

11

## Динамика изменения работы выхода адсистемы W(112)/Cu

© С.А. Шакирова, I. Вауо

Научно-исследовательский институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет  
E-mail: Svetlana.Shak@pobox.spbu.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2006 г.

Методом автоэлектронной микроскопии в условиях сверхвысокого вакуума исследована динамика изменения работы выхода  $\phi$  субмонослойных и монослойных покрытий Cu на грани (112) монокристалла вольфрама при нескольких температурах подложки (77, 300 и 650 K). Предложена модель формирования монослоев Cu с учетом анизотропии подложки.

PACS: 79.60.Dp, 79.70.+q

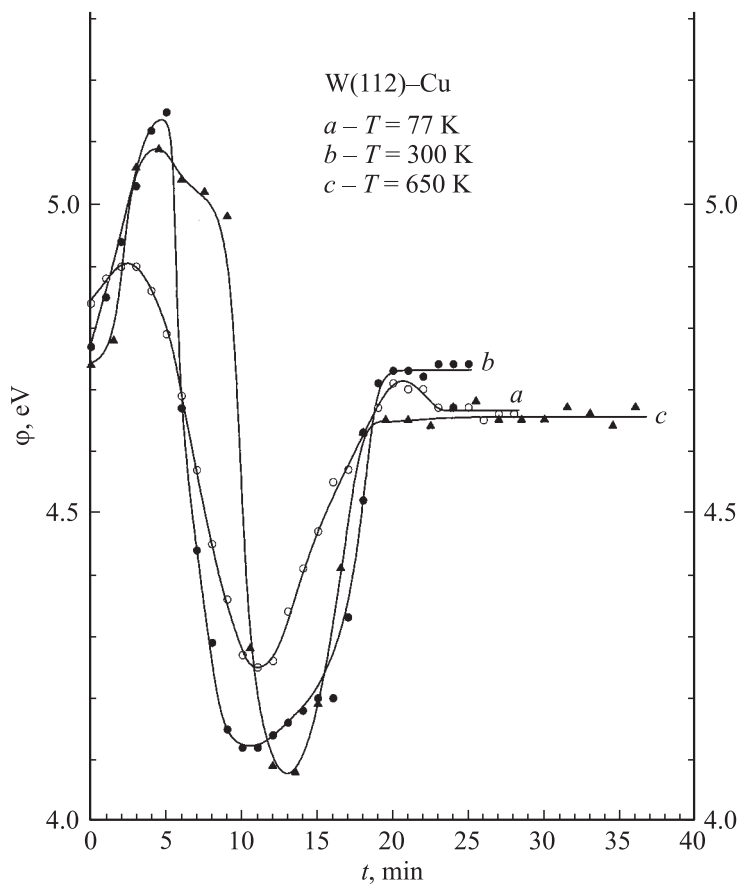
Несмотря на то что медь известна людям с древнейших времен и широко использовалась ими, к настоящему времени наши знания, например, о свойствах тонкопленочных покрытий высокочистой меди далеко не исчерпывающи. Большинство исследований тонких пленок Cu на совершенных монокристаллических подложках с использованием множества современных методик (таких как дифракция медленных электронов, термодесорбционная спектроскопия, контактная разность потенциалов, электронная оже-спектроскопия, сканирующий туннельный микроскоп и др.) были выполнены на низкоиндексных плотноупакованных гранях ОЦК-монокристаллов W и Mo {011} и {001} [1–7] и лишь в [8] и нескольких работах, в которых использовался метод автоэлектронной микроскопии [9–12], в качестве подложек были использованы и другие по атомной и электронной структуре грани W: (112), (111) и (013). Следует упомянуть, что были исследованы преимущественно термически равновесные пленки меди, а результаты, полученные при других температурах подложки, зачастую отрывочны и бессистемны. К сожалению, в течение последних двух десятилетий свойства тонких пленок Cu не привлекали интереса исследователей.

Мы представляем результаты исследования динамики изменения работы выхода  $\phi$  субмонослойных и монослойных пленок меди на

грани (112) монокристалла W в широком интервале температур подложки  $T$  — от температуры жидкого азота (77 К) до температуры термического равновесия адатомов меди (650 К).

Измерения были выполнены в отпаянном автоэмиссионном микроскопе (АЭМ) с зондовым отверстием в условиях сверхвысокого вакуума. Рабочий вакуум составлял  $\sim 10^{-9}$  Торр по активным компонентам остаточных газов. В качестве источника адсорбата использовали высокочистую медь (чистота 99.999%). Конструктивные детали АЭМ и варианты расчета работы выхода подробно описаны в [13]. В случае адсорбции меди мы вынуждены были использовать один из них (соотношение Кляйна (Klein) [14]), правомерность и ограничения которого подробно обсуждены в [13]. Измерения работы выхода проводили при комнатной (300 К) температуре подложки, за исключением  $T = 77$  К. Подложкой служила грань (112) монокристалла W с ярко выраженным анизотропным атомным рельефом, решетка которой построена из параллельных рядов плотноупакованных атомов, разделенных глубокими бороздами [15].

На рис. 1 представлены зависимости изменения работы выхода  $\phi$  грани (112)W от времени напыления  $t$  атомов Cu при трех температурах подложки:  $a$  — 77 К,  $b$  — 300 К,  $c$  — 650 К. Несмотря на большую разницу в температурах подложки, закономерности изменения  $\phi(t)$  сохраняются, хотя некоторые детали кривых  $\phi(t)$  отличают их друг от друга: на начальной стадии адсорбцию атомов Cu неизменно сопровождает увеличение работы выхода, которая в области малых покрытий проходит через максимум, затем резко уменьшается, а пройдя минимум, не менее резко возрастает при 300 и 650 К. При  $T = 77$  К и спад  $\phi$ , и ее рост более плавны. При всех  $T$  рост  $\phi$  сменяется выходом на насыщение. Минимум  $\phi$  ярко выражен, и глубина его колеблется в пределах  $\sim 0.45$ – $0.62$  eV. Такой нестандартный ход кривых  $\phi(t)$  при адсорбции Cu характерен и для некоторых использовавшихся к настоящему времени в качестве подложек граней монокристалла W ((112), (111) и (013) [8–12]). Исключение составляют плотноупакованные грани (011) и (001) [2–5], адсорбируясь на которых атомы Cu изменяют их работу выхода как классический электроположительный адсорбат. Разительный контраст в поведении кривых  $\phi(t)$  на разных гранях W разумно связать со структурой подложки. Из ряда факторов, определяющих динамику роста адпленки и ее свойства, структуру подложки следует выделить особо. Ее роль наиболее значима именно на начальной стадии осаждения



**Рис. 1.** Зависимости работы выхода  $\phi$  грани (112)W от времени осаждения атомов Cu при разных температурах подложки (K): *a* — 77, *b* — 300, *c* — 650.

адсорбата, так как достаточно жесткий потенциальный рельеф подложки служит матрицей для адатомов меди. Учитывая анизотропию подложки и величины атомных радиусов W и Cu ( $r_W = 1.37$ ,  $r_{Cu} = 1.27$  Å), можно предположить, что первые порции атомов Cu с большой долей вероятности „осядут“ в бороздах грани (112)W, представляющих для них достаточно глубокие потенциальные ямы. По мере заполнения борозд

рельеф подложки постепенно сглаживается, преобразуя поверхность в „полосатую“, построенную из чередующихся рядов атомов W и Cu. Поверхностная плотность атомов подложки при этом увеличится от  $\sim 8.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  [16] до  $\sim 16.4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  в предположении, что на один атом W в борозде приходится один адатом Cu. При благоприятных условиях возможно уплотнение цепочек адатомов меди в бороздах из-за их меньшего размера, что приведет к дополнительному увеличению плотности поверхностных атомов. В конечном счете, сглаживание поверхности и возрастание ее атомной плотности должны привести к возрастанию  $\phi$  [17], что отчетливо проявляется в области малых покрытий Cu на всех кривых рис. 1. Таким образом, за максимумы на кривых  $\phi(t)$  при всех температурах подложки отвечает заполнение борозд грани (112)W. Если при  $T = 300$  и  $650 \text{ K}$  величина максимумов практически одинакова ( $\sim 0.35 \div 0.38 \text{ eV}$ ), то при  $T = 77 \text{ K}$  максимум мал ( $0.06 \text{ eV}$ ), но он статистически воспроизводим.

Попытаемся объяснить, почему он так мал. При такой низкой температуре подложки атомы Cu, попадая на подложку, быстро термализуются с ее атомами и теряют способность к перемещению по поверхности. Поэтому лишь небольшая часть из них может оказаться в бороздах грани, частично сглаживая потенциальный рельеф подложки, что должно с неизбежностью привести к небольшому увеличению  $\phi$  [17]. Те же адатомы, которые успели растерять свою кинетическую энергию, не достигнув энергетически наиболее выгодных адсорбционных мест, окажутся адсорбированными на поверхностных атомах W, выступая над ними. Эти выступающие атомы включают конкурирующий механизм изменения работы выхода: уменьшение  $\phi$  за счет локального усиления поля. В силу своей большей эффективности вклад его в изменение  $\phi$  нивелирует процесс сглаживания потенциального рельефа подложки, и он быстро становится преобладающим, что с очевидностью проявляется на кривой *a*, рис. 1. Именно поэтому максимум  $\phi$  при этой температуре так невелик.

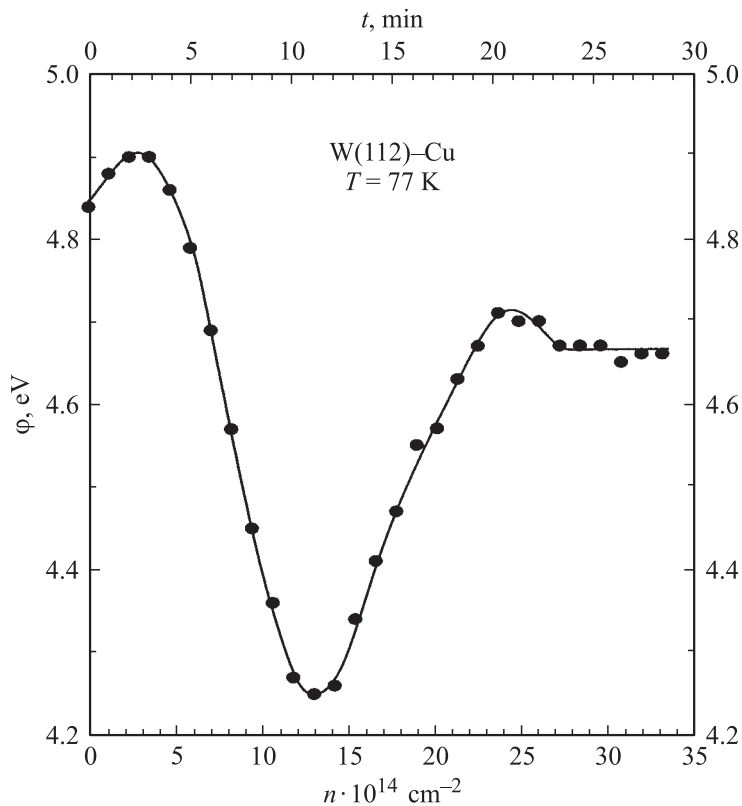
Естественно, что при  $T = 300 \text{ K}$  большее количество адатомов достигнет борозд до термализации с подложкой. Кроме того, при этой температуре подложки из-за низкого температурного порога энергии активации миграции [18] атомы Cu способны мигрировать по поверхности. В итоге заполняемость борозд и соответственно  $\phi$  возрастают, поэтому и максимум  $\phi$  на кривой *b*, рис. 1, заметно больше. После заполнения борозд все вновь поступающие атомы Cu, адсорбируясь на

сглаженной подложке, выступают над ее поверхностью, резко уменьшая работу выхода (кривая *b*, рис. 1).

При  $T = 650$  К подвижность адатомов настолько велика, что они не только с легкостью заполняют все борозды подложки, но и уплотняют цепочки атомов Cu в них, что находит отражение в появлении „плеча“ после максимума  $\phi$  на кривой *c*, рис. 1. Теперь все поступающие атомы Cu могут занять места только на модифицированной сглаженной поверхности подложки. Выступая над поверхностью, они дают основной вклад в изменение  $\phi$ . Потому первая же порция атомов Cu после заполнения и уплотнения цепочек в бороздах (конец „плеча“ на кривой *c*, рис. 1) уменьшает  $\phi$  сразу на 0.7 eV.

После минимума, который является признаком проявления латерального взаимодействия адатомов Cu (металлизации пленки), возрастание  $\phi$  с ростом покрытия меди является следствием уплотнения субмонослойных слоев. При  $T = 77$  К более плавный спад после максимума и рост после минимума  $\phi$ , большее значение  $\phi_{\min}$ , с нашей точки зрения, отражают одновременность заполнения разных по своей энергетической значимости адсорбционных центров на анизотропной подложке и соответственно одновременное влияние обоих конкурирующих механизмов изменения  $\phi$  адсистемы. При  $T = 300$  и 650 К адатомы заполняют адцентры поверхности последовательно: сначала преимущественно борозды, на заполнение которых требуется, по крайней мере,  $\sim 8.2 \cdot 10^{14}$  а/см<sup>2</sup>, и лишь затем сглаженную модифицированную подложку, на покрытие которой требуется  $\sim 16.4 \cdot 10^{14}$  а/см<sup>2</sup>. Поэтому вплоть до достижения минимума работы выхода работает в основном лишь механизм, отвечающий за уменьшение  $\phi$ . При этом сами минимумы глубже, а величины  $\phi_{\min}$  меньше и практически совпадают. После минимума  $\phi$  возрастает также из-за уплотнения слоев на сглаженной „полосатой“ подложке. Завершение формирования монослойного покрытия отражается на кривых  $\phi(t)$  резким выходом  $\phi$  на насыщение. И только при  $T = 77$  К насыщению предшествует небольшой ( $\sim 0.05$  eV) максимум, обычно связываемый с уплотнением монослоя. Таким образом, чтобы заполнить борозды и полностью покрыть поверхность грани (112)W пленкой Cu, потребуется  $\sim 24.5 \cdot 10^{14}$  а/см<sup>2</sup>.

Предельные работы выхода  $\phi$  моноатомных слоев Cu при всех  $T$  близки (4.66; 4.74; 4.65 eV), свидетельствуя о том, что, возможно,



**Рис. 2.** Зависимость работы выхода  $\phi$  грани (112)W от абсолютной концентрации  $n$  атомов Cu, осажденных при температуре подложки 77 К. (Получена из кривой  $a$  рис. 1 с использованием данных работы [12]).

одинаковы и структуры полученных монослоев меди, несмотря на разницу в температурах их формирования.

Небезынтересно отметить, что, используя зависимость изменения  $\phi$  грани (112)W от абсолютной концентрации  $n$  атомов Cu при  $T = 77 \text{ K}$ , полученную в [12], и перестроив нашу зависимость  $\phi(t)$  (кривая  $a$ , рис. 1) в  $\phi(n)$  (рис. 2), мы обнаружили, что концентрации, соответствующие характерным точкам кривой  $\phi(n)$  (максимум,

минимум, максимум перед выходом на насыщение), оказались равными:  $2.75 \cdot 10^{14}$  а/см<sup>2</sup> (что соответствует приблизительно одной трети заполнения борозд грани);  $4.75 \cdot 10^{14}$  и  $24.8 \cdot 10^{14}$  а/см<sup>2</sup> соответственно. Указанные значения концентраций удивительно хорошо отражают описанные выше модельные представления о заполнении адсорбционных мест грани (112)W атомами Cu.

Таким образом: 1) закономерности изменения работы выхода  $\phi$  грани (112)W от степени покрытия адатомами Cu сохраняются независимо от температуры подложки; особенности поведения  $\phi$ , отличающие кривые  $\phi(t)$  друг от друга, являются отражением одновременности или определенной последовательности заполнения адсорбционных мест атомами Cu в зависимости от  $T$ ; 2) возрастание температуры подложки, начиная с комнатной, не оказывает существенного влияния на формирование как адслоя Cu, так и динамики изменения  $\phi$  соответственно; 3) предложенный механизм роста монослоев меди при всех  $T$  однозначно объясняет не только общий ход зависимости  $\phi(t)$ , но и особенности, проявляющиеся на них при  $T = 77$  и  $650$  К; 4) концентрации атомов Cu, соответствующие характерным точкам кривой  $\phi(n)$ , пересчитанной из  $\phi(t)$  ( $T = 77$  К) с использованием данных работы [12], дают не только качественное, но и количественное подтверждение предложенной модели заполнения адсорбционных мест грани (112)W атомами Cu.

## Список литературы

- [1] Taylor N. // Surface Science. 1966. V. 4. N 1. P. 161–194.
- [2] Bauer E., Poppa H., Todd G., Bonczek F. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 12. P. 5164–5175.
- [3] Кучкаров Х.О., Владимиров Г.Г. // ЖТФ. 1979. Т. 49. № 8. С. 1708–1709.
- [4] Moss A.R.L., Blott B.H. // Surface Science. 1969. V. 17. P. 240–261.
- [5] Ведула Ю.С., Наумовец А.Г. // Укр. физ. журнал. 1973. Т. 18. № 6. С. 1000–1006.
- [6] Владимиров Г.Г., Магкоев Т.Т., Румп Г.А. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. Т. 5. С. 20–24.
- [7] Bauer E., Poppa H. // Thin Solid Films. 1984. V. 121. N 2. P. 159–173.
- [8] Mrós A., Sidorski Z. // Acta Physica Polonica. 1976. V. A49. N 4. P. 437–443.
- [9] Polanski J., Sidorski Z. // Surface Science. 1973. V. 40. P. 282–294.
- [10] Jones J.P., Roberts E.W. // Surface Science. 1977. V. 69. P. 185–204.

- [11] *Sidorski Z., Szelwicki T., Dworecki Z.* // Thin Solid Films. 1981. V. 75. P. 87.
- [12] *Кучкаров Х.О.* // Дис. на соис. учен. степ. канд. физ.-мат. наук. Л., 1979. Гл. 5. С. 114.
- [13] *Shakirova S.A., Serova E.V.* // Surface Science. 1999. V. 422. N 1–3. P. 24–32.
- [14] *Klein R.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1177.
- [15] *Xu W., Adams J.B.* // Surface Science. 1994. V. 319. P. 45–57.
- [16] *Робертс М., Макки Ч.* Химия поверхности раздела металл–газ. М.: Мир, 1981. С. 85. (*Roberts M., McKee C.S.* Chemistry of the metal–gas interface. Oxford: Clarendon Press, 1978.
- [17] *Smoluchowski R.* // Phys. Rev. 1941. V. 60. P. 661–674.
- [18] *Jones J.P.* // Proc. Roy. A. 1965. V. 284. N 1399. P. 469–487.