

02;11;12

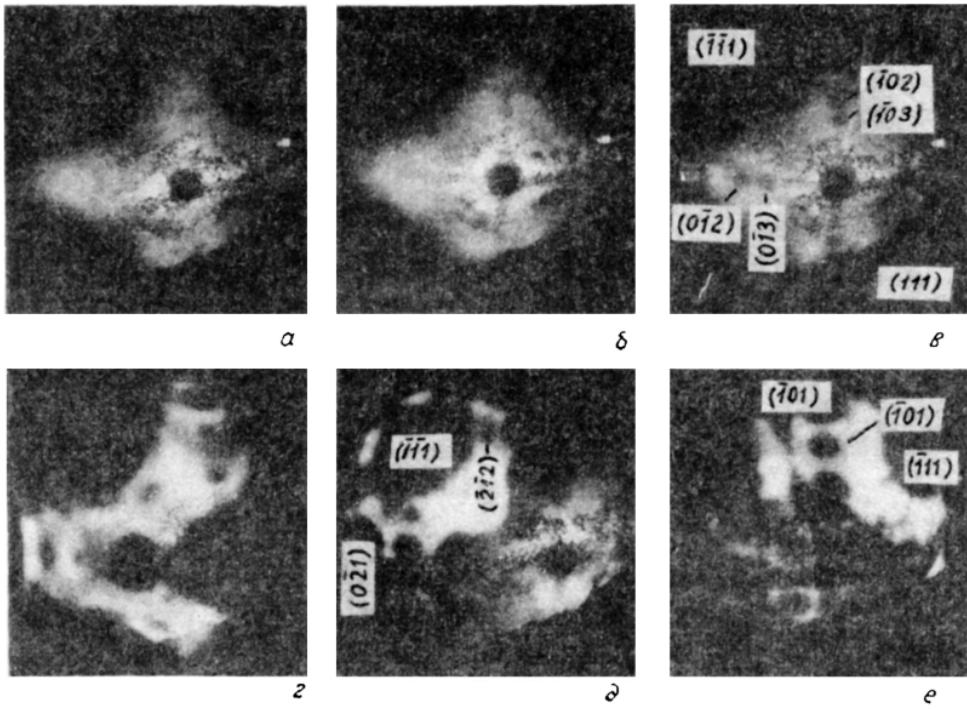
# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ КРЕМНИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ИРИДИЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И НАГРЕВА

*(C) О.Л. Голубев, Е.Л. Конторович, В.Н. Шредник*

Методами полевой электронной микроскопии исследовалась конденсация Si на Ir-острие и последующие изменения формы кристалла при нагреве острия в присутствии сильного электрического поля. Обнаружено заметное упрочнение решетки Ir в результате диффузии в нее Si. При конденсации на Ir 10–12 моноатомных слоев Si термополевая обработка приводила к росту микровыступов в областях {113}–{112}, не наблюдавшихся при иных условиях, что связывается с полевой реконструкцией этих граней.

В работах [1,2] было показано, что при прогреве в сильном электрическом поле W-острий, покрытых слоями Si, происходила реконструкция центральной наиболее плотноупакованной грани {110}, на которой вырастал одиночный микровыступ радиусом в десятки ангстрем, состоявший из смеси атомов W и Si. Термополевые микровыступы никогда не наблюдались на грани {110} W при прогреве в сильном поле острий чистого W или прогреве W-острий, покрытых Si, но в отсутствие внешнего электрического поля. Явление это было названо полевой реконструкцией, поскольку для этого требовалось 2 фактора: наличие внешнего электрического поля напряженностью  $F = 0.3\text{--}0.6 \text{ В}\text{\AA}$  и "стимулирующего" адсорбата Si в количестве от  $n = 0.75\text{--}0.8$  монослоя до  $n = 3\text{--}4$  монослоя; интервал температур  $T$ , в котором наблюдалась полевая реконструкция, составлял  $T = 1150\text{--}1400 \text{ K}$ .

Целью данной работы было установить, будет ли наблюдаться полевая реконструкция, если при том же адсорбате — Si заменить подложку с W на Ir. Иридий — металл также переходный, но другой структуры — (ГЦК) с иными физическими и химическими свойствами. Работы с системой Si–Ir, выполненные с использованием разнообразных методов [3–7], указывают, что в данной системе наблюдается целое семейство силицидов: от  $\text{Ir}_3\text{Si}$  до  $\text{IrSi}_3$ . При этом Si диффундирует в объем Ir при весьма низких  $T \geq 600\text{--}700 \text{ K}$ , начиная с покрытий  $n \approx 0.2$  монослоя, однако очистить Ir от Si можно только в процессе длительного прогрева при  $T \approx 2300 \text{ K}$ , когда активно испаряется уже и сам Ir.



**Рис. 1.** Полевые электронные изображения поверхности Ir-острия радиусом  $r = 1,2 \text{ мкм}$ ; после конденсации  $n$  монослоев Si при различных  $T$  острия: *a* —  $n = 0.5$ ,  $T = 1400 \text{ К}$ ; *b* —  $n = 1$ ,  $T = 1400 \text{ К}$ , начало формирования “поверхностного силицида”; *c* —  $n = 1.5$ ,  $T = 1500 \text{ К}$ , структура “поверхностного силицида”; *d* —  $n = 5$ ,  $T = 1400 \text{ К}$ , наросты объемного силицида, *e* —  $n = 5$ ,  $T = 1400 \text{ К}$  и последующий прогрев при  $T = 1400 \text{ К}$  и  $F = 0.3 \text{ В/}\text{\AA}$ , нарост на грани  $\{111\}$ , острие слабо перестроено.

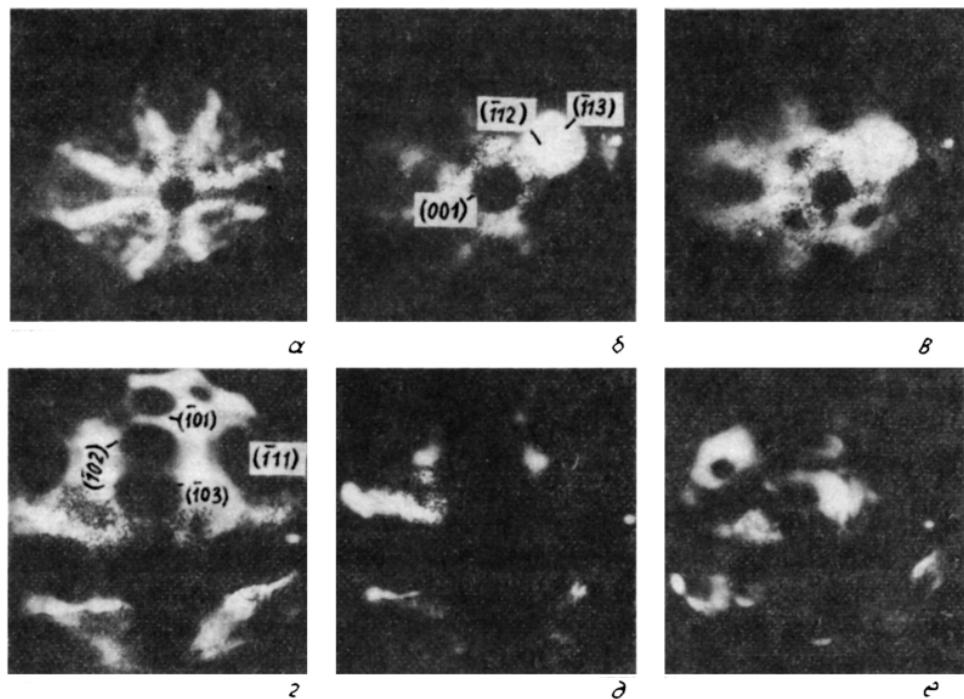
Работа выполнялась с помощью методики полевой электронной микроскопии. Источниками Si служили прямональные штабики из низкоомного Si с  $\rho = 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Вакуум в приборе —  $10^{-10} \text{ Тор}$  по адсорбирующему газам.

Конденсация Si на поверхности Ir при низких  $T = 300\text{--}600 \text{ К}$  не изменяет как-либо эмиссионное изображение поверхности, оно практически неотличимо от чистого Ir. При этом работа выхода поверхности  $\varphi$  снижается от исходной  $\varphi = 5.0 \text{ эВ}$  до  $\varphi = 4.85 \text{ эВ}$  при покрытиях от моноатомного слоя и выше. Рост  $T$  подложки при напылении Si приводит к изменению эмиссионной картины. Начиная с  $T = 700 \text{ К}$  и  $n = 0.5$  монослоя: наблюдается формирование плоских граней типа  $\{012\}$ ,  $\{013\}$  и  $\{011\}$ . Данный процесс заканчивается формированием характерной струк-

туры с гранями типа {012}, {013} и {011}, а также {113}. Эмиссионные изображения, соответствующие таким структурам, представлены на рис. 1, *a*–*e*. Таким образом, конденсация Si на поверхности Ir даже в отсутствие внешнего электрического поля вызывает изменение огранки поверхности Ir подобно формированию “поверхностного силицида” в системе Si–W [8]. По аналогии с системой Si–W структуру типа рис. 1, *a* можно назвать “поверхностным силицидом Ir”. Структура типа рис. 1, *a* всегда наблюдается как при наращивании, так и при удалении слоев Si. Структура поверхностного силицида отличается, таким образом, от низкотемпературных покрытий Si на Ir при  $T \leq 600$  К, которые не вызывают изменения огранки поверхности.

При покрытиях  $n \geq 2$  монослоев на различных гранях Ir-острия наблюдаются нарости силицида, которые имеют структуру Ir и симметрию грани Ir, на которой они вырастают. Подобные нарости, выросшие на гранях {111} и {110}, полученные конденсацией  $n = 4$ –5 монослоев Si при  $T$  острой 1400 К и последующем прогреве до  $T = 1700$  К, показаны на рис. 1, *g*–*e*. Видно, что на нарости, выросшем на грани {111} Ir, видны собственные грани типа {110} и {210} (рис. 1, *d*, *e*). Таким образом, при этих условиях происходит эпитаксиальный рост силицида на Ir, хотя силицид имеет структуру, отличающуюся от Ir, и в этом случае реализуется механизм роста Франка Ван дер Мерве. Эпитаксиальный рост силицида был обнаружен и в работе [9] на системе Si–Ni с помощью полевой ионной микроскопии и атомного зонда. На Ni-острие ориентации {111} эпитаксиально вырастал слой силицида  $\text{NiSi}_2$  гексагональной структуры.

Прогрев монослойного покрытия Si на Ir в присутствии внешнего электрического поля  $F = 0.3$ – $0.4$  В/Å вызывает обычный процесс формоизменения острия в электрическом поле, который наблюдается и на чистом Ir [10]: вначале — при низких  $T$  — перестройка в поле, т. е. расширение плотноупакованных граней {111} и {100}, при более высоких — образование макронаростов на гранях {111}, {100} и {110} и микровыступов на углах и ребрах острия и макронаростов. Процесс формирования одиночных микровыступов на плотноупакованных гранях, как следствие полевой реконструкции, такой же как на системе W–Si, не наблюдается. Единственное существенное отличие от перестройки чистого Ir — значительно более высокие  $T$ , при которых происходит перестройка в поле. Если чистый Ir заметно перестраивается уже при  $T \approx 920$  К и  $F = 0.3$ – $0.4$  В/Å, то при монослойном покрытии Si начало процесса перестройки наблюдается лишь при  $T \leq 1150$  К при тех же  $F$ . Поскольку, как показано в работе [7], диффузия Si в объем Ir начинает-



**Рис. 2.** Полевые электронные изображения поверхности силицида Ir после одновременного воздействия  $T$  и  $F$ :  $a-e$  — силицид получен конденсацией  $n = 10-12$  при  $T = 1400$  К;  $a$  —  $T = 1400$  К,  $F = 0.36$  В/Å,  $b$  —  $T = 1600$  К,  $F = 0.36$  В/Å и последующий прогрев при  $T = 1500$  К,  $e$  — после прогрева состояния “ $b$ ” при  $T = 1500$  К;  $z-e$  — силицид получен конденсацией  $n = 10-12$  при  $T = 1620$  К:  $z$  — исходная поверхность,  $d$  —  $T = 1000$  К,  $F = 0.3$  В/Å,  $e$  —  $T = 1320$  К,  $F = 0.36$  В/Å и последующий прогрев при  $T = 1400$  К.

ся уже при покрытиях  $n > 0.2$  монослоя, мы и в этом случае, по-видимому, имеем дело с перестройкой либо бедного кремнием силицида типа  $\text{Ir}_3\text{Si}-\text{Ir}_5\text{Si}$ , либо сильно разбавленного твердого раствора Ir-Si.

Иной характер термополевых формоизменений происходит в случае конденсации  $n = 10-12$  моноатомных слоев при  $T = 1400$  К. В этом случае образуется объемный силицид Ir, а на поверхности наблюдается характерная картина поверхностного силицида типа изображенного на рис. 1, e. В поле  $F = 0.3-0.5$  В/Å перестройка начинается при еще более высоких  $T$ , чем в монослойных покрытиях Si. Начальные стадии перестройки наблюдаются лишь при  $T \geq 1400$  К (рис. 2, a). В общем, процесс формоизменения носит тот же характер, что и в случае монослоиного покрытия Si, лишь при более высоких  $T$  обработки макронаросты вы-

растают на более рыхлых гранях {110} и {012}. Однако имеются и весьма интересные отличия. В случае прогрева при  $T = 1500\text{--}1700\text{ K}$  и  $F = 0.3\text{ V}/\text{\AA}$  образуются микровыступы, сильно понижающие напряжение, необходимое для получения одного и того же значения эмиссионного тока. Легкий прогрев острия при  $T = 1300\text{--}1800\text{ K}$  показывает, что выступы вырастают на гранях {113}{112} относительно слабо перестроенного острия. Рис. 2, б и в показывают наличие такого выступа после термополевой обработки при  $T = 1600\text{ K}$  и  $F = 0.3\text{ V}/\text{\AA}$  и сглаживания без поля при  $T = 1350\text{ K}$  и  $T = 1500\text{ K}$ . Одиночные микровыступы никогда не образуются на гранях {113}{112} при прогреве ни чистого Ir, ни покрытого монослоем Si. Таким образом, скорее всего и в этом случае происходит реконструкция областей {113}{112}, которая делает возможным рост одиночного микровыступа из силицида Ir. По-видимому, и в случае системы Si-Ir наблюдается полевая реконструкция, однако она наблюдается при перестройке объемного силицида и на рыхлых гранях.

На рис. 2, г, е показано термополевое воздействие на Ir-острие, на которое были сконденсированы те же  $n = 10\text{--}12$  монослоев Si, но при  $T = 1620\text{ K}$ . В этом случае вследствие более интенсивной объемной диффузии Si получился более разбавленный раствор с меньшей концентрацией атомов Si. На рис. 1, г показано исходное состояние поверхности, характеризующееся очень развитыми гранями {013}, {012}, {011}, {113}, {111}. Характерно, что в этом случае перестройка наблюдается уже при  $T \geq 1000\text{ K}$  (рис. 2, д), а макронаросты образуются при  $F = 0.3\text{--}0.4\text{ V}/\text{\AA}$  и  $T = 1320\text{--}1400\text{ K}$  (рис. 2, е). Следовательно, понижение концентрации атомов Si с образованием либо более бедных по составу силицидов, либо твердых растворов Si в Ir приводит к ситуации, более характерной для чистого Ir, чем для силицида с большим содержанием Si.

Следует отметить, что Si с трудом удаляется из объема Ir: даже длительный прогрев при  $T = 2300\text{ K}$  не приводит к полной очистке Ir-острия ни вследствие испарения, ни вследствие разбавления раствора за счет объемной диффузии Si (несмотря на то что атомы Si очень легко диффундируют в объем Ir с поверхности при весьма низких  $T$ ). Объясняется это, по-видимому, следующим обстоятельством. Для случая слаборазбавленных твердых растворов энергия сублимации растворенных атомов  $\lambda$  согласно [11]

$$\lambda = \lambda_0 + H_{\text{раств}},$$

где  $\lambda_0$  — энергия сублимации чистого растворенного компонента, а  $H_{\text{раств}}$  — теплота растворения. Для Si величина

$\lambda_0 = 4.67 - 4.90$  эВ по разным данным [12,13], теплота растворения  $H_{\text{раств}}$  Si в Ir неизвестна. Однако ее можно определить на основании данных работы [7], где было показано, что при десорбции Si из Ir величина  $\lambda$  нарастала от  $\lambda = 5.0$  эВ на начальном этапе десорбции до  $\lambda = 6.6$  эВ на ее завершающем этапе, когда наверняка реализовался случай разбавленного раствора. Следовательно,  $H_{\text{раств}} = 1.7 - 1.9$  эВ. Подобная высокая величина не является удивительной, для системы Si-Fe была определена  $H_{\text{раств}} = 1.26$  эВ [11]. Учитывая тот факт, что для чистого Ir  $\lambda_0 = 6.5 - 6.9$  эВ [12,13], в случае системы Si-Ir мы имеем пример практически конгруэнтного сплава, когда состав пара соответствует составу твердого тела и атомы Si испаряются вместе с атомами Ir примерно с одинаковой скоростью. Поэтому длительные эксперименты с конденсацией достаточно большого количества Si приводят в конце концов к накапливанию Si в объеме Ir, что проявляется, в частности, в том, что наросты силицида начинают образовываться тем легче (при меньших  $n$  и  $T$ ), чем больше проведено экспериментов с конденсацией Si.

Взаимодействие Si с Ir отличается от взаимодействия с W еще и тем, что в случае W наличие в объеме атомов Si приводит к разрыхлению решетки и ослаблению связей между атомами, тогда как в случае системы Si-Ir межатомные связи усиливаются. Если для W растворенные атомы Si вызывают заметное понижение  $T$  (от 2000 до 1560 К при том же F), необходимой для роста термополевых макронаростов [8], то для системы Si-Ir наблюдается заметный рост  $T$  (от 920 до 1500 К), при которых происходит перестройка поверхности острия.

Работа выполнена в рамках проекта № 94-02-06053 РФФИ.

#### Список литературы

- [1] Butenko V.G., Vlasov Yu.A., Golubev O.L. et al. // Surf. Sci. 1992. V. 266. P. 165-169.
- [2] Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1996. Т. 66 (3). С. 88-96.
- [3] Sousa Prise J., Ali P., Growder B. et al. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 35 (2). P. 202-204.
- [4] Ohdmorai I., Kuan T.S., Tu K.N. // Journ. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 11. P. 7020-7029.
- [5] Liu H.F., Liu H.M., Tsong T.T. // Surf. Sci. 1986. V. 171. N 3. P. 501-514.
- [6] Агеев В.Н., Потехина Н.Д., Соловьев С.М. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 2. С. 47-54.
- [7] Галль Н.Р., Рутъков Е.В., Тоннегоде А.Я. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1988. № 10. С. 47-53.
- [8] Butenko V.G., Golubev O.L., Shrednik V.N. // 38th Int. Field Emission Symp. Program and Abstracts. Vienna, 1991. P. 1-3b.

- [9] Liu H.F., Liu H.N., Tsong T.T. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. P. 524-526.
- [10] Бутенко В.Г., Голубев О.Л., Конторович Е.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 8. С. 86-91.
- [11] Brandon D.G. // Surf. Sci. 1966. V. 5. P. 137-148.
- [12] Мюллер Э., Цонь Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургия. 1972. С. 360.
- [13] Миллер М., Смит Т. // Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. С. 304.

Поступило в Редакцию  
18 марта 1996 г.

---