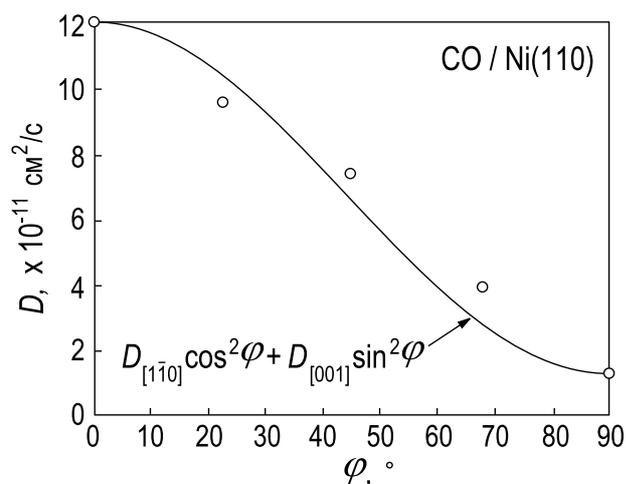


Рис. 12.7. Коэффициент диффузии D для CO/Ni(110) при $T \cong \cong 110$ К, как функция угла φ , отсчитанного от направления $[1\bar{1}0]$ [12.5])

Ясная демонстрация того, как ступени влияют на анизотропию поверхностной диффузии по направлениям (то есть на *морфологическую анизотропию*) представлена на рис. 12.8 для диффузии массопереноса Ni на ступенчатой поверхности W(110). Можно видеть, что диффузия идет быстрее вдоль ступеней. Есть также некоторое различие в коэффициенте диффузии в направлениях вниз и вверх по ступеням.

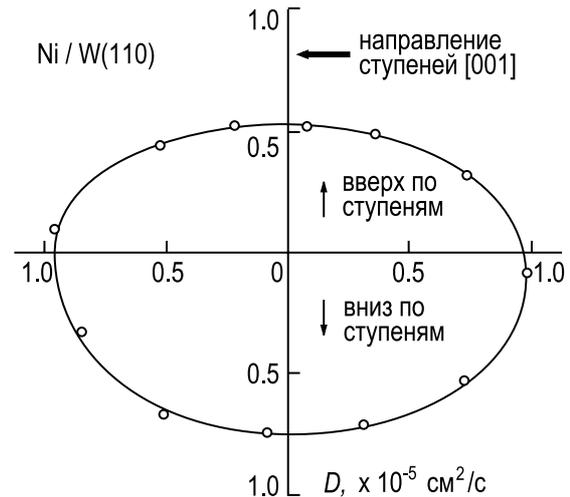


Рис. 12.8. Полярная диаграмма коэффициента диффузии массопереноса D для Ni на ступенчатой поверхности W(110) при $T = 1170$ К [12.6]

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 адатомов азота на поверхности Fe(100). В эксперименте [12.7] снимался СТМ фильм с выбранного участка поверхности 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 четырьмя соседними атомами Fe поверхности Fe(100). Отслеживая движение 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 $E_{diff} = 0,92 \pm 0,04 \text{ эВ}$ (рис. 12.9, б).

Следует отметить, что физика, стоящая за прыжковой диффузией, не столь простая, как это может показаться с первого взгляда.

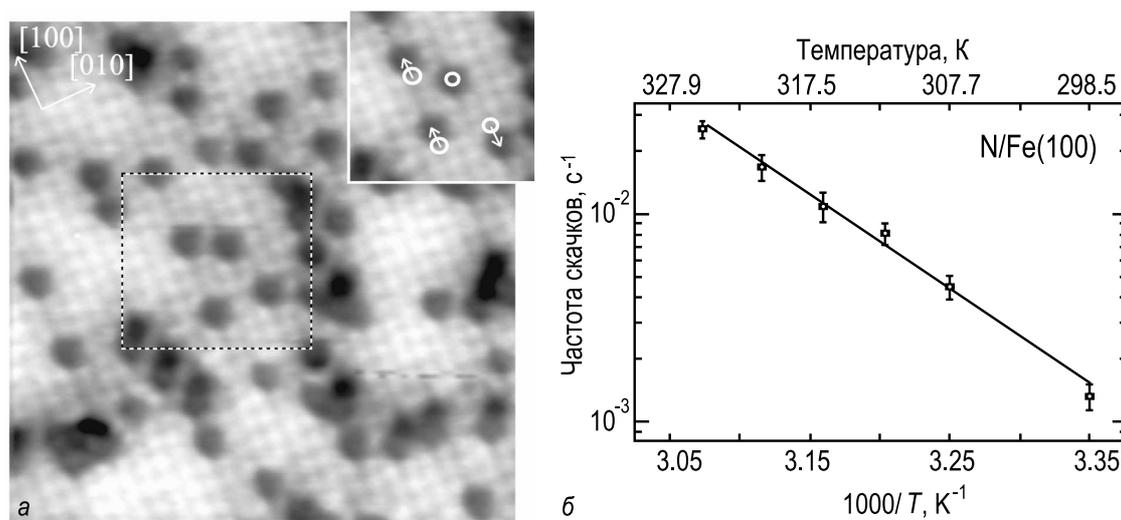


Рис. 12.9. Прыжковая диффузия адатомов азота на поверхности Fe(100), *a* – СТМ изображение ($78 \times 76 \text{ \AA}^2$) из СТМ фильма, записанного при 300 К. На вставке показана область, обведенная пунктирной линией, 62 секунды спустя. Адатомы азота видны как темные пятна. Кружками на вставке показаны исходные положения адатомов азота. Можно видеть, что за прошедшее время адатомы совершили один или более скачков. *б* – График Аррениуса частоты перескоков адатомов азота, из которого следует, что $E_{diff} = 0,92 \pm 0,04 \text{ эВ}$, а $\nu_0 = 4,3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ [12.7]

Теоретические расчеты [12.7] показывают, что диффузия азота сопровождается возмущением решетки Fe(100). Другой результат – это обнаружение присутствия мелкого метастабильного минимума в мостиковом положении, которое соответствует седловой точке для диффузионного перескока (рис. 12.10).

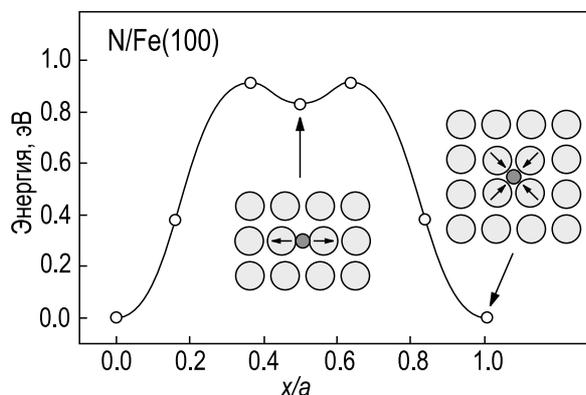


Рис. 12.10. Прыжковая диффузия адатомов азота на поверхности Fe(100): Расчетная форма потенциального барьера между двумя адсорбционными состояниями. энергия максимума 0,91 эВ с мелким метастабильным уровнем с энергией 0,83 эВ. На вставке проиллюстрировано возмущение верхнего слоя поверхности Fe(100) (указано стрелками), вызванное присутствием адатома 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 адатома и атома поверхности, называют *механизмом атомного обмена* или *механизмом обмена местами*. В этом механизме (рис. 12.11) адатом замещает атом подложки, а высвободившийся атом подложки переходит в соседнее положение адатома. 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 адатома через мостиковое положение.

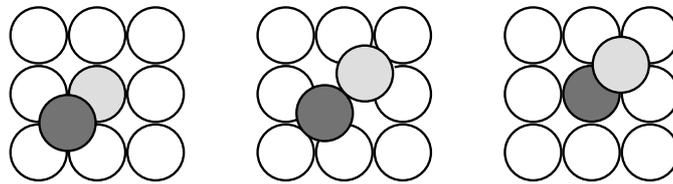


Рис. 12.11. Схематическая иллюстрация механизма атомного обмена

Было установлено, что самодиффузия на нереконструированных поверхностях $(110)1 \times 1$ и $(100)1 \times 1$ г.ц.к. металлов Pt и Ir идет по механизму атомного обмена. В качестве примера, на рис. 12.12 механизм атомного 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 «перепрыгивать» только вдоль направлений $[100]$ и $[010]$ и, следовательно, может посетить только половину имеющихся посадочных мест, а именно таких, которые образуют подрешетку $c(2 \times 2)$. Именно это и наблюдается в эксперименте с помощью полевого ионного микроскопа [12.8] (рис. 12.12, б): места, посещаемые адатомом образуют квадратную решетку $c(2 \times 2)$ с векторами примитивных трансляций, параллельными направлениям $\langle 100 \rangle$.

Если адатомом является чужеродный атом, то атомный обмен приведет к тому, что в результате адатомом станет атом подложки. В экспериментах по определению химической природы адатома с помощью полевого ионного микроскопа [12.9] было установлено, что после перескока адатома W поперек рядов на поверхности Ir(110) новым 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 гетеросистеме, то миграция атомов адсорбата на большие расстояния

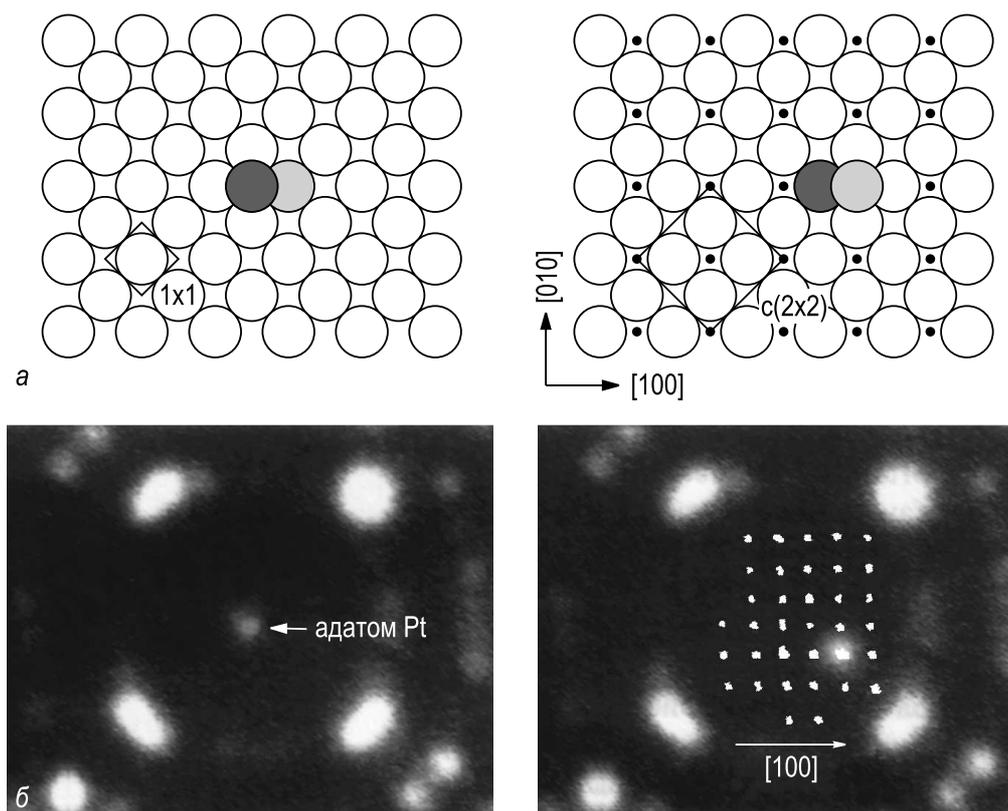


Рис. 12.12. *a* – Схематическая иллюстрация механизма атомного обмена на поверхности (100) г.ц.к. кристалла. Перескоки возможны только в направлениях $\langle 100 \rangle$, и места, в которых может оказаться адатом (отмечены черными точками) образуют подрешетку $c(2 \times 2)$. *б* – Изображение в поле-вом ионном микроскопе, иллюстрирующее механизм атомного обмена для самодиффузии на поверхности Pt(100). Адатом Pt виден как яркое пятно (см. левое изображение). На правом изображении представлены положения, посещаемые адатомом за 300 перескоков, наложенные на изображение грани подложки. Посещаемые положения образуют подрешетку $c(2 \times 2)$, что подтверждает механизм атомного обмена [12.8]

невозможна. Вместо этого атомный обмен приводит к образованию сплава на атомарном уровне.

12.5.3. Механизм туннелирования

Если диффундирующая частица имеет малую массу, а диффузионный барьер невелик, 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 ионной микроскопии для H на W(110) [12.1] и с помощью сканирующей

туннельной микроскопии для Н на Cu(100) [12.10]. В последней работе изучалась диффузия одиночных атомов водорода. Скорость перескока атомов водорода (которые видны на СТМ изображениях как небольшие темные пятна) измеряли как функцию температуры, и полученная зависимость показана на рис. 12.13.

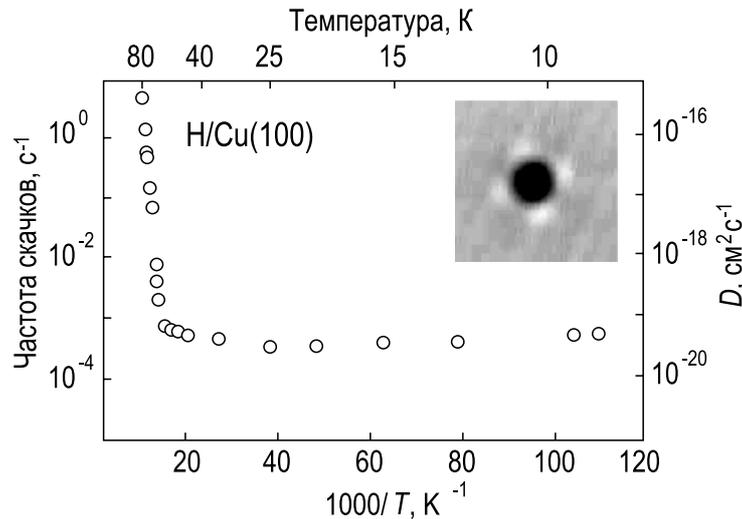


Рис. 12.13. Классическая и квантовая диффузия Н на Cu(100): График Аррениуса частоты прыжков для одиночных атомов Н в интервале температур между 80 и 9 К. На правой оси представлен коэффициент диффузии D , который связан с частотой перескоков ν выражением $D = a^2\nu/4$, где постоянная решетки равна $a = 2,55 \text{ \AA}$. На вставке показано СТМ изображение ($15 \times 15 \text{ \AA}^2$) атома Н 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 $\nu = 10^{12,9 \pm 0,3} \text{ с}^{-1}$ и $E_{diff} = 0,197 \pm 0,04 \text{ эВ}$. 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 посадочных мест занято) часто управляется 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 создание и последующая диффузия одиночной атомной вакансии на по-

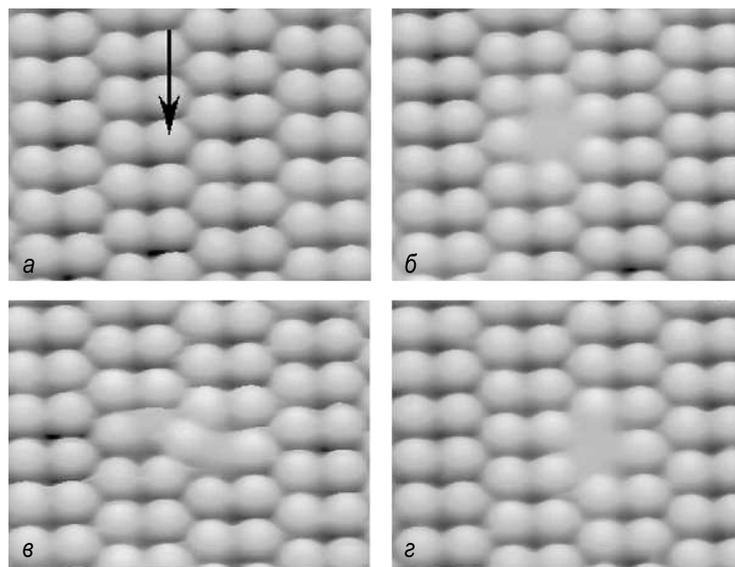


Рис. 12.14. СТМ изображения, иллюстрирующие формирование и последующую диффузию одиночной атомной вакансии,

a – адатом, который будет удален с помощью иглы СТМ отмечен стрелкой; *б* – адатом удален. Вакансия движется за счет перемещения соседнего атома через промежуточное метастабильное состояние (рис. *в*) на вакантное место рис. (*г*) [12.11]

верхности $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$. (Напомним, что поверхность $\text{Ge}(111)c(2 \times 8)$ представляет собой упорядоченный массив адатомов Ge, занимающих положения T_4 на объемоподобной поверхности $\text{Ge}(111)1 \times 1$ (см. рис. 7.20)). Вакансия была создана искусственно удалением выбранного адатома Ge с помощью иглы СТМ (рис. 12.14, *a* и *б*). Созданная вакансия движется по поверхности посредством термически активируемых перескоков соседних атомов на свободное место (рис. 12.14, *в* и *г*).

Гетеродиффузия по вакансионному механизму наблюдалась для атомов In и Pd, встроенных в верхний атомный слой поверхности $\text{Cu}(100)$ [12.12, 12.13]. Было определено, что скорость перескоков атомов определяется концентрацией *естественных* вакансий и их подвижностью. Отметим, что в этих экспериментах отдельные вакансии не могут быть прямо зарегистрированы, так как концентрация вакансий очень низкая, а их подвижность, напротив, очень высока. Согласно оценке [12.12] при комнатной температуре концентрация вакансий на поверхности $\text{Cu}(100) \sim 10^{-10}$, а частота их перескоков $\sim 10^8$ Гц.

12.6. Поверхностная диффузия кластеров

В ходе миграции отдельные атомы могут сблизиться друг с другом и при наличии взаимного притяжения образовать стабильный кластер.

В зависимости от многих обстоятельств кластер может содержать от двух атомов (димер) до сотен 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 менее он подвижен. В качестве примера на рис. 12.15 представлены коэффициенты диффузии кластеров Pt различного размера на поверхности Pt(111).

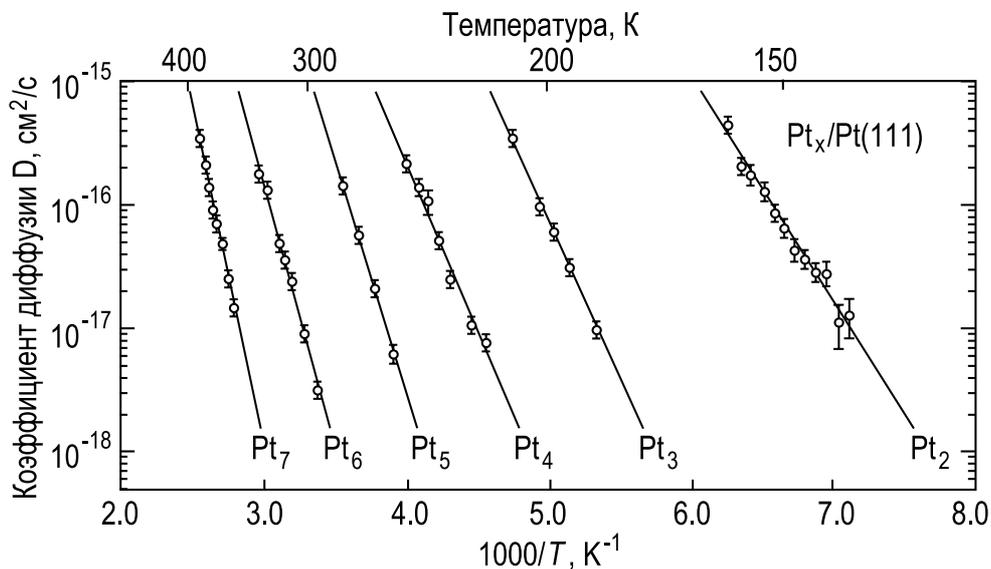


Рис. 12.15. Температурная зависимость собственного коэффициента диффузии кластеров Pt на Pt(111), определенная в экспериментах с помощью метода полевой ионной микроскопии [12.14]

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, осцилляторный характер зависимости коэффициента диффузии от размера кластера был зарегистрирован для кластеров Rh on Rh(100) (рис. 12.17). В этой системе для кластеров компактной формы наблюдались более высокие величины энергии активации.

Разнообразие и сложность процессов диффузии, естественно, выше, когда диффундирующие частицы – это кластеры, а не одиночные

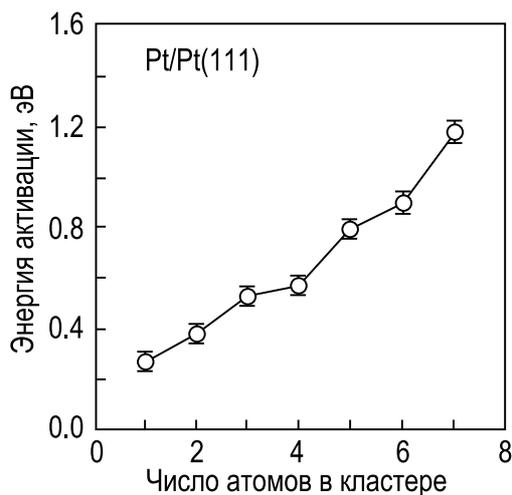


Рис. 12.16. Энергия активации диффузии кластеров Pt на Pt(111) как функция размера кластера [12.14])

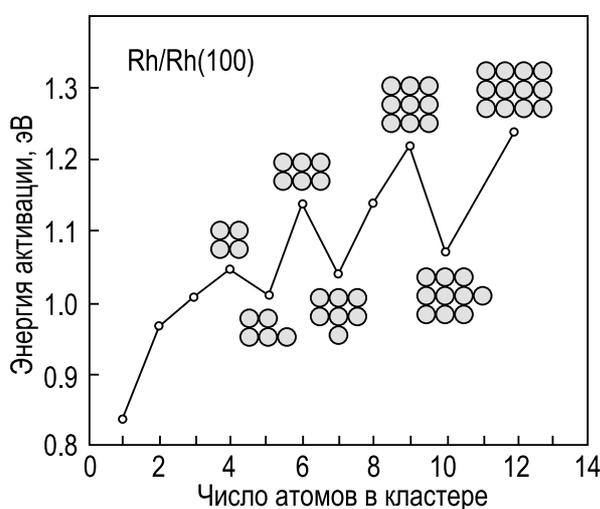


Рис. 12.17. Зависимость энергии активации диффузии кластеров Rh на Rh(100) как функция размера кластера. Схематически показаны стабильные формы кластеров. Низкие подвижности кластеров с компактной геометрической формой приводят к осцилляциям энергии активации, как функции размера кластера [12.15])

адатомы. 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:

- *Механизм последовательных перемещений* (рис. 12.18, а), то есть движение отдельных атомов один за другим.

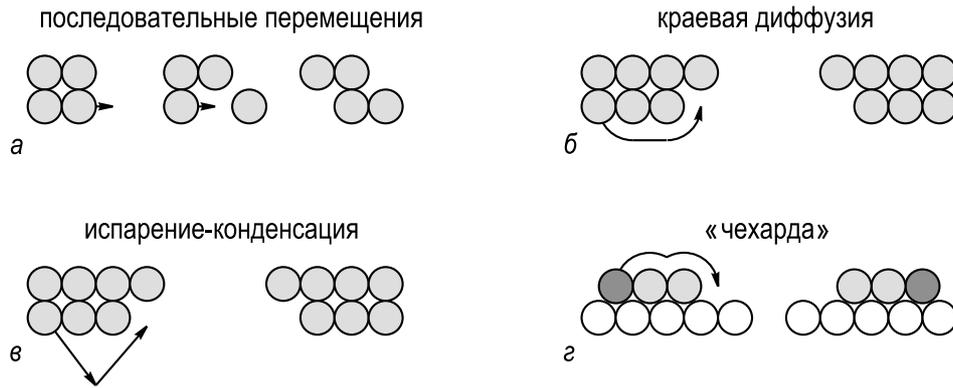


Рис. 12.18. Индивидуальные механизмы движения кластеров, то есть механизмов, в которых кластер перемещается как целое за счет независимого движения атомов, составляющих кластер,

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 краевой (или периферийной) диффузии* (рис. 12.18, *б*), в котором перемещение краевых атомов, вакансий или изломов 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 атомов.
- *Механизм «чехарды» (leapfrog mechanism)* (рис. 12.18, *г*), в котором один из краевых атомов, проходит 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 скольжения* (рис. 12.19, *а*), который относится к случаю, когда кластер скользит 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 скольжение, но не всего кластера, а его части.
- *Механизм переползания (reptation mechanism)* (рис. 12.19, *в*), который заключается в последовательном сдвиге соседних участков

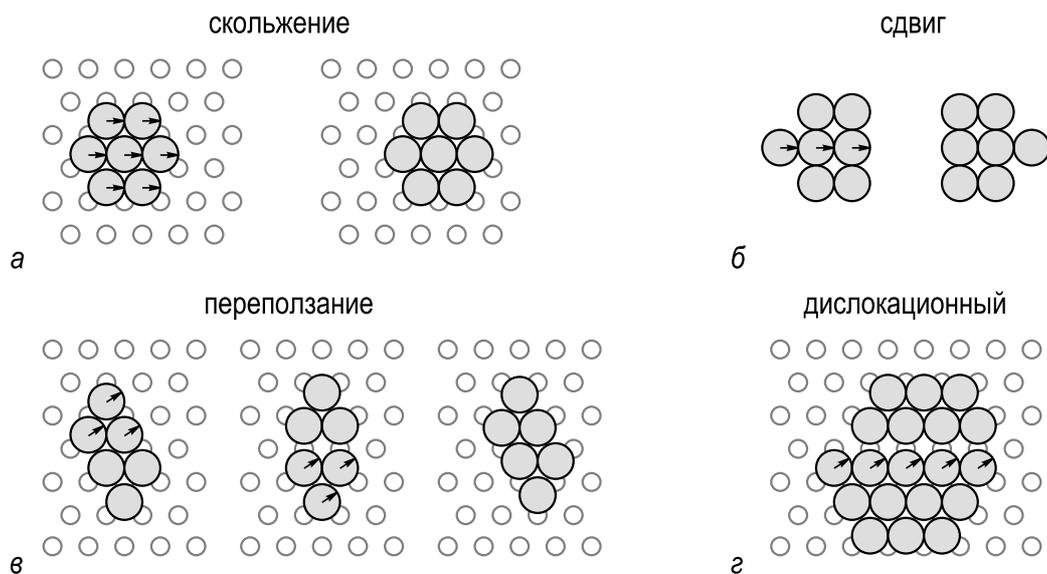


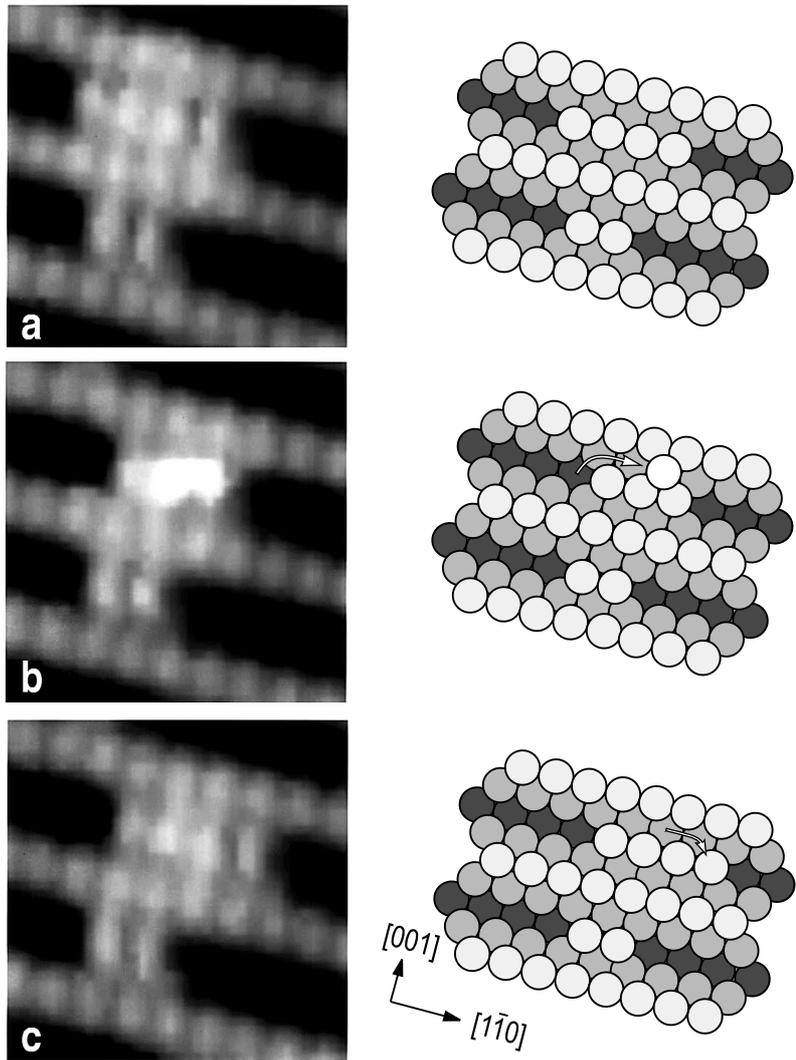
Рис. 12.19. *Согласованные коллективные механизмы* движения кластеров, то есть механизмы, в которых движение кластера осуществляется за счет коррелированного одновременного перемещения группы атомов, *а* – механизм скольжения; *б* – механизм сдвига; *в* – механизм переползания; *г* – дислокационный механизм

кластера, которое приводит к змееподобному скользящему движению.

- *Дислокационный механизм* (рис. 12.19, *г*), 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 «снимок» кластера до и после диффузионного события, но, как правило, не позволяют зафиксировать коротко живущее переходное состояние. Поэтому, о механизме диффузии обычно судят по непрямым данным, таким как величина активационного барьера, зависимость подвижности от размера кластера, изменение формы кластера в ходе диффузии. В этом отношении представляется особенно ценным прямое наблюдение методом СТМ [12.16] переходного состояния в диффузии по механизму «чехарды» в линейном кластере Pt, расположенном в канале отсутствующего ряда на поверхности Pt(110)2×1 (рис. 12.20).

Рис. 12.20. Прямое наблюдение методом СТМ 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 СТМ изображениях показано перемещение кластера вправо на один период решетки. Обращаем внимание на изображение рис. б, где длина кластера уменьшается до трех атомов, а ушедший атом явно виден наверху кластера. Это наблюдение дает прямое подтверждение механизма «чехарды», который проиллюстрирован моделями структуры для каждой наблюдаемой стадии [12.16]



12.7. Поверхностная диффузия и формирование фаз

Если покрытие адсорбата находится в диапазоне от $\sim 0,1$ до ~ 1 МС, а температура достаточно высока, то происходит формирование поверхностных фаз в соответствии с фазовой диаграммой. В этих условиях диффузия идет по поверхности поверхностных фаз, а перераспределение адсорбата вызывает фазовые переходы. Поэтому фазовые переходы и кинетика диффузии тесно переплетены, и диффузия в присутствии фазовых переходов, по-видимому, представляет наиболее сложный случай химической диффузии.

Обычно основное влияние формирования поверхностных фаз на диффузию подразумевает два аспекта.

- Во-первых, подвижный атом, после встраивания в поверхностную фазу становится крепко связанным со своим посадочным 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 адатомов 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 терминах *механизма раскатывающегося 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 (физосорбированных) 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 *адатомы адсорбата на поверхностной фазе*. При соответствующей модификации механизм раскатывающегося ковра может быть использован для качественного рассмотрения диффузии в системах, где при росте покрытия адсорбата формируются две или более поверхностные фазы.

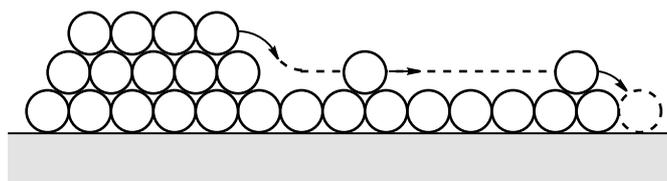
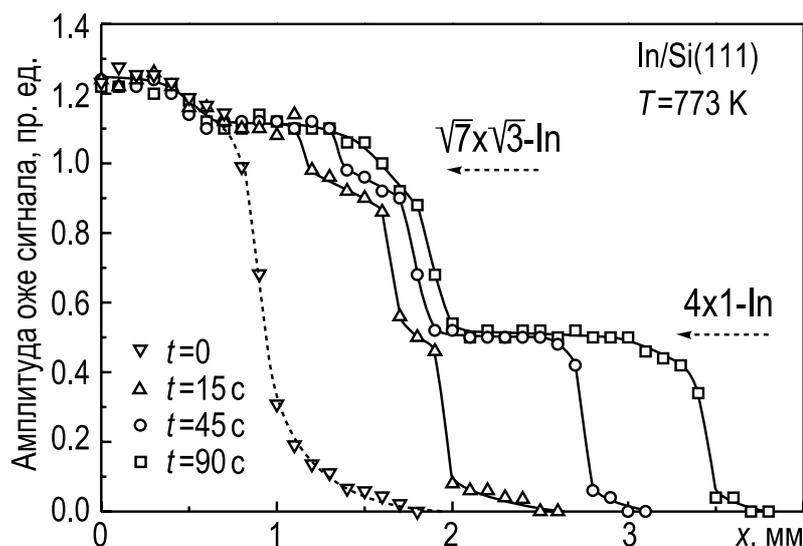


Рис. 12.21. Механизм раскатывающегося ковра, иллюстрирующий диффузию адсорбата, сопровождающуюся формированием поверхностной фазы. Подвижные адатомы (представленные «атомами второго слоя») движутся по поверхностной фазе (представленной прочно связанными «атомами первого слоя») для того, чтобы встроиться в ее край

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). Быстрая диффузия адатомов In по упорядоченным поверхностным фазам In/Si(111) $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ и 4×1 проявляется в виде двух плато на профилях концентрации. Такое поведение в целом согласуется с тем, что можно ожидать в соответствии с механизмом раскатывающегося ковra.

Рис. 12.22. Диффузия In на Si(111). Плато на профилях концентрации In соответствуют быстрой диффузии адатомов 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 гетеро-электромиграции 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 пропусканием через него постоянного тока пятно тонкой пленки Ag распространяется в основном в сторону катода. Распространяющийся слой Ag имеет постоянную толщину 1 МС, который соответствует поверхностной фазе Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag.

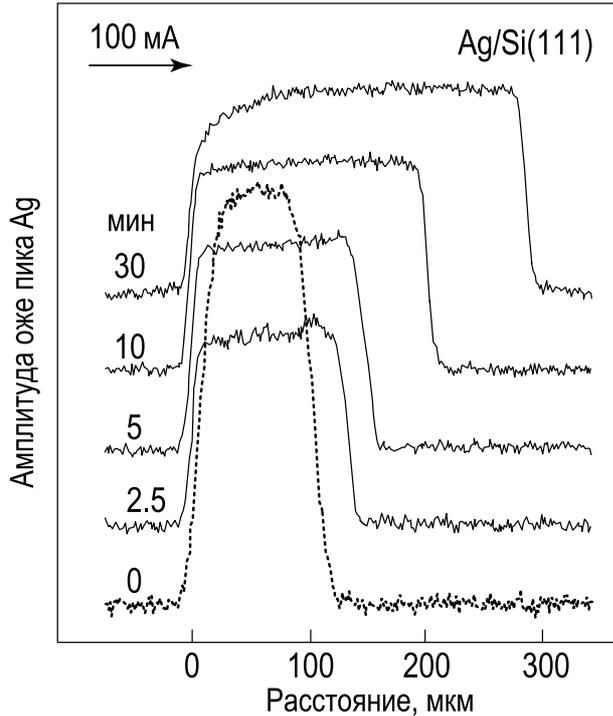


Рис. 12.23. Изменения профиля слоя Ag на поверхности Si(111) 7×7 в результате электромиграции Ag. Пленка Ag распространяется в сторону катода, в то время как край пленки с анодной стороны практически остается неподвижным. Изначально на поверхность было осаждено пятно пленки Ag с покрытием $3,4 \text{ МС}$ и размерами $100 \times 100 \text{ мкм}^2$, после чего проводился отжиг образца пропусканием постоянного тока 100 мА . Температура образца была 319°C [12.18]

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 адатомов на поверхности металлов сила электронного «ветра» обычно преобладает, поэтому знак Z всегда отрицательный (то есть направление движения адатомов совпадает с направлением потока электронов в сторону анода). Для электромиграции на поверхности полупроводников в зависимости от конкретного случая знак Z может быть как отрицательный (например, для Ag или In на Si(111)), так и положительным (например, для Au на 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 случайным движением отдельных атомов и *собственный* коэффициент диффузии получают непосредственно из стандартного выражения для среднеквадратичного смещения (12.2). Этот метод пригоден для изучения и *само-* и *гетеродиффузии*. Экспериментальные методы, которые позволяют получать изображения отдельных атомов, это

- полевая ионная микроскопия и
- сканирующая туннельная микроскопия.

Большинство экспериментов с помощью *полевой ионной микроскопии* проводятся в режиме «наблюдение–отжиг–наблюдение»: после получения изображения адатома на террасе поле выключают и иглу нагревают до определенной температуры (обычно 200–500 К), чтобы вызвать диффузию адатома. После отжига в течение фиксированного времени иглу быстро охлаждают и записывается новое изображение для того, чтобы отследить перемещение адатома. С помощью полевой туннельной микроскопии было получено большое количество данных о диффузии отдельных атомов и кластеров (например, см. рис. 12.5, 12.12, 12.15–12.17). Ограничение полевой туннельной микроскопии заключается в том, 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 наблюдение в ходе отжига, если используется микроскоп для работы при переменной температуре. Набор большого числа изображений, получаемых в ходе отжига, составляют СТМ фильм движения атома. Разрешение по времени определяется временем, необходимым для записи одного СТМ 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 СТМ постоянно поддерживается над исследуемой частицей

(адатомом или кластером) с помощью цепи обратной связи, которая заставляет иглу двигаться вверх по локальному 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 применения метода для исследования миграции димера Si по поверхности Si(100).

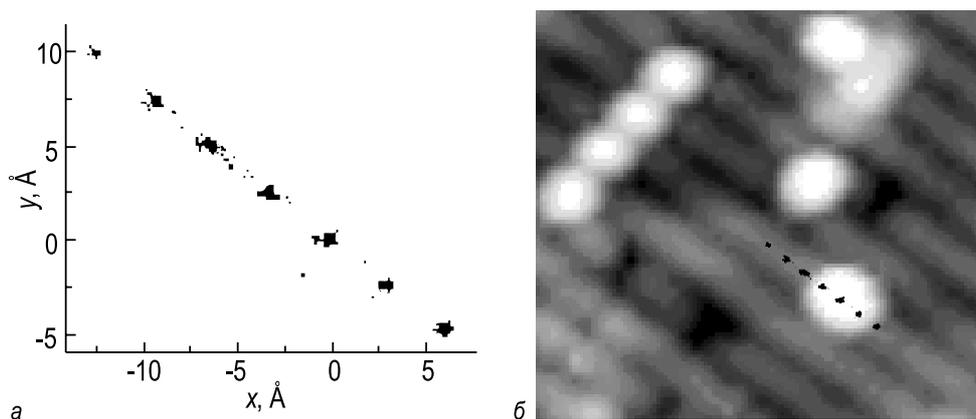


Рис. 12.24. Применение метода атомного слежения (STM atom tracking) для изучения миграции ад-димера Si на поверхности Si(100),

a – график положений, занимаемых ад-димером при 65°C в течение 540 с. В ходе измерений ад-димер посетил семь положений поверх димерного ряда подложки, совершив 41 скачок. *б* – Данные атомного слежения (*a*), наложенные на СТМ изображение, показывающее начальное положение 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 поляризуемостью. Поэтому, количественные СТМ измерения требует предварительных тестов для того, чтобы установить туннельные параметры, при которых процесс туннелирования 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 следят 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 поверхностной концентрации адсорбата с пространственным разрешением (например, ЭОС, ВИМС, СЭМ или локального измерения работы выхода). Диффузионные характеристики определяют, сравнивая экспериментальные профили с решением второго уравнения Фика (12.5) для соответствующих граничных условий. В результате может быть определен *химический коэффициент гетеродиффузии массопереноса*.

Имея дело с химической диффузией, можно ожидать, что коэффициент диффузии зависит от покрытия. *Метод Больцмана–Матано* 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

$$D(\Theta') = -\frac{1}{2} \frac{dx}{d\Theta} \Big|_{\Theta=\Theta'} \int_0^{\Theta'} x d\Theta, \quad (12.26)$$

то есть коэффициент диффузии для данного покрытия Θ' .

Положение исходной ступени (то есть точка $x = 0$) является критичной 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 зависящие от покрытия предэкспоненциальный множитель $D_0(\Theta)$ и энергию активации $E_a(\Theta)$. Однако

следует помнить, что эти эффективные величины являются результатом некоторого комплексного усреднения процессов, включенных в химическую диффузию массопереноса, и не характеризует какой-либо конкретный атомный процесс.

Примера обработки экспериментальных профилей с помощью метода Больцмана–Матано представлен на рис. 12.25. В эксперименте [12.20] профиль покрытий для Dy на Mo(112) определяли используя локальные измерения работы выхода (рис. 12.25, а).

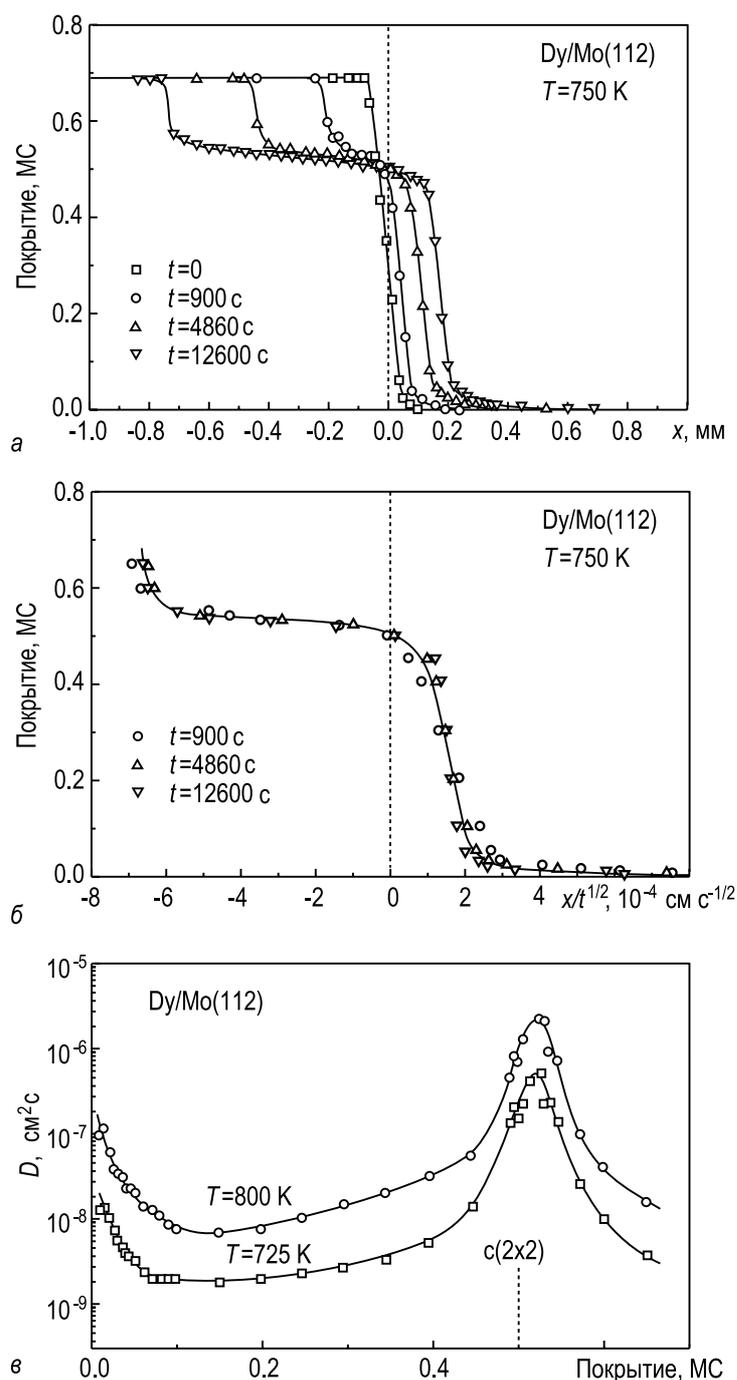


Рис. 12.25. Определение коэффициента диффузии Dy на Mo(112) с помощью метода Больцмана–Матано,

а – экспериментальные профили покрытия, записанные после отжига при 750 K в течение разного времени; б – профили покрытия (рис. а), перестроенные относительно x/\sqrt{t} ; в – коэффициент диффузии Dy на Mo(112) при 725 и 800 K, как функция покрытия [12.20]

Применимость метода Больцмана–Матано была обоснована проверкой того, что профили инвариантны, когда отложены в виде зависимости от x/\sqrt{t} (рис. 12.25, б). Определенный коэффициент диффузии, как функция покрытия $D\theta$, 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, вызванных *капиллярными эффектами*. Такой массоперенос является следствием зависимости химического потенциала μ от локальной кривизны K , которая описывается уравнением Гиббса–Томпсона:

$$\mu(K) = \mu(0) + \gamma\Omega K, \quad (12.28)$$

где γ – зависящая от ориентации удельная энергия поверхности, а Ω – атомный объем.

Поэтому, пространственные градиенты величины K приводят к пространственным градиентам μ и, следовательно, вызывают диффузию (рис. 12.26).

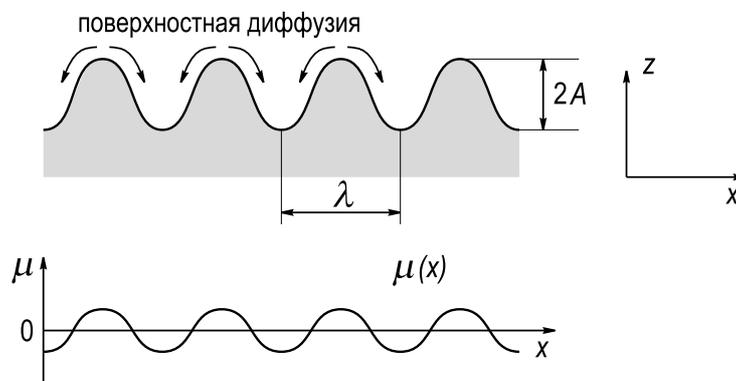


Рис. 12.26. Схематическая диаграмма, показывающая синусоидальный рельеф поверхности и соответствующую ему пространственную вариацию химического потенциала $\mu(x)$

В экспериментах искусственно создается поверхность, сильно отличающаяся от равновесной (например, путем создания царапин, канавок 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]:

$$A(t) = A(0) \exp(-Bq^4t), \quad (12.29)$$

$$B = \frac{\gamma D n_0 \Omega^2}{k_B T}, \quad q = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (12.30)$$

где A – амплитуда, а λ – длина волны синусоидального профиля, D – коэффициент поверхностной самодиффузии, n_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 процарапана для создания одномерного стохастического рельефа. Для контроля процесса выравнивания профиля поверхность облучали монохроматическим светом He-Ne лазера (длина волны 0,6328 мкм) и снимали угловое распределение интенсивности рассеянного света (рис. 12.27, а). Угол рассеяния света φ связан через закон дифракции с соответствующей Фурье-компонентой с частотой q , а 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

$$I(\varphi, t) = I(\varphi, 0) \exp(-2Bq^4t). \quad (12.31)$$

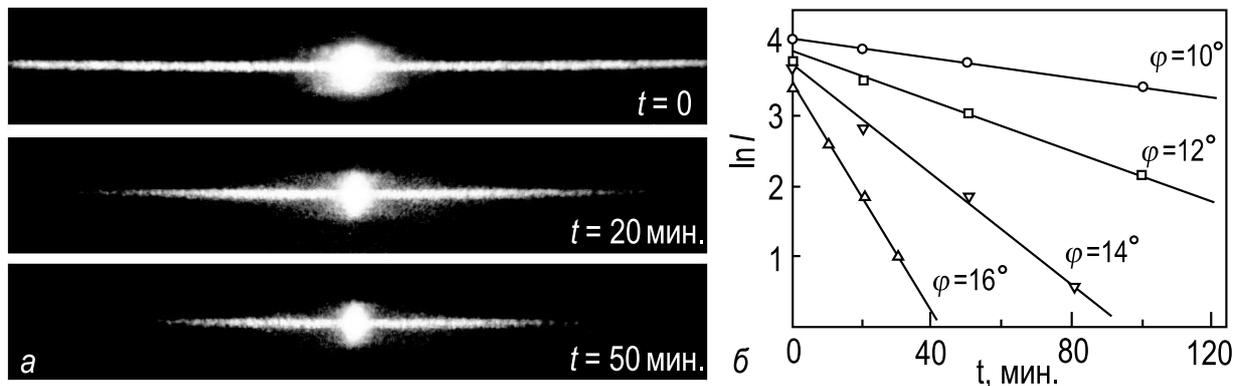


Рис. 12.27. Изучение самодиффузии массопереноса на Si(100) при выравнивании поверхности под действием капиллярных эффектов,

а – картины рассеяния света от одномерного стохастического рельефа на поверхности Si(100) на разных стадиях отжига; б – зависимость от времени интенсивности рассеянного света $I(\varphi, t)$ для нескольких выборочных углов рассеяния. Используя выражения (12.29)–(12.31), коэффициент диффузии был определен из скорости затухания интенсивности [12.22]

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

(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 массопереноса на поверхности Si(100) в диапазоне температур от 1050 до 1200°С определенный коэффициент диффузии равен $9,5 \times \exp(-2,2 \text{ эВ}/k_B T)$ [см²/с].

12.9.4. Метод островков

Этот метод основывается на анализе поверхностной концентрации стабильных островков, формирующихся при напылении субмонослойной пленки (см. раздел 13.2.1.). Он позволяет определить *собственный* коэффициент диффузии осажденных адатомов. В ходе напыления зарождение новых островков и разрастание уже существующих являются конкурирующими процессами. С увеличением диффузионной длины адатома 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 адатомов пренебрежимо 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

$$N \sim \left(\frac{R\Theta}{\nu} \right)^\chi, \quad (12.32)$$

где R – скорость напыления, ν – частота перескоков адатомов, Θ – суммарное покрытие осажденного адсорбата, а $\chi = i/(i + 2) = 1/3$.

Анализ, основанный на перечисленных выше предположениях, был применен для гомоэпитаксиального роста островков Fe на Fe(100) [12.23]. В результате были получены следующие величины: $E_{diff} = 0,45 \pm 0,04 \text{ эВ}$ и $D_0 = 7,2 \times 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (рис. 12.28).

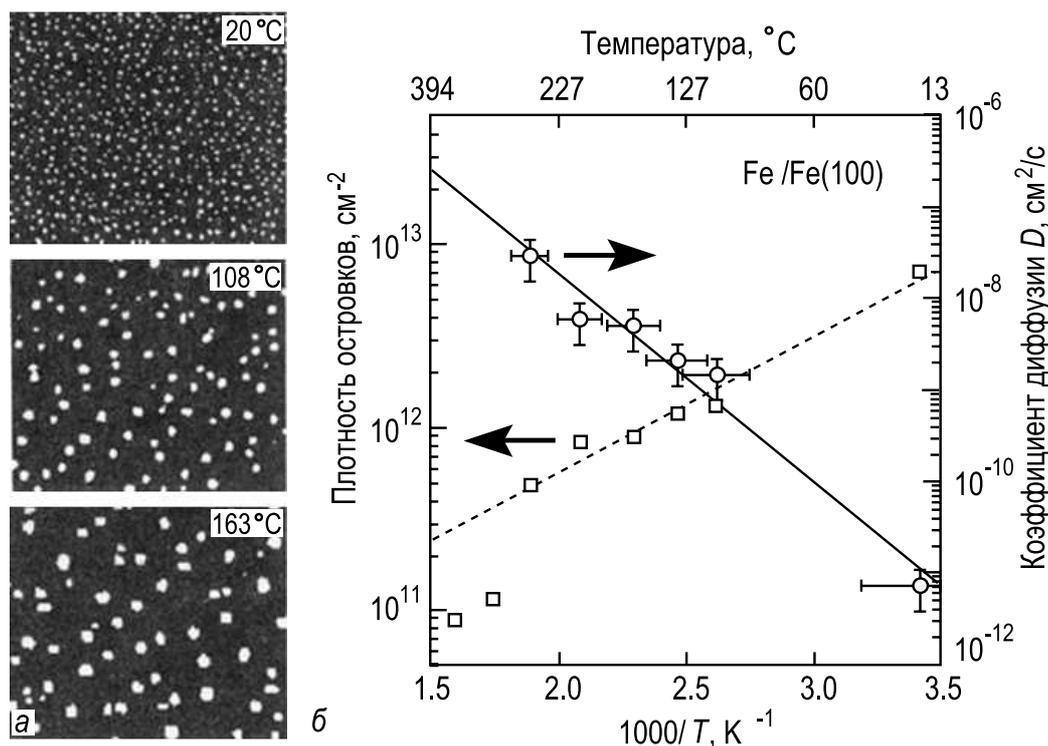


Рис. 12.28. *a* – СТМ изображения ($1000 \times 800 \text{ \AA}^2$) монослойных островков Fe на поверхности Fe(100), сформировавшихся при напылении 0,07 МС со скоростью 0,016 МС/с ($1 \text{ МС} = 1,214 \times 10^{15} \text{ атомов/см}^2$) при различных температурах. *б* – Температурная зависимость концентрации островков Fe (квадраты), измеренной на СТМ изображениях (таких, как показаны на рис. *a*, 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 . $D_0 = 10^{-3} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$, $E_{diff} = 0,33 \text{ эВ}$.
- 12.2.** Скорость скачков атома азота по поверхности Fe(100) составляет 10^{-3} с^{-1} при 300 К и $3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 330 К. Оцените коэффициент диффузии и вычислите энергию активации, принимая во внимания, что железо – это о.ц.к. кристалл с постоянной решетки $2,87 \text{ \AA}$. Предположите, что частота колебаний равна $\nu_0 = 4,3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$.
- 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 адатомов Al, считая что размер критического островка $i = 1$.

Дополнительная литература

- *Naumovets A. G., Vedula Yu. S.* Surface Diffusion of Adsorbates // Surf. Sci. Rep. 1985. V. 4. P. 365–434.
- *Gomer R.* Diffusion of Adsorbates on Metal Surfaces // Rep. Prog. Phys. 1990. V. 53. P. 917–1002.
- *Kellogg G. L.* Field Ion Microscope Studies of Single-Atom Surface Diffusion and Cluster Nucleation on Metal Surfaces // Surf. Sci. Rep. 1994. V. 21. P. 1–88.
- *Bonzel H. P.* Surface Diffusion on Metals / Diffusion in Solid Metals and Alloys. Landolt Börnstein. V. III/26. Ed. by O. Madelung. – Berlin: Springer, 1990. Chapter 13. (основные определения и обширный набор данных по диффузии в многочисленных конкретных системах)
- *Seebauer H. P. E. G., Jung M. Y. L.* Surface Diffusion on Metals, Semiconductors, and Insulators / Physics of Covered Solid Surfaces. Landolt Börnstein. V. III/42A1. Ed. by H. P. Bonzel Berlin: Springer, 2001. Chapter 3.11. (основные определения и обширный набор данных по диффузии в многочисленных конкретных системах)
- *Yasunaga H., Natori A.* Electromigration on Semiconductor Surfaces // Surf. Sci. Rep. 1992. V. 15. P. 205–280.

Глава 13. Рост тонких пленок

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 *гомоэпитаксию* (когда материал пленки и подложки один и тот же) и *гетероэпитаксию* (когда материалы пленки и подложки различны). Рост пленки управляется конкуренцией термодинамики и кинетики. 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 механизм 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–Крастанова (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–Крастанова*) зависит от конкретного случая (например, этот слой может быть субмонослойной поверхностной фазой или напряженной пленкой толщиной в несколько монослоев).

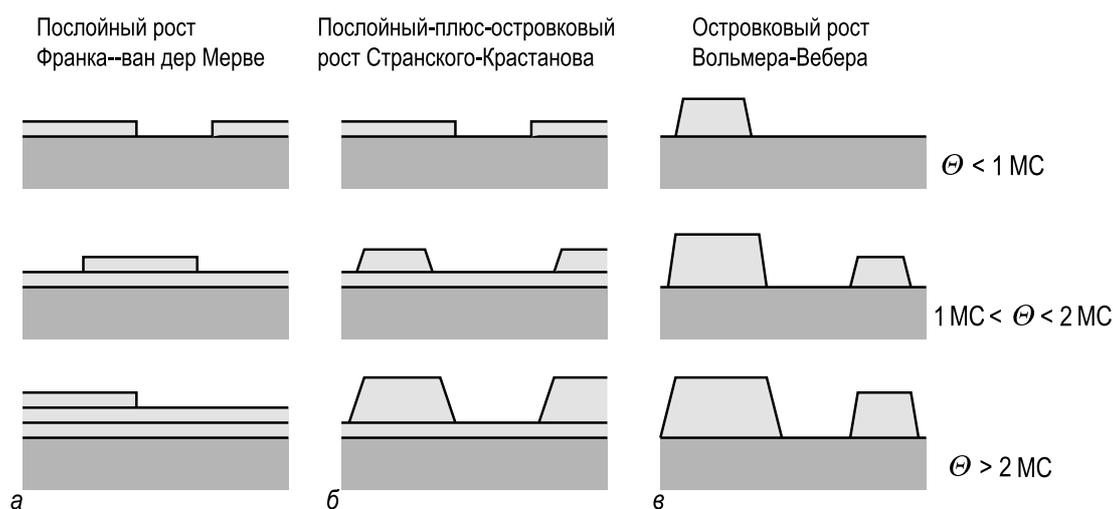


Рис. 13.1. Схематическое представление трех основных механизмов роста пленок,

а – послойный рост Франка–ван дер Мерве; *б* – послойный-плюс-островковый рост Странского-Крастанова; *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 площади. Имея 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:

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \varphi, \quad (13.1)$$

где γ_S – поверхностное натяжение поверхности подложки, γ_F – поверхностное натяжение поверхности пленки, а $\gamma_{S/F}$ – поверхностное натяжение границы раздела «пленка/подложка».

В случае послойного роста $\varphi = 0$, следовательно, из выражения (13.1) можно получить следующее условие:

$$\gamma_S \geq \gamma_{S/F} + \gamma_F \quad (\text{послойный рост}). \quad (13.2)$$

Для островкового роста $\varphi > 0$, и, следовательно, соответствующее условие имеет вид:

$$\gamma_S < \gamma_{S/F} + \gamma_F \quad (\text{островковый рост}). \quad (13.3)$$

Для послойного-плюс-островкового роста сначала выполняется условие (13.2) для послойного роста, но формирование промежуточного слоя изменяет величины γ_S и $\gamma_{S/F}$, в результате чего выполняется условие (13.3) для последующего островкового роста.

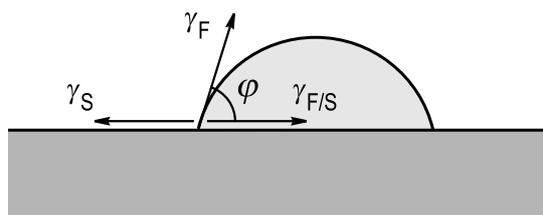


Рис. 13.2. Схематическое изображение островка пленки на поверхности подложки. γ_S – поверхностное натяжение поверхности подложки, γ_F – поверхностное натяжение поверхности пленки, а $\gamma_{S/F}$ – поверхностное натяжение границы раздела «пленка/подложка». Баланс сил, действующих вдоль поверхности подложки, 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

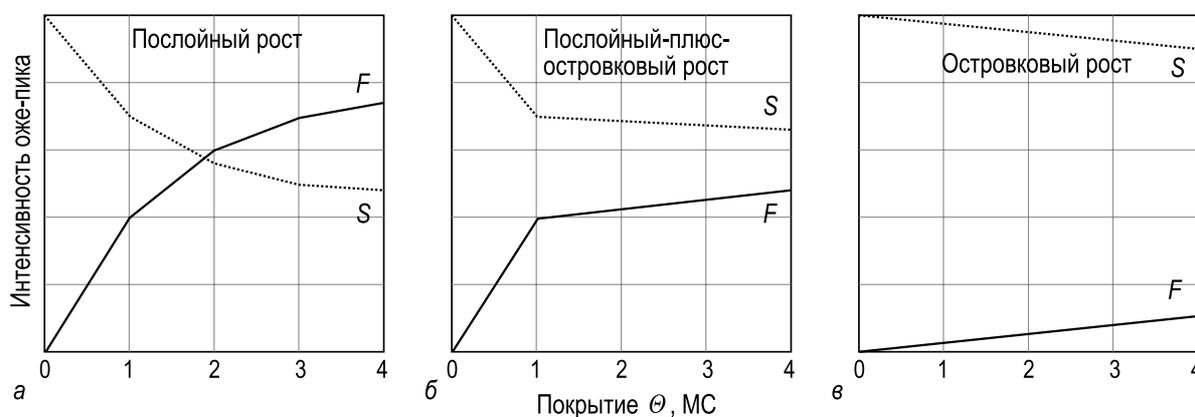


Рис. 13.3. Схематические графики зависимости амплитуд оже-пиков от пленки (F) и подложки (S) от количества осажденного материала для трех основных механизмов роста,

а – послойного роста; б – послойного-плюс-островкового роста; в – островкового роста

приводит к очень медленному росту и затуханию сигналов от пленки и подложки, соответственно (рис. 13.3, в). Рост по механизму Странского–Крастанова (рис. 13.3, б) характеризуется начальным линейным участком, соответствующим формированию промежуточного слоя, до точки перегиба, после которой оже-амплитуды меняются очень медленно, что соответствует островковому росту поверх двумерного слоя Странского–Крастанова.

13.2. Зарождение и рост островков

13.2.1. Поверхностная концентрация островков

Основные элементарные процессы, происходящие при формировании и росте островков, проиллюстрированы на рис. 13.4. Атомы поступают из газовой фазы со скоростью R и остаются на поверхности в виде адатомов с энергией связи E_{ads} . Это создает плотность одиночных адатомов n_1 на поверхности подложки с количеством посадочных мест n_0 на единицу площади. Адатомы мигрируют по поверхности с коэффициентом диффузии $D = (\nu/4n_0) \exp(-E_{diff}/k_B T)$ 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 $\tau_{ads} = \nu^{-1} \exp(E_{ads}/k_B T)$. 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 критического островка i* определяется как минимальный раз-

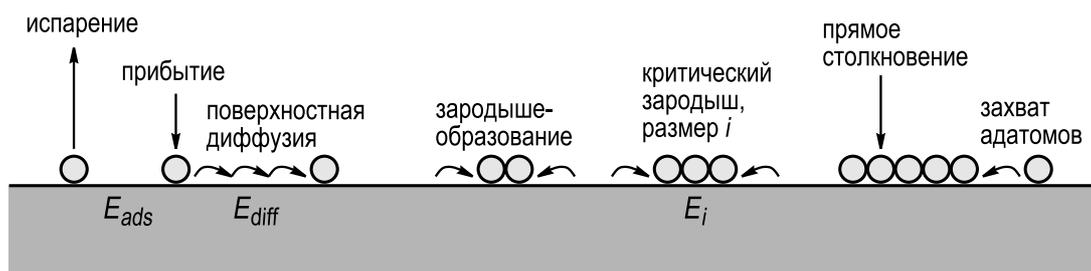


Рис. 13.4. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая атомные процессы, задействованные в зарождении и росте островков на поверхности

мер островка, присоединение к которому лишь одного атома делает островок стабильным.

Атомные 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.

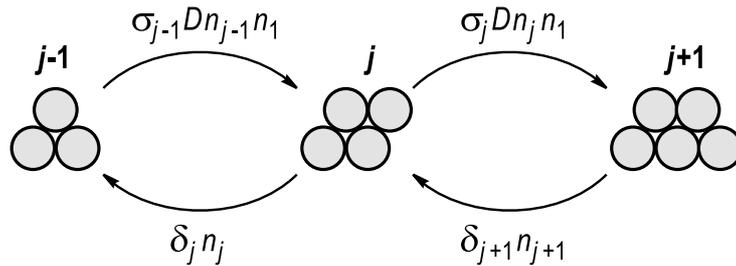


Рис. 13.5. Схематическая диаграмма, показывающая потоки, которые управляют концентрацией островков размера j

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: $\sigma_{j-1} D n_{j-1} n_1$.
 - 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 -ым островкам преобразует их в $(j + 1)$ -ые островки со скоростью $\sigma_j D n_j n_1$.
 - Во-вторых, распад j -ых островков производит $(j - 1)$ -ые островки со скоростью $\delta_j n_j$.

Здесь n_1 – концентрация адатомов, D – коэффициент диффузии, σ – число, характеризующее способность островков захватывать диффундирующие адатомы, а $\delta_{j+1} \sim \exp(-\Delta E_j^{j+1}/k_B T)$ – скорость распада, где ΔE_j^{j+1} – разность в энергии между $(j + 1)$ -ым островком и j -м островком.

Используя аналогичный подход для оценки концентрации адатомов n_1 и стабильных кластеров с $j > i$, обозначенных n_x , можно получить следующую систему кинетических уравнений:

$$\frac{dn_1}{dt} = R - \frac{n_1}{\tau_{ads}} + \left(2\delta_2 n_2 + \sum_{j=3}^i \delta_j n_j - 2\sigma_1 D n_1^2 - n_1 \sum_{j=2}^i \sigma_j D n_j \right) - n_1 \sigma_x D n_x \quad (13.4)$$

$$\frac{dn_j}{dt} = n_1 \sigma_{j-1} D n_{j-1} - \delta_j n_j + \delta_{j+1} n_{j+1} - n_1 \sigma_j D n_j \quad (13.5)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = n_1 \sigma_i D n_i. \quad (13.6)$$

Уравнение (13.4) описывает изменение во времени концентрации адатомов n_1 . В нем учтено увеличение n_1 за счет потока R и уменьшение за счет десорбции со скоростью n_1/τ_{ads} . Члены в скобках представляют скорости прихода и расхода адатомов за счет образования и распада субкритических островков. Члены $2\delta_2 n_2$ и $2\sigma_1 D n_1^2$ описывают распад и образование димеров (множитель 2 отражает то, что в каждом из этих процессов адатомы возникают или уходят парами). Члены с σ_j отвечают за распад и формирование островков размером от 3 до i . Последний член описывает скорость захвата адатомов 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_x из-за присоединения адатомов к островкам критического размера. Отметим, что при составлении этих уравнений некоторыми процессами (например, коалесценцией островков или прямым попаданием атомов из газовой фазы на островок или адатом) пренебрегли, хотя, в принципе, они могут быть учтены добавлением соответствующих членов.

Интегрирование уравнений (13.4)–(13.6) дает концентрацию островков и адатомов 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 адатомов и подвижностью димеров. Как можно видеть, в динамическом поведении концентрации адатомов (n_1) и островков (n_x) можно выделить четыре режима:

- режим зародышеобразования при малых покрытиях (отмечен буквой L на рис. 13.6),
- режим промежуточных покрытий (отмечен буквой I),
- режим агрегации (отмечен буквой A) и
- режим коалесценции и перколяции (отмечен буквой C).

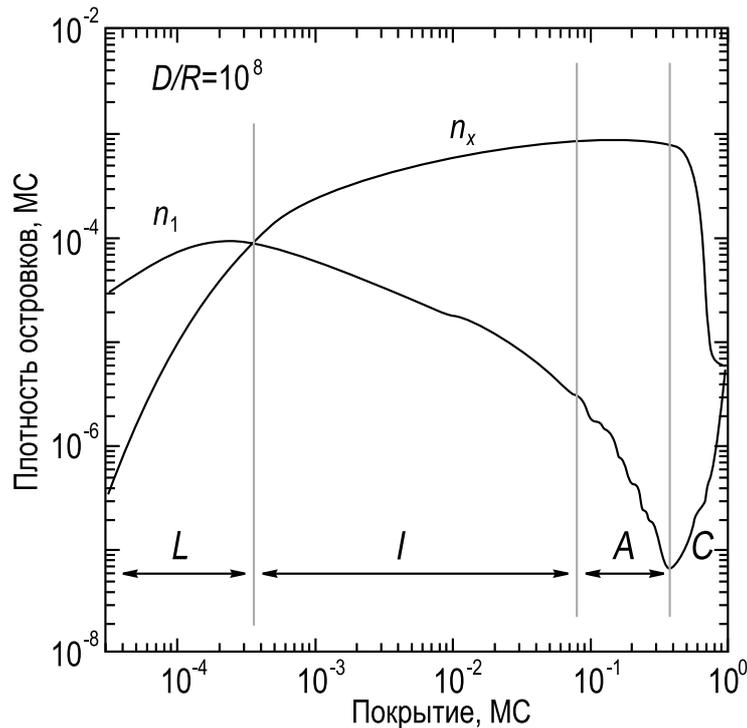


Рис. 13.6. Концентрация адатомов (n_1) и островков (n_x), как функция покрытия для случая $i = 1$ и $D/R = 10^8$. Можно выделить четыре режима: режим зародышеобразования при низких покрытиях (L), режим промежуточных покрытий (I), режим агрегации (A) и режим коалесценции и перколяции (C) [13.1]

На начальной стадии в *режим зародышеобразования* концентрация адатомов много выше концентрации островков, и вероятность зарождения нового островка сильно превышает вероятность присоединения адатома к уже существующему островку. В этом режиме $n_1 \propto \Theta$, а $n_x \propto \Theta^3$. В ходе осаждения концентрация островков увеличивается и становится соизмеримой с концентрацией адатомов. При этом для адатома вероятности столкнуться с другим адатомом или присоединиться к островку также становятся соизмеримыми. Эта точка соответствует началу *режима промежуточных покрытий*. В этом режиме концентрация адатомов достигает максимума и начинает уменьшаться ($n_1 \propto \Theta^{-1/3}$), при этом концентрация островков продолжает увеличиваться, но уже с невысокой скоростью ($n_x \propto \Theta^{1/3}$). 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 концентрация островков достигает своей *насыщающей* величины. Это соответствует *режиму агрегации*, который обычно наблюдается при покрытии между 0,1 и 0,4 МС. Далее в *режиме коалесценции и перколяции* островки со-

единяются вместе (коалесцируют) и перколируют, что ведет к уменьшению их концентрации, после чего начинается рост второго слоя и концентрация адатомов вновь возрастает.

В случае *полной конденсации* (когда испарение адатомов пренебрежимо мало) *насыщающая концентрация* двумерных островков, нормированная на концентрацию мест адсорбции n_0 , дается выражением:

$$\frac{n_x}{n_0} = \eta(\Theta, i) \left(\frac{R}{Dn_0^2} \right)^\chi \exp \left(\frac{E_i}{(i+2)k_B T} \right), \quad (13.7)$$

где $\chi = i/(i+2)$, а i размер критического островка. E_i – 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 0,4 МС $\eta(\Theta, i)$ слабо зависит от Θ и имеет типичные значения в диапазоне от 0,1 до 1 (например, для $i = 1-5$ $\eta \simeq 0,2-0,3$) [13.2].

Учитывая температурную зависимость коэффициента диффузии, уравнение (13.7) можно переписать для квадратной решетки в виде:

$$\frac{n_x}{n_0} = \eta(\Theta, i) \left(\frac{4R}{\nu_0 n_0} \right)^{i/(i+2)} \exp \left(\frac{iE_{diff} + E_i}{(i+2)k_B T} \right). \quad (13.8)$$

Применение кинетической теории для обработки экспериментальных данных проиллюстрировано на рис. 13.7–13.8, показывающих результаты СТМ исследования начальных стадий эпитаксии Cu 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 пост-зарождение (post-nucleation)) приписывается встраиванию адатомов в существующие островки после завершения напыления. Два диапазона, начинающихся выше 160 и 320 К, соответственно, 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, соответственно, $i = 3$. Зная размеры критических островков, можно определить энергию активации диффузии E_{diff} , энергию

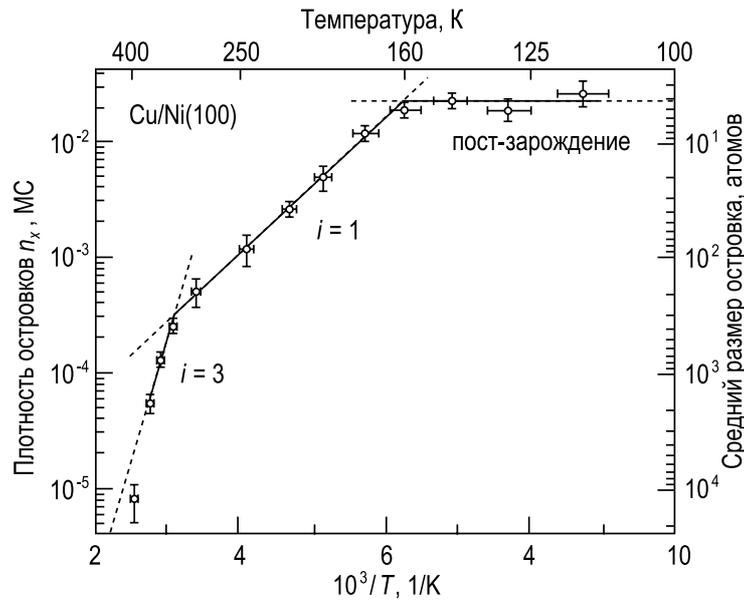
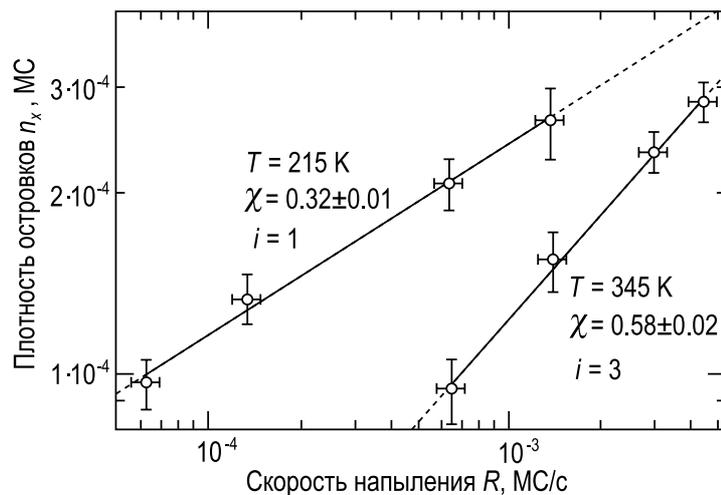


Рис. 13.7. Температурная зависимость измеренной насыщающей концентрации островков Cu на Ni(100) при покрытии 0,1 МС и потоке $1,34 \times 10^{-3}$ МС/с [13.3]

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])



связи димера E_b и частоту колебаний ν_0 из графика Аррениуса насыщающей концентрации островков на рис. 13.7. Такая оценка дает $E_{diff} = 0,351 \pm 0,017$ эВ, $E_b = 0,46 \pm 0,19$ эВ (с учетом, что адсорбционные места образуют квадратную решетку, было предположено, что $E_3 \cong 2E_b$), 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 дендритного фракталоподобного типа, имеющие шероховатые края).
- Компактные островки (то есть островки квадратной, прямоугольной, треугольной или шестиугольной формы с относительно прямыми и равноосными краями).

Компактность островка во многом определяется способностью захваченного адатома мигрировать вдоль края островка и пересекать углы, где сходятся два края.

Обычно формирование *разветвленных островков* имеет место при относительно низких температурах, когда диффузия вдоль края медленная. В предельном случае (так называемый режим *hit-and-stick*, то есть «прилип, куда попал») адатом 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 толщиной ветвей порядка одного атома, независимо от геометрии решетки (рис. 13.9).

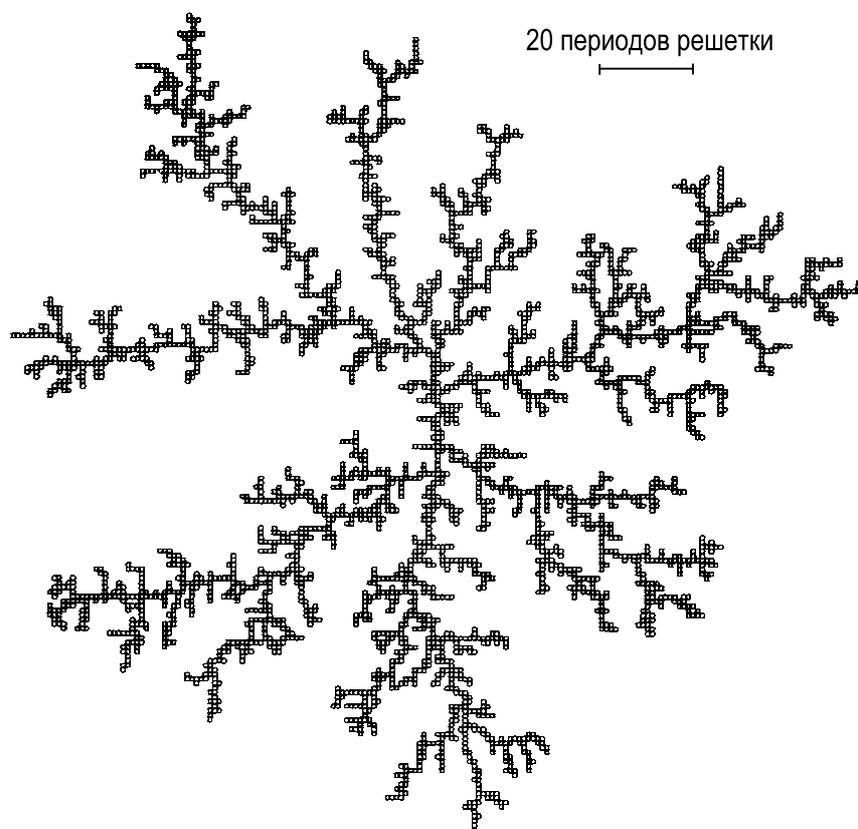


Рис. 13.9. Фрактальный островок из 3600 частиц на квадратной решетке, построенный в рамках классической модели агрегации при ограниченной диффузии (АОД) [13.4]

При реальном росте классическая модель АОД никогда не выполняется, так как адатомы, присоединяющиеся к островку, всегда проходят вдоль края некоторый путь до того, 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, предсказываемую моделью АОД. Даже если адатом может диффундировать вдоль края островка, возможно, что он не сможет пересечь угол островка, так как при пересечении углового положения число соседей у адатома заметно уменьшается. Когда адатом 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).

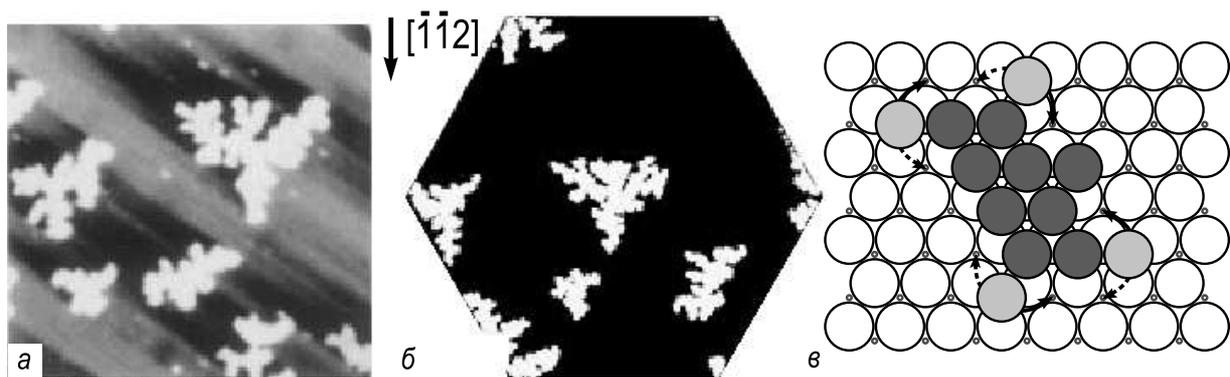


Рис. 13.10. Формирование разветвленных островков, *a* – экспериментальное СТМ изображение ($500 \times 500 \text{ \AA}^2$); *b* – модельная форма островков в системе Pt/Pt(111) при 245 К; *в* – модель, иллюстрирующая механизм анизотропного роста островка. Светло-серый атом в угловом положении имеет только одного атома-соседа островка. Пунктирными и сплошными стрелками указаны пути диффузионных перескоков в положения с двумя соседями через положения над атомом подложки (непредпочтительный путь) и через мостиковые положения 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 адатома 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 ближайшие положения, где число соседей два: атом, движущийся по пути, указанном сплошной стрелкой, сохраняет больше атомов-соседей подложки (проходя

через мостиковое положение), чем атом, движущийся по пути, указанном 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, б) хорошо воспроизводит форму островков Pt, наблюдаемых в эксперименте.

Когда адатомы легко пересекают 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 в способности адаптировать приходящие адатомы. В росте задействовано много кинетических процессов, и поэтому форма островка может отличаться от равновесной из-за кинетических ограничений. Например, равновесная форма моноатомных островков Pt на Pt(111) не треугольная (которая наблюдалась в ходе роста) (рис. 13.11, б), а скорее шестиугольная (которая наблюдается после последующего отжига) (рис. 13.12, а).

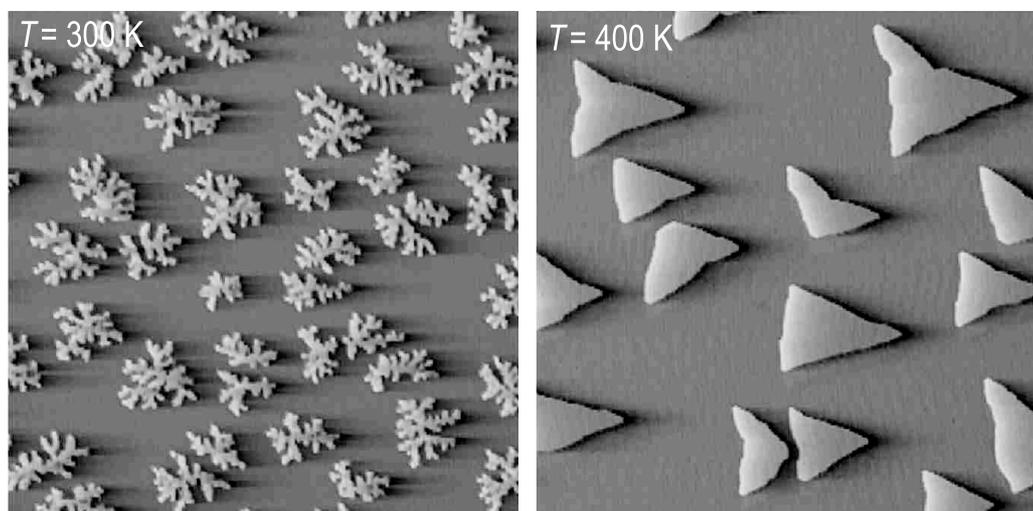


Рис. 13.11. Влияние температуры роста на форму островков при гомоэпитаксиальном росте Pt на Pt(111),

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 анизотропию удельной *свободной энергии ступеней*. Теорема Вульфа для

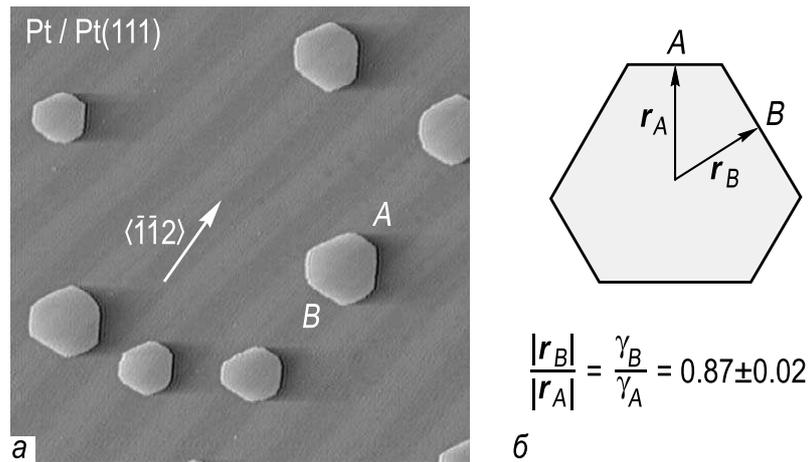


Рис. 13.12. *a* – СТМ изображение ($2000 \times 2000 \text{ \AA}^2$) моноатомных островков Pt на поверхности Pt(111), формирующихся при осаждении 0,1 МС при 425 К и последующего отжига при 700 К в течение 60 с. Островок равновесной формы ограничен неэквивалентными ступенями (ступени А-типа короче ступеней В-типа, отношение длин составляет $0,66 \pm 0,05$). *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 $0,87 \pm 0,02$ [13.8]

двумерного случая гласит: *В двумерном кристалле в равновесии расстояния от границ до центра кристалла пропорциональны их 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 $0,87 \pm 0,02$ [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, полное число стабильных островков N и покрытие Θ можно представить как:

$$N = \sum_{s>i} N_s \quad \text{и} \quad \Theta = \sum_{s \geq 1} s N_s. \quad (13.9)$$

В этих терминах средний размер островка $\langle s \rangle$ определяется как

$$\langle s \rangle = \frac{\sum_{s>i} s N_s}{\sum_{s>i} N_s} = \frac{\Theta - \sum_{s \leq i} s N_s}{N}. \quad (13.10)$$

Для малых размеров критического островка, таких как $i = 1$,

$$\langle s \rangle = \frac{\Theta - N_1}{N} \simeq \frac{\Theta}{N}, \quad (13.11)$$

так как относительное число одиночных адатомов N_1 мало по сравнению с общим числом островков N .

В этих предположениях теория масштабирования (*scaling theory*) [13.1] дает выражение

$$N_s = \Theta \langle s \rangle^{-2} f_i(s/\langle s \rangle), \quad (13.12)$$

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 i .

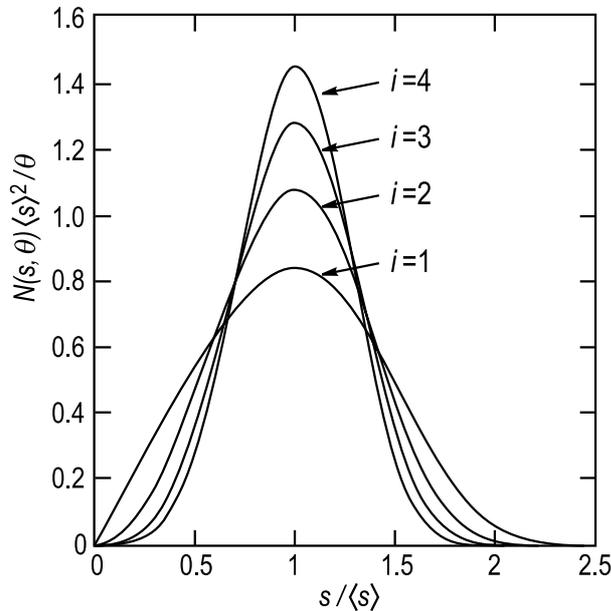


Рис. 13.13. Рассчитанная масштабная функция f_i распределения островков по размеру для значений размера критического островка в диапазоне $i = 1-4$ [13.1]

Сравнивая масштабную функцию, полученную в эксперименте, с расчетной (такой, как показана на рис. 13.13), можно определить размер критического островка. Для получения экспериментальной масштабной функции надо представить измеренное распределение островков по размеру $N(s)$ в виде $N_s(s/\langle s \rangle)$ и построить $N_s(s/\langle s \rangle) \langle s \rangle^2 / \Theta$

как функцию $s/\langle s \rangle$. 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).

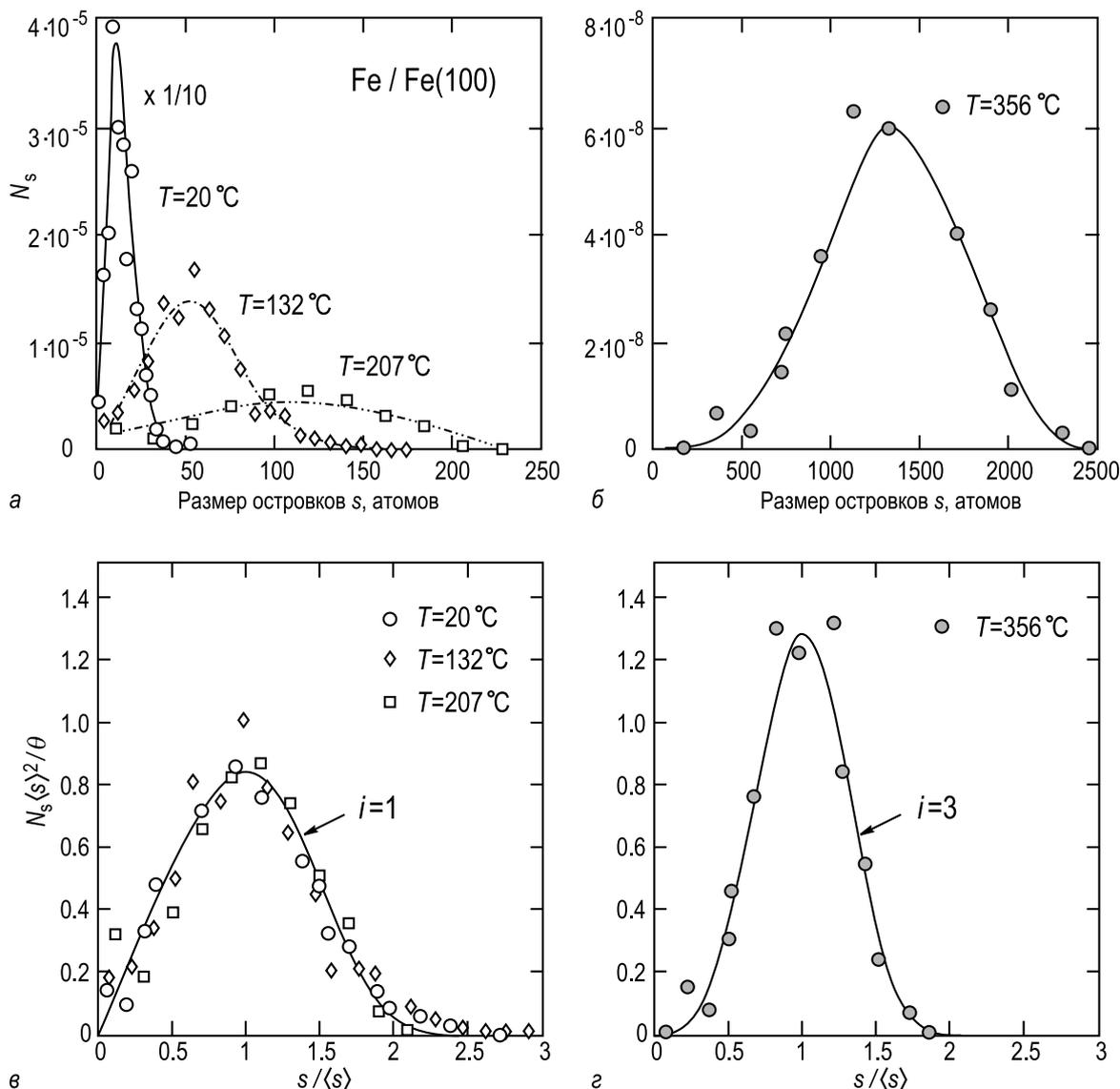


Рис. 13.14. Определение размера критического островка для роста Fe на Fe(100) из масштабированного распределения островков по размеру.

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_s , построенная как функция числа атомов (размера) s . *б* – То же, что и (*а*), но для более высокой температуры роста 356°C . *в* – Масштабированное распределение островков по размеру для роста при низких температурах 20 , 132 и 207°C , наложенное на рассчитанную масштабную функцию f для критического размера $i = 1$, взятую из рис. 13.13. *г* – Масштабированное распределение островков по размеру для роста при повышенной температуре 356°C , наложенное на рассчитанную масштабную функцию f для критического размера $i = 3$ [13.9, 13.1]

На рис. 13.14, *a* показаны распределения островков по размерам, определенные в СТМ измерениях при относительно низких температурах роста: 20, 132 и 207°С. На рис. 13.14, *б* показано распределение по размерам при относительно высокой температуре 356°С. На рис. 13.14, *в* показано *масштабированное* распределение (то есть экспериментальная масштабная функция f) для роста при низких температурах 20, 132 и 207°С. Можно видеть, что после масштабирования все три распределения сводятся в одну кривую, которая воспроизводит форму расчетной масштабной функции f для $i = 1$, взятой на рис. 13.13. Для более высокой температуры 356° масштабированное распределение совпадает с расчетной функцией f для $i = 3$ (рис. 13.14, *з*). Таким образом, полученные результаты показывают, что в диапазоне от 20 до 207°С размер критического островка равен одному атому ($i = 1$) и становится равным трем атомам ($i = 3$) при более высокой температуре 356°С.

Укрупнение островков. Процесс увеличения среднего размера островков за счет уменьшения их числа называют *укрупнением* (*coarsening*). Известно два механизма укрупнения островков:

- коалесценция (слияние островков в результате контакта) и
- «дозревание» (ripening) (рост более крупных островков за счет диффузионного потока адатомов от более мелких островков).

При *коалесценции* два отдельных островков, сливаясь, образуют один островок (рис. 13.15). Для моноатомных островков площадь нового большого островка равна сумме площадей исходных островков. Форма образующегося островка зависит от краевой подвижности атомов. Если она низкая, то островки соединяются без существенного изменения своей формы. Однако часто подвижность атомов достаточна для того, чтобы образующийся островок смог принять равновесную форму, как это показано на схематическом примере на рис. 13.15.

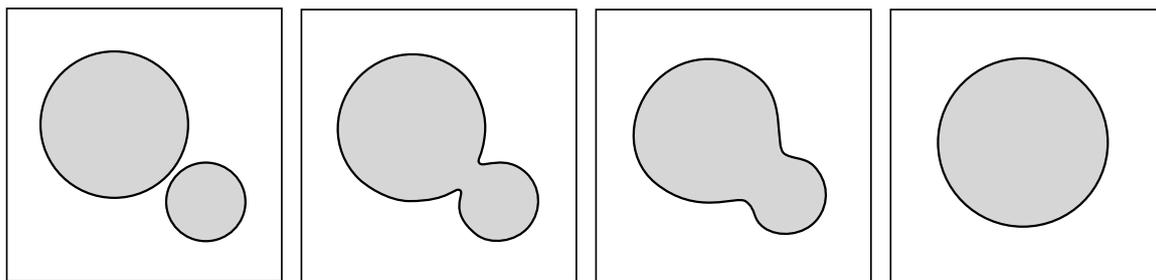


Рис. 13.15. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая последовательные стадии коалесценции

Если островки подвижные, то они могут при своем движении сталкиваться друг с другом и коалесцировать с образованием более крупных островков. Этот процесс называют *динамической коалесценцией* или «*дозреванием*» Смолуховского (*Smoluchowski ripening*) (названным по имени Смолуховского, который в 1916 году сформулировал кинетическую теорию укрупнения коллоидных частиц за счет динамической коалесценции). *Статическая коалесценция* соответствует случаю, когда неподвижные соседние островки коалесцируют за счет увеличения их размера в ходе напыления. Динамическая коалесценция может происходить при достаточно низких покрытиях около 0,1 МС, в то время как для статической коалесценции необходимы более высокие покрытия (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 моноатомных 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:

$$\mu(r) = \Omega \frac{\gamma}{r}, \quad (13.13)$$

где γ – линейное натяжение ступени, а Ω – 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).

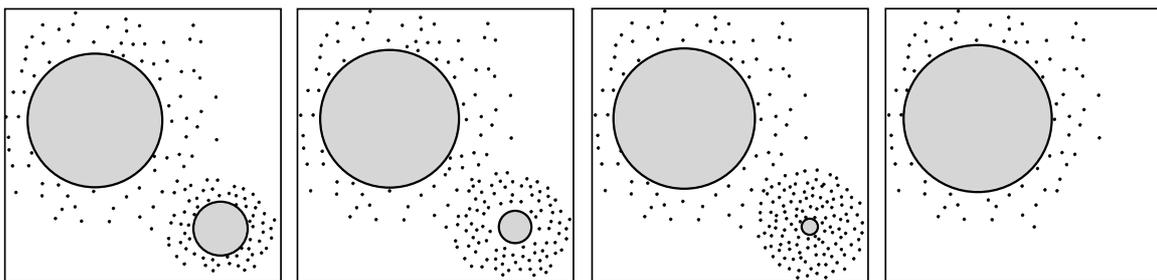


Рис. 13.16. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая последовательные стадии процесса «дозревания» островков (island ripening)

Отметим, что «дозревание» происходит только тогда, когда пре-сыщение газа адатомов очень мало, поэтому в большинстве экспери-ментальных исследований «дозревания» островков следят за остров-ками уже после прекращения напыления.

Магические островки. Когда из-за их специфической структуры островки отдельных размеров демонстрируют повышенную стабиль-ность, то говорят о *магических островках* (*magic islands*) или *маги-ческих кластерах*. Два примера, приведенные ниже, относятся к тре-угольным островкам, для которых непрерывной рост размера сдер-живается существованием барьера для образования нового ряда ато-мов. Это приводит к кинетической стабилизации островков магиче-ских размеров, которые проявляются в виде заметных пиков на рас-пределении островков по размеру.

Первый пример касается образования двумерных островков Ga атомного масштаба при осаждении примерно 0,15 МС Ga на поверх-ность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ga}$ с последующим отжигом при температуре 200–500°C [13.10]. СТМ наблюдения показывают, что большинство формирующихся островков имеют треугольную форму с явным пред-почтением определенных размеров (рис. 13.17). На распределении ост-ровков 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, декамеры ($N = 4$) представляют наиболее часто встречающиеся и стабильные кластеры.

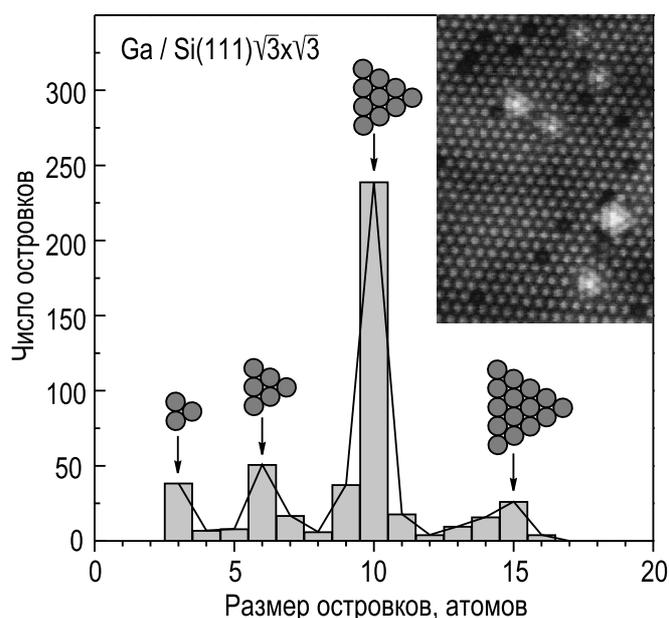


Рис. 13.17. Распределение по размерам двумерных островков Ga на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ga}$, указывающее на существование островков *магических размеров*. На вставке показано СТМ изображение ($110\times 160 \text{ \AA}^2$) треугольных магических островков [13.10])

Второй пример относится к росту эпитаксиальных двумерных островков Si при осаждении 0,14 МС на поверхность Si(111)7×7 при температуре 450°С [13.11]. Как и в предыдущем примере, островки Si также имеют треугольную форму, но их размер существенно больше. Из-за реконструкции 7×7 «строительным кирпичиком» растущих островков является половина элементарной ячейки (ПЭЯ) 7×7, содержащая 51 атом. 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.

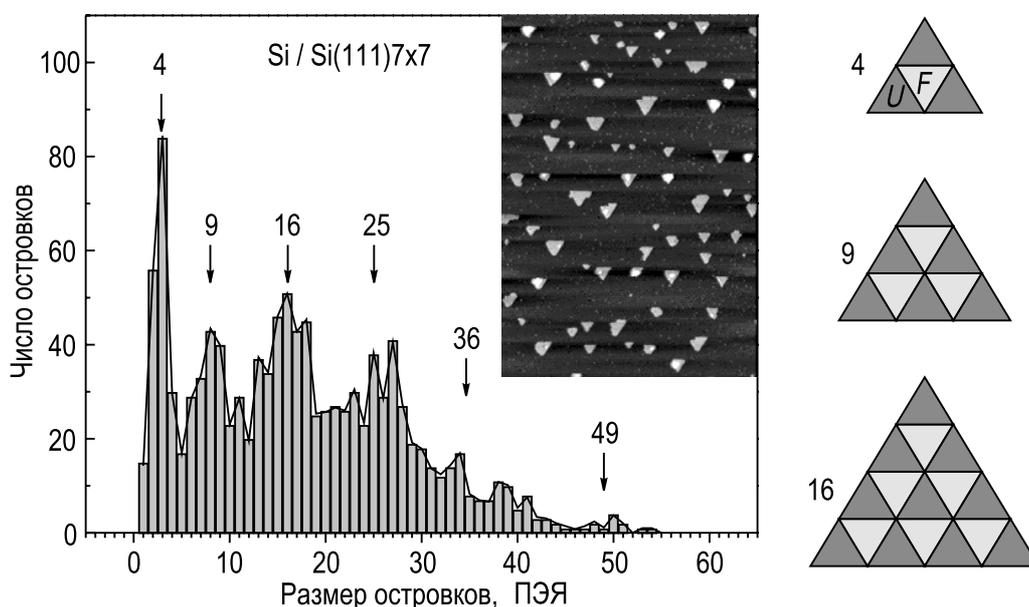


Рис. 13.18. Распределение по размерам двумерных эпитаксиальных островков Si, выращенных на Si(111) при 450°С. На распределении видны несколько пиков, соответствующих островкам *магических размеров*. Размер островков выражен в единицах половины элементарной ячейки (ПЭЯ) 7×7. На вставке показано СТМ изображение ($2000 \times 3000 \text{ \AA}^2$) эпитаксиальных треугольных островков. В качестве примера, на правой панели схематически показана структура магических островков с размером 4, 9 и 16 ПЭЯ [13.11]

13.2.4. Островки вакансий

По аналогии с образованием островков из адатомов в ходе осаждения материала процесс объединения вакансий, образующихся, например, при ионной бомбардировке, в ямки можно представить себе как формирование *островков вакансий* (*vacancy islands*). В этом описании образование глубоких ямок соответствует росту трехмерных островков

вакансий, а послойное распыление послойному росту. Основные закономерности в поведении вакансий и адатомов во многом схожи. Например, равновесная форма островков обоих типов обусловлена минимизацией свободной энергии ступеней, ограничивающих островок. В результате, островок вакансий и островок адатомов имеют аналогичную 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 в островке вакансий обратное по сравнению с островком адатомов.

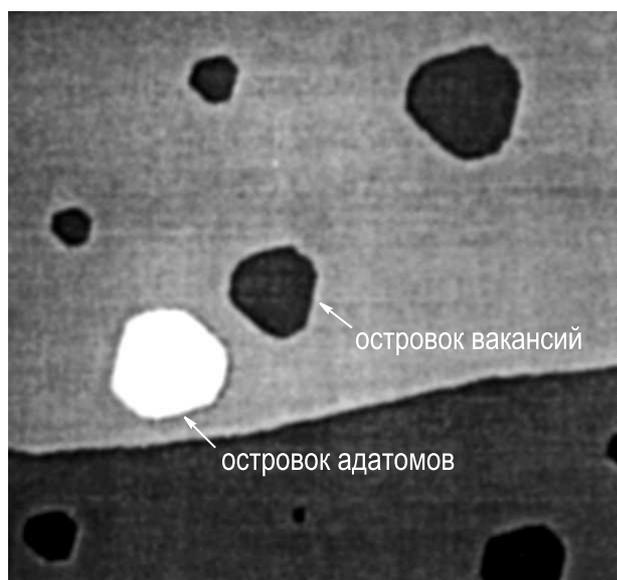


Рис. 13.19. СТМ изображение ($2400 \times 2400 \text{ \AA}^2$) островков адатомов и вакансий равновесной формы на поверхности Pt(111) [13.7]

Подобно островкам адатомов поведение островков вакансий также определяется такими процессами, как миграция островков, «дозревание» и коалесценция островков. В качестве примера, на рис. 13.20 иллюстрируется процесс коалесценции двух островков вакансий на поверхности Ag(111), наблюдаемый с помощью СТМ.

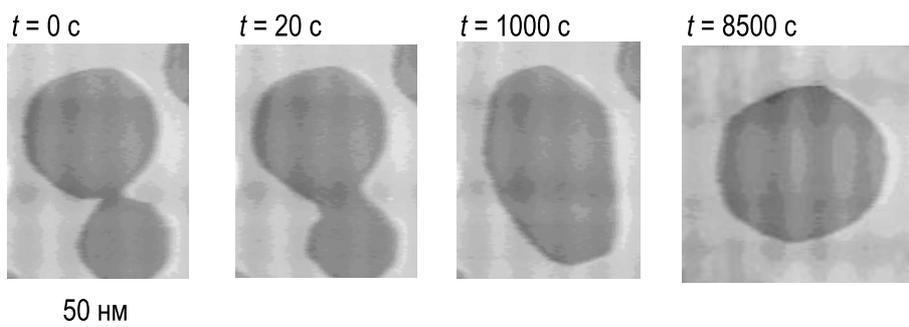


Рис. 13.20. СТМ изображения, иллюстрирующие последовательные стадии коалесценции двух островков вакансий на поверхности Ag(111) при комнатной температуре [13.12])

13.3. Кинетические эффекты в гомоэпитаксии

Для случая *гомоэпитаксии* (когда подложка и пленка состоят из одного материала) термодинамическое рассмотрение, основанное на сравнении свободных энергий поверхности пленки и подложки и границы раздела пленка/подложка, предсказывает послойный рост по механизму Франка–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:

- *внутрислойный* массоперенос (то есть диффузия атомов по плоской террасе);
- *межслойный* массоперенос (то есть диффузия атомов с террасы на террасу через ступень).

Для характеристики процесса межслойного 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. Поэтому, диффузией вверх по ступеням обычно пренебрегают. Адатом, пришедший 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*

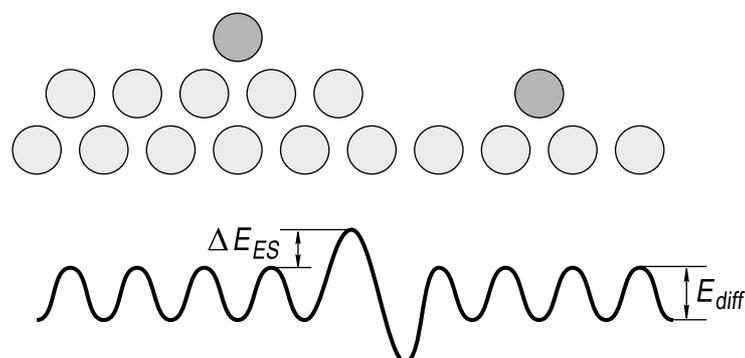


Рис. 13.21. Схематическое изображение потенциального рельефа поверхности вблизи ступени. E_{ES} – барьер Эрлиха–Швобеля, который адатом (темный кружок) должен преодолеть в дополнение к диффузионному барьеру на террасе для того, чтобы пересечь край ступени и оказаться на нижней террасе [13.13]

Эрлиха–Швобеля (*Ehrlich–Schwoebel barrier*) [13.14, 13.13], возникает из-за того, что при пересечении края ступени адатом проходит через положение с пониженным числом ближайших соседей. Эффективность межслойного массопереноса может быть выражена *коэффициентом прохождения* (*transmission factor*):

$$s = \exp\left(-\frac{E_{ES}}{k_B T}\right), \quad (13.14)$$

который описывает вероятность пересечения ступени адатомом (относительно диффузии по террасе и в предположении, что предэкспоненциальные множители для диффузии по террасе и вниз по ступени равны) [13.15]. Если барьер Эрлиха–Швобеля очень мал, то $s \simeq 1$, а если очень велик, то $s \simeq 0$.

В зависимости от относительных скоростей внутрислойного и межслойного массопереноса гомоэпитаксиальный рост проходит 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.

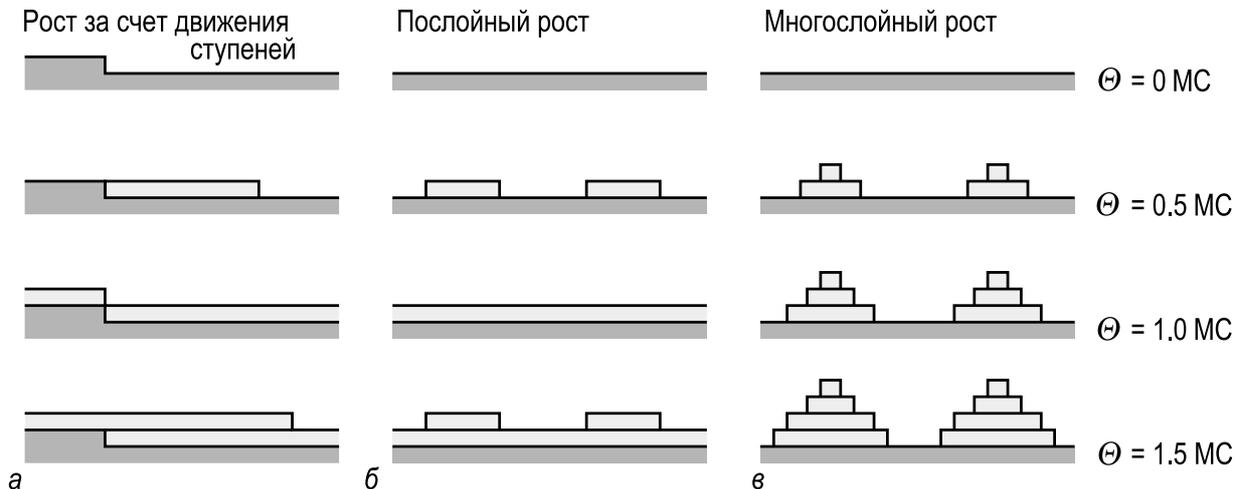


Рис. 13.22. Механизмы гомоэпитаксиального роста, *а* – рост за счет движения ступеней; *б* – послойный рост; *в* – многослойный рост [13.15]

Рост за счет движения ступеней (рис. 13.22, *а*) наблюдается при условиях, близких к равновесным. В этом случае пресыщение двумерного газа адатомов мало, а подвижность адатомов высока, в результате все адатомы достигают ступеней и образование островков

на террасах не происходит. Как можно видеть, межслойный массоперенос в этом механизме не играет существенной роли.

Если ширина террасы превышает среднюю длину миграции атомов, то рост пленки идет за счет зарождения и роста островков атомов на террасах. В этом случае в зависимости от скорости межслойного массопереноса реализуются *послойный* либо *многослойный* механизмы роста. Для послойного роста (рис. 13.22, б) требуется достаточный межслойный массоперенос, чтобы атомы, осажденные на вершину растущего островка, могли достигнуть края островка и «спрыгнуть» на более низкий слой. В идеале $s = 1$ и новый слой начинает формироваться только тогда, когда полностью завершено формирование предыдущего слоя. Если межслойный массоперенос подавлен (то есть $s \simeq 0$), 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 напыления 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. Теоретическое рассмотрение зарождения островков, сопровождающееся межслойной диффузией, показывает, линия раздела между послойным и многослойным ростом определяется условием [13.15]:

$$s \cdot \lambda = 1 \Leftrightarrow R = \lambda_0^{2(i+2)/i} \exp\left(-\frac{E_i/i + E_{diff} + E_{ES} \cdot 2(i+2)/i}{k_B T}\right), \quad (13.15)$$

а переход к росту за счет движения ступеней, который зависит от ширины террас L , определяется условием:

$$\lambda \cong L \Leftrightarrow R = \left(\frac{\lambda_0}{L}\right)^{2(i+2)/i} \exp\left(-\frac{E_i/i + E_{diff}}{k_B T}\right), \quad (13.16)$$

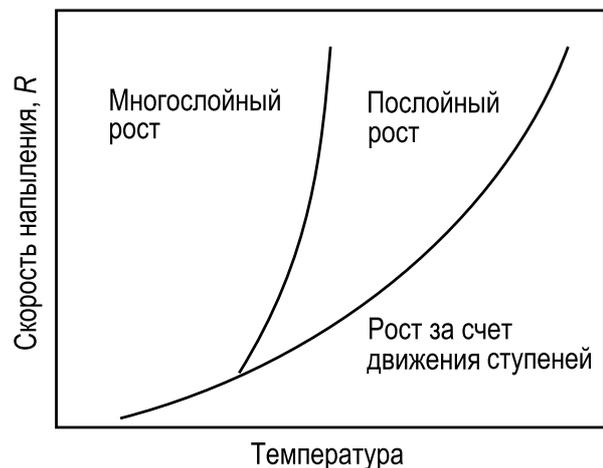


Рис. 13.23. Схематическая диаграмма механизмов роста для случая ненулевого барьера Эрлиха-Швобеля [13.15]

где $\lambda = N^{-1/2}$ – среднее расстояние между островками, R – скорость напыления, а i – размер критического островка. В выражениях (13.15) и (13.16) длины и поверхностные концентрации нормированы на постоянную решетки и концентрацию посадочных мест решетки поверхности, соответственно. Как видно, оба перехода описываются соотношениями Арренусского типа с различием в наклонах, определяемом барьером Эрлиха–Швобеля и размером критического островка.

13.4. Эффекты механических напряжений при гетероэпитаксии

При *гетероэпитаксии* 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, $\text{Al}(110) \parallel \text{Si}(100)$, $\text{Al}\langle 001 \rangle \parallel \text{Si}\langle 011 \rangle$ означает, что эпитаксиальная пленка Al ориентирована таким образом, что ее плоскость (110) параллельна поверхности подложки Si(100), а азимутальное направление $\langle 001 \rangle$ пленки совпадает с направлением $\langle 011 \rangle$ на поверхности Si(100).

Так как подложка и пленка состоят из разных материалов, очень редко они имеют одну и ту же постоянную решетки и имеет место идеальный *соразмерный* рост (рис. 13.24, а). Чаще всего кристаллическая структура пленки и подложки различны. Количественная характеристика этого различия – *несоответствие решеток (misfit)*, которое определяется как относительная разность постоянных решеток: $\varepsilon = (b - a)/a$. Относительно низкие несоответствия решеток мо-

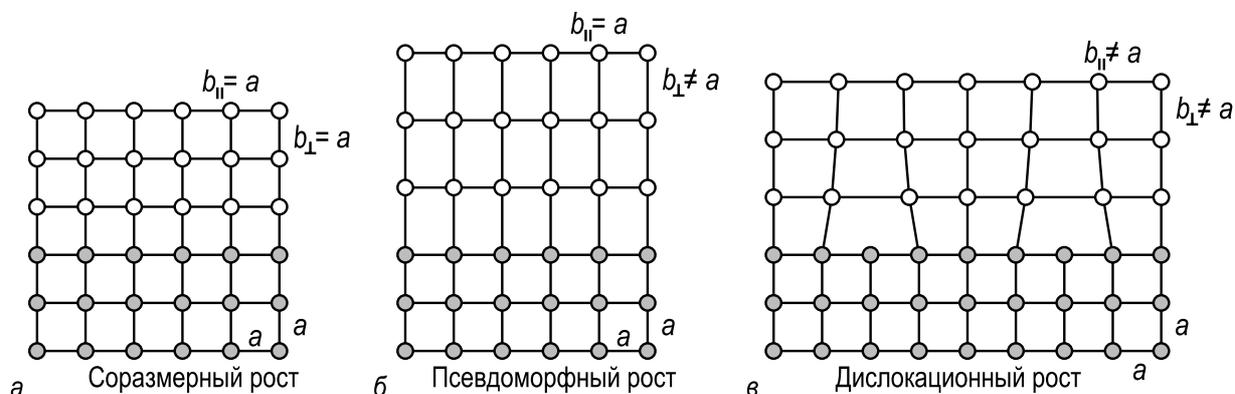


Рис. 13.24. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая механизмы роста гетероэпитаксиальных пленок,

a – соразмерный рост при совпадении решеток; b – напряженный псевдоморфный рост; v – релаксированный дислокационный рост

гут быть адаптированы 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_ε) и только с дислокациями (E_D). Общая энергетика, стоящая за 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 пересекаются 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 пленки, растет с толщиной пленки, тогда как энергия, обусловленная наличием дислокаций, остается практически постоянной. Пересечение графиков дает критическую толщину h_c , при кото-

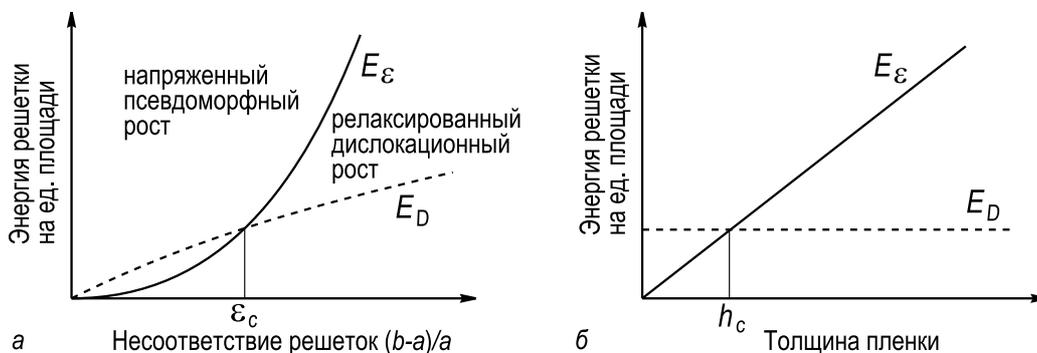


Рис. 13.25. Схематические графики зависимости энергии решетки на единицу площади, запасенной на границе раздела пленка/подложка,

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 видно на рис. 13.26, критическая толщина меняется на несколько порядков величины при изменении несоответствия решеток от долей процента до нескольких процентов. Показанный пример относится к росту пленок соединения $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложке $\text{Si}(100)$. В этом случае несоответствие контролируется долей x атомов Ge.

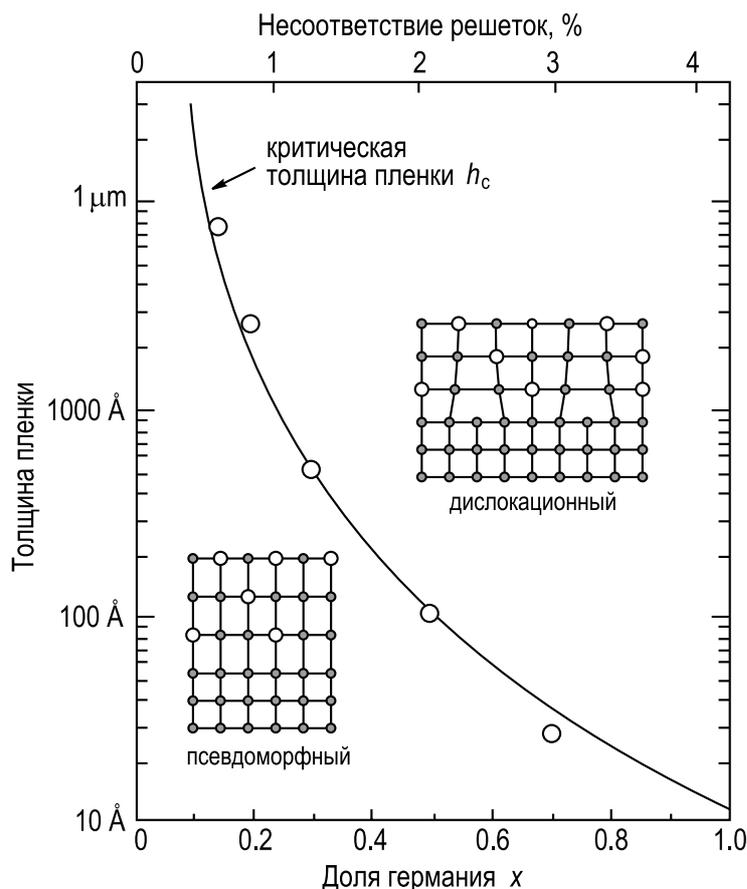


Рис. 13.26. Переход между напряженным псевдоморфным ростом и релаксированным дислокационным ростом для пленки сплава $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на подложке $\text{Si}(100)$. Граница дает критическую толщину пленки как функцию несоответствия решеток, которая определяется долей x атомов Ge в пленке [13.16]

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 напыления. В ходе роста подложка обычно поддерживается при умеренно повышенных температурах, которые с одной стороны достаточно высоки, чтобы прибывающие атомы могли мигрировать по поверхности и встраиваться в решетку, а с другой стороны не настолько высоки, 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 закреплена в нагреваемом держателе и повернута к источникам, в качестве которых обычно используются ячейки Кнудсена. Каждый источник снабжен заслонкой, управляемой снаружи СВВ камеры, что позволяет практически мгновенно начинать и прерывать напыление. 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 напыления 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).

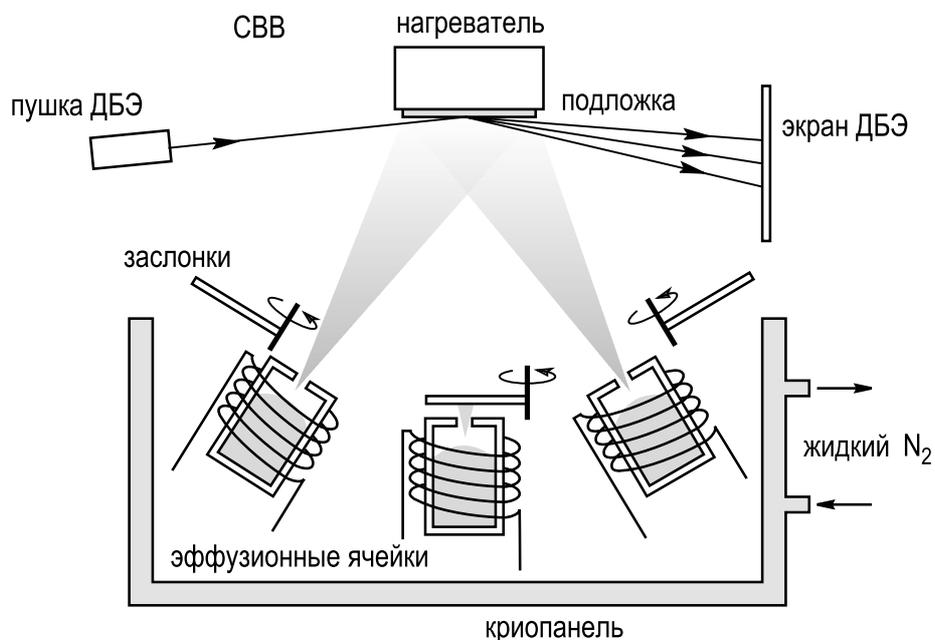


Рис. 13.27. Схематическое изображение основных устройств, используемых в методе молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). В СВВ камере установлены источники напыляемых материалов, заслонки, образец в нагреваемом держателе, система дифракции быстрых электронов для контроля структуры поверхности образца в ходе роста

Молекулярно-лучевая эпитаксия – это универсальный метод для контролируемого формирования кристаллических поверхностей, пленок 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 пониженных температурах осаждается аморфная пленка, после чего проводится 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°С. Эпитаксиальная кристаллизация идет путем движения границы раздела «аморфная пленка/кристалл» от подложки к внешней поверхности пленки. Кристаллизация – это термически активируемый процесс и скорость движения границы раздела (скорость ТФЭ) описывается зависимостью Аррениуса:

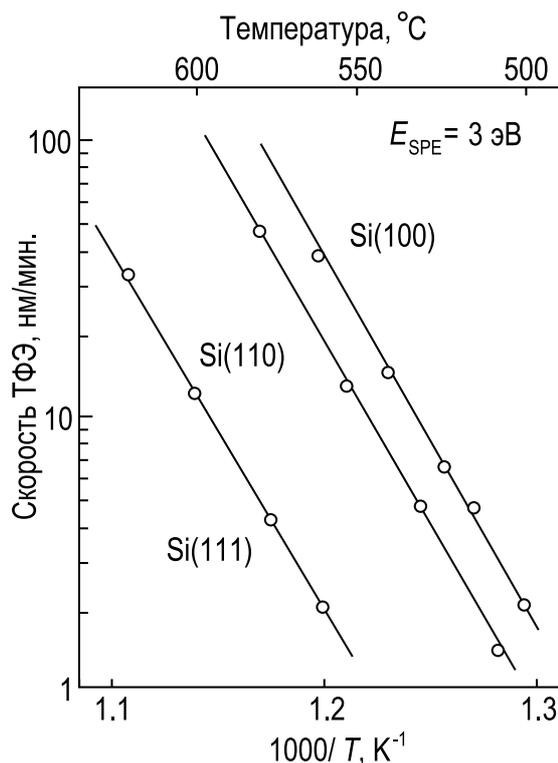
$$V = V_0 \exp\left(-\frac{E_{SPE}}{k_B T}\right), \quad (13.18)$$

где энергия активации E_{SPE} для ТФЭ Si составляет примерно 3,0 эВ (рис. 13.28).

Как видно на рис. 13.28, энергия активации (определяющая наклон 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 размытие 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, напыленных 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 *дельта-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 гидридов, таких как SiH_4 , GeH_4 , AsH_3 , PH_3 и так далее, а компоненты III группы в металл-органических соединений, таких как триметил галлия $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_3, \text{TMGa}]$, триэтил галлия $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{TEGa}]$, триэтил индия $[\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{TEIn}]$ и так далее. Обычно термин металл-органическое осаждение из пара (*metal-organic CVD (MOCVD)*) относится к росту при относительно высоких давлениях ($\sim 1\text{--}760 \text{ Торр}$). Если же рост ведется в условиях сверхвысокого вакуума, то такой метод называют *металл-органической МЛЭ (metal-organic MBE (MOMBE))* или *химической лучевой эпитаксией*

(*chemical beam epitaxy (CBE)*). При использовании метода химической лучевой эпитаксии реакции в газовой фазе не влияют на рост из-за большой средней длины свободного пробега молекул газа при низких давлениях, и рост определяется только химическими реакциями на поверхности образца.

Для химической лучевой эпитаксии используется такая же СВВ камера, что и в для МЛЭ, но компоненты реакции подаются через систему напуска газов. Последняя представляет собой важный элемент установки. Управление потоком материала осуществляется настройкой 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 AsH₃ во впускном капилляре (то есть от подачи атомов As).

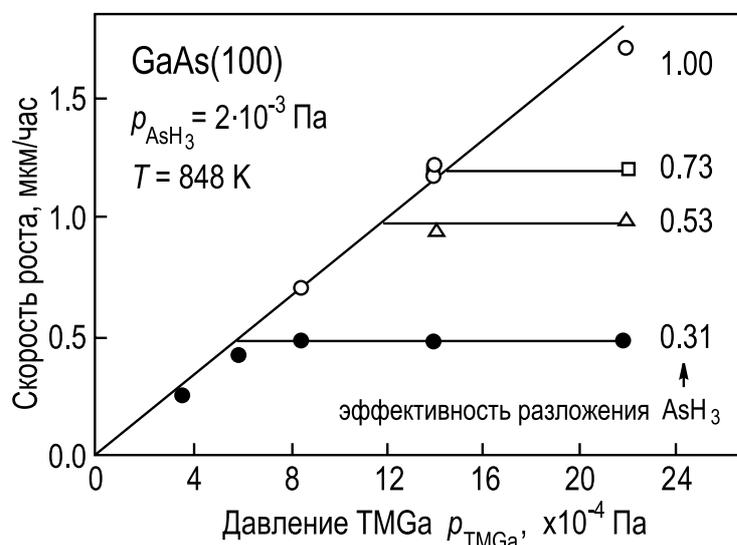


Рис. 13.29. Зависимость скорости роста пленки GaAs методом химической лучевой эпитаксии от давления в пучке триметил галлия [Ga(CH₃)₃, TMGa] при различной эффективности разложения молекул AsH₃ во впускном капилляре [13.18]

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 пленок. 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, V, Nb), либо, наоборот, чрезвычайно высокого давления паров

уже при низких температурах (например, Р). Отметим, что методы молекулярно-лучевой эпитаксии и химической лучевой эпитаксии могут быть объединены в одном процессе роста, в котором одни компоненты подаются в виде газообразных соединений, а другие напыляются из эффузионной ячейки.

13.6. Рост в присутствии сурфактантов

С помощью добавления на поверхность определенной примеси можно изменить механизм роста пленки в нужном направлении, скажем, заменить островковый 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 *интерфактантами*.

Примером роста в присутствии интерфактанта служит рост пленки Ag на поверхности Si(111), покрытой слоем водорода, как это было установлено с помощью метода ионного рассеяния [13.20] (рис. 13.30). На чистой поверхности Si(111)7×7 при температуре 300°C рост пленки Ag идет по механизму Странского–Крастанова (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 А- и В-типа). В случае же роста пленки Ag на поверхности Si(111), покрытой слоем H, при 300°C имеет место послойный механизм роста, а пленка содержит домены только в одной ориентации.

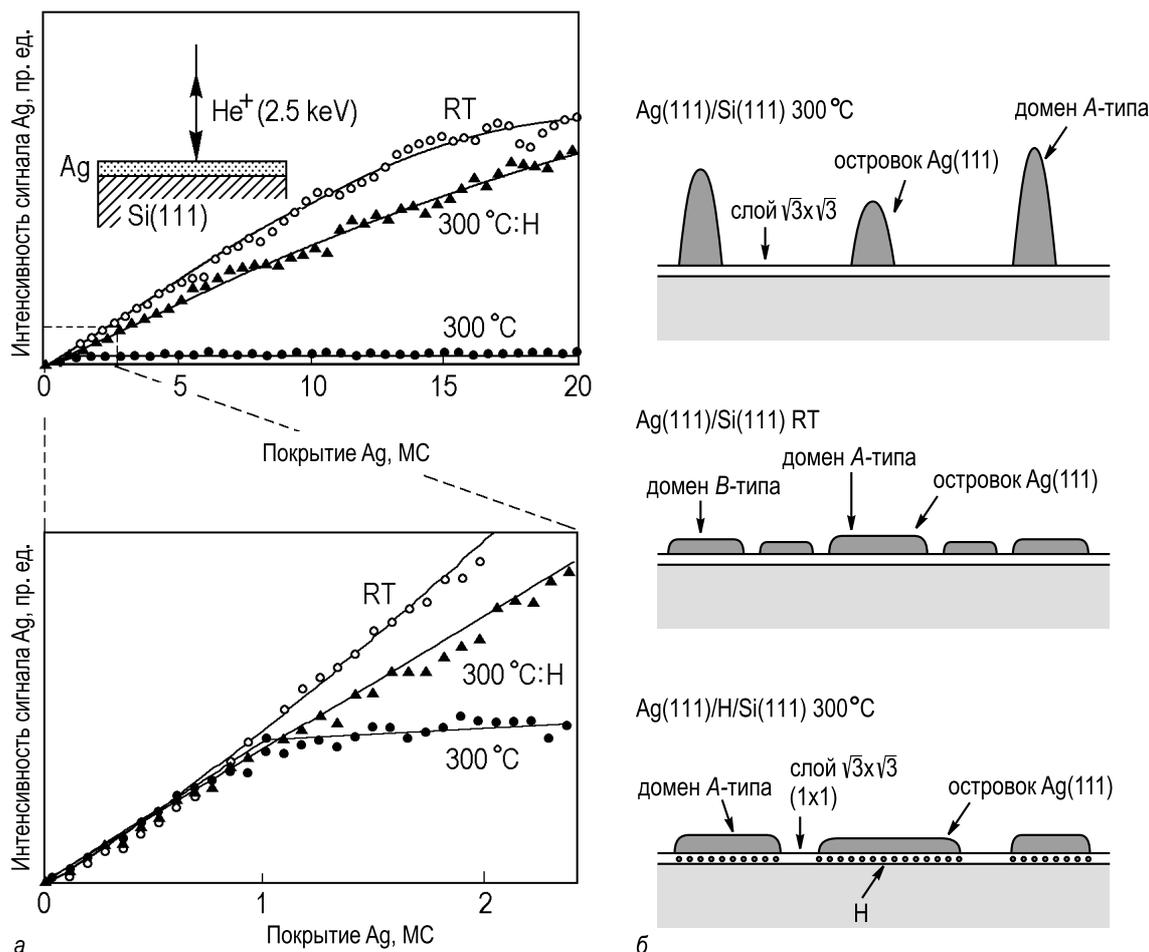


Рис. 13.30. *a* – Интенсивность сигнал ионного рассеяния от Ag, как функция покрытия Ag для трех условий осаждения. Экспериментальные данные, помеченные RT и 300°C, относятся к осаждению Ag на чистую поверхность Si(111)7×7 при комнатной температуре и при 300°C, соответственно. Данные, помеченные 300°C:H, относятся к осаждению на поверхность Si(111), покрытую слоем H, при температуре 300°C. Результаты для начальной стадии роста (до ~2,5 MC) приведены внизу в увеличенном виде. *б* – Схематическая иллюстрация механизмов роста, определенных для случаев осаждения Ag на поверхность Si(111)7×7 при 300°C (сверху), при комнатной температуре (в середине) и на покрытую H поверхность Si(111) при 300°C (внизу) [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-Крастанова, при котором трехмерные островки формируются поверх псевдоморфного слоя Ge-Si с толщиной 3 MC и реконструкцией 5×5. При использовании ~1 MC 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 MC Sb.

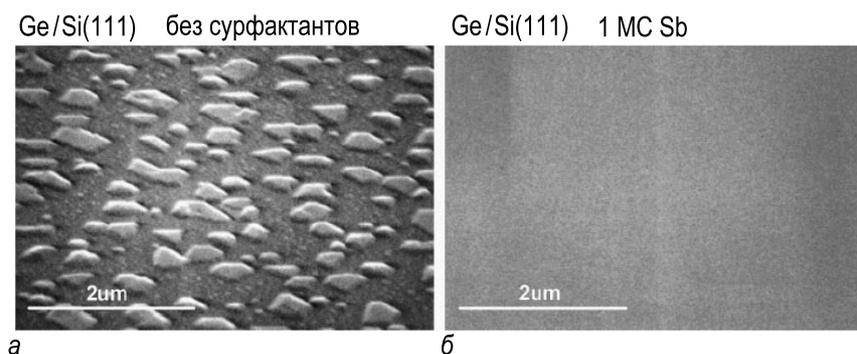


Рис. 13.31. СЭМ изображения пленки Ge толщиной 50 МС, выращенной на поверхности Si(111),

a – без сурфактантов; *б* – с 1 МС Sb в качестве сурфактанта [13.21]

В зависимости от конкретного случая эффект сурфактанта может быть обусловлен различными атомными механизмами. Вызванное 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 посадочными 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.

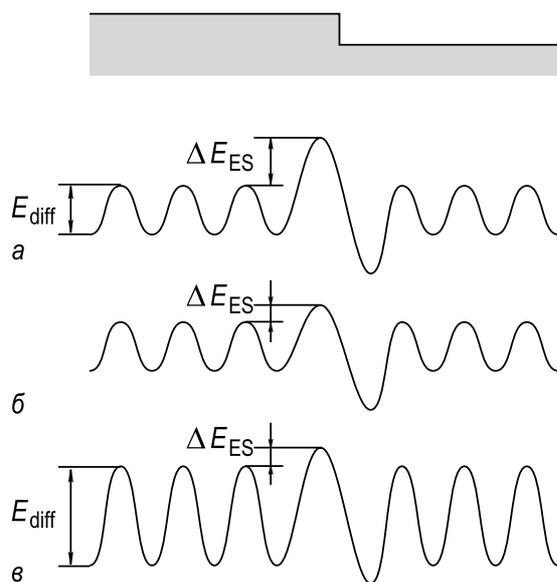


Рис. 13.32. Возможные изменения потенциала поверхности вблизи ступени, вызванные присутствием атомов сурфактанта. Барьер Эрлиха–Швобеля ΔE_{ES} на чистой поверхности (*a*) может быть уменьшен двумя способами, *б* – за счет локального уменьшения полной высоты барьера на краю ступени, либо *в* – за счет глобального увеличения барьера для поверхностной диффузии на террасе E_{diff} [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 определением сурфактанта, как вещества понижающего свободную энергию поверхности. В действительности сурфактант влияет на рост пленки путем изменения кинетических параметров роста.

Задачи

- 13.1.** Если пленка из материал A растет на подложке из материала B (а) по механизму Франка–ван дер Мерве, (б) по механизму Вольмера–Вебера, каков будет механизм роста пленки из материала B на подложке из материала A в каждом случае? Рассмотрите различные соотношения между энергиями поверхности и границы раздела.
- 13.2.** Энергия активации поверхностной самодиффузии для чистой поверхности $Ag(111)$, 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 $Pt(111)$, 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 $Pt(111)$.

Дополнительная литература

- *Lewis B., Anderson J. C. Nucleation and Growth of Thin Films.* – New York: Academic Press, 1978. 506 p. (решение уравнений кинетической теории зародышеобразования для различных случаев)

- *Venables J. A., Spiller G. D. T., Hanbücken M.* Nucleation and Growth of Thin Films // Rep. Prog. Phys. 1984. V. 47. P. 399–459. (кинетическая теория зародышеобразования в деталях)
- *Brune H.* Microscopic View of Epitaxial Metal Growth Nucleation and Aggregation // Surf. Sci. Rep. 1998. V. 31. P. 121–229. (применение кинетической теории зародышеобразования и моделирования методом Монте Карло для роста островков)
- *Amar J. G., Family F.* Kinetics of Submonolayer and Multilayer Epitaxial Growth // Thin Solid Films. 1996. V. 272. P. 208–222. (введение в теорию масштабирования роста островков)
- *Giesen M.* Step and Island Dynamics at Solid/Vacuum and Solid/Liquid Interfaces // Prog. Surf. Sci. 2001. V. 68. P. 1–153. (равновесная форма островков, «дозревание» и коалесценция островков в деталях)
- *Herman M. A., Sitter H.* Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status, 2nd ed. – Berlin: Springer, 1996. 453 p.
- *Arthur J. R.* Molecular Beam Epitaxy // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 189–217.
- *Olson G. L., Roth J. A.* Kinetics of Solid Phase Crystallization in Amorphous Silicon // Mater. Sci. Rep. 1988. V. 3. P. 1–78.
- *Zotov A. V., Korobtsov V. V.* Present Status of Solid Phase Epitaxy of Vacuum-Deposited Silicon // J. Cryst. Growth. 1988. V. 98. P. 519–530.
- *Lüth H.* Chemical Beam Epitaxy – A Child of Surface Science // Surf. Sci. 1994. V. 299/300. P. 867–877.

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. Основные подходы для формирования таких структур – это атомные манипуляции (*atomic manipulations*) (то есть управляемое строительство нужной структуры атом за атомом) и самоорганизация (то есть одновременное 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 твердотельным 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, электроны в наноструктуре находятся 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, менее крепко 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.

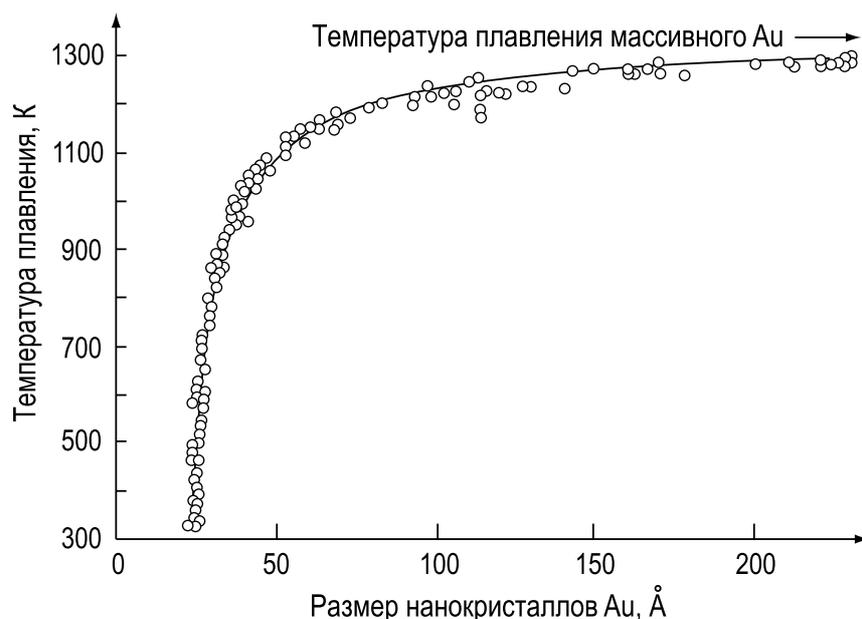


Рис. 14.1. Температура плавления нанокристаллов золота как функция их размера [14.1]

Квантовые размерные эффекты. Квантовые размерные эффекты имеют место тогда, когда электрон оказывается 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 низкие 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 уравнения 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 условиям

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad (14.2)$$

где n – положительное или отрицательное целое число.

Энергия E_n записывается в виде:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2). \quad (14.3)$$

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, принимая во внимание два разрешенных направления спина, равно:

$$dN = 2 \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} = \frac{k^2 L^3 dk}{\pi^2}. \quad (14.4)$$

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

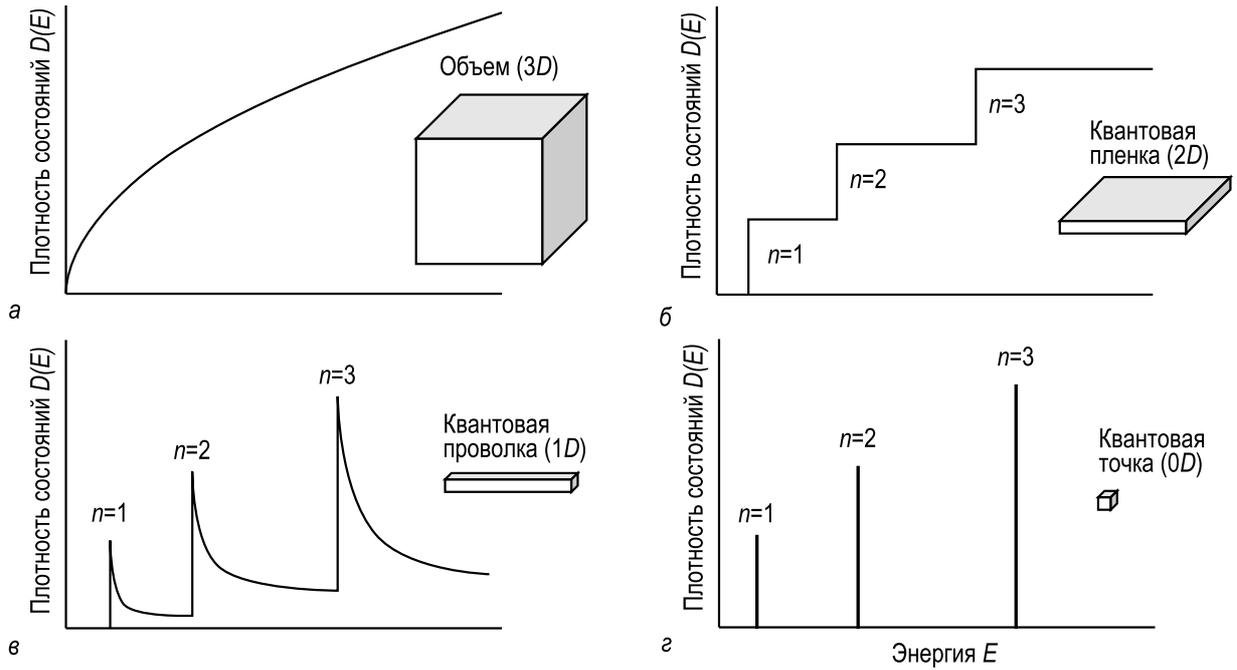


Рис. 14.2. Идеальная плотность состояний для,
 а – 3D объема; б – 2D квантовой пленки; в – 1D квантовой проволоки;
 г – 0D квантовой точки

$2\pi k dk$. Разделив площадь кольца на площадь, занимаемую одним состоянием, и не забыв умножить на 2 из-за двух ориентаций спина, получаем

$$dN = 2 \cdot \frac{2\pi k dk}{(2\pi/L)^2} = \frac{kL^2 dk}{\pi}. \quad (14.7)$$

Соответственно, плотность состояний $D_{2D}(E)$ на единицу площади равно

$$D_{2D}(E) = \frac{dN}{L^2 dE} = \frac{m^*}{\pi\hbar^2}. \quad (14.8)$$

Как можно видеть, плотность двумерных состояний $D_{2D}(E)$ не зависит от энергии. Принимая во внимания 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 Хэвисайда:

$$H(E - E_n) = \begin{cases} 0, & E < E_n \\ 1, & E \geq E_n. \end{cases} \quad (14.10)$$

Плотность состояний в 1D случае. В одномерном случае две компоненты k фиксированы, следовательно, площадь k -пространства становится длиной, а площадь кольца становится отрезком $2 dk$. Плотность состояний на этом отрезке записывается как

$$dN = 2 \cdot \frac{dk}{(2\pi/L)} = \frac{L dk}{\pi}. \quad (14.11)$$

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):

$$D_{1D}(E) = \frac{(2m^*)^{1/2}}{\pi\hbar} \sum_n \frac{g_n H(E - E_n)}{(E - E_n)^{1/2}}, \quad (14.13)$$

где $H(E - E_n)$ – это также функция Хэвисайда, g_n – фактор вырождения.

Плотность состояний в 0D случае. В нуль-мерном случае величины k квантованы 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 производится с помощью одного и того же прибора. Таким образом, возникает возможность осмотреть поверхность, выбрать место или интересующий

нас объект, провести необходимые манипуляции, а затем проверить результат. 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.

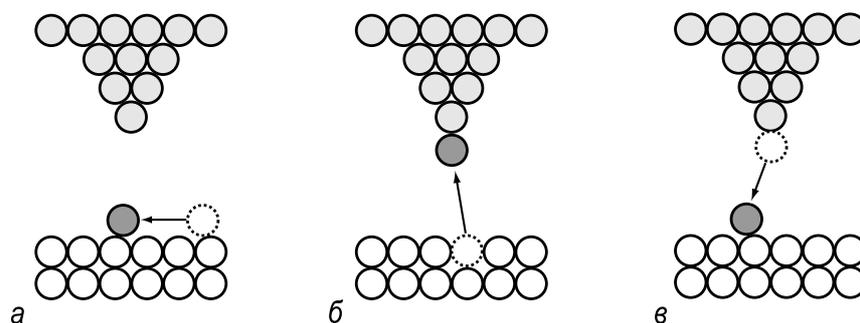


Рис. 14.3. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая основные типы атомных манипуляций с помощью СТМ,

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,

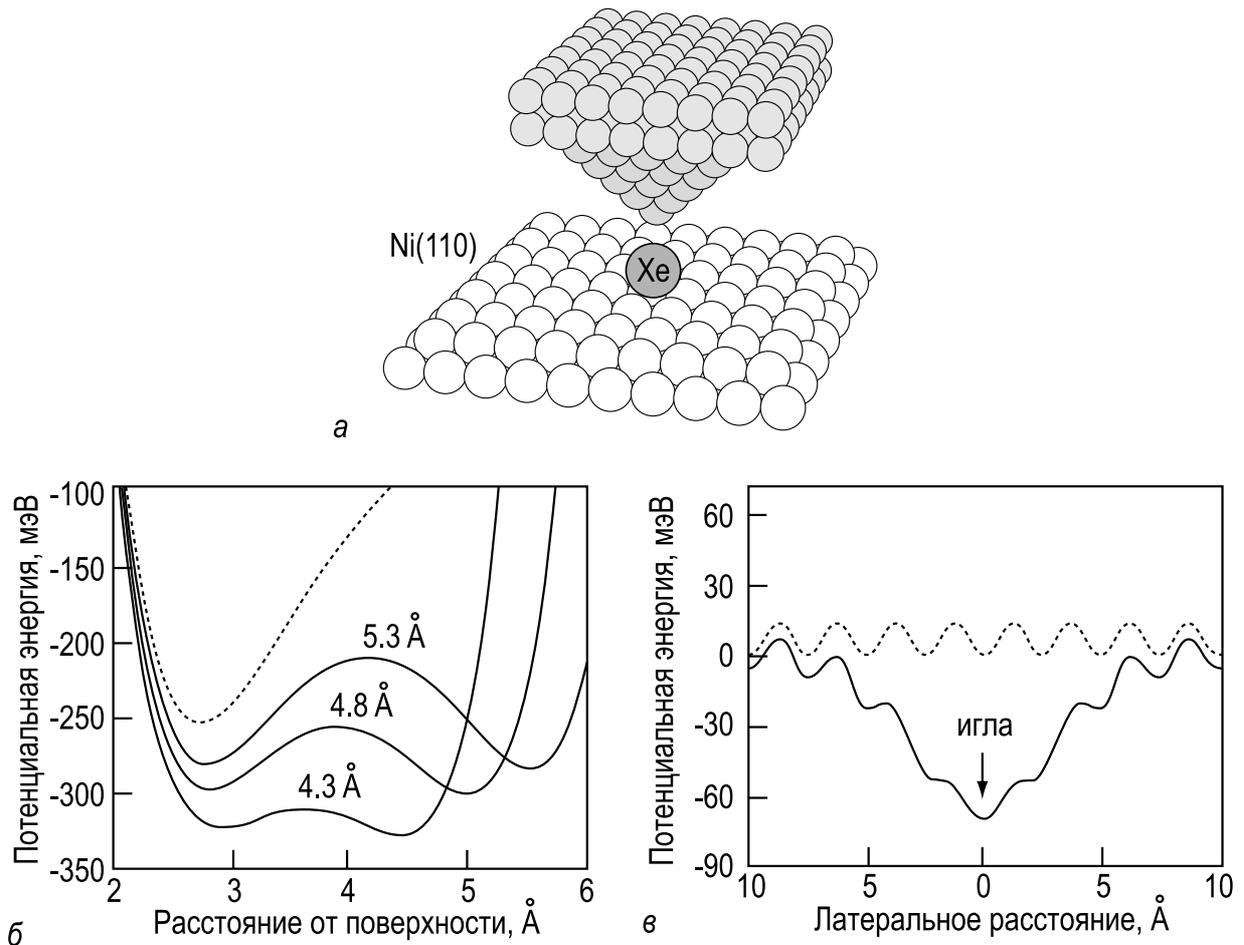


Рис. 14.4. Иллюстрация взаимодействия ван-дер-Ваальса между иглой СТМ и адатомом Хе на поверхности Ni(110),

а – атомное строение иглы и образца, используемое в расчетах; *б* – энергия как функция вертикального расстояния от поверхности для набора расстояний от иглы до образца; *в* – энергия как функция латерального перемещения вдоль поверхности образца. Кривые энергии в отсутствии 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 отсутствии (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 неглубокими минимумами. Приближение иглы вплотную 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.

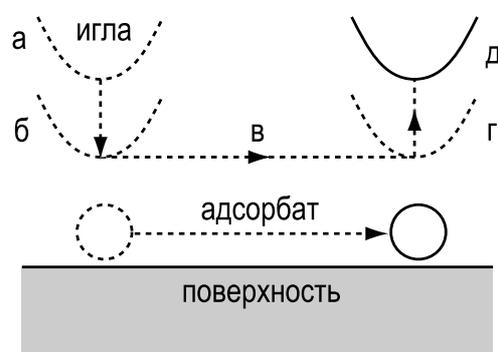


Рис. 14.5. Схематическая иллюстрация последовательных стадий процесса перемещения адатома под действием межатомных сил; «а» игла помещается точно над атомом и подводится к нему «б» настолько близко, что притяжение между иглой и атомом достаточно, чтобы удерживать атом под иглой при ее перемещении вдоль 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 адатом в СТМ, не вызывая его непреднамеренное перемещение, но в то же время достаточно малой, чтобы было можно перемещать адатом, когда игла подведена к нему достаточно близко.
- Во-вторых, для того, чтобы адатом в ходе перемещения оставался связанным с поверхностью, диффузионный барьер должны быть меньше энергии связи адатома с поверхностью (энергии десорбции).
- В-третьих, для того, чтобы сохранить нужное расположение адатомов, 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 Швейцером (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-

гией связи ~ 250 мэВ и высотой барьера для диффузии вдоль направления плотной упаковки ~ 20 мэВ.

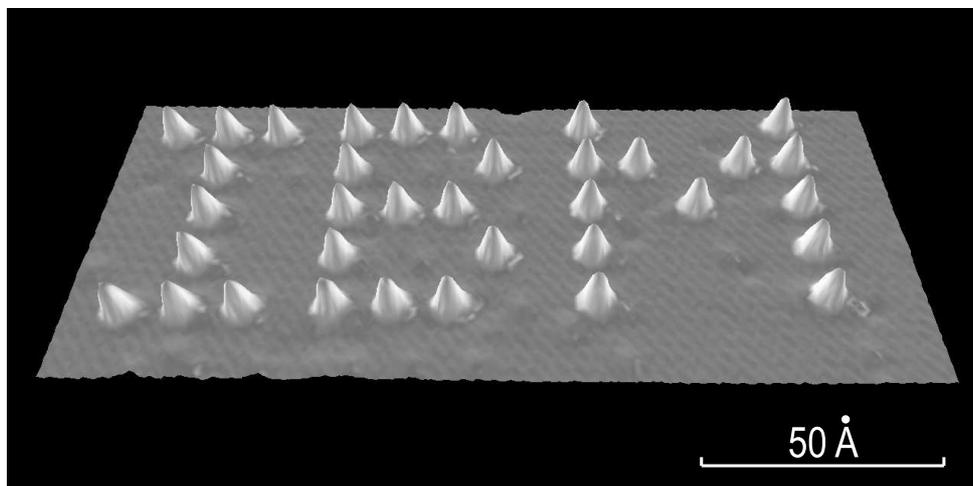


Рис. 14.6. Квазитрехмерное СТМ изображение атомов Хе (имеющие вид выпуклостей высотой $1,6 \text{ \AA}$), образующих на поверхности Ni(110) слово «IBM». Атомы Хе выстроены с помощью метода перемещения адатомов под действием межатомных сил. Высота каждой буквы 50 \AA [14.4]

Другой впечатляющий пример – это создание *квантового «загона»* (*quantum corral*) (окружности радиуса $\sim 71 \text{ \AA}$, выстроенной из 48 атомов Fe на поверхности Cu(111) (рис. 14.7). Квантовый «загон» действует как двумерная яма цилиндрической формы для электронов поверхностных состояний. Круговые волны, видимые на СТМ изображении внутри «загона» – 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. Выше порога взаимодействие между иглой и адатомом слишком слабое, чтобы обеспечить возможность манипуляций. Ниже порога взаимодействие достаточно для перемещения адатома. 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 5 МОм для перемещения атомов Хе вдоль атомных рядов поверхности Ni(110), 200 кОм для перемещения атомов Fe по поверхности Cu(111) и молекул CO по поверхности Pt(111) и 20 кОм для перемещения адатомов Pt

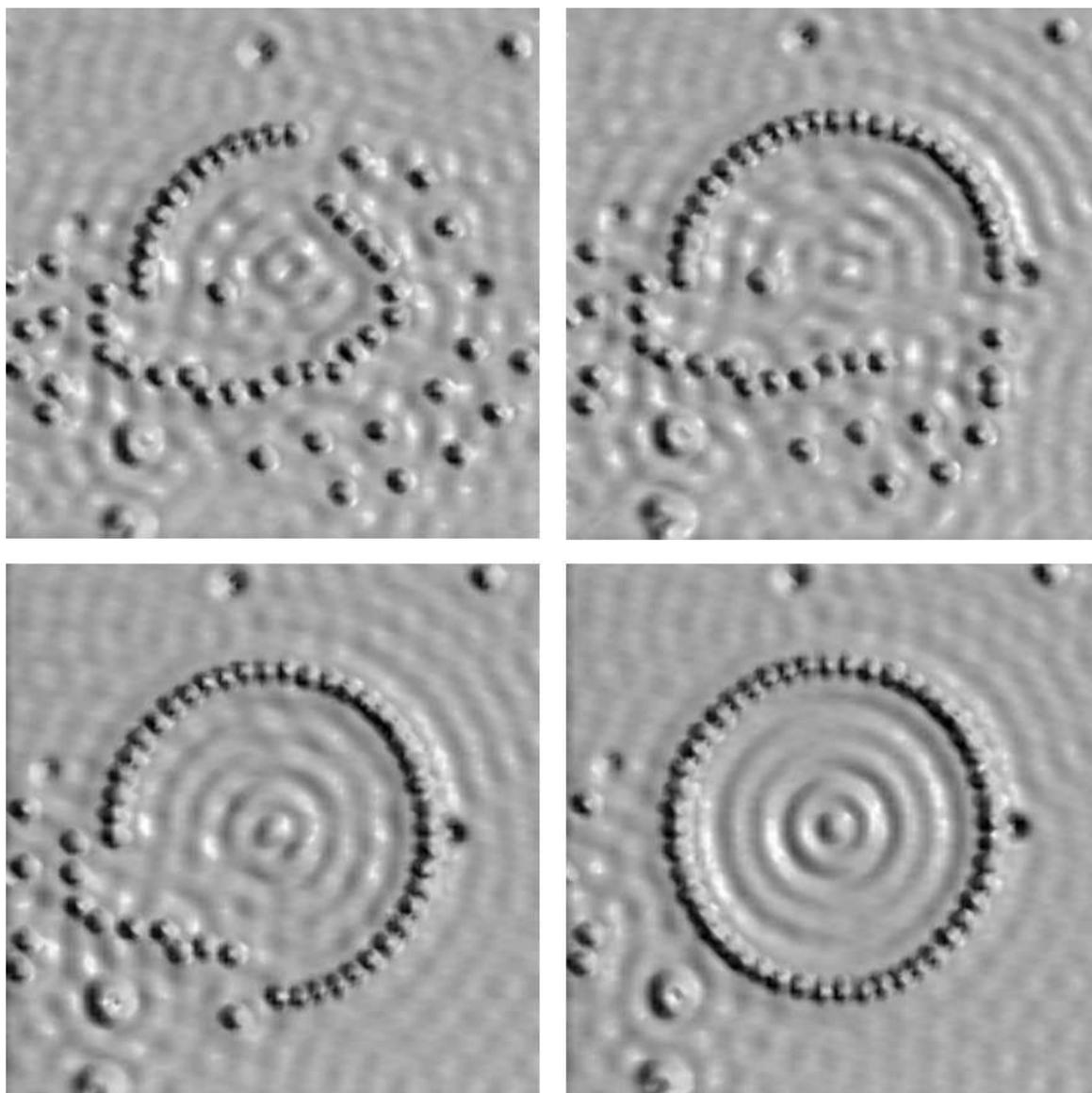


Рис. 14.7. Набор последовательных СТМ изображений, иллюстрирующих процесс формирования «квантового загона» из 48 атомов Fe, адсорбированных на поверхности Cu(111) [14.5]

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 острием иглы. 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 (ограничиваясь членом первого порядка по E):

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_0 + \alpha \mathbf{E} + \dots \quad (14.14)$$

В этом случае энергия атома, как функция координаты, имеет вид:

$$U(\mathbf{r}) = -\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \alpha E^2(\mathbf{r}) + \dots \quad (14.15)$$

Так как поле неоднородное, адсорбат будет испытывать действие градиента потенциала, то есть на него будет действовать сила. Если второй член (обусловленный поляризуемостью) преобладает, то адсорбат будет всегда втягиваться в область под острием иглы независимо от полярности приложенного напряжения. Это естественное следствие того, что наведенный диполь всегда ориентирован по направлению поля и, поэтому, движется в сторону области с максимальной напряженностью поля (рис. 14.8, а). Когда доминирует второй член (обусловленный статическим диполем), ориентация диполя остается неизменной, и, следовательно, направление движения адсорбата меняется при смене полярности приложенного напряжения, как проиллюстрировано на рис. 14.8.

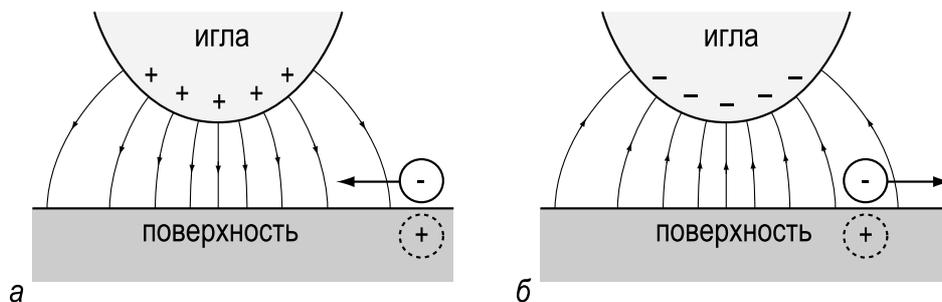


Рис. 14.8. а – Когда диполь адсорбата ориентрован вдоль направления поля, адсорбат втягивается в область под иглой (то есть в область с максимальной напряженностью поля); б – когда диполь адсорбата ориентрован против поля, адсорбат выталкивается из области под иглой

Перемещение под действием поля атомов In на поверхности Si(111) дает пример случая доминирования 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 МС In и 2×2 -In с покрытием 0,75 МС In. Менее «плотная» фаза $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In выглядит на СТМ изображениях темнее по сравнению с более «плотная» фазой 2×2 -In. На рис. 14.9, а центральная

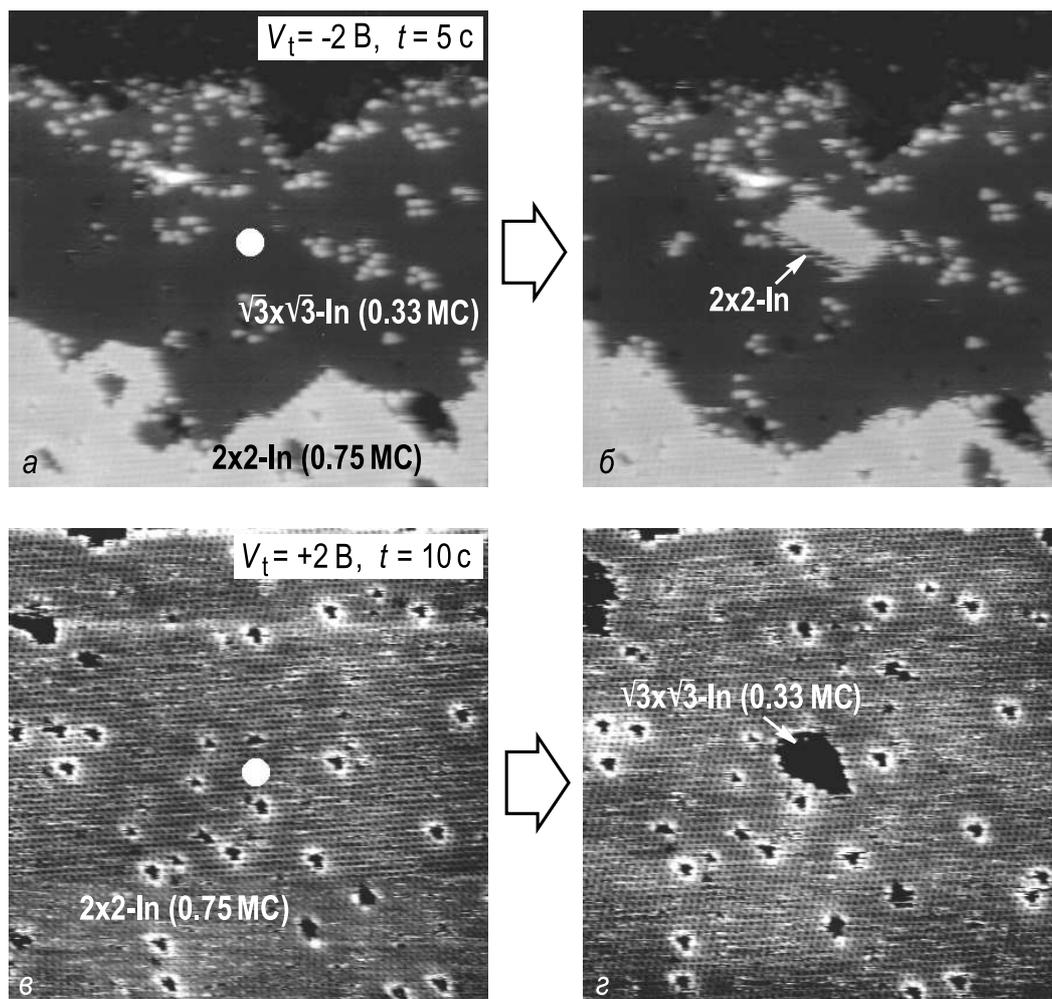


Рис. 14.9. Перемещение атомов In на поверхности Si(111) под действием поля иглы СТМ,

a – игла помещается над местом, помеченным белой точкой, на участке, покрытом фазой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In (0,33 МС In), и к игле на 5 секунд прикладывается отрицательное смещение $V_t = -2,0 \text{ В}$. *б* – Притяжение атомов In в область под иглой приводит к локальному увеличению покрытия In до 0,75 МС и образованию островка фазы 2×2 -In. *в* – Игла помещается над местом, помеченным белой точкой, на участке, покрытом фазой 2×2 -In (0,75 МС In), и к игле на 10 секунд прикладывается положительное смещение $V_t = +2,0 \text{ В}$. *г* – Атомы In выталкиваются 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 $V_t = -2,0 \text{ В}$, 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* проиллюстрирован обратный процесс. Когда положительное смещение $V_t = +2,0$ 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 (рис. 14.9, *г*).

Следует заметить, что по сравнению с перемещением атомов с помощью межатомных сил атомные манипуляции с помощью поля обеспечивают худшее пространственное разрешение, так как напряженность электрического поля спадает достаточно медленно с расстоянием от острия иглы. Например, на рис. 14.9, *а* и *б* можно видеть, что атомы In были перемещены с расстояния около 200 \AA , на что указывает исчезновение «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 ямы, соответствующие адсорбционным местам на игле и на поверхности образца перекрываются, а разделяющий их энергетический барьер значительно понижается. Эта ситуация проиллюстрирована на рис. 14.4, *б*. Это означает, что существует конечная вероятность того, что атом перескочит 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 Хе с поверхности Pt(111) или Ni(110) [14.8].

Испарение полем. В случае испарения полем атом ионизируется 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 адатома Si с поверхности Si(111) 7×7 при приложении к игле импульса

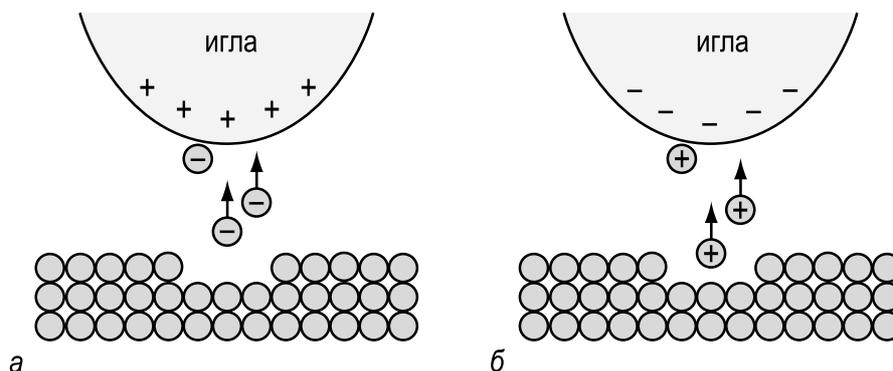


Рис. 14.10. Испарение полем — это процесс, симметричный по отношению к полярности прикладываемого напряжения;

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

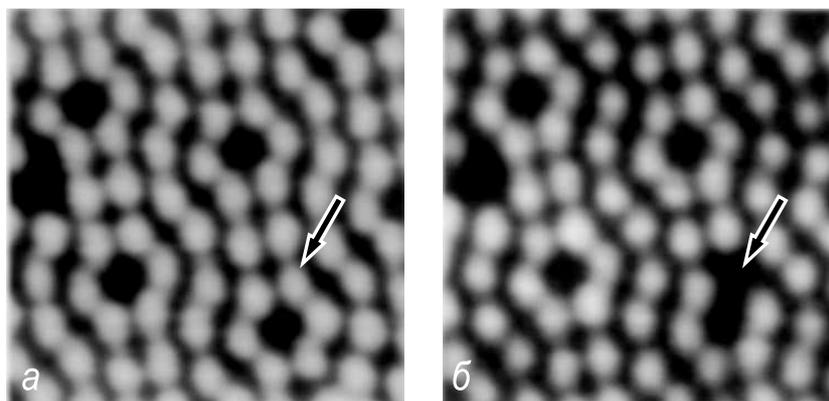


Рис. 14.11. STM изображения, показывающие испарение полем атома Si с поверхности Si(111)7×7 с помощью вольфрамовой иглы. Атом Si, помеченный стрелкой на *а*, удаляется приложением к игле импульса напряжения $V_t = +2,0$ В в течение 10 мс. Образовавшаяся вакансия помечена стрелкой на рис. *б* [14.9]

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 влиянием работы выхода иглы, которая усиливает поле, когда к игле приложен отрицательный потенциал, и ослабляет его, когда на игле положительный потенциал (см. рис. 6.16).

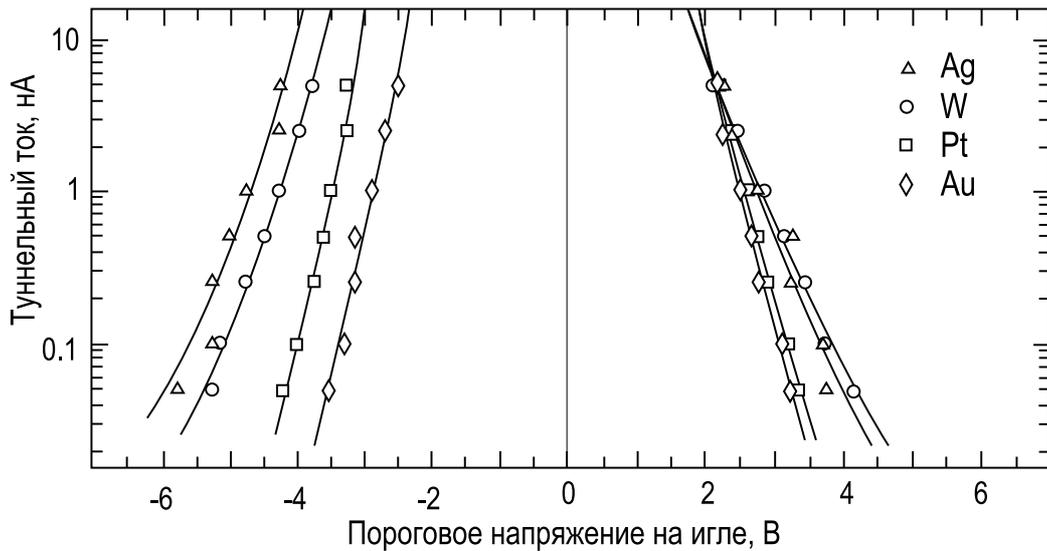


Рис. 14.12. Зависимость порогового напряжения, необходимого для удаления атома Si с поверхности Si(111)7×7, от логарифма туннельного тока, который служит мерой расстояния от иглы до образца. Измерения проводились с помощью игл, изготовленных из Ag, W, Pt и Au (материалы перечислены в порядке возрастания 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 пучком. Однако оценка показывает, 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 моногидридной 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

напряжении (ниже $-2,6$ В), напротив, удаление даже одного атома Н происходит достаточно редко.

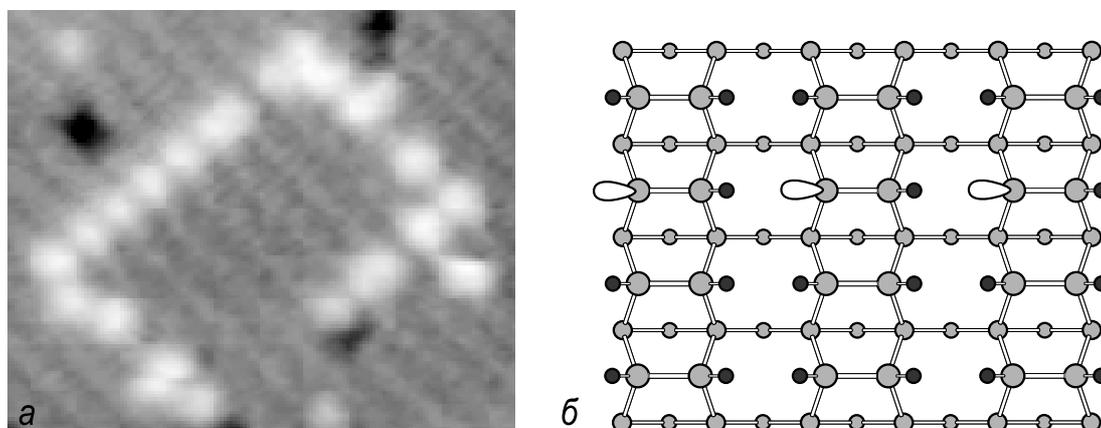


Рис. 14.13. *a* – СТМ изображение ($100 \times 100 \text{ \AA}^2$), показывающее структуру из ненасыщенных связей, сформированную на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1\text{-H}$ поочередным удалением атомов водорода. Структура содержит отрезки как параллельные, так и перпендикулярные димерным рядам. *б* – Схематическая диаграмма, показывающая идеальную проволоку из ненасыщенных связей, перпендикулярную направлению димерных рядов. Атомы Si показаны серыми кружками, атомы Н маленькими черными кружками, а ненасыщенные связи, образовавшиеся после удаления атомов Н, в виде белых овалов [14.10]

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 проиллюстрирована на рис. 14.14. Адатом Si, помеченный стрелкой на рис. 14.14, *a*, 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 мигрировать по игле и его истинное положение на игле неизвестно. В эксперименте с вольфрамовой иглой и адатомами Si на поверхности $\text{Si}(111)7 \times 7$, описанном выше, вероятность повторного осаждения каждого удаленного атома составляла только $\sim 20\%$ при прикладываемом напряжении $V_t = +6$ В и практически равнялась нулю при более низких значениях напряжения. Точное положение на поверхности образца, куда высадится 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.

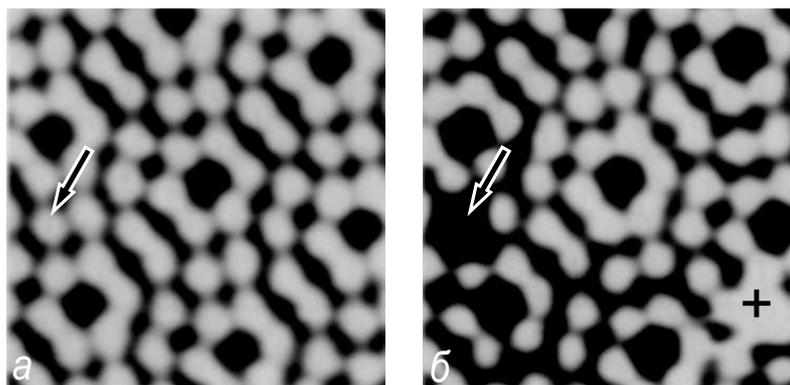


Рис. 14.14. Удаление и повторное осаждение атома Si на поверхности Si(111)7×7 с помощью вольфрамовой иглы СТМ,

а – исходная поверхность; атом, который будет удален помечен стрелкой; *б* – поверхность после атомных манипуляций; вакансия, образовавшаяся после удаления атома, помечена стрелкой, вновь осажденный атом помечен крестом [14.9]

Оказалось, что осаждение не отдельных атомов, а кластеров является более надежной методикой формирования наноструктур. В этой методике на поверхности формируются бугорки нанометрового масштаба за счет переноса материала с иглы. Для этого используют 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 пьезоэлементу, отвечающему за перемещение вдоль оси *z*, нормальной к поверхности, игла приближается к образцу до образования с ним непосредственного контакта. При отведении иглы назад по окончании действия импульса «шейка» соединяющая иглу и образец утоньшается 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 соответствующие импульсы 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 туннельного промежутка. Испарение полем также нельзя исключить 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 переноса матери-

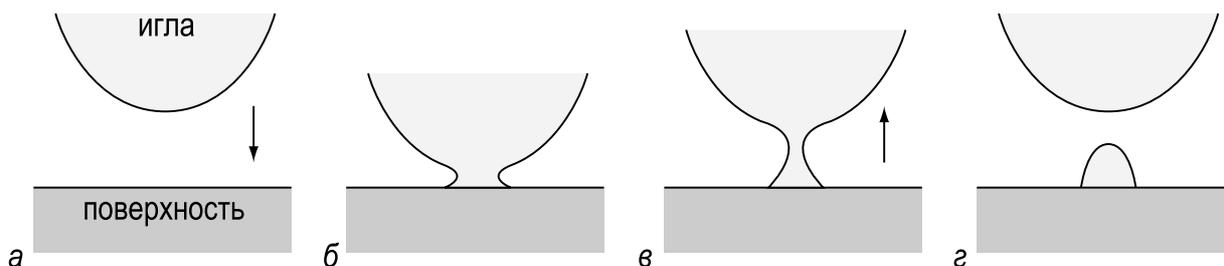


Рис. 14.15. Последовательные стадии процесса формирования бугорка нанометрового размера при использовании метода z -импульса,

a – игла приближается к поверхности; *б* – образуется контакт иглы с образцом; *в* – игла отводится и «шейка», соединяющая иглу и образец утоньшается; *г* – «шейка» рвется, а на поверхности остается бугорок из материала иглы

ала определяется такими параметрами, как относительная жесткость и упругость материалов иглы 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–Крастанова, например, в случае системы Ge/Si(100). При этом механизме 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, шалаш), пирамидообразные кластеры (pyramids), куполообразные кластеры (domes) и куполообразные суперкластеры (superdomes). *Хат-кластеры* показаны на рис. 14.16, *a*. Они имеют прямоугольное основание и огранены 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*, ограниченные фасетками $\{311\}$, $\{518\}$, $\{105\}$ и $\{001\}$. Пирамидообразные и куполообразные кластеры показаны на рис. 14.16, б (куполообразные кластеры более крупные). При дальнейшем осаждении Ge вырастают *куполообразные суперкластеры*. Это самые крупные кластеры, форма которых очень сходна с формой обычных куполообразных кластеров, но которые на границе с подложкой имеют «крутые» грани, типа $\{111\}$.

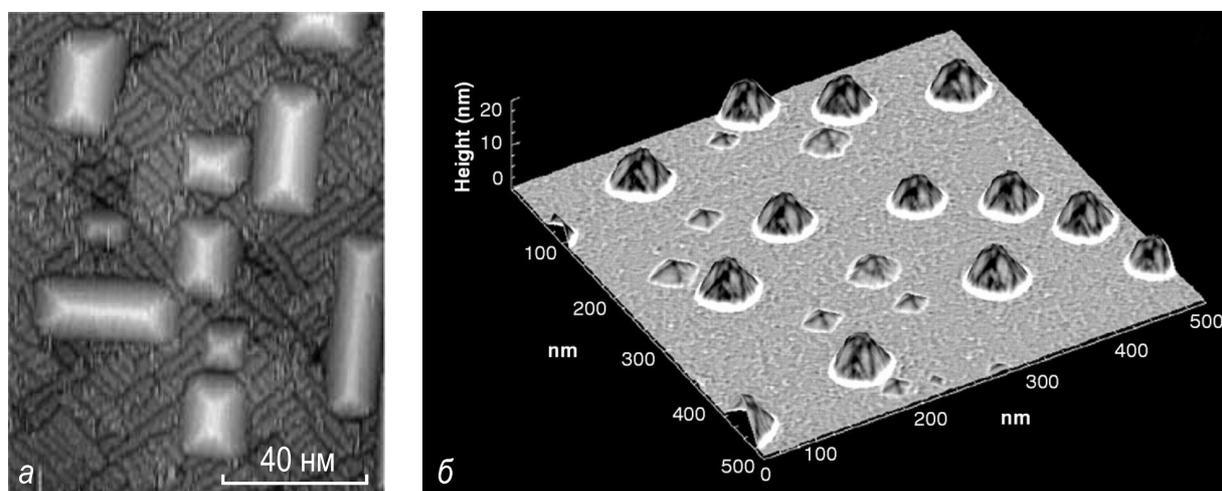


Рис. 14.16. Различные формы нанокристаллов Ge на поверхности Si(100), а – хат-кластеры, б – пирамидообразные и куполообразные кластеры [14.11, 14.12]

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-Крастанова. Способ, позволяющий улучшить однородность массива островков проиллюстрирован 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 встроенными островками Ge. При последующем наращивании островков Ge их зарождение происходит преимущественно поверх встроенных в объем островков. Если два встроенных островка расположены очень близко друг к другу, то они в поле напряжений создают один размытый макси-

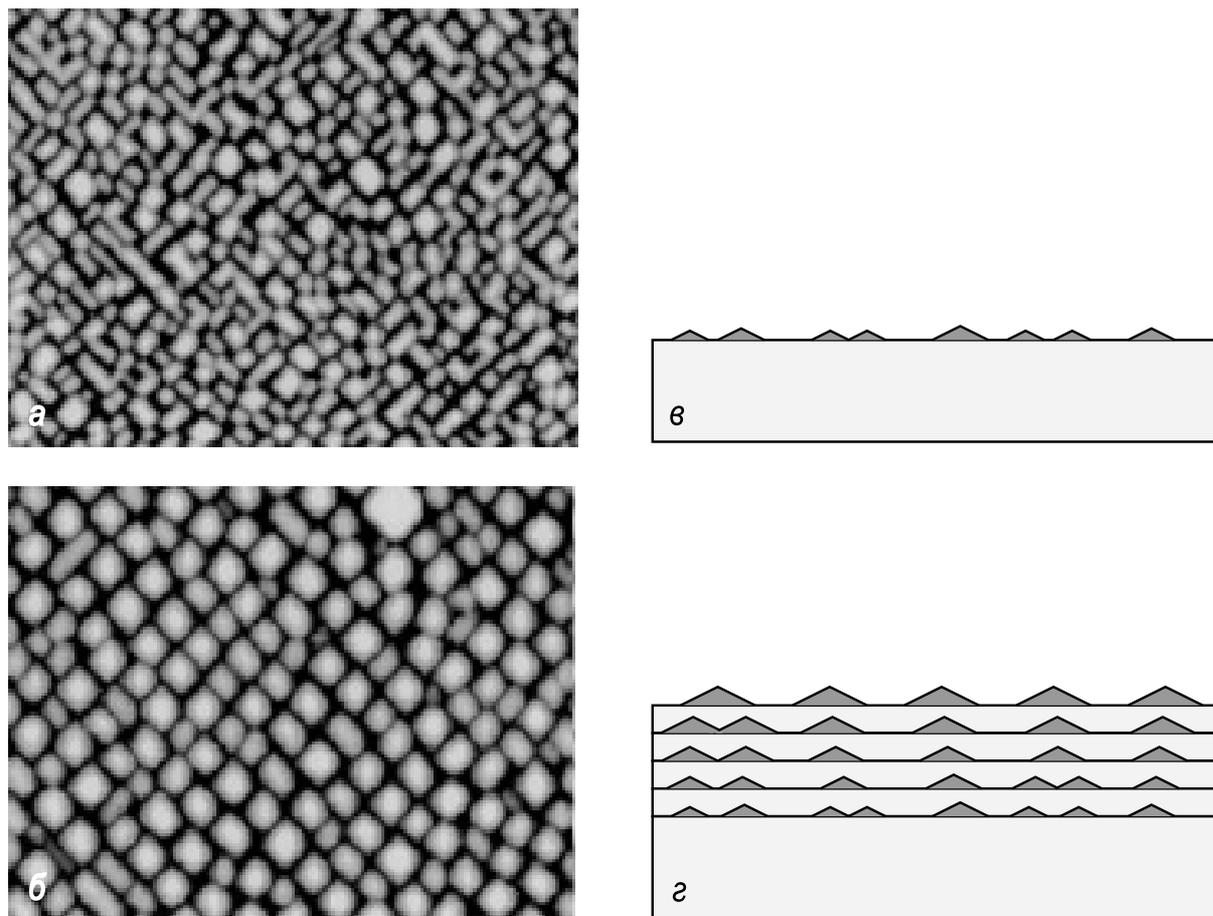


Рис. 14.17. Улучшение однородности массива островков $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}$ на поверхности $\text{Si}(100)$ путем выращивания многослойной системы Ge/Si ,
а – АСМ изображение ($630 \times 800 \text{ нм}^2$) массива островков $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}$ после осаждения первого слоя; *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 покрытие $\text{Si}_{0,25}\text{Ge}_{0,75}$ 2,5 нм. *в* и *г* – схематическое изображение структуры образцов [14.13]

мум и в следующем слое вырастает один островок. Напротив, поверх области с низкой концентрацией встроенных островков зарождаются новые островки. Многократное повторение осадений 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 металлическими адсорбатами на поверхности кремния, вызывает значительные изменения в структуре поверхности. Как схематически показано на рис. 14.18, *а* и *б*, непрерывный двумерный слой адсорбата под действием адсорбированного водорода распадается на отдельные трехмерные нанокластеры металла [14.14].

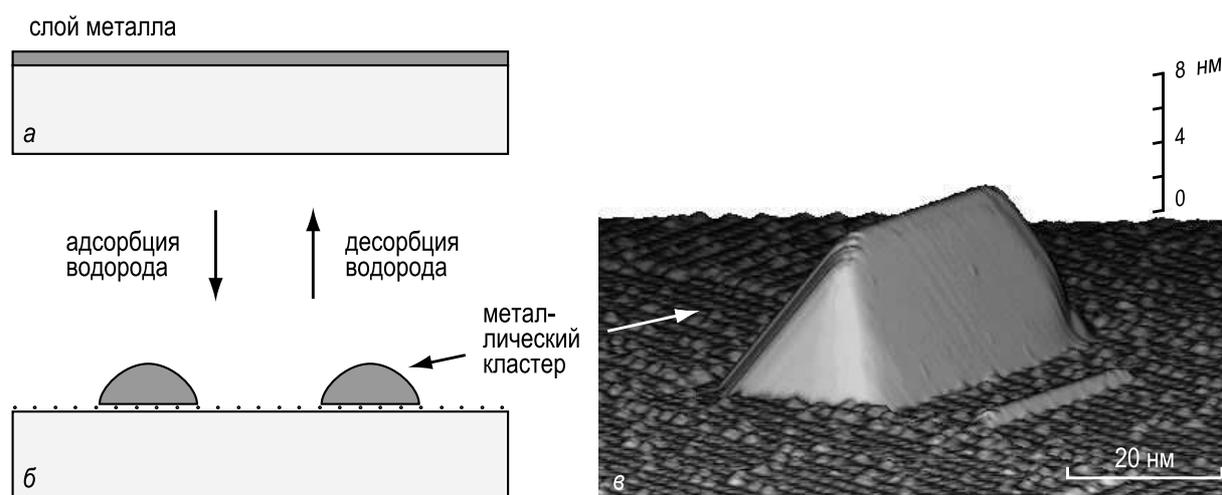


Рис. 14.18. Формирование нанокластеров при взаимодействии атомарного водорода с поверхностной фазой «металл/кремний». Схематическая диаграмма, показывающая структуру поверхности,

a – до; *б* – после взаимодействия с водородом; *в* – СТМ изображение (квази-3D презентация) нанокластера Al, сформировавшегося в результате взаимодействия H с поверхностной фазой Si(100)c(4×12)-Al [14.14]

Этот эффект характерен для многих металлов, таких, например, как Ag, In, Al, Pb. Размер, форма и поверхностная концентрация нанокластеров зависят, 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 Si(111)7×7. Стабильная поверхность кристалла с большой элементарной ячейкой может быть использована как своего рода затравка или шаблон для выращивания наноструктур. Поверхность Si(111)7×7 (см. раздел 7.5.2.) вполне удовлетворяет этим требованиям. И в самом деле, если адсорбция металла проводится при относительно невысоких температурах, базовая структура 7×7 сохраняется и влияет на адсорбционный процесс. В качестве примера, на рис. 14.19, *a* показана суперрешетка, состоящая из нанокластеров Al идентичного размера, (магических кластеров), которые образовывались при осаждении ~0,35 МС Al на поверхность Si(111)7×7 при температуре 575 °С. Каждый кластер состоит точно из шести атомов Al, связанных друг с другом через три атома Si, как показано на рис. 14.19, *б*. Они заполняют обе половины элементарной ячейки 7×7.

Этот случай отличается от случая суперрешетки 7×7, образованной нанокластерами таллия (Tl), где кластеры, содержащие ~9 ато-

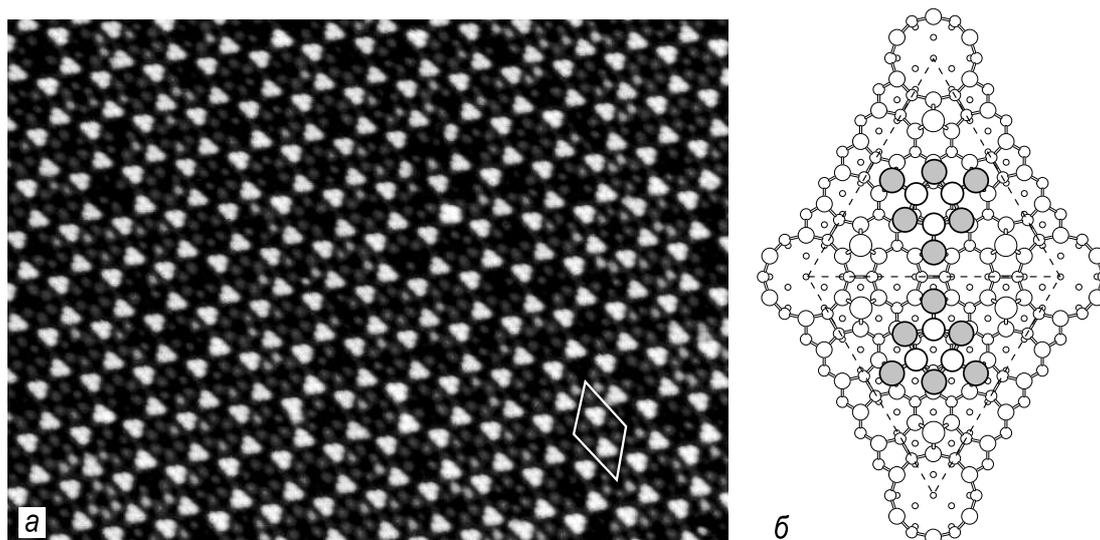


Рис. 14.19. *a* – СТМ изображение ($465 \times 350 \text{ \AA}^2$) заполненных состояний ($V_t = +2,0 \text{ В}$) упорядоченного массива нанокластеров Al идентичного размера (магических кластеров), сформированных напылением $\sim 0,35 \text{ МС}$ Al на поверхность Si(111) 7×7 при 575°C . Элементарная ячейка 7×7 обведена; *б* – схематическое изображение атомной структуры магических кластеров. Магический кластер состоит из шести атомов металла (серые кружки), соединенных через три атома Si в верхнем слое (большие белые кружки) [14.15]

мов Tl занимают исключительно половины ячейки 7×7 с дефектом упаковки (рис. 14.20)

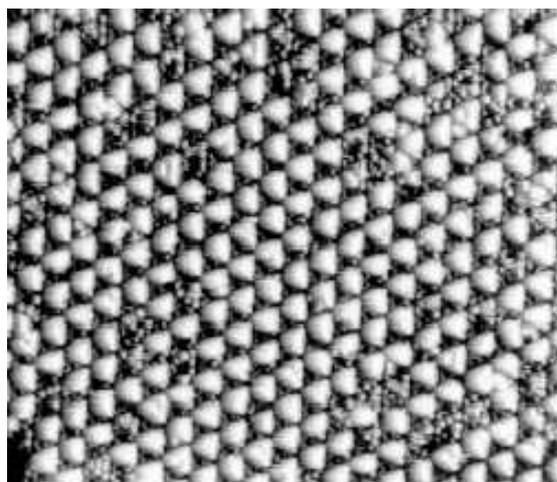


Рис. 14.20. *a* – СТМ изображение ($500 \times 425 \text{ \AA}^2$) заполненных состояний ($V_t = +2,0 \text{ В}$) упорядоченного массива нанокластеров Tl, сформированных осаждением $\sim 0,2 \text{ МС}$ Tl на поверхность Si(111) 7×7 при комнатной температуре. Каждый нанокластер содержит ~ 9 атомов Tl и занимает половину элементарной ячейки 7×7 с дефектом упаковки [14.16]

Нанопроволоки из силицида на поверхности 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 они имеют несоответствие решеток 6,3 %, 7,6 % и 8,9 %, соответственно, вдоль направления $\text{Si}\langle 011 \rangle$ и несоответствие решеток $-1,6 \%$, $-0,1 \%$ и $0,8 \%$, соответственно, вдоль перпендикулярного направления $\text{Si}\langle 01\bar{1} \rangle$. Эти силициды растут на поверхности $\text{Si}(100)$ в виде узких прямых нанопроволок, которые имеют в зависимости от конкретного случая ширину в диапазоне 3–11 нм, высоту в диапазоне 0,2–3 нм и среднюю длину в диапазоне 150–450 нм [14.17]. В качестве примера на рис. 14.21 показаны нанопроволоки ErSi_2 на поверхности $\text{Si}(100)$.

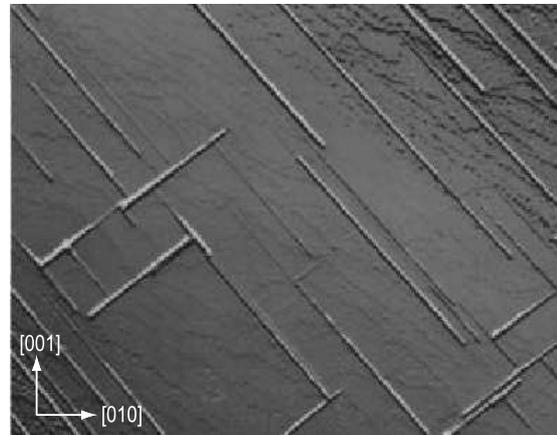


Рис. 14.21. СТМ изображение ($1000 \times 800 \text{ нм}^2$), показывающее нанопроволоки ErSi_2 , выращенные на поверхности $\text{Si}(100)$ [14.18]

14.4. Фуллерены и углеродные нанотрубки

Известно, что объемный углерод может существовать в двух формах: алмаз и графит. Прогресс материаловедения последних лет ознаменовался открытием новых модификаций углерода, имеющих нанометровый размер. Это углеродные сферические молекулы нанометрового диаметра, называемые *фуллеренами* и полые углеродные волокна нанометровой толщины, называемые *углеродными нанотрубками*.

Фуллерены. Молекула C_{60} была открыта в 1985 году Гарольдом Крото, Робертом Керлом, Ричардом Смолли (Harold Kroto, Robert Curl, Richard Smalley) вместе с сотрудниками [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, было обнаружено, 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 – пятиугольники, а 20 граней – шестиугольники. Заметим, что такую же форму имеет футбольный мяч. Если в каждую вершину этого многогранника поместить атом углерода, то мы получим модель молекулы C_{60} .

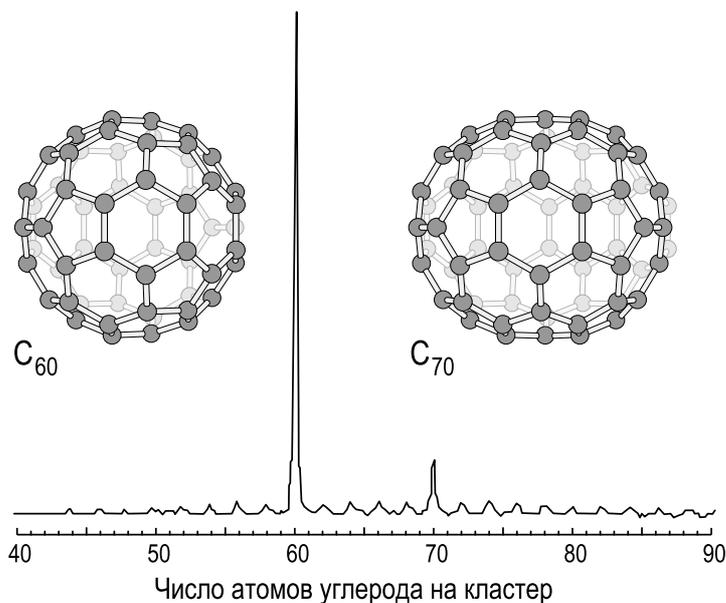


Рис. 14.22. Время-пролетные масс-спектры углеродных кластеров, получаемых при лазерном испарении графита. Основной пик соответствует фуллеренам C_{60} , менее интенсивный пик соответствует фуллеренам C_{70} . Представлено атомное устройство обоих типов фуллеренов [14.19]

Оказалось, что молекула C_{60} представляет собой член семейства сферических углеродных молекул (например, C_{70} , C_{74} , C_{84} и так далее), образованных атомными 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 конструировал своды, состоящие 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 нелокализованная, то есть она распределена по всей молекуле, в результате внутренняя и внешняя поверхности покрыты морем π -электронов. При конденсации молекул C_{60} образуется слабо-связанный г.ц.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 щелочных металлов (A), то образуются новые соединения, типа A_3C_{60}

(*легированные фуллериды (alkali-doped fullerenes)*), которые обладают сверхпроводящими свойствами, если легирующие элементы – это калий (K) или рубидий (Rb). В фуллеридах атомы щелочных металлов занимают пустоты между молекулами C_{60} . Материалы A_3C_{60} имеют достаточно высокую температуру сверхпроводящего перехода в диапазоне 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, внутрь которых заключены атомы, называют *интеркалированными (endohedral)*. Для обозначения интеркалированных материалов принято использовать символ @, чтобы показать, что первый материал находится внутри второго: например, $Sc_2@C_{84}$ означает, что фуллерена C_{84} содержит внутри два атома Sc. Отметим, что для интеркалирования обычно используются фуллерены C_{82} , C_{84} и фуллерены более высокого порядка, т.е. молекулы, имеющие больший внутренний объем.

Фуллерены стабильны вплоть до температур выше 1000°C , при этом конкретная температура зависит от типа фуллеренов. При температурах в несколько сотен $^\circ\text{C}$ фуллерены можно испарять прямо из фуллерита. Эта возможность позволяет изучать адсорбцию фуллерен 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 фуллерена на рис. 14.23 показан островок фуллерена $La@C_{82}$, 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 Ииджимой (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–

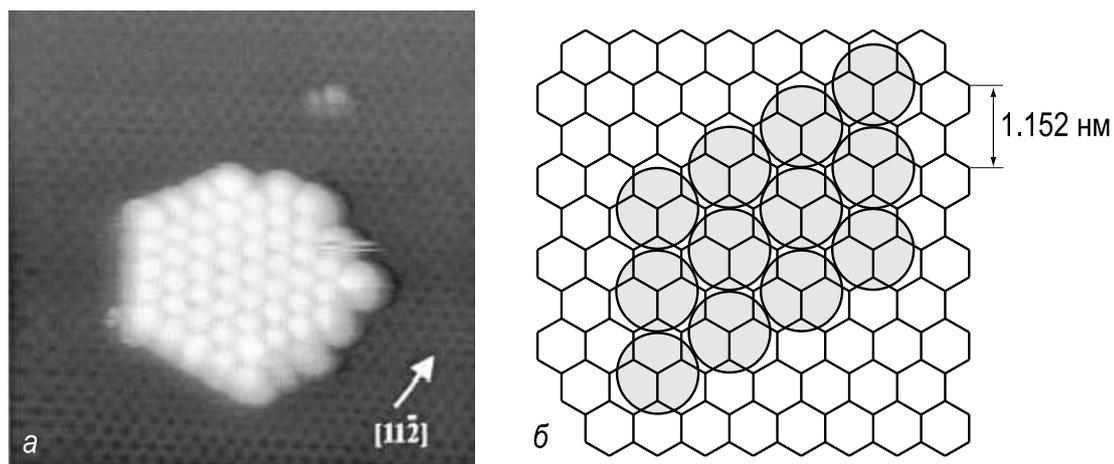


Рис. 14.23. *a* – СТМ изображение ($170 \times 170 \text{ \AA}^2$), показывающая островок, образованный фуллеренами La@C_{82} на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$; *б* – схематическая диаграмма, иллюстрирующая положение молекул La@C_{82} по отношению к поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Ag}$: как видно, слой La@C_{82} имеет периодичность $\text{Si}(111)3 \times 3$ [14.20]

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–г*).

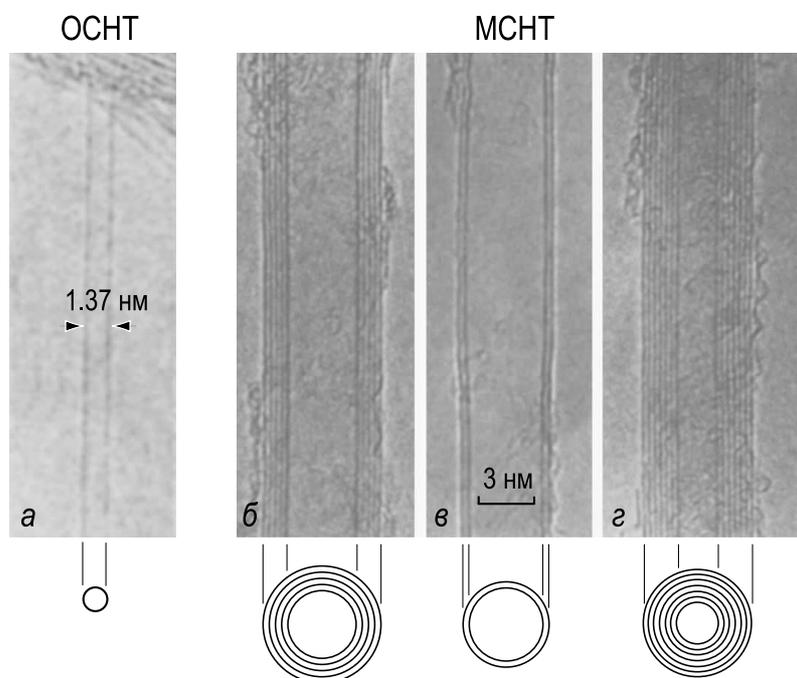


Рис. 14.24. Изображения в просвечивающем электронном микроскопе, *a* – одностенной углеродной нанотрубки с диаметром 1,37 нм; *б–г* – многостенных углеродных нанотрубок. Схематически показано поперечное сечение каждой нанотрубки. *б* – Многостенная нанотрубка, состоящая из пяти графитовых слоев и имеющая внешний диаметр 6,7 нм; *в* – двустенная нанотрубка с внешним диаметром 5,5 нм; *г* – семистенная нанотрубка с внешним диаметром 6,5 нм и внутренним диаметром 2,2 нм [14.21, 14.22]

Хронологически сначала были открыты многостенные трубки [14.21], а одностенные трубки были открыты около двух лет спустя в 1993 году [14.22, 14.23].

Одностенную нанотрубку можно представить как свернутый в рулон слой графита. Как показано на рис. 14.25, слой графита может быть свернут по-разному, в результате чего возможны нанотрубки с различной ориентацией углеродных шестиугольных колец относительно оси нанотрубки. Два граничных случая обозначают как *зигзагообразные* (*zigzag*) нанотрубки и *креслоподобные* (*armchair*) нанотрубки, а все прочие случаи относят к *хиральным* (*chiral*) нанотрубкам.

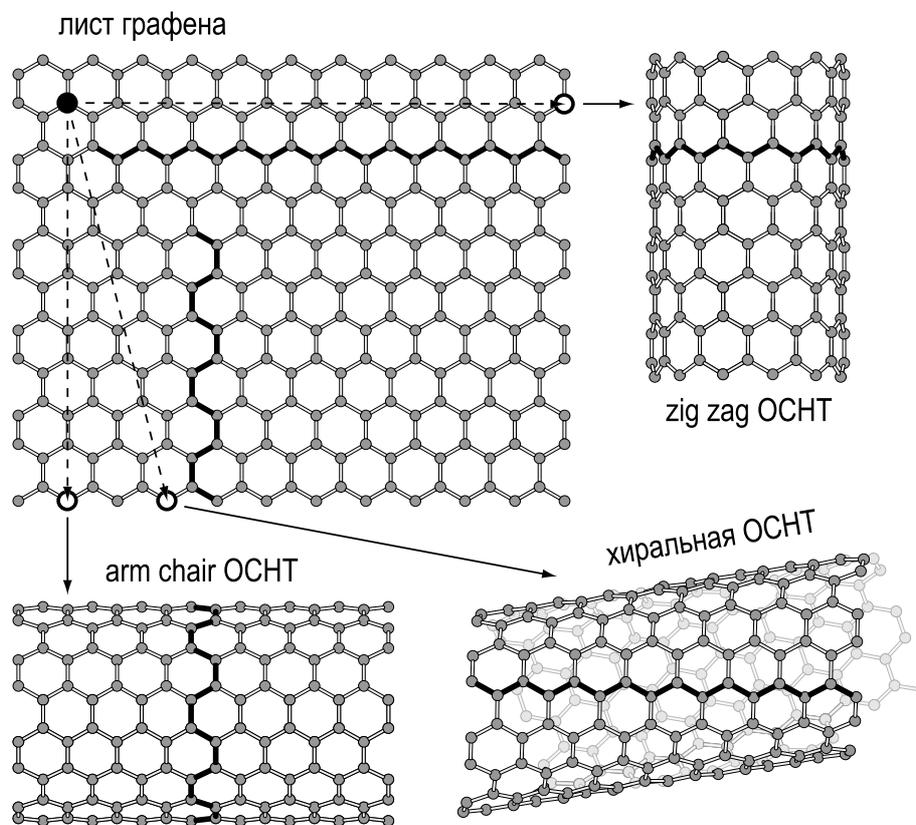


Рис. 14.25. Диаграмма, иллюстрирующая как при сворачивании слоя графита различным образом получают нанотрубки различной структуры. Белым кружком на слое графита помечена точка, которая при сворачивании слоя в нанотрубку должна быть совмещена с началом координат (помечено черным кружком)

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 *хиральным вектором*, можно выразить через примитивные векторы a_1 и a_2 гексагональной решетки графита в виде $ma_1 + na_2$, и в этом случае ком-

поненты хирального вектора (m, n) служат в качестве индекса нанотрубки. Креслоподобным нанотрубкам соответствует условие $n = m$, то есть они имеют индекс (n, n) . Зигзагообразным нанотрубкам соответствует условие $n = 0$, то есть они имеют индекс $(m, 0)$. Все прочие индексы (m, n) соответствуют хиральным нанотрубкам.

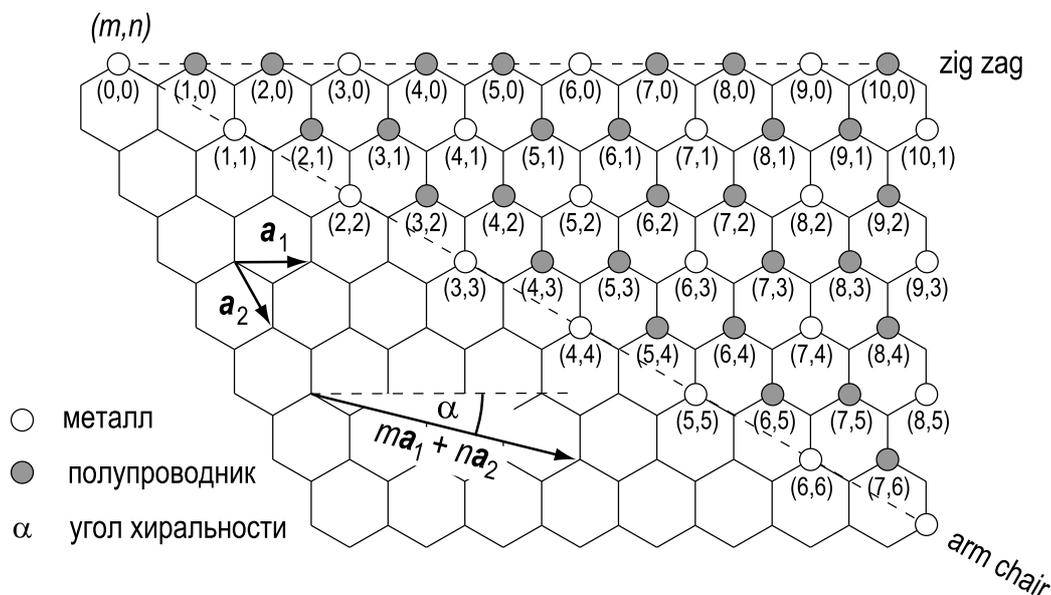


Рис. 14.26. Диаграмма, иллюстрирующая схему индексации нанотрубок. Когда точка с каким-либо индексом совмещается с началом координат, то получается нанотрубка с этим индексом. Таким образом, компоненты хирального вектора в единицах a_1 и a_2 составляют индекс (m, n) нанотрубки. Например, все нанотрубки 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 a_1 и a_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 С–С составляет $0,144 \text{ нм}$, что немного больше, чем в случае графита, где длина связи равна $0,142 \text{ нм}$).

Угол между хиральным вектором и вектором a_1 называется *хиральным углом* (он помечен символом α на рис. 14.26). Благодаря гексагональной симметрии решетки, значения этого угла лежат в диа-

пазоне $0 \leq |\alpha| \leq 30^\circ$. Хиральный угол указывает угол наклона шестиугольного кольца по отношению к оси нанотрубки. Величина хирального угла описывается выражением:

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}n}{2m+n}. \quad (14.17)$$

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 (m, n) металлические; в иных случаях полупроводниковые.

Ширина запрещенной зоны полупроводниковых нанотрубок обратно пропорциональна их диаметру, изменяясь от $\sim 0,8$ эВ до $\sim 0,4$ эВ при изменении диаметра от 1 нм до 2 нм.

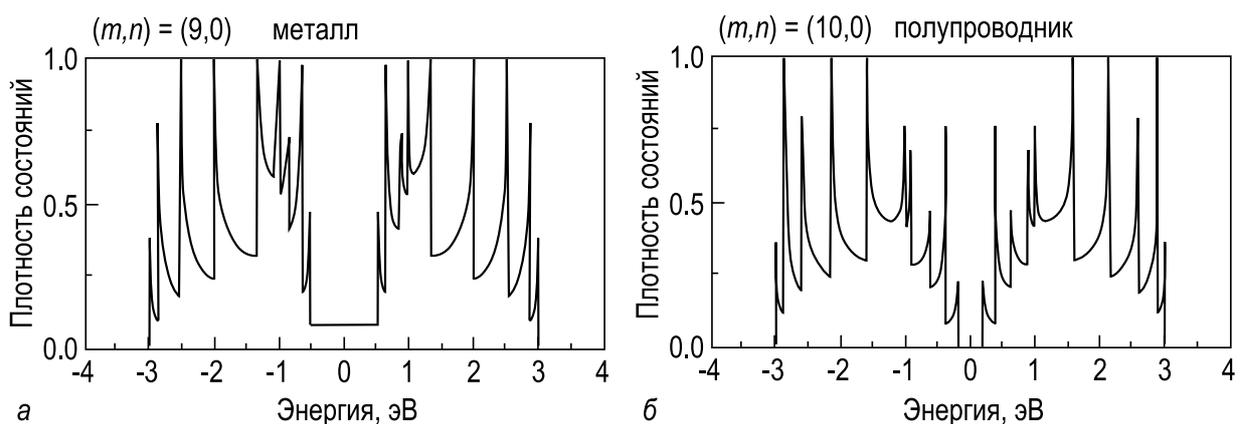


Рис. 14.27. Рассчитанная плотность состояний для,
 а – металлической нанотрубки (9,0); б – полупроводниковой нанотрубки (10,0) [14.24]

Так как диаметр нанотрубки меньше длины волны де-Бройля электрона, углеродные нанотрубки должны обладать свойствами квантовых проволок. Расчеты плотности электронных состояний пока-

зывают наличие серии острых пиков, называемых *сингулярностями ван-Хова* (см. рис. 14.27). Плотность состояний на уровне Ферми конечная (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. 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.

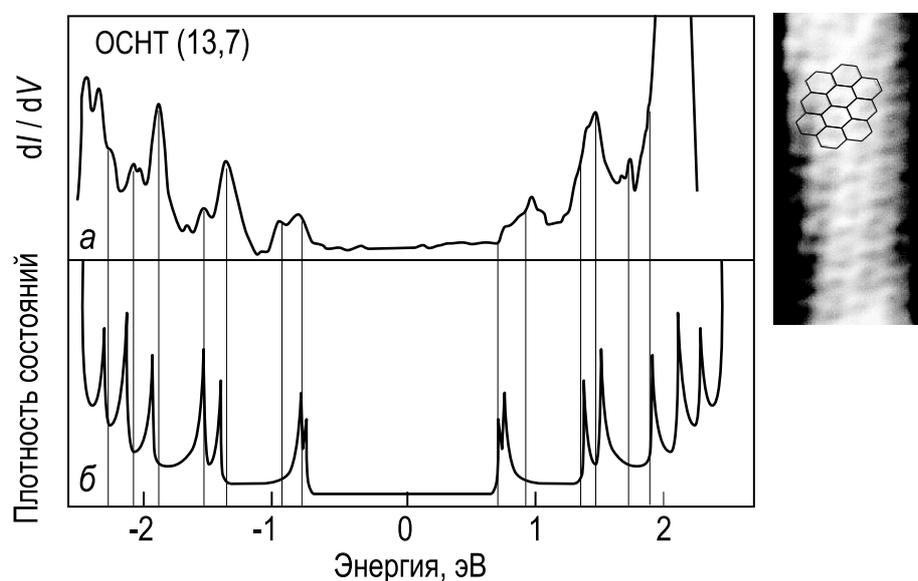


Рис. 14.28. Сравнение,

a – 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 пояснения структуры нанотрубки на нее наложен участок гексагональной решетки [14.25]

Дополнительная литература

- *Stroscio J. A., Eigler D. M.* Atomic and Molecular Manipulation with Scanning Tunneling Microscope // Science. 1991. V. 254. P. 1319–1326.
- *Avouris P.* Manipulation of Matter at the Atomic and Molecular Levels // Acc. Chem. Res. 1995. V. 28. P. 95–102.

-
- *Ogino T., Hibino H., Homma Y., Kobayashi Y., Prabhakaran K., Sumitomo K., Omi H.* Fabrication and Integration of Nanostructures on Si Surfaces // *Acc. Chem. Res.* V. 32. P. 447–454.
 - *Nanostructured Materials and Nanotechnology* / Ed. by H. S. Nalwa. – New York: Academic Press, 2002. – 750 p.
 - *Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Physical Properties of Carbon Nanotubes. – London: Imperial College Press, 1998. 259 p.
 - *Sinnott S.S., Andrews R.* Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2001. V. 26. P. 145–249.

Литература

Введение

- B.1 *Zangwill A.* Physics at Surfaces. – Cambridge: Cambridge University Press, 1988. – P. 1–4.
- B.2 *Desjonquères M. C., Spanjaard D.* Concepts in Surface Physics. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1996. – P. 1–3.
- B.3 Surface Science: The First Thirty Years / Ed. C. B. Duke. – Amsterdam: North-Holland, 1994. P. 1–1054. Reprinted from Surface Science. 1994. V. 299/300.
- B.4 Frontiers in Surface and Interface Science / Eds. C. B. Duke, E. W. Plummer. – Amsterdam: North-Holland, 2002. P. 1–1053. Reprinted from Surface Science. 2002. V. 500.

Глава 1

- 1.1 *Lang B., Joyner R. W., Somorjai G. A.* Low Energy Diffraction Study of High Index Crystal Surfaces // Surface Science. 1972. V. 30, № 2. P. 440–453.
- 1.2 *Park R. L., Madden H. H.* Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption // Surface Science. 1968. V. 11, № 2. P. 188–202.
- 1.3 *Wood E. A.* Vocabulary of surface crystallography // Journal of Applied Physics. 1964. V. 35, № 4. P. 1306–1312.
- 1.4 *Bouckaert L. P., Smoluchowski R., Wigner E.* Theory of Brillouin Zones and Symmetry Properties of Wave Functions in Crystals // Physical Review. 1936. V. 50, № 1. P. 58–67.

Глава 2

- 2.1 *Kern W., Puotinen D. A.* Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology // RCA Review. 1970. V. 31, № 2. P. 187–206.
- 2.2 The Characterization of High Temperature Vapours / Ed. by J. Margrave. – New York: John Wiley & Sons, 1967.

Глава 3

- 3.1 *Henzler M.* LEED studies of surface imperfections // *Applied Surface Science*. 1982. V. 11/12. P. 450–469.
- 3.2 *Sakama H., Murakami K., Nishikata K., Kawazu A.* Structure of a Si(100) 2×2 -Ga surface // *Physical Review B*. 1994. V. 50, № 20. P. 14977–14982.
- 3.3 *Zanazzi E., Jona F.* A reliability factor for surface structure determinations by low-energy electron diffraction // *Surface Science*. 1977. V. 62, № 1. P. 61–80.
- 3.4 *Pendry J.B.* Reliability factors for LEED calculations // *J. Phys. C*. 1980. V. 13. P. 937–944.
- 3.5 *Ino S.* Some new techniques in reflection high energy electron diffraction (RHEED) application to surface structure studies // *Japan Journal of Applied Physics*. 1977. V. 16, № 6. P. 891–908.
- 3.6 *Neave J.H., Joyce B.A., Dobson P.J., Norton N.* Dynamics of film growth of GaAs by MBE from RHEED observations // *Applied Physics A*. 1983. V. 31. P. 1–8.
- 3.7 *Куттель 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.
- 3.8 *Feidenhans'l R.* Surface structure determination by x-ray diffraction // *Surface Science Reports*. 1989. V. 10, № 3. P. 105–188.
- 3.9 *Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi M., Takahashi S.* Structural analysis of Si(111)– 7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1985. V. 3, № 3. P. 1502–1506.
- 3.10 *Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi S., Takahashi M.* Structure analysis of Si(111)– 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction // *Surface Science*. 1985. V. 164. P. 367–392.

Глава 4

- 4.1 *Seah M.P., Dench W.A.* Quantitative Auger analysis // *Surface and Interface Analysis* 1979. V. 1. P. 2–17.
- 4.2 *Chang C.C.* Auger electron spectroscopy // *Surface Science*. 1971. V. 25, № 1. P. 53–79.
- 4.3 *Davis L.E., MacDonald N.C., Palmberg P.W., Piacch G.E., Weber R.E.* Handbook of Auger electron spectroscopy. – Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronic Industries Inc., 1976. – 252 p.
- 4.4 *Powell C.J., Seah M.P.* Precision, accuracy, and uncertainty in quantitative Auger analysis // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1990. V. 8, № 2. P. 735–763.
- 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 Analysis*. 1991. V. 17. № 13. P. 911–926.
- 4.6 *Shimizu R.* Quantitative analysis by Auger electron spectroscopy // *Japan Journal of Applied Physics* 1983. V. 22, № 11. P. 1631–1642.

- 4.7 *R.L. Gerlach* Applications of Ionization Spectroscopy // Proceedings of an International Conference on Electron Spectroscopy / Ed. by D.A. Shirley – Amsterdam, London: North Holland Publishing Company, 1972. P. 885–894.
- 4.8 *Ibach H., Rowe J. E.* Electron transition of oxygen adsorbed on clean silicon (111) and (100) surfaces // Physical Review B. 1974. V. 9, № 4. P. 1951–1957.
- 4.9 *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.
- 4.10 *Powell C. J., Swan J. B.* Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Aluminum // Physical Review B. 1959. V. 115, № 4. P. 869–875.
- 4.11 *Ibach H.* Electron Energy Loss Spectrometers. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1991. – 178 p.
- 4.12 *Stietz F., Pantförder A., Schaefer J. A., Meister G., Goldman A.* High-resolution study of dipole-active vibrations at the Ag(110)($n \times 1$)O surface // Surface Science. 1994. V. 318. P. L1201–L1205.
- 4.13 *Vattuone L., Valbusa U., Rocca M.* Coverage dependence of the O-Ag(110) vibration // Surface Science. 1994. V. 318. P. L1120–L1123.
- 4.14 *Lüth H.* Surfaces and Interfaces of Solid Materials. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1995. – 495 p.
- 4.15 *Frank K. H., Karlson U.* sp-metals // Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data. Landolt Börnstein III/23a / Ed. by A. Goldmann, E.-E. Koch. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1989. – P. 285.
- 4.16 *Wertheim G. K.* Electron and Ion Spectroscopy of Solids. – New York: Plenum Press, 1989. – 192 p.
- 4.17 *T.C. Chiang, F.G. Himpsel* Band Structure of Tetrahedrally-Bonded Semiconductors // Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data. Landolt Börnstein III/23a / Ed. by A. Goldmann, E.-E. Koch. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1989. – P. 20.
- 4.18 *Himpsel F. J., McFeely F. R., Taleb-Ibrahimi A., Yarmoff J. A., Hollinger G.* Microscopic structure of the SiO₂/Si interface // Physical Review B. 1988. V. 38, № 9. P. 6084–6096.
- 4.19 *Kevan S. D.* Evidence for a New Broadening Mechanism in Angle-Resolved Photoemission from Cu(111) // Physical Review Letters. 1983. V. 50, № 7. P. 526–529.

Глава 5

- 5.1 *Linsmeier Ch., Knözinger H., Taglauer E.* Ion Scattering and Auger Electron Spectroscopy analysis of alumina-supported rhodium model catalyst // Surface Science. 1992. V. 275. P. 101–113.
- 5.2 Ion Scattering Spectroscopic Techniques / H. Niehus; Practical Surface Analysis. V. 2. Ion and Neutral Spectroscopy. Ed. by D. Briggs, M. P. Seah. – Chichester: John Wiley, 1992. – P. 507–576.

- 5.3 Quantitative Intensity Analysis of Low-Energy Scattering and Recoiling from Crystal Surfaces / R.S. Williams; Low Energy Ion-Surface Interactions. Ed. by J.W. Rabalais Chichester: John Wiley, 1992. – P. 1–54.
- 5.4 Analytical Techniques / J.A. Cookson; Principles and Applications of High-Energy Microbeams. Ed. by F. Watt, G.W. Grime. – England: IOP Publishing, 1987. – P. 21–78
- 5.5 *Barrett C. S., Müller R. M., White W.* Proton Blocking in Cubic Crystals // Journal of Applied Physics. 1968. V. 39, № 10. P. 4695–4700.
- 5.6 *Feldman L. C., Mayer J. W., Picraux S. T.* Materials Analysis by Ion Channeling. Submicron Crystallography. – New York: Academic Press, 1982. – 300 p.
- 5.7 *Ziegler J. P., Biersack J. P., Littmark U.* The Stopping Power and Range of Ions in Solids. V. 1. – New York: Pergamon Press, 1985. – 331 p.
- 5.8 *Wilson I. H., Todorov S. S., Karpuzov D. S.* Profile Evolution During Ion Beam Etching of Clean Germanium Targets // Nuclear Instruments and Methods of Physical Research. 1983. V. 209-210, P. 549–554.
- 5.9 *Hagstrum H. D.* Theory of Auger Injection of Electrons from Metals by Ions // Physical Review. 1954. V. 96, № 2. P. 336–365.
- 5.10 *Erickson R. L., Smith D. P.* Oscillatory Cross Section in Low-Energy Ion Scattering from Surfaces // Physical Review Letters. 1975. V. 34, № 6. P. 297–299.
- 5.11 *Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989. – 564 с.
- 5.12 *Niehus H., Preuss E.* Low Energy Alkali Backscattering at Pt(111) // Surface Science. 1982. V. 119, № 2-3. P. 349–370.
- 5.13 *Niehus H.* Enhancement of the ICISS by Simultaneous Detection of Ions and Neutrals // Surface Science. 1986. V. 166, № 1. P. L107–L110.
- 5.14 *Aono M., Oshima C., Zaima S., Otani S., Ishizawa Y.* Quantitative Surface Atomic Geometry and Two-Dimensional Surface Electron Distribution Analysis by a New Technique in Low-Energy Ion Scattering // Japan Journal of Applied Physics. 1981. V. 20, № 11. P. L829–L832.
- 5.15 *Katayama M., Nomura E., Kanekama N., Soejima H., Aono M.* Coaxial Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy a Novel method for Surface Structure Analysis // Nuclear Instruments and Methods of Physical Research B. 1988. V. 33, P. 857–861.
- 5.16 *Aono M., Katayama M., Nomura E., Chassè T., Kato M.* Recent Development in Low-Energy Ion Scattering Spectroscopy (ISS) for Surface Structural Analysis // Nuclear Instruments and Methods of Physical Research B. 1989. V. 37, P. 264–269.
- 5.17 *Aono M., Hou Y., Oshima C., Ishizawa Y.* Low-Energy Ion Scattering from the Si(100) surface // Physical Review Letters. 1982. V. 49, № 8. P. 567–570.
- 5.18 *Stensgaard I., Feldman L. C., Silverman P. J.* Calculation of the Backscattering-Channeling Surface Peak // Surface Science. 1978. V. 77, № 3. P. 513–522.
- 5.19 *Feldman L. C., Kauffman R. L., Silverman P. J., Zuhr R. A., Barrett J. H.* Surface Scattering from W Single Crystal by MeV He⁺ Ions // Physical Review Letters. 1977. V. 39, № 1. P. 38–41.

- 5.20 *Turkenburg W. C., Soszka W., Saris F. W., Kersten H. H., Colenbrander B. G.* Surface Structure Analysis by Means of Rutherford Scattering: Methods to Study Surface Relaxation // Nuclear Instruments and Methods of Physical Research. 1976. V. 132. P. 587–602.
- 5.21 *Frenken J. W.M., Huussen F., van der Veen J.F.* Evidence for Anomalous Thermal Expansion at a Crystal Surface // Physical Review Letters. 1987. V. 58, № 4. P. 401–404.
- 5.22 *Shoji F., Kusumura K., Oura K.* A Si(100)-2×1:H Monohydride Surface Studied by Low-energy Recoil-Ion Spectroscopy // Surface Science. 1993. V. 280, № 1-2. P. L247–L252.
- 5.23 *Benninghoven A.* Comparative Study of Si(111), Silicon Oxide, SiC and Si₃N₄ Surfaces by Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) // Thin Solid Films. 1975. V. 28, № 1. P. 59–64.
- 5.24 *Benninghoven A.* Developments in Secondary Ion Mass Spectroscopy and Applications to Surface Studies // Surface Science. 1975. V. 53, № 1-2. P. 596–625.
- 5.25 *Casel A., Jorke H., Pawlik M., Groves R., Frenzel E.* A Comparison of Electrical and Chemical Profiling of Dopant Superlattices in Silicon // Journal of Applied Physics. 1990. V. 67, № 4. P. 1740–1743.

Глава 6

- 6.1 *Müller E. W.* Work Function of Tungsten Single Crystal Planes Measured by the Field Emission Microscope // Journal of Applied Physics. 1955. V. 26, №6. P. 732–737.
- 6.2 *Tsong T. T., Chen C.* Dynamics and Diffusion of Atoms at Stepped Surfaces. In: The Chemical Physics of Solid Surfaces. V. 8. Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers. Ed. by D. A. King, D. P. Woodruff. – Amsterdam: Elsevier, 1997. – P. 102–148
- 6.3 *Tsong T. T., Sweeney J.* Direct Observation of the Atomic Structure of W(100) Surface // Solid State Communications. 1979. V. 30, №7. P. 767–770.
- 6.4 *Bassett G. A., Menter J. W., Pashley D. W.* Electron Optical Studies of Imperfect Crystals and Their Surfaces // Discussion of the Faraday Society. 1959. V. 28. P. 7–15.
- 6.5 *Luo C. H., Chen F. R., Chen L. J.* Atomic Structure of Si/TbSi₂ Double-Heterostructure Interfaces // Journal of Applied Physics. 1994. V. 76, №10. P. 5744–5747.
- 6.6 *Yagi K.* Reflection electron microscopy: studies of surface structures and surface dynamic processes // Surface Science Reports. 1993. V. 17, №6. P. 305–362.
- 6.7 *Tromp R. M.* Low Energy Electron Microscopy // IBM Journal of Research and Development. 2000. V. 44, №4. P. 503–516.
- 6.8 <http://www.research.ibm.com/leem/>.
- 6.9 *Cosandey F., Zhang L., Madey T. E.* Effect of Substrate temperature on the Epitaxial Growth of Au on TiO₂(110) // Surface Science. 2001. V. 474, №1. P. 1–13.

- 6.10 *Wilson I. H., Todorov S. S., Karpuzov D. S.* Profile Evolution During Ion Beam Etching of Clean Germanium Targets // Nuclear Instruments and Methods of Physical Research. 1983. V. 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 // Physical Review Letters. 1986. V. 56. P. 1972–1975.
- 6.12 *Tromp R. M.* Spectroscopy with the scanning tunneling microscope: a critical review // Journal of Physics: Condensed Matter. 1989. V. 1, №51. P. 10211–10228.
- 6.13 *Binnig G., Quate C. F., Gerber Ch.* Atomic Force Microscope // Physical Review Letters. 1986. V. 56, №9. P. 930–933.
- 6.14 *Meyer E., Heinzelmann H.* Scanning Force Microscopy. In: Scanning Tunneling Microscopy II. V. 28. Springer Series in Surf. Sci. / Ed. by R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt. – Heidelberg: Springer, 1992. – P. 99–149
- 6.15 *Meyer E., Heinzelmann H., Grütter P., Jung Th., Hidber H. R., Rudin H., Güntherodt H. J.* Atomic Force Microscopy for the Study of Tribology and Adhesion // Thin Solid Films. 1989. V. 181, №1. P. 527–544.
- 6.16 *Yokoyama K., Ochi T., Yoshimoto A., Sugawara Y., Morita S.* Atomic resolution imaging on Si(100)2×1 and Si(100)2×1:H surfaces with noncontact atomic force microscopy // Japan Journal of Applied Physics. 2000. V. 39, №2A. P. L113–L115.

Глава 7

- 7.1 *Duke C. B.* Surface structures of tetrahedrally coordinated semiconductors: principles, practice, and universality // Applied Surface Science. 1993. V. 65/66, № 1/4. P. 543–552.
- 7.2 *Andersen J. N., Nielsen H. B., Petersen L., Adams D. L.* Oscillatory relaxation of the Al(110) surface // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1984. V. 17, № 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. – Berlin: 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 Communications. 1987. V. 61, № 10. P. 623–626.
- 7.5 *Shih H. D., Jona F., Bardi U., Marcus P. M.* The Atomic Structure of Fe{110} // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1980. V. 13, № 19. P. 3801–3808.
- 7.6 *Sokolov J., Jona F., Marcus P. M.* Multilayer Relaxation of a Clean bcc Fe{111} Surface // Physical Review B. 1986. V. 33, № 2. P. 1397–1400.
- 7.7 *Sokolov J., Jona F., Marcus P. M.* Multilayer Relaxation of the Fe{210} Surface // Physical Review B. 1985. V. 31, № 4. P. 1929–1935.
- 7.8 *Nielsen M. M., Burchhardt J., Adams D. L.* Structure of Ni(100)-c(2×2)-Na: A LEED Analysis // Physical Review B. 1994. V. 50, № 11. P. 7851–7859.

- 7.9 *Reimer W., Penka V., Skottke M., Behm R. J., Ertl G., Moritz W.* A LEED Analysis of the (2×2) -H-Ni(110) Structure // *Surface Science*. 1987. V. 186, № 1-2. P. 45–54.
- 7.10 *Huff W. R. A., Chen Y., Kellar S. A., Moler E. J., Hussain Z., Huang Z. Q., Zheng Y., Shirley D. A.* Angle-Resolved Photoemission Extended Fine Structure of the Ni 3*p*, Cu 3*s*, and Cu 3*p* Core Levels of the Respective Clean (111) Surfaces // *Physical Review B*. 1997. V. 56, № 3. P. 1540–1550.
- 7.11 *Adams D. L., Moore W. T., Mitchel K. A. R.* Multilayer Reconstruction of the Ni(311): A New LEED Analysis // *Surface Science*. 1985. V. 149, № 2-3. P. 407–422.
- 7.12 *Sokolov J., Shih H. D., Bardi U., Jona F., Marcus P. M.* Multilayer relaxation of body-centred-cubic Fe(211) // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1984. V. 17, № 2. P. 371–383.
- 7.13 *Ritz G., Schmid M., Varga P., Borg A., Rønning M.* Pt(100) quasihexagonal reconstruction: A comparison between scanning tunneling microscopy data and effective medium theory simulation calculations // *Physical Review B*. 1997. V. 56, № 16. P. 10518–10525.
- 7.14 *Linderoth T. R., Horch S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Besenbacher F.* Surface Diffusion of Pt on Pt(110): Arrhenius Behavior of Long Jumps // *Physical Review Letters*. 1997. V. 78, № 26. P. 4978–4981.
- 7.15 *Wu N. J., Ignatiev A.* Low-energy-electron-diffraction structural determination of the graphite (0001) surface // *Physical Review B*. 1982. V. 25, № 4. P. 2983–2986.
- 7.16 *Schlier R. E., Farnsworth H. E.* Structure and adsorption characteristics of clean surfaces of germanium and silicon // *Journal of Chemical Physics*. 1959. V. 30, № 4. P. 917–926.
- 7.17 *Yokoyama T., Takayanagi K.* Anomalous flipping motions of buckled dimers on the Si(001) surface at 5 K // *Physical Review B*. 2000. V. 61, № 8. P. R5078–R5081.
- 7.18 *Abukawa T., Wei C. M., Yoshimura K., Kono S.* Direct method of surface structure determination by Patterson analysis of correlated thermal diffuse scattering for Si(001) 2×1 // *Physical Review B*. 2000. V. 62, № 23. P. 16069–16073.
- 7.19 *Ferrer S., Torrelles X., Etgens V. H., Vandervegt H. A., Fajardo P.* Atomic-Structure of the $c(4 \times 2)$ Surface Reconstruction of Ge(001) as Determined by X-Ray-Diffraction // *Physical Review Letters*. 1995. V. 75, № 9. P. 1771–1774.
- 7.20 *Pandey K. C.* New π -bonded chain model for Si(111)– (2×1) surface // *Physical Review Letters*. 1981. V. 47, № 26. P. 1913–1917.
- 7.21 *Northrup J. E., Cohen M. L.* Atomic geometry and surface-state spectrum for Ge(111)– (2×1) // *Physical Review B*. 1983. V. 27, № 10. P. 6553–6556.
- 7.22 *Takayanagi K., Tanishiro Y., Takahashi S., Takahashi M.* Structure analysis of Si(111)– 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction // *Surface Science*. 1985. V. 164. P. 367–392.
- 7.23 *Harrison W. A.* Surface reconstruction on semiconductors // *Surface Science*. 1976. V. 55, № 1. P. 1–19.

- 7.24 *Bennett P. A., Feldman L. C., Kuk Y., McRae E. G., Rowe J. E.* Stacking-fault model for the Si(111)–(7 × 7) surface // *Physical Review B*. 1983. V. 28, № 6. P. 3656–3659.
- 7.25 *Culbertson R. J., Feldman L. C., Silverman P. J.* Atomic displacements in the Si(111)–(7 × 7) surface // *Physical Review Letters*. 1980. V. 45, № 25. P. 2043–2046.
- 7.26 *Tromp R. M., Van Loenen E. J., Iwami M., Saris F. W.* On the structure of the laser irradiated Si(111)–(1 × 1) surface // *Solid State Communications*. 1982. V. 44, № 6. P. 971–974.
- 7.27 *Binning G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E.* (7 × 7) reconstruction on Si(111) resolved in real space // *Physical Review Letters*. 1983. V. 50, № 2. P. 120–123.
- 7.28 *Himpsel F. J.* Structural model for Si(111)–(7 × 7) // *Physical Review B*. 1983. V. 27, № 12. P. 7782–7785.
- 7.29 *McRae E. G.* Surface stacking sequence and (7 × 7) reconstruction at Si(111) surfaces // *Physical Review B*. 1983. V. 28, № 4. P. 2305–2307.
- 7.30 *Feenstra R. M., Stroscio J. A., Tersoff J., Fein A. P.* Atom-selective imaging of the GaAs(110) surface // *Physical Review Letters*. 1987. V. 58, № 12. P. 1192–1195.
- 7.31 *Duke C. B.* Structural chemistry of the cleavage faces of compound semiconductors // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 1983. V. 1, № 3. P. 732–735.
- 7.32 *Haberern K. W., Pashley M. D.* GaAs(111)A-(2 × 2) reconstruction studied by scanning tunneling microscopy // *Physical Review B*. 1990. V. 41, № 5. P. 3226–3229.
- 7.33 *Feenstra R. M., Slavin A. J.* Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy of Cleaved and Annealed Ge(111) Surfaces // *Surface Science*. 1991. V. 251/252. P. 401–407.

Глава 8

- 8.1 *Carpinelli J. M., Weitering H. H., Plummer E. W.* Charge rearrangement in the Ge_xPb_{1-x}/Ge(111) interface // *Surface Science*. 1998. V. 401. P. L457–L463.
- 8.2 *Shibata A., Kimura Y., Takayanagi K.* On the restructured layer of the Si(111)√3 × √3-Ag structure studies by scanning tunneling microscopy // *Surface Science*. 1992. V. 275, № 3. P. L697–L701.
- 8.3 *McComb D. W., Wolkow R. A., Hackett P. A.* Defects on the Ag/Si(111)-(√3 × √3) surface // *Physical Review B*. 1994. V. 50, № 24. P. 18268–18274.
- 8.4 *Saranin A. A., Zotov A. V., Lifshits V. G., Ryu J. T., Kubo O., Tani H., Harada T., Katayama M., Oura K.* Ag-induced structural transformations on Si(111): quantitative investigation of the Si mass transport // *Surface Science*. 1999. V. 429. P. 127–132.
- 8.5 *Tanishiro Y., Takayanagi K., Yagi K.* Density of silicon atoms in the Si(111)√3 × √3-Ag structure studied by *insitu* UHV reflection electron microscopy // *Surface Science*. 1991. V. 258. P. L687–L690.

- 8.6 *Tromp R. M., Michely T.* Atomic-layer titration of surface reaction // *Nature*. 1995. V. 373. P. 499–501.
- 8.7 *Nielsen M., McTague J. P., Ellenson W.* Adsorbed layers of D₂, H₂, O₂, and ³He on Graphite Studied by Neutron Scattering // *Journal de Physique*. 1977. V. 38, № C4. P. 10–18.
- 8.8 *Imbihl R., Behm R. J., Christmann K., Ertl G., Matsushima T.* Phase Transitions of a Two-Dimensional System: H on Fe(110) // *Surface Science*. 1982. V. 117, № 2. P. 257–266.
- 8.9 *Hirayama H., Baba S., Kinbara A.* Electron energy loss measurements of In/Si(111) superstructures: Correlation of the spectra with surface superstructures // *Applied Surface Science*. 1988. V. 33/34. P. 193–198.
- 8.10 *Saranin A. A., Zotov A. V., Lifshits V. G., Ryu J. T., Kubo O., Tani H., Harada T., Katayama M., Oura K.* Analysis of surface structures through determination of their composition using STM: Si(100)4×3-In and Si(111)4×1-In reconstructions // *Physical Review B*. 1999. V. 60, № 20. P. 14372–14381.
- 8.11 *Saranin A. A., Zotov A. V., Tovpik A. N., Cherevik M. A., Chukurov E. N., Lifshits V. G., Katayama M., Oura K.* Composition and atomic structure of the Si(111) $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ -In surface // *Surface Science*. 2000. V. 450, № 1/2. P. 34–43.
- 8.12 *Kraft J., Ramsey M. G., Netzer F. P.* Surface reconstructions of In on Si(111) // *Physical Review B*. 1997. V. 55, № 8. P. 5384–5393.
- 8.13 *Sprunger P., Besenbacher F., Stengaard I.* STM Study of the Ni(110)-2×1-2CO System: Structure and Bonding-Site Determination // *Surface Science*. 1995. V. 324, № 1. P. L321–L327.
- 8.14 *Nagl C., Pinczolics M., Schmid M., Varga P.* $p(n \times 1)$ superstructures of Pb on Cu(110) // *Physical Review B*. 1995. V. 52, № 23. P. 16796–16802.
- 8.15 *Lottermoser L., Buslaps T., Johnson R. L., Feidenhans'l R., Nielsen M., Smilgies D., Landemark E., Meyerheim H. L.* Bismuth on Copper (110): Analysis of the $c(2 \times 2)$ and $p(4 \times 1)$ Structures by Surface X-ray Diffraction // *Surface Science*. 1997. V. 373, № 1. P. 11–20.
- 8.16 *Tochihara H., Mizuno S.* Composite Surface Structures Formed by Restructuring-Type Adsorption of Alkali-Metals on fcc Metals // *Progress in Surface Science*. 1998. V. 58, № 1. P. 1–75.
- 8.17 *Foss M., Feidenhans'l R., Nielsen M., Findeisen E., Buslaps T., Johnson R. L., Besenbacher F., Stengaard I.* X-ray Diffraction Investigation of the Sulphur Induced 4×1 Reconstruction of Ni(110) // *Surface Science*. 1993. V. 296, № 3. P. 283–290.
- 8.18 *Zegenhagen J., Patel J. R., Freeland P., Chen D. M., Golovchenko J. A., Bedrossian P., Northrup J. E.* X-ray standing-wave and tunneling-microscope location of gallium atoms on a silicon surface // *Physical Review B*. 1989. V. 39, № 2. P. 1298–1301.
- 8.19 *Mårtensson P., Meyer G., Amer N. M., Kaxiras E., Pandey K. C.* Evidence for trimer reconstruction of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sb: Scanning tunneling microscopy and first-principles theory // *Physical Review B*. 1990. V. 42, № 11. P. 7230–7233.
- 8.20 *Spiegel K.* Untersuchungen zum schichtwachstum von silver auf der silizium (111)-oberfläche durch beugung langsamer electronen // *Surface Science*. 1967. V. 7. P. 125–142.

- 8.21 *Katayama M., Williams R. S., Kato M., Nomura E., Aono M.* Structure analysis of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30$ -Ag surface // *Physical Review Letters*. 1991. V. 66, № 21. P. 2762–2765.
- 8.22 *Takahashi T., Nakatani 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 Science*. 1991. V. 242. P. 54–58.
- 8.23 *Oura K., Yamane J., Umezawa K., Naitoh M., Shoji F., Hanawa T.* Hydrogen adsorption on Si(100)- 2×1 surfaces studied by elastic recoil detection analysis // *Physical Review B*. 1990. V. 41, № 2. P. 1200–1203.
- 8.24 *Boland J. J.* Role of bond-strain in the chemistry of hydrogen on the Si(100) surface // *Surface Science*. 1992. V. 261. P. 17–28.

Глава 9

- 9.1 *Chernov A. A.* Modern Crystallography III. Crystal Growth. – Berlin: Springer-Verlag, 1984. – 517 p.
- 9.2 *Markov I. V.* Crystal Growth for Beginners. – Singapore: World Scientific, 1995. – 422 p.
- 9.3 *Herring C.* Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces // *Physical Review*. 1951. V. 82, № 1. P. 87–93.
- 9.4 *Tromp R. M., Mankos M.* Thermal Adatoms on Si(001) // *Physical Review Letters*. 1998. V. 81, № 5. P. 1050–1053.
- 9.5 *Brocks G., Kelly P. J.* Dynamics and nucleation of Si ad-dimers on the Si(100) surface // *Physical Review Letters*. 1996. V. 76, № 13. P. 2362–2365.
- 9.6 *Sato N., Nagao T., Hasegawa S.* Two-dimensional adatom gas phase on the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag surface directly observed by scanning tunneling microscopy // *Physical Review B*. 1999. V. 60, № 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 // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1989. V. 7, № 4. P. 2854–2859.
- 9.8 *Ebert Ph.* Nano-Scale Properties of Defects in Compound Semiconductor Surfaces // *Surface Science Reports*. 1999. V. 33, № 4-8. P. 121–303.
- 9.9 *Ebert Ph., Quadbeck P., Urban K.* Identification of Surface Anion Antisite Defects in (110) Surfaces of III-V Semiconductors // *Applied Physics Letters*. 2001. V. 79, № 18. P. 2877–2879.
- 9.10 *Hamers R. J., Demuth J. E.* Electronic structure of localized Si dangling-bond defects by tunneling spectroscopy // *Physical Review Letters*. 1988. V. 60, № 24. P. 2527–2530.
- 9.11 *Hibino H., Ogino T.* Exchange between group-III (B,Al,Ga,In) and Si atoms on Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surfaces // *Physical Review B*. 1996. V. 54, № 8. P. 5723–7763.
- 9.12 *Krohn M., Bethge H.* Step Structures of Real Surfaces / 1976 Crystal Growth and Materials. V. 2. Ed. by E. Kaldis, H.J. Scheel. – Amsterdam: North Holland, 1977. – P. 142–164

- 9.13 *de la Fuente O., Rodríguez, González M. A., Rojo J. M.* Ion Bombardment of Reconstructed Metal Surfaces: From Two-Dimensional Dislocation Dipoles to Vacancy Pits // *Physical Review B*. 2001. V. 63, № 8. P. 085423–11.
- 9.14 *Nagl Q., Schmid M., Varga P.* Inverse Corrugation and Corrugation Enhancement of Pb Superstructures on Cu(111) and (110) // *Surface Science*. 1996. V. 369, № 8-3. P. 154–168.
- 9.15 *Zegenhagen J., Lyman P. F., Böhringer M., Bedzyk M. J.* Discommensurate reconstructions of (131)Si and Ge induced by surface alloying with Cu, Ga and In // *Phys. Status Solidi(b)*. 1997. V. 204. P. 587–616.
- 9.16 *Chadi D. J.* Stabilities of single-layer and bilayer steps on Si(101) surfaces // *Physical Review Letters*. 1970. V. 51, № 15. P. 0691–1694.
- 9.17 *Swartzentruber B. S., Mo Y. W., Kariotis R., Lagally M. G., Webb M. B.* Direct determination of step and kink energies on vicinal Si(100) // *Physical Review Letters*. 1993. V. 65, № 15. P. 2915–1918.
- 9.18 *Bowler D. R., Bowler M. G.* Step structures and kinking on Si(001) // *Physical Review B*. 1998. V. 57, № 24. P. 55385–95391.
- 9.19 *Zielasek V., Liu F., Zhao Y., Maxon J. B., Lagally M. G.* Surface stress-induced island shape transition in Si(001) homoepitaxy // *Physical Review B*. 2001. V. 64, № 20. P. 201320–4.
- 9.20 *Men F. K., Packard W. E., Webb M. B.* Si(100) surface under an externally applied stress // *Physical Review Letters*. 1988. V. 61, № 21. P. 2469–2471.
- 9.21 *Latyshev A. V., Aseev A. L., Krasilnikov A. B., Stenin S. I.* Reflection electron microscopy study of structural transformations on a clean silicon surface in sublimation and homoepitaxy // *Surface Science*. 1990. V. 227, № 1/2. P. 24–34.
- 9.22 *Hibino H., Fukuda T., Suzuki M., Homma Y., Sato T., Iwatsuki M., Miki K., Tokumoto H.* High-temperature scanning-tunneling-microscopy observation of phase transitions and reconstruction on vicinal Si(111) surface // *Physical Review B*. 1993. V. 47, № 19. P. 13027–13030.
- 9.23 *Minoda H., Yagi K., zu Heringdorf Meyer F. J., Meier A., Kähler D., Horn-von Hoegen M.* Gold-induced faceting on a Si(001) vicinal surface: Spot-profile-analyzing LEED and reflection-electron-microscopy study // *Physical Review B*. 1999. V. 59, № 3. P. 2363–2375.
- 9.24 *Minoda H., Shimakura T., Yagi K., zu Heringdorf Meyer F. J., Horn-von Hoegen M.* Formation of hill and valley structures on Si(001) vicinal surfaces studied by spot-profile-analyzing LEED // *Physical Review B*. 2000. V. 61, № 8. P. 5672–5678.

Глава 10

- 10.1 *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review*. 1964. V. 136, № 3B. P. B864–B871.
- 10.2 *Kohn W., Sham L. J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review*. 1965. V. 140, № 4A. P. A1133–A1138.

- 10.3 *Lang N. D., Kohn W.* Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy // *Physical Review B*. 1970. V. 1, № 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. V. 363. P. 524–527.
- 10.5 *Lang N. D., Kohn W.* Theory of Metal Surfaces: Work Function // *Physical Review B*. 1971. V. 3, № 4. P. 1215–1223.
- 10.6 *Kevan S. D.* Evidence for a New Broadening Mechanism in Angle-Resolved Photoemission from Cu(111) // *Physical Review Letters*. 1983. V. 50, № 7. P. 526–529.
- 10.7 *Hulbert S. L., Johnson P. D., Stoffel N. G., Royer W. A., Smith N. V.* Crystal-induced and image-potential-induced empty surface states on Cu(111) and Cu(001) // *Physical Review B*. 1985. V. 31, № 10. P. 6815–6817.
- 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)2×1 // *Physical Review Letters*. 1982. V. 48, № 15. P. 1032–1035.
- 10.9 *Himpsel F. J., Heimann P., Eastman D. E.* Surface states on Si(111)–2×1 // *Physical Review B*. 1981. V. 24, № 4. P. 2003–2008.
- 10.10 *Perfetti P., Nicholls J. M., Reihl B.* Unoccupied surface-state band on Si(111)2×1 // *Physical Review B*. 1987. V. 36, № 11. P. 6160–6163.
- 10.11 *Pandey K. C.* Theory of semiconductor surface reconstruction: Si(111)-7×7, Si(111)-2×1, and GaAs (110) // *Physica B*. 1983. V. 117/118. P. 761–766.
- 10.12 *Mårtensson P., Ni W. X., Hansson G. V.* Surface electronic structure of Si(111)7×7-Ge and Si(111)5×5-Ge studied with photoemission and inverse photoemission // *Physical Review B*. 1987. V. 36, № 11. P. 5974–5981.
- 10.13 *Uhrberg R. I. G., Kaurila T., Chao Y. C.* Low-temperature photoemission study of the surface electronic structure of Si(111)7×7 // *Physical Review B*. 1998. V. 58, № 4. P. R1730–R1733.
- 10.14 *Hamers R. J., Tromp R. M., Demuth J. E.* Surface electronic structure of Si(111)-(7×7) resolved in real space // *Physical Review Letters*. 1986. V. 56. P. 1972–1975.
- 10.15 *Himpsel F. J.* Inverse photoemission from semiconductors // *Surface Science Reports*. 1990. V. 12, № 1. P. 1–48.
- 10.16 *Wolkow R., Avouris Ph.* Atom-resolved surface chemistry using scanning tunneling microscopy // *Physical Review Letters*. 1988. V. 60, № 11. P. 1049–1052.
- 10.17 *Himpsel F. J.* Experimental Probes of the Surface Electronic Structure // *Handbook of Surface Science*. V. 2. Electronic Structure. Ed. by K. Horn, M. Scheffler. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 357–382.
- 10.18 *Losio R., Altmann K. N., Himpsel F. J.* Fermi surface of Si(111)7×7 // *Physical Review B*. 2000. V. 61, № 16. P. 10845–10853.
- 10.19 *Uhrberg R. I. G., Bringans R. D., Olmstead M. A., Bachrach R. Z., Northrup J. E.* Electronic structure, atomic structure and passivated nature of the arsenic-terminated Si(111) surface // *Physical Review B*. 1987. V. 35, № 8. P. 3945–3951.
- 10.20 *Hybertsen M. S., Louie S. G.* Theory of quasiparticle surface states in semiconductor surfaces // *Physical Review B*. 1988. V. 38. P. 4033–4044.

- 10.21 *Kinoshita T., Kono S., Sagawa T.* Angle-resolved photoelectron-spectroscopy study of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn surface: Comparison with Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al, -Ga, and -In surfaces // *Physical Review B*. 1986. V. 34, № 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 // *Physical Review B*. 1985. V. 32, № 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 // *Physical Review B*. 1987. V. 35, № 8. P. 4137–4140.
- 10.24 *Bauerle F., Monch W., Henzler M.* Correlation of electronic surface properties and surface structure on cleaved silicon surfaces // *Journal of Applied Physics*. 1972. V. 43, № 10. P. 3917–3919.
- 10.25 *Shiraki I., Tanabe F., Hobara R., Nagao T., Hasegawa S.* Independently driven four-tip probes for conductivity measurements in ultrahigh vacuum // *Surface Science*. 2001. V. 493, № 1/3. P. 633–643.
- 10.26 *Shiraki I., Nagao T., Hasegawa S., Petersen C.L., Böggild P., Hansen T.M., Grey F.* Micro-four-point probes in a UHV scanning tunneling microscope for *in situ* surface-conductivity measurements // *Surface Review and Letters*. 2000. V. 7, № 5/6. P. 533–537.
- 10.27 *Hasegawa S., Grey F.* Electronic transport at semiconductor surfaces—from point-contact transistor to micro-four-point probes // *Surface Science*. 2002. V. 500. P. 84–104.
- 10.28 *Hasegawa S., Shiraki I., Tanigawa Y., Petersen C.L., Grey F.* Measurement of Surface Electron Conductivity Using Micro 4-Probe // *Kotai Butsuri (Solid State Physics)*. 2002. V. 37, № 5. P. 299–308.
- 10.29 *Jakobi K.* Physics of Solid Surfaces. Electronic Structure of Surfaces: Metals. Landolt Börnstein III/24b / Ed. by G. Chiarotti. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1993. – P. 29–351.
- 10.30 *Goddard P.J., Lambert R.M.* Adsorption-Desorption Properties and Surface Structural Chemistry of Chlorine on Cu(111) and Ag(111) // *Surface Science*. 1977. V. 67, № 1. P. 180–194.
- 10.31 *Lindgren S. Å., Walldén L.* Electronic Structure of Clean and Oxygen-Exposed Na and Cs Monolayers on Cu(111) // *Physical Review B*. 1980. V. 22, № 12. P. 5967–5979.
- 10.32 *Müller E. W.* Work Function of Tungsten Single Crystal Planes Measured by the Field Emission Microscope // *Journal of Applied Physics*. 1955. V. 26, № 6. P. 732–737.
- 10.33 *Smith G. F.* Thermionic and Surface Properties of Tungsten Crystal // *Physical Review*. 1954. V. 94, № 2. P. 295–308.
- 10.34 *Fowler R. H.* The Analysis of Photoelectric Sensitivity Curves for Clean Metals at Various Temperatures // *Physical Review*. 1931. V. 38, № 1. P. 45–56.
- 10.35 *Gartland P. O., Berge S., Slagsvold B. J.* Photoelectric Work Function of a Copper Single Crystal for the (100), (110), (111), and (112) Faces // *Physical Review Letters*. 1972. V. 28, № 12. P. 738–739.

Глава 11

- 11.1 *Brault P., Ranger H., Toennies J. P.* Molecular Beam Studies of Sticking of Oxygen on the Rh(111) surface // *Journal of Chemical Physics*. 1997. V. 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 Science Reports*. 1991. V. 13, № 1-2. P. 1–72.
- 11.3 *Barnett S. A., Winters H. 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 Science*. 1986. V. 165, № 2/3. P. 303–326.
- 11.4 *King D. A., Wells M. G.* Reaction Mechanism in Chemisorption Kinetics: Nitrogen on the {100} Plane of Tungsten // *Proceedings of Royal Society of London*. 1974. V. A339. P. 245–269.
- 11.5 *Bratu P., Brenig W., Groß A., Hartmann M., Höfer U., Kratzer P., Russ R.* Reaction dynamics of molecular hydrogen on silicon surfaces // *Physical Review B*. 1996. V. 54, № 8. P. 5978–5991.
- 11.6 *Rettnner C. T., DeLousie L. A., Auerbach D. J.* Effect of Incident Kinetic Energy and Surface Coverage on the Dissociative Chemisorption of Oxygen on W(110) // *Journal of Chemical Physics*. 1986. V. 85, № 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 Science*. 1982. V. 117, № 1. P. 77–84.
- 11.8 *Comsa G., David R.* Dynamical Parameters of Desorbing Molecules // *Surface Science Reports*. 1985. V. 5, № 4. P. 145–198.
- 11.9 *Hasegawa S., Daimon H., Ino S.* A study of adsorption and desorption processis of Ag on Si(111) surface by means of RHEED-TRAXS // *Surface Science*. 1987. V. 186. P. 138–162.
- 11.10 *Redhead P. A.* Thermal Desorption of Gases // *Vacuum*. 1962. V. 12. P. 203–211.
- 11.11 *Bauer E., Bonczek F.* Thermal Desorption of Metals from Tungsten Single Crystal Surfaces // *Surface Science*. 1975. V. 53, № 1. P. 87–109.
- 11.12 *Thomy A., Duval X., Regnier J.* Two-Dimensional Phase Transitions as Displayed by Adsorption Isotherms on Graphite and Other Lamellar Solids // *Surface Science Reports*. 1981. V. 1, № 1. P. 1–38.
- 11.13 *Ramsier R. D., Yates Jr. J. T.* Electron-Stimulated Desorption: Principles and Applications // *Surface Science Reports*. 1991. V. 12, № 6-8. P. 243–378.
- 11.14 *Cheng C. C., Gao Q., Choyke W. J., Yates J. T.* Transformation of Cl bonding structures on Si(100)-(2×1) // *Physical Review B*. 1992. V. 46, № 19. P. 12810–12813.

Глава 12

- 12.1 *Gomer R.* Diffusion of Adsorbates on Metal Surfaces // *Reports on Progress in Physics*. 1990. V. 53.. P. 917–1002.

- 12.2 *Seebauer H. P. E. G., Jung M. Y. L.* Surface Diffusion on Metals, Semiconductors, and Insulators / Physics of Covered Solid Surfaces. Landolt Börnstein. V. III/42A1. Ed. by H. P. Bonzel. – Berlin: Springer, 2001. P. 455–530.
- 12.3 *Bonzel H. P.* Surface Diffusion on Metals / Diffusion in Solid Metals and Alloys. Landolt Börnstein. V. III/26. Ed. by O. Madelung. – Berlin: Springer, 1990. P. 717–748.
- 12.4 *Ayrault G., Ehrlich G.* Surface Self-Diffusion on an fcc Crystal: An Atomic View // Journal of Chemical Physics. 1974. V. 60, № 1. P. 281–294.
- 12.5 *Xiao X. D., Zhu X. D., Daum W., Shen Y. R.* Anisotropic Surface Diffusion of CO on Ni(110) // Physical Review Letters. 1991. V. 66, № 18. P. 2352–2355.
- 12.6 *Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С., Михайлов Е. Г.* Структурная анизотропия диффузии ^{63}Ni по поверхности W // Украинский физический журнал. 1982. Т. 27, № 10. С. 1865–1867.
- 12.7 *Pedersen M. Ø., Österlund L., Mortensen J. J., Mavrikakis M., Hansen L. B., Stensgaard I., Lægsgaard E., Nørskov J. K., Besenbacher F.* Diffusion of N Adatoms on the Fe(100) Surface // Physical Review Letters. 2000. V. 84, № 12. P. 4898–4901.
- 12.8 *Kellogg G. L.* Field Ion Microscope Studies of Single-Atom Surface Diffusion and Cluster Nucleation on Metal Surfaces // Surface Science Reports. 1994. V. 21, № 1-2. P. 1–88.
- 12.9 *Wrigley J. D., Ehrlich G.* Surface Diffusion by an Atomic Exchange Mechanism // Physical Review Letters. 1980. V. 44, № 10. P. 661–663.
- 12.10 *Lauhon L. J., Ho W.* Direct Observation of the Quantum Tunneling of Single Hydrogen Atoms with a Scanning Tunneling Microscope // Physical Review Letters. 2000. V. 85, № 21. P. 4566–4569.
- 12.11 *Mayne A. J., Rose F., Bolis C., Dujardin G.* An scanning tunneling microscopy study of the diffusion of a single or a pair of atomic vacancies // Surface Science. 2001. V. 486, № 3. P. 226–238.
- 12.12 *Van Gastel R., Somfai E., Van Albada S. B., Van Saarloos W., Frenken J. W. M.* Nothing Moves a Surface: Vacancy Mediated Surface Diffusion // Physical Review Letters. 2001. V. 86, № 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 // Physical Review Letters. 2001. V. 86, № 20. P. 4588–4591.
- 12.14 *Kyuno K., Ehrlich G.* Diffusion and Dissociation of Platinum Clusters on Pt(111) // Surface Science. 1999. V. 437, № 1. P. 29–37.
- 12.15 *Kellogg G. L.* Atomic View of Cluster Diffusion on Metal Surfaces // Progress in Surface Science. 1996. V. 53, № 2-4. P. 217–223.
- 12.16 *Linderoth T. R., Horch S., Petersen L., Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Besenbacher F.* Novel Mechanism for Diffusion of One-Dimensional Clusters: Pt/Pt(110)-(1×2) // Physical Review Letters. 1999. V. 82, № 7. P. 1494–1497.
- 12.17 *Бехтерева О. В., Гаврилюк Ю. Л., Лифшиц В. Г., Чурусов Б. К.* Роль поверхностных фаз при диффузии и адсорбции индия на поверхности Si(111) // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 8. P. 54–60.

- 12.18 *Yasunaga H., Sakomura S., Asaoka T., Kanayama S., Okuyama N., Natori A.* Electromigration of Ag ultrathin films on Si(111)7 × 7 // Japan Journal of Applied Physics. 1988. V. 27, № 9. P. L1603–L1605.
- 12.19 *Swartzentruber B. S.* Direct Measurement of Surface Diffusion Using Atom-Tracking Scanning Tunneling Microscopy // Physical Review Letters. 1996. V. 76, № 3. P. 459–462.
- 12.20 *Loburets A. T., Naumovets A. G., Vedula Yu. S.* Diffusion of Dysprosium on the (112) Surface of Molybdenum // Surface Science. 1998. V. 399, № 2-3. P. 297–304.
- 12.21 *Mullins W. W.* Flattening of a Nearly Plane Solid Surface due to Capillarity // Journal of Applied Physics. 1959. V. 30, № 1. P. 77–83.
- 12.22 *Гаврилюк Ю. Л., Кагановский Ю. С., Луфшиц В. Г.* Самодиффузия кремния на монокристаллических поверхностях (111) и (100) // Кристаллография. 1981. Т. 26, № 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 // Physical Review Letters. 1993. V. 70, № 23. P. 3615–3618.

Глава 13

- 13.1 *Amar J. G., Family F., Lam P. M.* Dynamic Scaling of the Island - Size Distribution and Percolation in a Model of Submonolayer Molecular-Beam Epitaxy // Physical Review B. 1994. V. 50, № 12. P. 8781–8797.
- 13.2 *Venables J. A., Spiller G. D. T., Hanbücken M.* Nucleation and Growth of Thin Films // Reports on Progress in Physics. 1984. V. 47. P. 399–459.
- 13.3 *Müller B., Nedelmann L., Fischer B., Brune H., Kern K.* Initial Stages of Cu Epitaxy on Ni(100): Postnucleation and a Well-Defined Transition in Critical Island Size // Physical Review B. 1996. V. 54, № 24. P. 17858–17865.
- 13.4 *Jr. T. A. Witten, Sander L. M.* Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. // Physical Review Letters 1981. V. 47, № 19. P. 1400–1403.
- 13.5 *Hohage M., Bott M., Morgenstern M., Zhang Z., Michely T., Comsa G.* Atomic Processes in Low Temperature Pt-Dendrite Growth on Pt(111). // Physical Review Letters 1996. V. 76, № 13. P. 2366–2369.
- 13.6 *Bott M., Michely T., Comsa G.* The Homoepitaxial Growth of Pt on Pt(111) Studied with STM // Surface Science. 1992. V. 272, № 1. P. 161–166.
- 13.7 *Michely T., Comsa G.* Temperature Dependence of the Sputtering Morphology of Pt(111) // Surface Science. 1991. V. 256, № 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 // Physical Review Letters. 1993. V. 70, № 23. P. 3615–3618.
- 13.10 *Lai M. Y., Wang Y. L.* Direct Observation of Two Dimensional Magic Clusters // Physical Review Letters. 1998. V. 81, № 1. P. 164–167.

- 13.11 *Voigtländer B., Kästner M., Šmilauer P.* Magic Islands in Si/Si(111) Homoepitaxy // *Physical Review Letters*. 1998. V. 81, № 4. P. 858–861.
- 13.12 *Rosenfeld G., Morgenstern K., Esser M., Comsa G.* Dynamics and Stability of Nanostructures on Metal Surfaces // *Applied Physics A*. 1999. V. 69, № 5. P. 489–496.
- 13.13 *Schwoebel R. L.* Step Motion on Crystal Surfaces. // *Journal of Applied Physics* 1966. V. 37, № 10. P. 3682–3686.
- 13.14 *Ehrlich G., Hudda F. G.* Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten. // *Journal of Chemical Physics* 1966. V. 44, № 3. P. 1039–1049.
- 13.15 *Rosenfeld G., Poelsema B., Comsa G.* Epitaxial Growth Modes Far from Equilibrium // *The Chemical Physics of Solid Surfaces*. V. 8. Growth and Properties of Ultrathin Epitaxial Layers. Ed. by D.A. King, D.P. Woodruff. – Amsterdam Elsevier, 1997. – P. 66–101
- 13.16 *People R., Bean J. C.* Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ strained-layer heteroepitaxy // *Applied Physics Letters*. 1985. V. 47, № 3. P. 322–324.
- 13.17 *Zotov A. V., Korobtsov V. V.* Present status of solid phase epitaxy of vacuum-deposited silicon // *Journal of Crystal Growth*. 1989. V. 98. P. 519–530.
- 13.18 *Pütz N., Veuhoff E., Heinecke H., Heyen M., Lüth H., Balk P.* GaAs Growth in Metal-Organic MBE // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 1983. V. 3, № 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 // *Physical Review Letters*. 1993. V. 70, № 7. P. 966–969.
- 13.20 *Sumitomo K., Kobayashi T., Shoji F., Oura K., Katayama I.* Hydrogen-mediated epitaxy of Ag on Si(111) as studied by low-energy ion scattering // *Physical Review Letters*. 1991. V. 66, № 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 // *Applied Physics A*. 1999. V. 69, № 5. P. 481–488.
- 13.22 *Vegt H. A. Van Der, Vrijmoeth J., Behm R. J., Vlieg E.* Sb-Enhanced Nucleation in the Homoepitaxial Growth of Ag(111) // *Physical Review B*. 1998. V. 57, № 7. P. 4127–4131.
- 13.23 *Brune H., Bales G. S., Jacobsen J., Boragno C., Kern K.* Measuring Surface Diffusion from Nucleation Island Density // *Physical Review B*. 1999. V. 60, № 8. P. 5991–6006.

Глава 14

- 14.1 *Buffat Ph., Borel J-P.* Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles // *Physical Review A*. 1976. V. 13, № 6. P. 2287–2298.
- 14.2 *Feynman R. P.* There's Plenty of Room at the Bottom // *Engineering and Science (California Institute of Technology)*. 1960. V. 23, № 2. P. 22–29. Reprinted in: *Journal of Microelectromechanical Systems*. 1992. V. 1, P. 60. (см. также <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>).

- 14.3 *Avouris P.* Manipulation of matter at the atomic and molecular levels // *Acc. Chem. Res.* 1995. V. 28. P. 95–102.
- 14.4 *Eigler D. M., Schweizer E. K.* Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope // *Nature.* 1990. V. 344. P. 524–526.
- 14.5 *Crommie M. F., Lutz C. P., Eigler D. M.* Imaging Standing Waves in a Two-Dimensional Electron Gas // *Nature.* 1993. V. 363. P. 524–527. (<http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/corral.html#stm16>).
- 14.6 *Stroscio J. A., Eigler D. M.* Atomic and molecular manipulation with scanning tunneling microscope // *Science.* 1991. V. 254. P. 1319–1326.
- 14.7 *Saranin A. A., Numata T., Kubo O., Tani H., Katayama M., Lifshits V. G., Oura K.* STM tip-induced diffusion of In atoms on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In surface // *Physical Review B.* 1997. V. 56, № 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. V. 352. P. 600–603.
- 14.9 *Aono M., Kobayashi A., Grey F., Uchida H., Huang D. H.* Tip-sample interactions in the scanning tunneling microscope for atomic-scale structure fabrication // *Japan Journal of Applied Physics.* 1993. V. 32, № 3B. P. 1470–1477.
- 14.10 *Hitosugi T., Hashizume T., Heike S., Wada Y., Watanabe S., Hasegawa T., Kitazawa K.* Scanning tunneling spectroscopy of dangling-bond wires fabricated on the Si(100)- 2×1 -H surface // *Applied Physics A.* 1998. V. 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 Science Reports.* 2001. V. 43, № 5-8. P. 127–254.
- 14.12 *Williams R. S., Medeiros-Ribeiro G., Kamins T. I., Ohlberg D. A. A.* Chemical thermodynamics of the size and shape of strained Ge nanocrystals grown on Si(001) // *Acc. Chem. Res.* 1999. V. 32, № 5. P. 425–433.
- 14.13 *Tersoff J., Teichert C., Lagally M. G.* Self-organization in growth of quantum dot superlattices // *Physical Review Letters.* 1996. V. 76, № 10. P. 1675–1578.
- 14.14 *Oura K., Lifshits V. G., Saranin A. A., Zotov A. V., Katayama M.* Hydrogen interaction with clean and modified silicon surfaces // *Surface Science Reports.* 1999. V. 35, № 1/2. P. 1–69.
- 14.15 *Kotlyar V. G., Zotov A. V., Saranin A. A., Kasyanova T. V., Cherevik M. A., Pisarenko I. V., Lifshits V. G.* Formation of the ordered array of Al magic clusters on Si(111) 7×7 // *Physical Review B.* 2002. V. 66, № 16. P. 165401–4.
- 14.16 *Vitali L., Ramsey M. G., Netzer F. P.* Nanodot formation on the Si(111)- (7×7) surface by adatom trapping // *Physical Review Letters.* 1999. V. 83, № 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) // *Journal of Applied Physics.* 2002. V. 91, № 5. P. 3213–3218.
- 14.18 *Chen Y., Ohlberg D. A. A., Medeiros-Ribeiro G., Chang Y. A., Williams R. S.* Self-assembled growth of epitaxial erbium disilicide nanowires on silicon (001) // *Applied Physics Letters.* 2000. V. 76, № 26. P. 4004–4006.
- 14.19 *Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E.* C₆₀: Buckminsterfullerene // *Nature.* 1985. V. 318. P. 162–163.

-
- 14.20 *Butcher M. J., Nolan J. W., Hunt M. R. C., Beton P. H., Dunsch L., Kuran P., Georgi P., Dennis T. J. S.* Orientationally ordered island growth of higher fullerenes on Ag/Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° // *Physical Review B*. 2001. V. 64, № 19. P. 195401–6.
- 14.21 *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. V. 354.. P. 56–58.
- 14.22 *Iijima S., Ichihashi T.* Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // *Nature*. 1993. V. 363.. P. 603–605.
- 14.23 *Bethune D. S., Kiang C. H., de Vries M. S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature*. 1993. V. 363.. P. 605–607.
- 14.24 *Dresselhaus M. S.* New Tricks with Nanotubes // *Nature*. 1998. V. 391, № 1. P. 19–20.
- 14.25 *Kim P., Odom 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 // *Physical Review Letters*. 1999. V. 82, № 6. P. 1225–1228.

Предметный указатель

- Адатом 266
– внешний 274
– термический 274
Адсорбат 231
Адсорбционное положение
– H_3 255
– S_5 256
– T_1 256
– T_4 255
– «в углублении г.п.у. типа» 250
– «в углублении г.ц.к. типа» 249
– «мостиковое» 250
– «сверху» 249
Адсорбция 231, 335
– диссоциативная 337
– зависимость от кинетической энергии 345
– изотерма 356
– многослойная 359
– модель Лэнгмюра 336
– недиссоциативная 336
– прекурсорная 338
– – взаимодействующие адсорбаты 340
– – не взаимодействующие адсорбаты 339
– угловая зависимость 345
АЗП *см.* Анализатор задерживающего поля
Амплитуда рассеяния 90
Анализ частиц упругой отдачи 168
Анализатор задерживающего поля 102
Анализатор остаточных газов 45
Анализатор типа цилиндрического зеркала 103
Анализатор энергий электронов 101
Анализаторы отклоняющего типа 102
Анизотропия свободной энергии ступеней 414
АОД модель *см.* Модель агрегации при ограниченной диффузии
АСМ *см.* Атомно-силовая микроскопия
Атом отдачи
– энергия 139
Атомно-силовая микроскопия 198
– бесконтактный режим 201
– контактный режим 201
– – режим постоянной высоты 201
– – режим постоянной силы 201
– полуконтактный режим 202
Атомные манипуляции 443
Атомный форм-фактор 90
Базовое давление 37
Барьер Эрлиха–Швобеля 424
Блокировка 143
– критический угол 143
БСВ запись *см.* запись Боукэрта–Смолуховского–Вигнера
Вакансия 266
Вентили 46
Вентиль
– угловой 47
– плюзовой 47
Вероятность прилипания 336
ВИМС *см.* Вторичная ионная масс-спектрометрия
– динамическая 173

- количественный анализ 171
- основное уравнение 172
- статическая 173
- Вициальная поверхность 22
- Вольмер–Вебер 403
- ВП *см.* Времяпролетный
- Времяпролетный 154
- Встроенный потенциал 318
- Вторичная ионная масс-спектроскопия 148, 171
- выход ионов 172
- динамическая 173
- количественный анализ 171
- основное уравнение 172
- статическая 173
- Высокоразрешающая ПЭМ 184

- Гетеродиффузия 367
- Гетероэпитаксии 426
- Гомоэпитаксия 423

- Давление
- единицы измерения 35
- ДБЭ *см.* Дифракция быстрых электронов
- Двумерная конденсации 358
- Двумерная кристаллография 15
- Дегазация 37
- Декорирование ступеней 183
- Дельта-легированные слои 431
- Десорбционная спектроскопия 350
- Десорбция 346
- зависимость от кинетической энергии 349
- нетермическая 360
- термическая 346
- угловая зависимость 349
- энергия 347
- Десорбция ионным ударом 364
- Десорбция полем 364
- Дефект
- димерная вакансия 277
- нуль-мерный 265
- одномерный 265
- Дефект Si(100)
- «отщепленный» димер 277
- А-типа 277
- В-типа 277
- С-типа 277
- Дефекты
- вакансионные 282
- замещения 281, 282
- Димерная вакансия 277
- Дислокации несоответствия 427
- Дислокация
- винтовая 266, 283
- несоответствия 287
- поверхностная 284
- Дифракция быстрых электронов 80
- кривые качания 85
- Дифракция медленных электронов 68
- I - V кривые 77
- Диффузионная длина 370
- Диффузия
- внутрислойная 423
- межслойная 423
- под действием поля 448
- Диффузия отдельного атома 373
- Длина когерентности 76
- Длина пробега до неупругого рассеяния 99
- Длина свободного пробега 113
- Длина свободного пробега электронов 112
- ДМЭ *см.* Дифракция медленных электронов
- «Дозревание» 418
- «Дозревание» Оствальда 419
- «Дозревание» Смолуховского *см.* Динамическая коалесценция
- Доменная граница 285
- антифазная 285
- Доменная стенка 285
- легкая 288
- тяжелая 288
- Домены
- антифазные 285
- ориентационные 285

- Жесткость поверхности 273

- Закон Брэгга 67
- Закон Генри 356
- Запись Боукэрта–Смолуховского–Вигнера 29
- Зародышеобразование 409
- Зарождение островков 406
- начальная стадия 409

- режим промежуточных покрытий 409
- уравнение роста 407
- Затенение 142
 - критический угол 143
- Зона Бриллюэна 29
 - г.п.у. решетка 30
 - г.ц.к. решетка 29
 - о.ц.к. решетка 30
- Изгиб зон 317
- Излом 266
- Измерители толщины пленок 62
- Изотерма БЭТ 359
- Изотерма Лэнгмюра 357
- Изотермическая десорбционная спектроскопия 350
- ИНС *см.* Ионно-нейтрализационная спектроскопия
- Инверсный слой 319
- Индексы Миллера 17
 - г.ц.к. решетка 19
 - трехиндексная запись 19
 - четырехиндексная запись 19
- Интенсивность рассеяния 90
- Интерфактант 433
- Ионная спектроскопия 137
- Ионно-нейтрализационная спектроскопия 151
- Ионное профилирование 149
- Ионное распыление 55
- Ионное рассеяние 137
 - энергия 138
- Испарение полем 451

- Камера
 - сверхвысоковакуумная 49
- Каналирование 145
 - критический угол 145
- Квазирезонансная нейтрализация 151
- Квантовая пленка 440
- Квантовая проволока 440
- Квантовая точка 440
- Квантовый «загон» 447
- Квантовый размерный эффект 439
- Кинематическое приближение 90

- Коаксиальная спектроскопия ионного рассеяния прямого столкновения 157
- Коалесценция 409, 418
 - динамическая 419
- Компактные островки 412
- Кона–Шэма
 - уравнения 301
- Контактная разность потенциалов 330
- Конус блокировки 143
- Конус затенения 142
- Концентрический полусферический анализатор 104
- Коэффициент конденсации 336
- Коэффициент прилипания 336
 - зависимость от температуры 342
- Коэффициенты элементной чувствительности 112
- КРП *см.* Контактная разность потенциалов
- Кристаллическая структура 15
- Критический островок 406
- КСИРПС *см.* Коаксиальная спектроскопия ионного рассеяния прямого столкновения

- Магические кластеры 420, 459
- Магические островки 420
- Манипуляторы 51
- Манометр
 - Баярда-Альперта 44
 - ионизационный 44
 - термопарный 43
- Манометры 43
- Мгновенная десорбция 352
- Металл-органическая МЛЭ 431
- Металл-органическое осаждение из пара 431
- Металлическая поверхность 317
- Метод z -импульса 455
- Метод импульса напряжения 455
- Метод Кельвина 331
- Метод программирования температуры 352
- Механизм роста
 - Вольмера–Вебера 403
 - островковый 403
 - послойный 403

- послойный-плюс-островковый 403
- Странского–Крастанова 403
- Франка – ван дер Мерве 403
- Микроскопия медленных электронов 187
- светлопольными изображениями 188
- темнопольными изображениями 188
- МЛЭ *см.* Молекулярно-лучевая эпитаксия
- Многослойный рост 424
- Многостенные нанотрубки 463
- Модель DAS *см.* Модель димеров–адатомов–дефектов упаковки
- Модель агрегации при ограниченной диффузии 412
- Модель димеров–адатомов–дефектов упаковки 220
- адатомы 221
- димерные ряды 221
- рест-атомы 222
- угловые ямки 221
- Модель желе 302
- Молекулярно-лучевая эпитаксия 428
- Молекулярного течение 36
- Монослой 233
- МС *см.* Монослой
- МСНТ *см.* многостенные нанотрубки

- Нанокластеры 459
- Нанопроволока 460
- Наноструктуры 439
- Насосы 40
- адсорбционные 41
- ионные 41
- магниторазрядные 41
- ротационные 40
- титановые сублимационные 42
- турбомолекулярные 42
- Насыщающая концентрация островков 410
- Натекатель 63
- Несоответствие решеток 287, 426
- Низкоиндексные плоскости
- г.п.у. кристалл 21
- г.ц.к. кристалл 20
- кристалл со структурой алмаза 21
- о.ц.к. кристалл 20

- Обедненный слой 319
- Обогащенный слой 319
- Обратная фотоэмиссия 309
- Объемный плазмон 117
- Одностенные нанотрубки 463
- зигзагообразные 465
- креслоподобные 465
- хиральные 465
- хиральный вектор 465
- хиральный угол 466
- Оже
- нейтрализация 151
- процесс 105
- релаксация 151
- электроны 105
- эмиссия 105
- Оже-спектр 107
- дифференцирование 107
- ОСНТ *см.* Одностенные нанотрубки
- Островки адатомов 422
- Островки вакансий 421
- Островковый рост 403
- Осцилляции ДБЭ 86
- Осцилляции Фриделя 302, 310
- Отражательная электронная микроскопия 185
- ОЭМ *см.* Отражательная электронная микроскопия

- Передаточная длина 76
- Перколяционный рост 419
- Перколяция 409
- ПИМ *см.* Полевая ионная микроскопия
- ПЛП *см.* Приближение локальной плотности
- Плазмон 117
- Плотность состояний
- 0D 443
- 1D 443
- 2D 441
- 3D 441
- Поверхностная диффузия
- анизотропия 376

- анизотропия по направлениям 376
 - кристаллографическая 377
 - морфологическая 377
 - вакансионный механизм 383
 - второй закон Фика 369
 - Законы Фика 369
 - коэффициент 368
 - коэффициент переноса 373
 - массопереноса 374
 - метод Больцмана–Матано 395
 - метод слежения за атомом 393
 - механизм атомного обмена 381
 - механизм раскатывающегося ковра 390
 - механизм туннелирования 382
 - ориентационная анизотропия 376
 - первый закон Фика 369
 - подвижная 369
 - прыжковый механизм 379
 - скачковая 369
 - случайное блуждание 367
 - собственная 374
 - термодинамический множитель 374
 - химическая 373
- Поверхностная диффузия кластеров 384
- индивидуальный механизм 386
 - коллективный механизм 387
- Поверхностная проводимость 317
- Поверхностная фаза 232
- «слабо» несоразмерная 288
 - переменного состава 233
 - состав 233
- Поверхностная энергия 270
- Поверхностное натяжение 270
- Поверхностные резонансные состояния 307
- Поверхностные состояния 305
- заполненные 308
 - Поверхностные состояния
 - «кристаллические» 307
 - незаполненные 309
 - несобственные 308
 - обусловленные потенциалом изображения 308
 - собственные 307
 - Тамма 306
- Шокли 305
- Поверхностный пик 162
- Поверхностный плазмон 118
- Поверхность
- вицинальная 270
 - жесткость 273
 - сингулярная 269, 271
 - фасетированная 273
- Подложка 231
- плотностью верхних атомов 234
- Покрытие
- адсорбата 233
 - атомов подложки 234
- Полани–Вигнер
- уравнение 346
- Полевая десорбция 364
- Полевая ионная микроскопия 179
- Полевая эмиссионная микроскопия 177
- Полевая эмиссия 326
- Положение полукристалла 268
- Полупроводниковая поверхность 317
- Полярная диаграмма поверхностной энергии 271
- Полярная поверхность 227
- Порог фотоэмиссии 329
- Послойный рост 403, 424
- Послойный-плюс-островковый рост 403
- Построение Вигнера–Зейтца 16
- Построение Вульфа 271
- Построение Эвальда 67
- Прекурсорное состояние 338
- Приближение локальной плотности 301
- Проводимость 36
- Прогрев 37
- Просвечивающая электронная дифракция 95
- Просвечивающая электронная микроскопия 182
- Профиль рефлекса ДМЭ 76
- ПЭД *см.* Просвечивающая электронная дифракция
- ПЭМ *см.* Полевая эмиссионная микроскопия, *см.* Просвечивающая электронная микроскопия
- Работа выхода 304, 323

- измерения 326
- абсолютные 326
- диодный метод 332
- метод Кельвина 331
- метод колеблющегося конденсатора 331
- относительные методы 330
- полевая эмиссия 326
- термоэлектронная эмиссия 327
- фотоэлектронная эмиссия 329
- металл 323
- полупроводник 325
- Разветвленные островки 412, 413
- Размер критического островка 406
- Разориентированная плоскость 22
 - азимут наклона 22
 - зона наклона 22
 - угол наклона 22
- Распределение островков по размеру 415
- Распыление 146
 - выход 146, 172
- Режим агрегации 409
- Режим «прилип, куда попал» 412
- Режим роста
 - псевдоморфный 427
 - соразмерный 426
- Резерфордовского обратного рассеяния
 - основы 137
- Резонансная ионизация 151
- Резонансная нейтрализация 150
- Реконструкция 206
 - консервативная 235
 - неконсервативная 235
- Релаксация 205
 - латеральная 206
 - нормальная 206
 - параллельная 206
- Рентгеновская дифракция 87
- Рентгеновская дифракция под скользящими углами 87
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 124
- Решетка 15
 - гексагональная 17
 - квадратная 17
 - косоугольная 17
 - прямоугольная 17
 - центрированная прямоугольная 17
- Ричардсон–Душман
 - уравнение 327
- Рост за счет движения ступеней 424
- РФЭС *см.* Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- Самодиффузии 367
- Самоорганизация 456
- Сверхвысокий вакуум 33
- Сверхвысоковакуумная система 38
- Сегрегация 430
- Сетка дислокаций несоответствия 288
- Сечение ионизации 111
- Сечение рассеяния 141
- СИР *см.* Спектроскопия ионного рассеяния
- СИР при использовании атомов щелочных металлов 154
- Сингулярности ван-Хова 468
- Система откачки 48
- Сканирование стержней обратной решетки 93
- Сканирующая туннельная микроскопия 193
 - режим постоянного тока 196
 - режим постоянной высоты 196
- Сканирующая туннельная спектроскопия 195, 197
- Сканирующая электронная микроскопия 189
- Скол 52
- Скорость откачки 35
- Скорость потери энергии на торможение 146
- Слой пространственного заряда 318
- Слой Странского–Крастанова 404
- Смотровое окно 50
- Собственная диффузия 374
- Сотовая модель сцепленных тримеров 258
- Спектр ЭОС *см.* Оже-спектр
- Спектроскопия ионного рассеяния 153

- высокие энергии 160
- средние энергии 160
- Спектроскопия ионного рассеяния прямого столкновения 157
- Спектроскопия прямой отдачи 168
- Спектроскопия рассеяния и отдачи 168
- Спектроскопия рассеяния медленных ионов 153
- Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния 160
- Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами 114, 116
- Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами высокого разрешения 120
- СРМИ *см.* Спектроскопия рассеяния медленных ионов
- СРОР *см.* Спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния
- СТМ *см.* Сканирующая туннельная микроскопия
- СТС *см.* Сканирующая туннельная спектроскопия
- Статическая коалесценция 419
- Стержни обратной решетки 69
- Странский–Крастанов 403
- Структура «гор и долин» 296
- Структура алмаза 216
- Структурный анализ с помощью рентгеновской дифракции 91
- Структурный фактор 90
- Ступенчатая поверхность 22
- Ступень S_A *см.* Ступень Si(100) A-типа
- Ступень S_B *см.* Ступень Si(100) B-типа
- Ступень Si(100)
 - A-типа 291
 - B-типа 291
 - неперестроенная 292
 - перестроенная 292
- Сурфактант 433
- СХПЭЭ *см.* Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами
- СЭМ *см.* Сканирующая электронная микроскопия
- Твердофазная эпитаксия 430
- Теория масштабирования 416
- Теория функционала плотности 299
- Термическая десорбция 346
- Термо-десорбционная спектроскопия 350
- Термоэлектронная эмиссия 327
- Терраса 270
- Терраса Si(100)
 - A-типа 291
 - B-типа 291
- Техника сверхвысокого вакуума 37
- Течь
 - виртуальная 37
 - реальная 37
- Точечные дефекты 266
- Туннельной спектроскопия токовых изображений 197
- ТФП *см.* Теория функционала плотности
- ТФЭ *см.* Твердофазная эпитаксия
- Углеродные нанотрубки 463
- Укрупнение островков 418
- Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия 124, 131
- УНТ *см.* Углеродные нанотрубки
- Уравнение Гиббса–Томпсона 419
- Уравнение откачки 37
- Уравнение Полани–Вигнера 346
- Уравнение Ричардсона–Душмана 327
- Уравнение Фоулера–Нордгейма 327
- Уравнение Хилла–ДеБура 357
- Уравнения Кона–Шэма 301
- УФЭС *см.* Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
- УФЭС с интегрированием по углам 131
- УФЭС с угловым разрешением 131
- Фазовая диаграмма 242, 246, 247

- Фазовый переход
 – второго рода 245
 – первого рода 245
 – Фазовый переход
 – «порядок–беспорядок» 245
 – Фазовый переход
 – «порядок–порядок» 245
 Фактор обратного рассеяния 111, 113
 Фасетирование 295, 296
 Фасетки 273
 Физосорбция 232
 Фланцы 50
 – Конфлат 50
 Форма островков 411
 Формула Лэнгмюра 117
 Формула Резерфорда для сечения рассеяния 141
 Фотодесорбция 363
 Фотоэлектрический эффект 123
 Фотоэлектронная дифракция 97
 Фотоэлектронная спектроскопия 123
 – двухфотонная 309
 – изохромная 309
 – тормозного излучения 309
 Фоулер–Нордгейм
 – уравнение 327
 Франк – ван дер Мерве 403
 Фуллерены 461
 – интерколированные 463
 Фуллерид 463
 Фуллерит 462
 Функция Паттерсона 90, 92
 Функция экранирования 141
 ФЭД *см.* Фотоэлектронная дифракция
 ФЭС *см.* Фотоэлектронная спектроскопия
 – количественный анализ 128

 Хат-кластер 456
 Хемосорбция 232
 Хилл–ДеБур
 – уравнение 357
 Химическая диффузия 373
 Химическая лучевая эпитаксия 432
 Химическая обработка
 – *ex situ* 54
 – *in situ* 54
 Химические сдвиги 129
 Химический коэффициент диффузии 373
 Химическое осаждение из пара 431

 Четырех-сеточный анализатор 102

 Шоттки Эффе́кт 329

 Экспериментальное оборудование ФЭС 125
 Электрические токовводы 51
 Электромиграция 391
 Электронная оже-дифракция 97
 Электронная оже-спектроскопия 105
 Электронная спектроскопия 99
 – для химического анализа 124
 Электронно-лучевые испарители 61
 Электронно-стимулированная десорбция 360, 452
 – угловая зависимость 363
 Энергия десорбции 347
 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 фокусировки 142
 Эффект Шоттки 329

 Ячейка Вигнера–Зейтца 16
 Ячейки Кнудсена 60

 γ -диаграмма 271
 π -связанные цепочки 218

 Ag(110) 122
 Al 118
 Al₂O₃ 140
 Al(110)1×1 208

- Au(100) 284
 C(0001) 215
 Cu(110) $n \times 1$ -Pb 253
 Cu(110) 5×1 -Pb 253
 Cu(111) 133, 288, 310
 Fe(211) 1×1 209
 GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 2×2 228
 GaAs(100) 86
 GaAs(110) 1×1 226
 GaAs(111) 2×2 227
 GaP(110) 281
 Ge(100) $c(4 \times 2)$ 217
 Ge(100) 2×1 217
 Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 255
 Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb 255, 259
 Ge(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 255
 Ge(111) $c(2 \times 8)$ 223
 Ge(111)-Ga γ -фаза 289
 Ge(111) 2×1 219, 223
 InP(110) 279
 InSb(111) 2×2 93
 Na 127
 NaCl 184
 NaCl(100) 282
 Ni(110) 2×1 -CO 251
 Ni(110) 4×1 -S 253
 Pb110 166
 Pt(100) квазигексагональная 211
 Pt(110) 2×1 212
 Pt(111) 154, 155
 Si(100) 109, 130
 Si(100) $c(4 \times 2)$ 217
 Si(100) 1×1 -H 261
 Si(100) 2×1 160, 186, 188, 202, 216
 – однодоменная 294
 Si(100) 2×1 -H 170, 261
 Si(100) 2×2 -Ga 79
 Si(100) 3×1 -H 262
 Si(100) 4×3 -In 75
 Si(111) 172
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 237, 258, 276
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al 255, 281
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -B 256
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi 255, 257
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ga 255, 281
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -In 75, 255, 281, 285, 316
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Pb 255, 259
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sb 257
 Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn 255
 Si(111) 1×1 188
 Si(111) 1×1 -As 315
 Si(111) 11×11 222
 Si(111) 2×1 218, 312
 Si(111) 2×2 -In 75
 Si(111) 3×3 222
 Si(111) 4×1 -In 285
 Si(111) 5×5 222
 Si(111) 7×7 83, 84, 117, 130, 188
 Si(111) 7×7 219, 313
 Si(111) 9×9 222
 TbSi₂ 184
 TiO₂(110) 191
 W(100) 144, 163
 W(100) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -R45° 214
 W(100) $c(2 \times 2)$ см. W(100) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ -R45°
 W(110) 179, 181