

# Наблюдение самоорганизации поверхности кристаллов вольфрама при термодиффузии атомов с помощью метода сканирующей туннельной микроскопии

© В.Ю. Витухин, И.В. Закурдаев

Рязанская государственная радиотехническая академия,  
391000 Рязань, Россия

(Поступила в Редакцию 5 июня 1996 г.  
В окончательной редакции 10 января 1997 г.)

С использованием метода сканирующей туннельной микроскопии исследована начальная стадия фасетирования вицинальной грани (110) вольфрама при отжиге кристалла в условиях, близких к термодинамическому равновесию, и термодиффузионного массопереноса. В первом случае исходные нанофасетки (следы электрохимической полировки) с частотой следования  $q = (3-4) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  объединяются, образуя микроступени с выраженной огранкой. Во втором случае на фоне сохраняющихся нанофасеток образуется волноподобная в виде синусоидального гофра структура. Частота гофрировки хорошо совпадает с теоретически рассчитанной на основе модели поверхностного массопереноса.

Направленная миграция атомов вдоль поверхности вызывает развитие на поверхности металлических и полупроводниковых кристаллов периодических волноподобных или ступенчатых структур. Были рассмотрены особенности протекания процесса у переходных металлов [1], а также на поверхности кристаллов кремния [2]. В [3] методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) впервые наблюдали образование периодических неровностей на сверхтонких пластинах золота при электродиффузии.

Интерес к процессам фасетирования, особенно на ранних стадиях и при малых возмущениях, стимулируется в последнее время фундаментальными исследованиями в области наноэлектроники, в частности созданием квантовых структур пониженной размерности [4].

В [1,5] мы отмечали, что определяющую роль в процессе зарождения волноподобных фасеток играют случайные неровности, которые остаются на поверхности кристаллов после механической и электрохимической полировок. Авторы [6] считают, что неровности поверхности вплоть до размера атомного масштаба реального кристалла можно представить в виде набора синусоид разложения Фурье. Расчетным путем показано, что направленная миграция атомов сопровождается выделением одной из Фурье-компонент, которая в дальнейшем задает период рельефа.

Авторы [7], записав диффузионное уравнение, описывающее изменение формы поверхности, ищут решение в виде интеграла Фурье и получают конечное выражение для периода фасеток, которое полностью совпадает с полученными нами в [1]. Из решения следует, что существует гармоника  $q_m$ , которая растет с максимальной скоростью:

$$q_m = [(\partial D_s / \partial \theta) F / D_s \gamma \omega]^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии,  $\theta$  — тангенс угла отклонения от средней плоскости,

$\gamma$  — удельная поверхностная энергия,  $\omega$  — объем атома,  $F$  — внешняя сила. В случае термодиффузии  $F = Q^* \nabla T / T$ , где  $Q^*$  — теплота переноса,  $\nabla T$  — градиент температуры,  $T$  — температура. Конечный период фасеток связан с  $q_m$  соотношением  $\lambda_m = 2\pi / q_m$ .

Целью настоящей работы является экспериментальная проверка соотношения (1) с использованием техники СТМ.

## 1. Методика эксперимента

Нами использовался сканирующий туннельный микроскоп типа описанного в [8], работающий в атмосферных условиях. Тестирование прибора проводилось на образцах пиролитического графита [9]. Прибор позволяет устойчиво наблюдать ступени двух-трехатомной высоты и атомную структуру базовой плоскости графита.

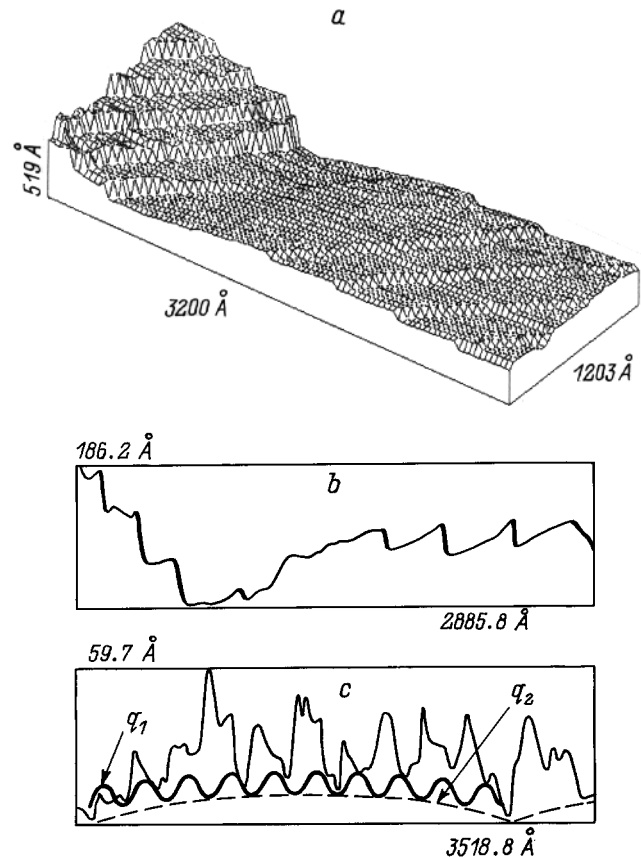
Пластины вольфрама с ориентацией поверхности (110), отклоненной на 3 и 6° в сторону [001], вырезались из полученного зонной плавкой монокристалла с уровнем чистоты 6N. Обработка поверхности кристаллов велась по стандартной методике: механическая шлифовка и полировка, затем электрохимическая полировка. Электрополировка проводилась в 5% растворе NaOH, удалялся слой не менее 0.3 мкм. После электрополировки образцы предварительно изучались в оптическом (NU-2) и электронном (JEOL JXA-50A EMP) микроскопах. В обоих случаях наблюдалась зеркально-гладкая поверхность без каких-либо периодических образований.

Кристаллы отжигались в вакууме при давлении остаточных газов  $p \approx 1 \cdot 10^{-6}$  Па. Нагревался центр образца; края охлаждались водой. Использовались кристаллы длиной от 1 до 4 см, что позволяло изменять градиент температуры при фиксированной температуре отжига. Температура в центре образцов составляла 2600 К. Максимальный градиент температуры достигал 3000 К/см. Температура измерялась микроскопом ОМП-043. Колебания температуры в процессе отжига не превышали  $\pm 15^\circ$ .

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

1) СТМ-наблюдение образцов после электрополировки. СТМ-изображения электрополированных поверхностей приведена на рис. 1, 2. Поверхность состоит как из атомно-гладких участков, так и из участков, покрытых нанofасетками (фигурами травления). Тонкий слой окисла на поверхности не препятствует наблюдениям ее структуры методом СТМ. Окисный слой может быть удален путем многократного сканирования поверхности образца зондирующим острием микроскопа. Эффект очистки продемонстрирован на рис. 1. Высота удаленного слоя  $B$  составляет  $0.8 \text{ nm}$ , слоя  $A$  —  $1.2 \text{ nm}$ , что соответствует 2–3 монослоям окисной пленки. Под слоем окисла также наблюдается атомно-гладкая поверхность (рис. 1,  $b$ ). Сканирование проводилось при положительном потенциале на острие относительно образца, равном  $50 \text{ mV}$ , и туннельном токе  $1 \text{ nA}$ .

Большая часть каждой грани покрыта нанofасетками (рис. 2,  $a$ ). Кристаллографическая ориентация террас фасеток соответствует углу выхода на поверхность плотноупакованных плоскостей (110). У кристаллов с углом разориентации поверхности по отношению к сингулярной грани  $\alpha = 6^\circ$  средняя длина фасеток  $\lambda \approx 27 \text{ nm}$  и высота  $h \approx 3 \text{ nm}$ . У кристаллов с  $\alpha = 3^\circ$  эти параметры составляли  $\lambda \approx 55 \text{ nm}$ ,  $h \approx 1.8 \text{ nm}$ , т.е. наблюдается корреляция длины террас с углом  $\alpha$  (рис. 2,  $b$ ). Микрофасетки расположены на протяженных неровностях

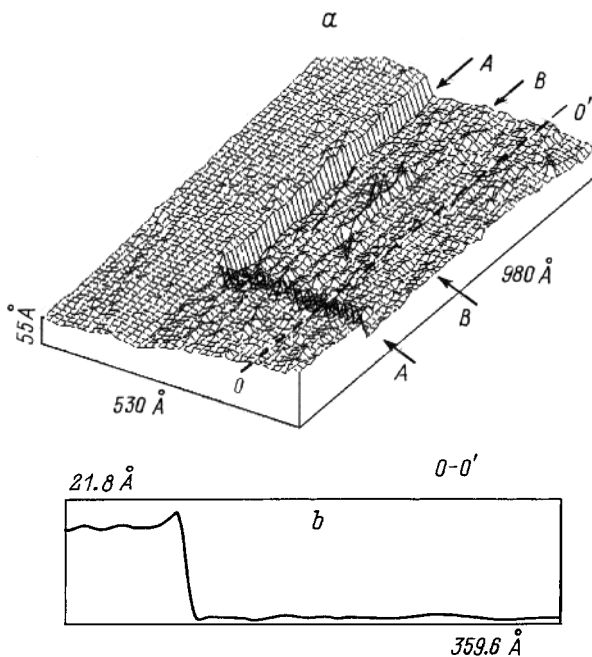


**Рис. 2.** СТМ-изображения поверхности монокристаллического вольфрама после полировки.  $a$  — эшелоны фасеток нанометровых размеров,  $b$  — расположение фасеток на микронеровности поверхности,  $c$  — сечение другого участка поверхности, где  $q_1$  — частота следования нанofасеток,  $q_2$  — частота следования протяженных неровностей.

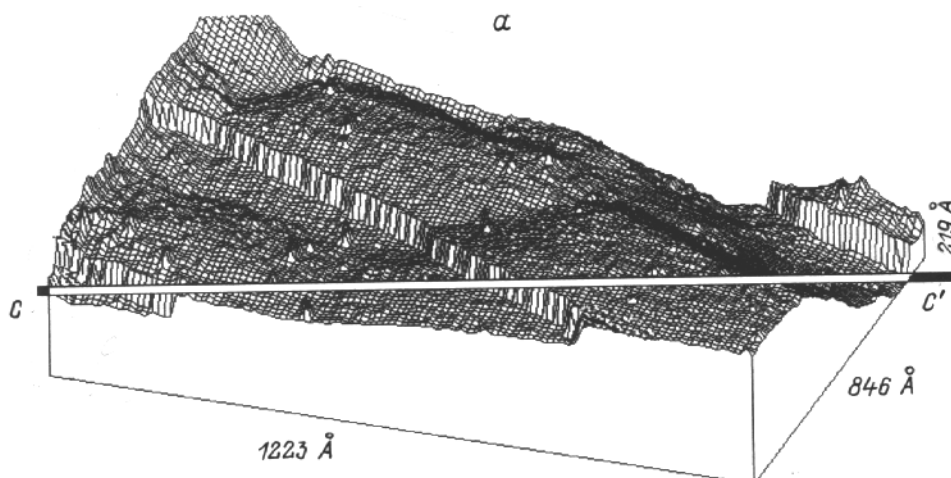
с периодом  $(3-5) \cdot 10^2 \text{ nm}$  и высотой  $1-2 \text{ nm}$ . Пример такой неровности показан на рис. 2,  $c$ . Протяженные неровности могут быть следами механической полировки поверхности кристаллов.

При электрохимической полировке возможно нанотравление поверхности. Результат не очевидный, так как обычно по данным электронно-микроскопических и дифракционных исследований предполагается, что электрохимическая полировка позволяет получить если не идеально ровную, то по крайней мере атомно-гладкую (на уровне одно-, двухатомных ступеней) поверхность. Можно предположить, что наблюдаемое травление связано с насыщенным ионами двойным слоем на границе металл-электролит, в котором режим полировки нарушается [9].

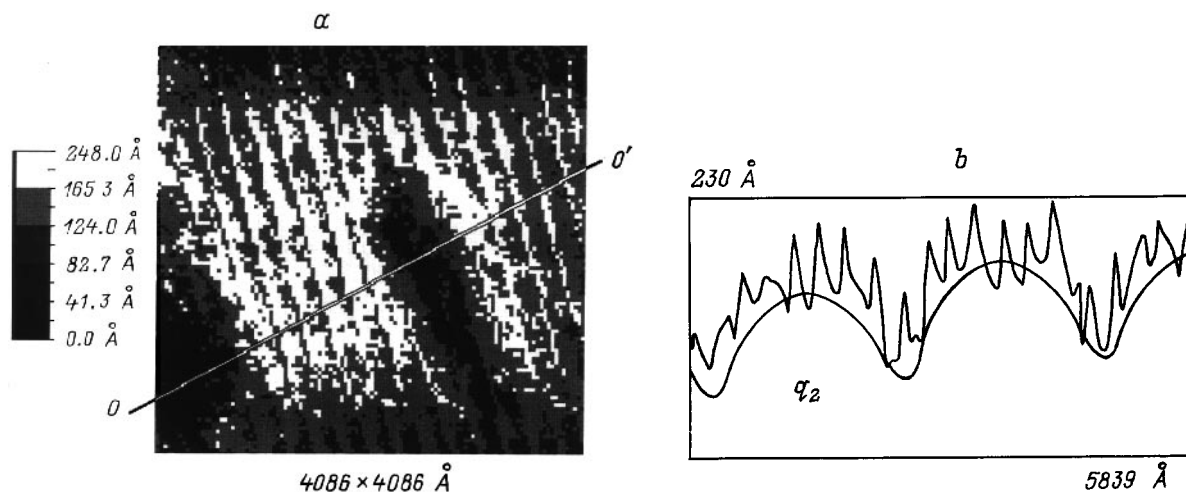
После проведенной подготовки поверхности образцов, традиционной для кристаллов вольфрама, СТМ-исследования позволили установить, что на поверхности могут наблюдаться два типа периодических образований с частотой  $q_1 \approx 4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (нанofасетки) и  $q_2 \approx 3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (протяженные неровности). Рассмотрим поведение этих неровностей в зависимости от вида отжига.



**Рис. 1.** Поверхность вольфрама после электрохимической полировки.  $a$  — ”очищающий эффект” многократного сканирования острия сканирующего туннельного микроскопа вдоль поверхности образца,  $b$  — профилограмма по направлению  $O-O'$ .



**Рис. 3.** СТМ-изображения поверхности монокристаллического вольфрама после отжига в течение 30 h при  $T = 2600$  К.  $a$  — трехмерное представление,  $b$  — сечение по диагонали  $C-C'$ .



**Рис. 4.** СТМ-изображение поверхности вольфрама после отжига в поле градиента температуры.  $a$  — вид сверху в масштабе шкалы серых оттенков,  $b$  — профиль поверхности в направлении  $O-O'$ .

2) СТМ-наблюдение образцов после отжига. У кристаллов вольфрама при изотермическом отжиге ( $\nabla T = 0$ ) только на вицинальных гранях, близких по ориентации к (110), наблюдается образование фасеточной структуры "естественной шероховатости", связанной с минимизацией поверхностной энергии. Образование такой структуры связано с локальным переносом массы в пределах одной ступени и сопровождается выходом на поверхность плотноупакованных плоскостей (110).

СТМ-исследования таких граней после отжига в течение 20–40 h при  $T = 2600$  К ( $\sim 0.7T_m$ ) показывают, что нанофасетки с частотой  $q_1$  объединяются и на их месте образуются более крупные ступени с выраженной уже на ранних стадиях огранкой (рис. 3). При более длительном отжиге (150–200 h) процесс слияния фасеток продолжается, при этом образуются ступени с  $\lambda = 2\text{--}5 \mu\text{m}$ , которые легко наблюдать в оптическом микроскопе [1].

СТМ-картина образца с  $\alpha = 6^\circ$  после отжига в поле градиента температуры  $\nabla T = 400$  К/см при  $T = 2400$  К и  $t = 40$  h приведена на рис. 4. В этом случае характер процесса резко отличается. Видно, что наибольшее развитие получила вторая гармоника  $q_2$ . Высота неровностей увеличивалась до 7–8 nm, т.е. в 3–4 раза. В то же время параметры первой гармоники  $q_1$  практически не изменились. Наблюдается процесс самоорганизации поверхности в виде образования волноподобной структуры. Структура появляется не на всей поверхности грани, а на участках с наиболее выраженными неровностями  $q_2$ . Фронт волн-фасеток вытягивается по направлению, близкому к плотноупакованному [111]. Оптическая фотография поверхности того же кристалла в зоне с  $\nabla T = 2000$  К/см и  $T = 2400$  К приведена на рис. 5. Картина аналогична наблюдаемой с использованием СТМ. Процесс начинается вблизи локальных неровностей, и ступени имеют четко выраженную волнистую структуру.

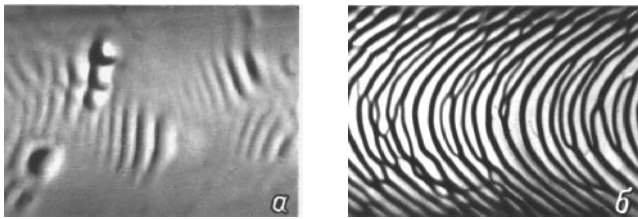


Рис. 5. Оптические фотографии поверхности кристалла, показанного на рис. 3 и 4 (увеличение 800). *a, b* — поверхность после 30 и 150 h отжига соответственно.

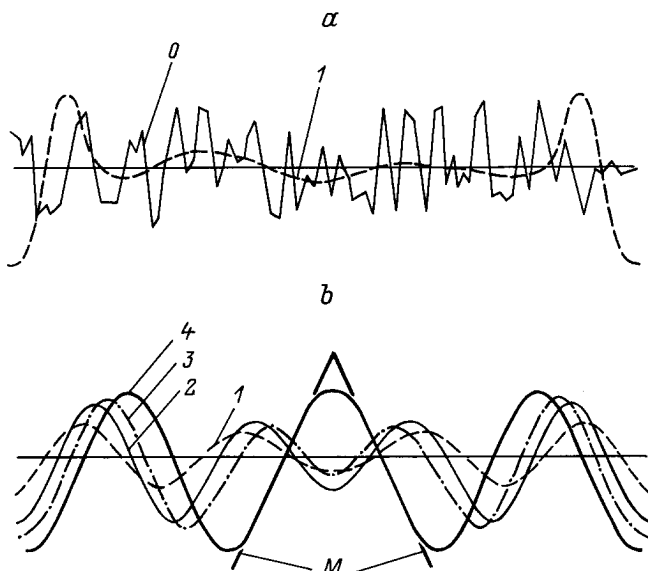


Рис. 6. Результаты теоретического расчета для модели формирования ступенчатого рельефа на поверхности [6]. *a* — для случая развития начального рельефа в течение короткого промежутка времени: *O* — исходная поверхность, *I* — через 15 h; *b* — результаты для длительных промежутков времени (часов): *I* — через 420, *2* — через 920, *3* — через 2120, *4* — через 3120; *M* — равновесные склоны.

При более длительном отжиге ( $t \geq 150$  h) волны распространяются по направлениям [111], заполняют всю поверхность кристалла, и только на поздних стадиях у них появляется огранка (рис. 5, *b*).

Изотермический отжиг кристалла в течение  $t = 10$  h при высокой температуре  $T = 0.9T_m$  с целью нивелировки поверхности, т.е. разглаживания следов полировки, не исключает в дальнейшем образование периодических структур в поле внешних сил, но время их зарождения на уровне СТМ-наблюдений возрастает в 2–3 раза с сохранением наблюдаемой периодичности.

Итак, наблюдаемая с применением СТМ начальная стадия фасетирования поверхности вольфрама в поле внешних сил хорошо согласуется с теоретически предсказанной. На рис. 6 приведена расчетная кривая изменения профиля поверхности, взятая из [6]. Экспериментальная профилограмма (рис. 4) практически от нее не отличается.

Используя (1), рассчитаем величину  $q_m$  и сопоставим ее с экспериментальным значением  $q_2$ . В [10,11] приведены полученные нами экспериментально значения  $D_s$  и  $Q^*$  для разных граней кристалла вольфрама. Оценку  $\partial D_s / \partial \theta$  проведем, исходя из следующих соображений. Исследуемые кристаллы имели по оси направление, близкое к [001]. Изменение ориентации поверхности кристаллов проводилось при переходе от грани (110) к ближайшей сингулярной грани (111). Предполагая, что величина  $D_s$  изменяется плавно на этом переходе, находим среднюю величину  $\partial D_s / \partial \theta = (D_s^{(111)} - D_s^{(110)/[100]}) / \text{tg } \beta = 0.86 \cdot 10^{-6}$ . Здесь  $\beta = 35^\circ$  — угол между направлениями [110] и [111]. Далее, принимая  $D_s = 0.15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $\gamma = 2000 \text{ erg/cm}^2$  [1],  $\omega = 1 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ ,  $Q^* = 5 \text{ eV}$ ,  $\nabla T = 400 \text{ K/cm}$ ,  $T = 2400 \text{ K}$ , получаем  $q_m \approx 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , что по порядку величины совпадает с наблюдаемой экспериментально.

Работа выполнена в рамках программы "Физика твердотельных наноструктур" при поддержке Министерства науки и технической политики РФ (проект № 2-022/4).

## Список литературы

- [1] И.В. Закурдаев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **40**, 8, 1554 (1976).
- [2] Б.З. Ольшанецкий, А.И. Никифоров, В.И. Машанов. ФТТ **23**, 10, 3136 (1981).
- [3] M. Paniccia, P. Flinn, R. Reifengerger. J. Appl. Phys. **73**, 12, 8189 (1993).
- [4] Ж.И. Алферов, А.Ю. Егоров, А.Е. Жуков, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Н.Н. Леденцов, Б.Я. Мельцер, В.М. Устинов. ФТП **26**, 10, 1715 (1992).
- [5] И.В. Закурдаев. ФТТ **11**, 12, 3463 (1969).
- [6] G. Froberg, P. Adam. Acta Met. **23**, 365 (1975).
- [7] Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. М. (1984). 124 с.
- [8] С.И. Васильев, Я.Н. Моисеев, Н.И. Никитин, С.В. Савинов, И.В. Яминский. Электрон. пром-сть **3**, 36 (1991).
- [9] В.Ю. Витухин, И.В. Закурдаев, О.В. Киреева, А.И. Руденко. Материалы XII Междунар. конф. "ВИП-95". М. (1995). 60 с.
- [10] И.В. Закурдаев, А.Д. Цыганов. ФТТ **15**, 6, 1657 (1973).
- [11] И.В. Закурдаев, Г.И. Мельник. ФТТ **19**, 7, 1969 (1977).