

PACS numbers: 61.80.Jh, 61.82.Bg, 61.82.Rx, 66.30.Fq, 68.37.Vj, 79.20.Rf

Эрозия поверхности игольчатых нанокристаллов под действием бомбардировки ионами инертных газов

О. В. Дудка, В. А. Ксенофонов, А. А. Мазилев, Т. И. Мазилова,
Е. В. Саданов

*ННЦ «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины,
ул. Академическая, 1,
61108 Харьков, Украина*

Методом полевой ионной микроскопии исследована эрозия поверхности вольфрамовых автоэммиттеров, возникающая при низкоэнергетической ионной бомбардировке инертными газами. Установлено, что в радиационно-индуцированном изменении нанотопографии поверхности преобладающими являются процессы смещения поверхностных атомов в низкокоординированные положения. Отмечается, что смещённые поверхностные атомы могут играть существенную роль в процессах катодного распыления и поверхностной самодиффузии, активированной низкоэнергетической ионной бомбардировкой.

Методом полевой іонної мікроскопії досліджено ерозію поверхні вольфрамових автоемітерів, що виникає при низькоенергетичному іонному бомбардуванні інертними газами. Встановлено, що в радіаційно-індукованій зміні поверхневої нанотопографії преvalюють процеси зсуву поверхневих атомів у низькокоординовані положення. Відзначається, що зміщені поверхневі атоми можуть виконувати істотну роль у процесах катодного розпорощення і поверхневої самодифузії, активованої низькоенергетичним іонним бомбардуванням.

The surface erosion of tungsten field emitters induced by low-energy ion bombardment with inert gases is investigated, using field-ion microscopy. As shown, the displacement of surface atoms to the low-coordinated position is a prevailing process for the nanotopography changes under irradiation. As noted, the displaced surface atoms can play an essential role in the processes of the cathode sputtering and surface self-diffusion activated with low-energy ion bombardment.

Ключевые слова: поверхность вольфрама, эрозия, смещённые поверхностные атомы, низкоэнергетическая ионная бомбардировка, полевая ионная микроскопия.

(Получено 24 декабря 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Явление распыления представляет собой процесс удаления атомов с поверхности твердых тел, подвергаемых низкоэнергетической ионной бомбардировке [1, 2]. Используемый в большом количестве приложений этот физический процесс является фундаментальным инструментом создания тонких пленок и покрытий напылением, анализа и очистки поверхности, определения локального химического состава материала, микрообработки и формирования нанорельефа поверхности. В связи с этим основное внимание было сфокусировано на расчетах и экспериментальном определении коэффициентов распыления, а также установлении распределений по энергиям и углам распыленных частиц. Однако для многих приложений также важным является явление поверхностной диффузии, индуцированной ионной бомбардировкой [3–6]. Интерес к исследованию этого явления, прежде всего, связан с развитием вакуумной микроэлектроники, сканирующей туннельной микроскопии и созданием когерентных источников ионов и электронов с локализованной эмиссией [6–9]. Изменение рельефа поверхности микронзондов и игольчатых полевых эмиттеров в процессе эксплуатации в значительной мере определяется радиационно-стимулированными диффузионными процессами и катодным распылением, которые являются следствием ионной бомбардировки в условиях технического вакуума. Несмотря на то, что явление поверхностной миграции, активированной ионной бомбардировкой, исследуется на протяжении нескольких десятилетий, его атомный механизм и относительный вклад в эрозию поверхности остается недостаточно изученным. В настоящей работе методами полевой ионной микроскопии исследовалось влияние облучения низкоэнергетическими ионами гелия и неона на микротопологию поверхности игольчатых вольфрамовых нанокристаллов.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Аппаратура и образцы для исследования

Эксперименты проводились в двухкамерном полевом ионном микроскопе с охлаждением образцов до 21–80 К [10]. Использовались игольчатые образцы с радиусами кривизны 20–100 нм, полученные методом электролитического травления. После установки в микроскоп образцы подвергались низкотемпературному полевому испарению до формирования атомно-гладкой поверхности. Напряжен-

ность поля, необходимая для работы микроскопа, создавалась подачей на образец постоянного напряжения в интервале 4–22 кВ с возможностью одновременного наложения переменного напряжения амплитудой в пределах 2–20 кВ. Каждое из напряжений имело независимую регулировку, что позволяло проводить не только анализ, но и облучение непосредственно в камере микроскопа, обеспечивая имитацию условий катодного распыления. Облучение осуществлялось при подаче на образец только переменного напряжения. В момент отрицательного полупериода возникала холодная автоэлектронная эмиссия при напряженностях поля $E = (2-4) \cdot 10^9$ В/м, которая происходила в присутствии изображающих газов — гелия или неона. Поток эмитированных электронов производил ионизацию атомов изображающего газа, которые ускорялись в сторону игольчатых эмиттеров и бомбардировали поверхность. Амплитуда переменного напряжения выбиралась таким образом, чтобы обеспечить плотность автоэлектронного тока в интервале 10^4-10^6 А/см². Общий ток, проходящий через вершины игольчатых образцов, составлял $10^{-8}-10^{-6}$ А. Интенсивность ионной бомбардировки и энергетический спектр падающих частиц при автоэлектронном режиме микроскопа определялись с помощью методики, разработанной в работе [11]. Напряженность электрического поля определялась из отношения рабочего напряжения к пороговому напряжению испарения грани {110} вольфрама при 77 К, соответствующему известной напряженности электрического поля — $5,7 \cdot 10^{10}$ В/м.

В проводившихся экспериментах по автоэлектронной эмиссии средняя энергия W падающих на поверхность частиц варьировалась в пределах 100–450 эВ. Максимальная энергия бомбардирующих ионов W_{\max} в пять–семь раз превышала среднее значение $\langle W \rangle$. После облучения автоэмиттеров полярность напряжения изменялась на обратную, и уже в ионном режиме производился анализ эрозии поверхности, вызванной радиационным воздействием. Часть экспериментов по облучению выполнялись в том же двухкамерном полевом ионном микроскопе, снабжённом источником моноэнергетических ускоренных атомов [12]. Образцы подвергались бомбардировке нейтральными атомами гелия с энергией 2–7 кэВ и интенсивностью $(5-20) \cdot 10^{11}$ атом/(см²·с). Общий ток на выходе ионного источника составлял 0,5–1,0 мкА, а плотность тока — 1,5–3,0 мкА/см². При этом диаметр пучка вблизи образца был около 5 мм, что упрощало юстировку системы. Нейтрализация ускоренных ионов, необходимая для бомбардировки образцов без снятия высокого напряжения, осуществлялась в камере перезарядки, представляющей собой узкий металлический канал. Это позволило проводить исследования радиационных нарушений непосредственно в процессе их возникновения. Бомбардировка осуществлялась перпендикулярно оси образцов. В большинстве

случаев оси совпадали с кристаллографическим направлением $\langle 110 \rangle$.

2.2. Определение интенсивности бомбардировки эмиттеров в процессе отбора автоэлектронного тока

Проведение количественного анализа поверхностных нарушений, возникающих при низкоэнергетическом облучении, и корректная сравнительная оценка полученных результатов с данными других авторов требует точного знания количества падающих на поверхность частиц и их энергетического спектра. С этой целью были проведены аналитические расчеты конфигурации электрического поля в окрестности образца и условий попадания ускоренных ионов на вершину эмиттеров.

В соответствии с рассмотрением, проведенным в работах [11, 13], конфигурация поверхности игольчатого эмиттера аппроксимировалась одной из эквипотенциалей электрического поля, создаваемого заряженной полубесконечной нитью. Потенциал равномерно заряженной нити, расположенной вдоль отрицательной полуоси z с точечным зарядом на ее вершине, равен

$$\varphi(z, \rho, \theta) = \int_0^{\infty} \frac{\tau(\xi) d\xi}{4\pi\epsilon_0 [(z + \xi)^2 + \rho^2]^{1/2}}, \quad (1)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, равная $8,8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, ξ — текущая координата вдоль заряженной нити, $\tau(\xi)$ — линейная плотность заряда, удовлетворяющая условию конечности напряженности поля и задаваемая уравнением

$$\tau(\xi) = \tau + q\delta(\xi), \quad (2)$$

где τ и q — постоянные, задающие величину заряда на вершине нити и линейную плотность заряда, соответственно. В безразмерных координатах

$$\gamma = \rho / r_0 \text{ и } \eta = z / r_0, \quad (3)$$

где r_0 — радиус кривизны острия. Вводя параметр

$$\omega = q / \tau r_0, \quad (4)$$

в результате интегрирования выражения (1) получим:

$$\varphi(z, \rho, \theta) = \frac{V}{C_k - C_A} \left[C_k - \omega(\gamma^2 + \eta^2)^{-1/2} + \ln(\sqrt{\gamma^2 + \eta^2} + \eta) \right]. \quad (5)$$

Здесь константы C_k и C_A задают положение эквипотенциалей, соответ-

ствующих конфигурации острейного образца и тянущего электрода, V — разность потенциалов между образцом и экраном. Эквипотенциаль, задающая форму поверхности острия, выражается соотношением

$$\omega(\gamma^2 + \eta^2)^{-1/2} - \ln(\sqrt{\gamma^2 + \eta^2} + \eta) = C_k, \quad (6)$$

а конфигурационные константы равны

$$C_k = \omega - \ln 2 \text{ и } C_A = \omega / \eta_{\max} - \ln 2\eta_{\max}. \quad (7)$$

Напряженность поля на вершине эмиттера может быть представлена в виде:

$$F_0 = \frac{V(\omega + 1)}{r_0 [(\omega - \ln 2) + \ln 2\eta_{\max}]}. \quad (8)$$

Для параболического острия, как известно, справедливо соотношение [14]

$$F_0 \cong \frac{2V}{r_0 \ln(2R_0 / r_0)}, \quad (9)$$

где R_0 — величина межэлектродного расстояния.

Сопоставляя соотношения (8) и (9) при значении параметра аппроксимации $\omega = 2$, соответствующем параболической конфигурации острия, получаем, что результаты расчетов напряженности поля по этим уравнениям близки; это указывает на применимость аппроксимации формы образца эквипотенциально, описываемой соотношением (1).

Расчеты, проведенные в работах [3, 11], показали, что вклад в ионную бомбардировку эмитирующей поверхности вносят ионы, образовавшиеся вблизи поверхности острия, либо в области близкой к оси симметрии. Для числа ионов N , бомбардирующих поверхность в единицу времени применимо соотношение [11]

$$N = k_{\text{BS}} \frac{p}{kT} \frac{j_0}{e} 2\pi r_0^3 \sigma(V), \quad (10)$$

где k_{BS} — безразмерный коэффициент интенсивности бомбардировки, p — давление газа, k — постоянная Больцмана, T — температура газа, j_0 — плотность электронного тока на поверхности острия, σ — сечение ионизации атомов газа. В работе [11] этот коэффициент был рассчитан только для $r_0 = 100$ нм.

Проведены расчеты для эмиттеров с различными радиусами кривизны у вершины в интервале 10–100 нм, размеры которых отвечают типичным условиям ионно-микроскопических экспериментов. На рисунке 1 приведена зависимость коэффициента интенсивности бомбардировки k_{BS} , определяющего полное число ионов, бом-

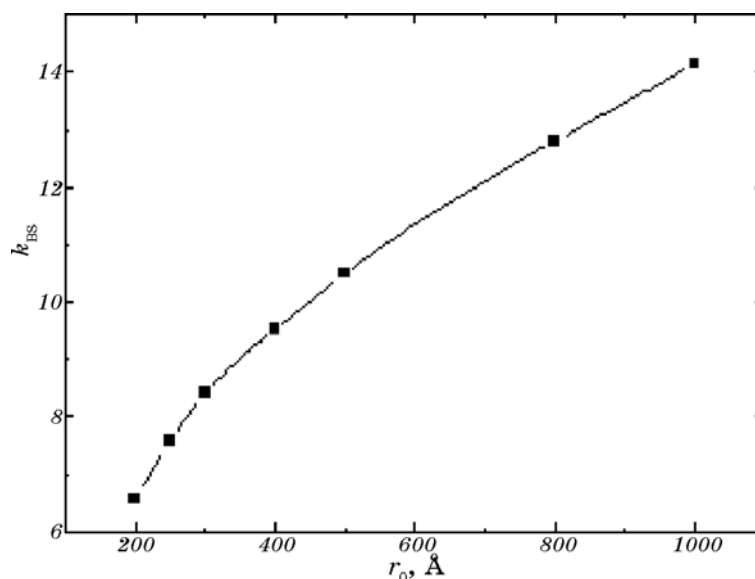


Рис. 1. Зависимость коэффициента интенсивности бомбардировки ионами гелия вершины острия от радиуса кривизны эмиттера.

бардирующих полусферическую часть образца в единицу времени, от радиуса кривизны острия у вершины.

Как следует из приведенного графика, коэффициент k_{BS} существенно зависит от размеров эмиттера. Максимальное значение k_{BS} , в соответствии с результатами расчетов [11] для $r_0 = 100$ нм, равно 14,4. Результаты расчетов использовались для определения потока падающих на образец ионов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении образцов в автоэлектронном режиме среднее значение энергии ионов, бомбардирующих исследуемую часть образца, лежало в интервале 80–450 эВ. Дозы менялись в пределах 10^{11} – 10^{16} ион/см². На рисунке 2 приведены полевые ионные изображения игольчатого эмиттера с радиусом кривизны у вершины 17 нм до (а) и после (б) облучения ионами гелия со средней энергией 85 эВ до флюенса $5 \cdot 10^{12}$ ион/см² при 21 К. Максимальное значение энергии ионов гелия W_{max} в этом эксперименте составляло 425 эВ. Облучение ионами гелия приводило к нарушению регулярности расположения атомов на поверхности. На изображении появлялись хаотически распределенные центры повышенной яркости, большинство из которых представляло собой отдельные атомы, смещенные в положения с пониженными значениями поверхностных координационных чисел. Та-

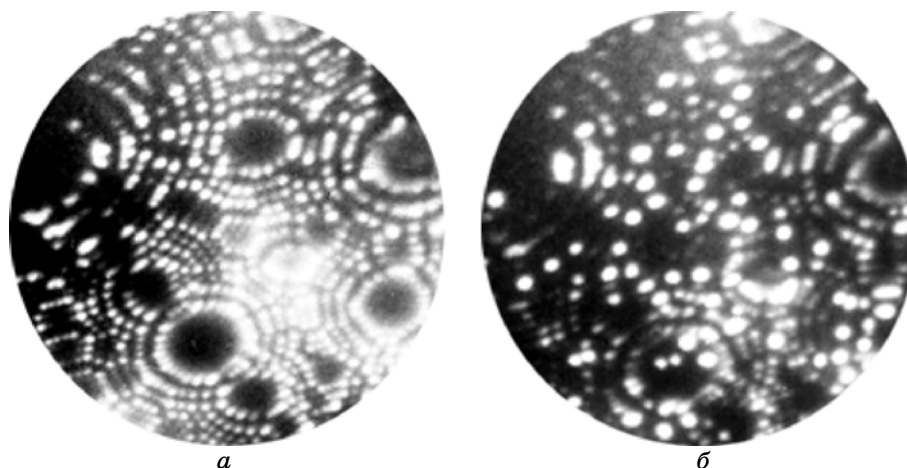


Рис. 2. Ионно-микроскопические изображения острейного эмиттера до (а) и после (б) облучения ионами гелия до флюенса $5 \cdot 10^{12}$ ион/см².

кие атомы характеризуются повышенной локальной напряженностью поля, что и объясняет их высокий ионно-микроскопический контраст. При облучении в автоэлектронном режиме значения энергии падающих частиц $\langle W \rangle$ и W_{\max} были ниже порогового значения энергии, необходимой для образования атомами гелия стабильных френкелевских пар точечных дефектов (450 эВ [1]). С увеличением средней энергии ионов гелия отношение поверхностной плотности атомов, смещенных в низкокоординированные положения монотонно растет (рис. 3).

Кроме облучения гелием, в автоэлектронном режиме, было проведено облучение ионами неона. На рисунке 4 приведены ионно-микроскопические изображения иголецатого нанокристалла вольфрама радиусом 24 нм, сформированного полевым испарением при 77 К, до (а) и после (б) облучения ионами неона со средней энергией 120 эВ до флюенса $2 \cdot 10^{12}$ ион/см².

После бомбардировки ионами неона, так же как и после облучения ионами гелия наблюдается нарушение регулярности в расположении поверхностных атомов. На изображении регистрируются центры повышенной яркости, представляющие собой атомы вольфрама, смещенные вдоль поверхности. Расположение таких атомов на поверхности характеризуется случайным распределением. С увеличением средней энергии падающих частиц поверхностная плотность смещенных атомов возрастает. На рисунке 5 показаны зависимости приведенных к дозе n_i значений поверхностной плотности смещенных атомов n_s от средней энергии ионов He и Ne. Для сравнения, на том же рисунке, приведены энергетические зависимости коэффициентов распыления вольфрама ионами гелия и неона [1].

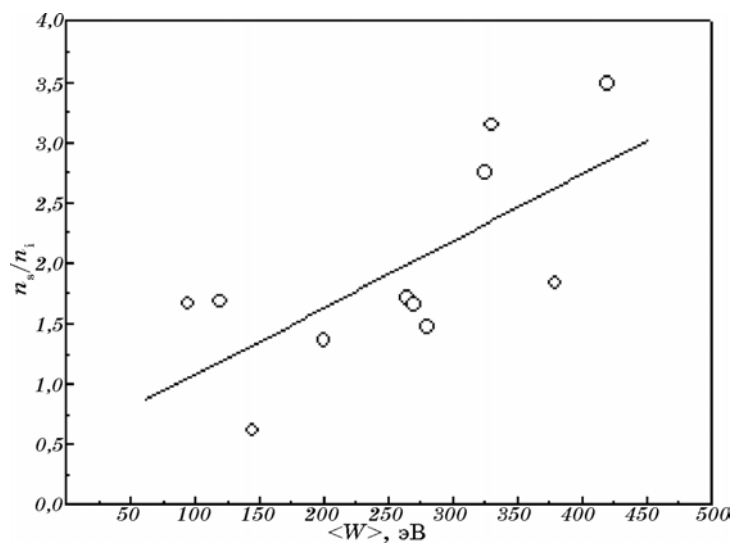


Рис. 3. Зависимость отношения поверхностной плотности центров повышенной яркости n_s к числу упавших на поверхность ионов n_1 от средней энергии ионов гелия.

Из сравнения данных, приведенных на рис. 5, следует, что при облучении низкоэнергетическими ионами гелия и неона экспериментально наблюдаемая скорость эрозии поверхности вольфрама, связанная с поверхностными смещениями атомов решетки, существенно превышает эрозию поверхности, которую следует ожидать

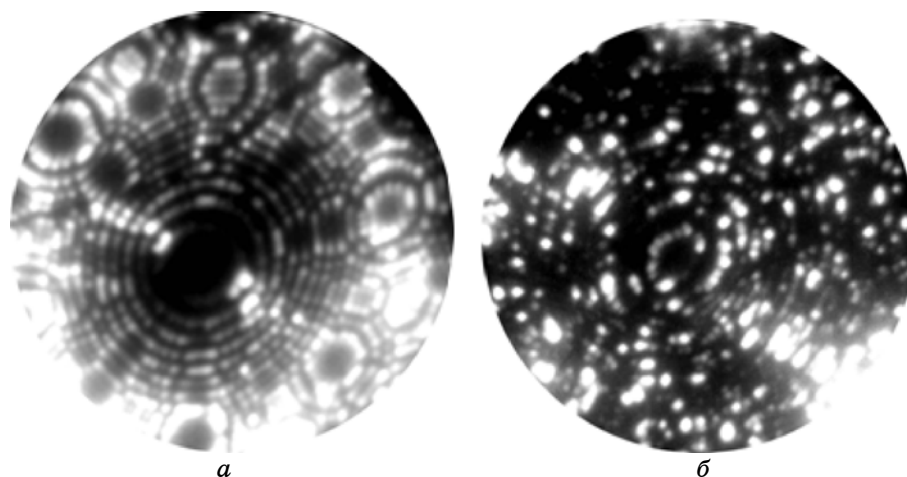


Рис. 4. Ионно-микроскопические изображения острейного эмиттера до (а) и после (б) облучения ионами неона до флюенса $2 \cdot 10^{12}$ ион/см².

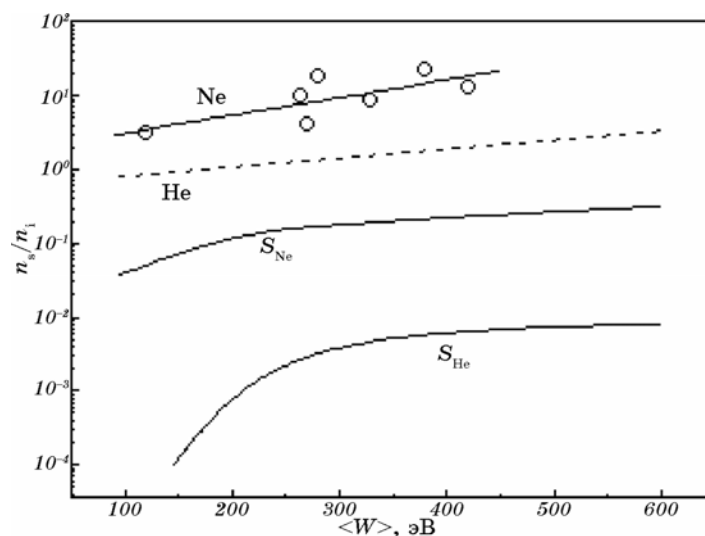


Рис. 5. Приведенные к флюенсу бомбардирующих ионов значения поверхностной плотности смещенных атомов и коэффициенты распыления S вольфрама в зависимости от средней энергии ионов гелия и неона.

только от процессов распыления, т.е. в области энергий падающих частиц, соответствующей сотням электрон-вольт, на один акт удаления атома с поверхности приходится до 10^2 поверхностных смещений, которые играют основную роль в структурном разупорядочении поверхности при облучении. Данный вывод важен для рассмотрения процессов поверхностного массопереноса при радиационном воздействии. Отметим, что основная масса смещенных вдоль поверхности атомов оказывается в низкокоординированных положениях, характеризующихся пониженной энергией связи с решеткой и низким миграционным барьером. Поэтому естественным кажется утверждение, что именно эти атомы будут принимать преимущественное участие не только в процессах поверхностной самодиффузии, но и распыления. При этом наиболее вероятно, что процесс распыления не является одноактным и должен иметь латентную стадию, связанную с накоплением смещенных атомов. Впервые наблюдаемый на атомном уровне эффект латерального смещения атомов может быть описан в терминах полуфеноменологической модели поверхностной самодиффузии, активированной низкоэнергетической ионной бомбардировкой [3–5].

С целью изучения элементарных актов взаимодействия быстрых частиц с поверхностью кристаллов, вызывающих нарушения атомной топографии, проводились эксперименты с облучением образцов непосредственно в процессе наблюдения. Игольчатые нанокристаллы вольфрама бомбардировались нейтральными атомами гелия,

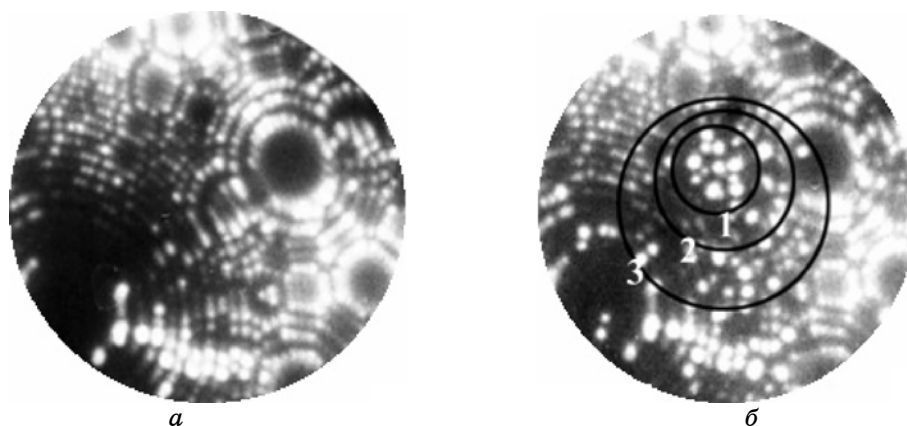


Рис. 6. Ионно-микроскопические изображения острейного эмиттера до (*а*) и после (*б*) облучения вольфрамового острья ионами гелия с энергией 5,0 кэВ.

ускоренными внутри камеры полевого ионного микроскопа до энергии 7 кэВ, по методике, описанной в работе [12].

На рисунке 6 приведены ионно-микроскопические изображения вольфрамового острья, демонстрирующие состояние поверхности до (*а*) и после (*б*) облучения до флюенса $9 \cdot 10^{11}$ атом/см². Направление облучения (сверху вниз) в пределах $\pm 3^\circ$ совпадает с кристаллографическим направлением [115], которое лежит в плоскости (110), являющейся наиболее плотноупакованной в вольфраме.

Каждый акт попадания ускоренного атома на образец сопровождался одновременным (по реакции глаза) появлением на изображении одного или нескольких ярких атомов, претерпевших смещения в низкокоординированные метастабильные положения. Повышенный точечный эмиссионный контраст таких атомов был обусловлен их позицией на поверхности, характеризующейся локально высокой напряженностью поля [14].

Изображения на рисунках 6, *а*, *б* демонстрируют единичный акт попадания ускоренного атомов в образец, в результате которого образовалась пространственно локализованная группа смещенных поверхностных атомов. Возникшее нарушение характеризуется радиально убывающей зависимостью количества смещенных атомов. Участки поверхности, где произошли существенные поверхностные изменения, на рис. 6, *б* отмечены тремя окружностями, ограничивающими области с различной концентрацией смещенных атомов. Концентрация таких атомов в центральном круге (1) составляет $5,9 \cdot 10^{13}$ атом/см², что существенно превышает плотность повреждений на остальной части исследуемой поверхности нанокристалла. Поверхностные плотности повреждения на участках между первой и второй окружностями составляет $2,2 \cdot 10^{13}$ атом/см² и между вто-

рой и третьей — $1,1 \cdot 10^{13}$ атом/см². Центры окружностей 2 и 3 смещены относительно центра первой окружности приблизительно вдоль направления $[1\bar{1}3]$, близкого к направлению облучения $[1\bar{1}5]$. Такая предпочтительная вытянутость вдоль направления бомбардирующего пучка была характерна и для других наблюдавшихся групп смещенных поверхностных атомов. Как правило, большинство вытянутых групп были ориентированы под углами менее 45° к направлению облучения.

Вероятность образования групп атомов, показанных на рис. 6, б, в результате статистически независимых последовательных попаданий ускоренных атомов гелия в одну и ту же область исчезающе мала (порядка 10^{-10}). Таким образом, можно сделать вывод о том, что каждая такая группа смещенных поверхностных атомов образуется в результате единичного акта взаимодействия ускоренного атома гелия с нанокристаллом. Суммарное количество смещенных поверхностных атомов в группе (внутри окружности 3 на рис. 6, б), соответствующее единичному радиационному воздействию равно 23. Это значение более чем на два порядка превосходит величину коэффициента распыления вольфрама ионами гелия с энергией 5 кэВ [15] и может быть следствием прохождения приповерхностного каскада. В этом случае наблюдаемое распределение поверхностных атомов можно трактовать как суммарный результат динамического и диффузионного массопереноса из первичной области радиационного возмущения с характерными путями до 6 нм (радиус окружности 3 на рис. 6, б).

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные в настоящей работе наблюдения элементарных актов взаимодействия ускоренных ионов He с атомно-гладкой поверхностью показывают, что доминирующим фактором радиационно-индуцированной эрозии поверхности является смещение, а не удаление (распыление) поверхностных атомов. Наблюдаемая с помощью атомной топографии эрозия поверхности вольфрама более чем на два порядка превышает эрозию поверхности, связанную с катодным распылением материала. Обнаружена предпочтительная вытянутость поверхностных нарушений, связанных со смещенными атомами, вдоль направления бомбардирующего пучка.

Авторы выражают благодарность проф. И. М. Михайловскому за полезные обсуждения и постоянное внимание к работе.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. II* (Ред. Р. Бериш) (Москва: Мир: 1986).
2. R. F. Egerton, R. McLeod, F. Wang, and M. Malac, *Ultramicroscopy*, **110**: 991

- (2010).
3. Ж. И. Дранова, И. М. Михайловский, *ФТТ*, **13**, № 2: 553 (1971).
 4. J. Y. Cavaille and M. Drechsler, *Surf. Sci.*, **75**: 342 (1978).
 5. P. R. Schwoebel, *J. Appl. Phys.*, **64**: 2359 (1988).
 6. I. P. Jain and G. Agarwal, *Surf. Sci. Reports*, **66**, No. 3–4: 77 (2011).
 7. J. P. Allain, M. Nieto, A. Hassanein et al., *Proc. SPIE*, **6151**: 615131 (2006).
 8. Г. Н. Фурсей, Д. В. Глазанов, Л. М. Баскин и др., *Вакуумная микроэлектроника*, **26**, № 2: 89 (1997).
 9. M. A. Makeev, R. Cuerno, and A.-L. Barabasi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **197**: 185 (2002).
 10. I. M. Mikhailovskij, E. V. Sadanov, T. I. Mazilova et al., *Phys. Rev. B*, **80**: 165404 (2009).
 11. П. А. Березняк, В. В. Слезов, *Радиотехника и электроника*, **17**, № 2: 354 (1972).
 12. I. M. Neklyudov, E. V. Sadanov, G. D. Tolstolutskaia et al., *Phys. Rev. B*, **78**, 115418 (2008).
 13. О. А. Великодная, В. А. Гурин, И. В. Гурин и др., *Письма в ЖТФ*, **33**: 90 (2007).
 14. M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Heatherington, and G. D. W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy* (Oxford: Clarendon: 1996).
 15. J. Roth, I. Bohdanky, and A. P. Martinelli, *Radiat. Eff.*, **48**: 213 (1980).