

05;10;11;12

Исследование поверхностных и объемных дефектов в углероде и кремнии методами автоионной и сканирующей туннельной микроскопии

© А.Л. Суворов, Ю.Н. Чеблуков, Н.Е. Лазарев, А.Ф. Бобков, М.О. Попов, В.П. Бабаев

Институт теоретической и экспериментальной физики,
117259 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 28 сентября 1998 г.)

Методами автоионной и сканирующей туннельной микроскопии проведено параллельное комплексное исследование поверхностных и объемных дефектов в углероде и кремнии. Образцы облучались ионами He^+ , Ar^+ и Bi^+ с энергиями 20–30 keV при комнатной температуре. Флюенсы облучения составили $10^{18} - 10^{20} \text{ ion/m}^2$. Установленные параметры обедненных зон и каскадов атомных смещений сравниваются с теоретическими оценками. Показано, что дозированная ионная бомбардировка поверхности материалов может быть использована как эффективная радиационная технология приготовления автоэмиссионных катодов для целей вакуумной микроэлектроники.

Введение

Несмотря на то что два современных, чрезвычайно чувствительных и плодотворных экспериментальных метода анализа поверхности твердых тел — автоионная (АИМ) [1] и сканирующая туннельная (СТМ) [2] микроскопии имеют целый ряд принципиальных отличий, их часто рассматривают совместно как родственные, логично дополняющие друг друга. Так, проводимый в этом году уже в 45-й раз ежегодный Международный симпозиум по полевой эмиссии (см., например, [3,4]) сразу же после создания методики СТМ включил ее наряду с АИМ, автоэлектронной микроскопией (АЭМ) и квантово-механическими процессами в сильных электрических полях в свою тематику. Более того, к настоящему времени в мире создано несколько прибор-комбайнов, реализующих обе указанные методики [5].

Объединяет АИМ и СТМ, как известно, то, что обе они позволяют получать атомарное разрешение, а также то, что в их основе лежит явление автоэлектронной эмиссии и для получения полей необходимой напряженности в обеих методиках используются острия. Принципиальным же различием является то, что в первом случае (АИМ) острие играет роль образца, тогда как во втором (СТМ) — зонда, сканирующего поверхность относительно плоского образца. Обе методики дают возможность получить с атомарным разрешением изображения поверхностей образцов из электропроводящих материалов, однако в случае АИМ использование контролируемого испарения полей позволяет получить изображения многих (десятков и сотен) поверхностных атомных слоев, проникая взглядом в объем материала. В случае СТМ это невозможно. Наконец, современные автоионные микроскопы снабжены приставками для зондового масс-спектрометрического анализа химической природы наблюдаемых на микроскопическом изображении поверхностных частиц [6]. И в этом плане атомно-зондовый автоионный микроскоп — действи-

тельно прибор-комбайн, объединяющий две взаимодополняющие экспериментальные методики для исследований различных свойств одного и того же образца. В случае же комбайна СТМ–АИМ автоионный микроскоп играет хотя и весьма важную, но все же абсолютно косвенную роль анализатора качества и параметров зонда, с помощью которого исследуют образец.

В принципе список общих черт и различий АИМ и СТМ можно было бы еще существенно продолжить. Рассматривая все их в совокупности, авторы настоящей работы пришли к выводу, что обе указанные методики могут действительно эффективно дополнять друг друга и их параллельное использование, в частности при исследовании радиационных эффектов на поверхности и в объеме электропроводящих материалов, весьма целесообразно. Отметим также, что если для методики АИМ направление таких исследований является существенно разработанным и традиционным [7,8], то в отношении СТМ к настоящему времени опубликовано небольшое количество разрозненных работ (см., например, [9,10]).

Этой работой авторы открывают серию взаимосвязанных АИМ и СТМ исследований, проводимых в значительной степени в рамках Проекта МНТЦ.¹

Образцы

В качестве исследуемых материалов в настоящей работе были выбраны кремний и углерод (графит). Учитывая тот факт, что изучаемые (в первую очередь по причине более простой реализации процедур приготовления образцов и самих микроскопических анализов) методиками АИМ и СТМ материалы заметно различаются,

¹ Проект № 467-97 "Атомно-зондовая автоионная и сканирующая туннельная микроскопия дефектов и структурно-фазовых превращений в металлах и сплавах при импульсном и стационарном облучении высокоэнергетичными частицами" проводится в течение 01.12.97–30.11.99, финансируется Международным научно-техническим центром (МНТЦ).

авторы решили остановить свой выбор на материалах, предпочтительных для анализов с помощью СТМ, поскольку именно привлечение этой методики к изучению радиационных эффектов было одной из важных составных частей цели настоящей работы.

Образцы для АИМ анализов представляли собой игольчатые острия со средними радиусами кривизны вершин порядка 100.0 нм. Острия из кремния и высокопрочного реакторного графита МПГ-6 [11] готовились традиционным способом электрохимического травления из заранее нарезанных электроискровым методом штабиков сечением 0.3×0.3 мм.

Для СТМ исследований образцы представляли собой тонкие плоскопараллельные пластины размером 10.0×10.0 мм и толщиной ~ 0.5 мм с отполированной с одной стороны поверхностью. В случае кремния использовался материал марки КДБ-12 с ориентацией $\langle 100 \rangle$. Поскольку в работе использовался микроскоп, работающий на воздухе, то с целью предотвратить окисление поверхности применялось ее пассивирование смесью на основе HBF_4 [12]. Такая обработка обеспечивала очистку поверхности кремния и ее защиту от окисления в течение 30 ч.

Облучение образцов

Заранее изготовленные и предварительно просмотренные в микроскопах образцы были затем облучены ионами He^+ , Ar^+ и Bi^+ с энергиями от 20 до 50 keV вне микроскопов при комнатной температуре. Флюенсы облучения при этом составили $10^{18} - 10^{20}$ ion/m^2 . В случае облучения острий пучок бомбардирующих ионов был перпендикулярен их оси симметрии. При облучении пластин для СТМ анализов пучки ионов были нормальны к поверхности.

Результаты АИМ анализов

Как уже отмечалось выше, углерод и кремний являются весьма сложными материалами для их анализа методом АИМ, причём основная сложность связана с относительно низкими значениями испаряющих полей и с весьма нерегулярным характером самого процесса испарения полей. Следствия этого — крайняя нерегулярность получаемых АИМ изображений и практическая невозможность ввиду этого идентифицировать на них единичные точечные дефекты и их комплексы невысокой кратности. Тем не менее анализ АИМ изображений таких материалов все же позволяет идентифицировать на них небольшие поры и в ряде случаев обедненные зоны (результат развития в материале образцов каскадов атомных смещений [13]), достаточно точно определять их параметры — размеры, объем, геометрию и приближенно концентрацию в них вакансий. В благоприятных случаях в принципе возможны идентификация и определение ряда параметров дефектов дислокационного типа.

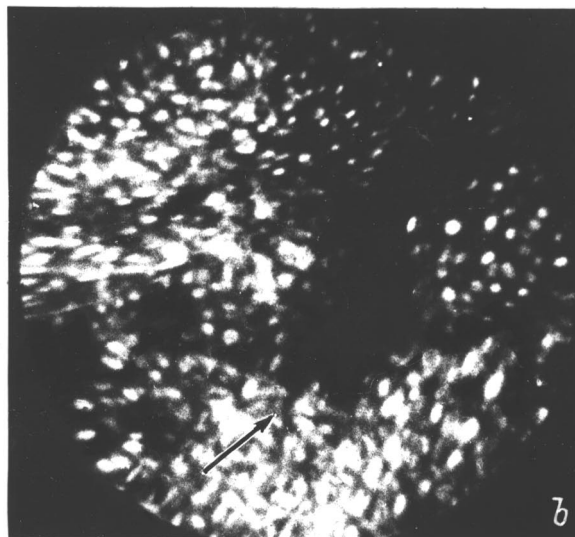
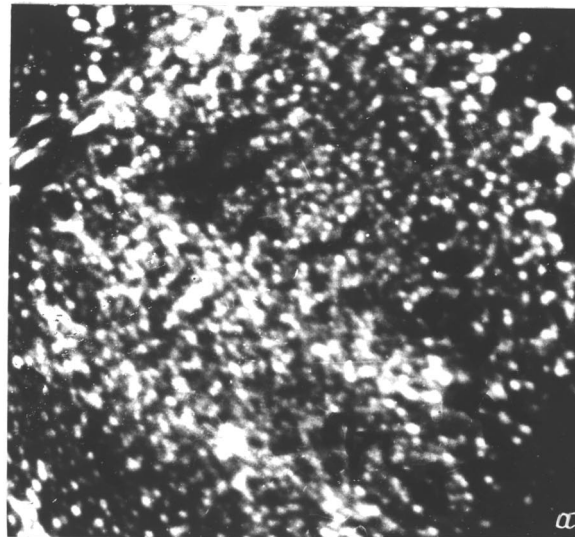


Рис. 1. АИМ изображения поверхностей эталонного (а) и облученного ионами Ar^+ с энергией 50 keV (b) образцов из высокопрочного реакторного графита МПГ-6. Флюенс облучения 10^{18} ion/m^2 .

В настоящей работе эксперименты проводились в высоковакуумном автоионном микроскопе ИТЭФ; температура образцов в процессе их микроскопического анализа составляла 78 К, в качестве изображающего газа использовался гелий. При исследованиях авторы использовали некоторые методические ухищрения, впервые реализованные ими в ранней работе [14].

Типичные примеры АИМ изображений поверхностей эталонного (а) и облученного ионами Ar^+ с энергией 50 keV (b) образцов из реакторного графита МПГ-6 приведены на рис. 1. Флюенс облучения составил 10^{18} ion/m^2 . Стрелкой на рис. 1, b указана обедненная зона, предположительно соответствующая развитию в кристаллической решетке образца единичного каскада атомных смещений. Два примера АИМ изображений поверхностей образцов из кремния, облученных ионами

Ar^+ с энергией 40 keV и ионами Bi^+ с энергией 30 keV, приведены на рис. 2, *a* и *b* соответственно. Относительно высокие флюенсы облучения в обоих случаях ($\geq 10^{20}$ ион/ m^2) позволяют предположить, что наблюдаемые дефектные области соответствуют перекрытию многих каскадов атомных смещений.

Отметим, что параметры обедненных зон изолированных каскадов могли быть установлены только для случаев, когда в процессе последовательного испарения полем облученных образцов дефектную область удавалось "вскрыть" и полностью пройти.

В табл. 1 и 2 приведены значения оцененных по АИМ изображениям некоторых параметров обедненных зон и каскадных функций ν для случаев облучения графита МПГ-6 и кремния соответственно. Анализируя эти данные, следует иметь в виду, что если объем обедненных зон был определен в настоящей работе достаточно точно (ошибка не превышает $\sim 15\%$), то концентрация в них вакансий, оцененная в соответствии с идеями

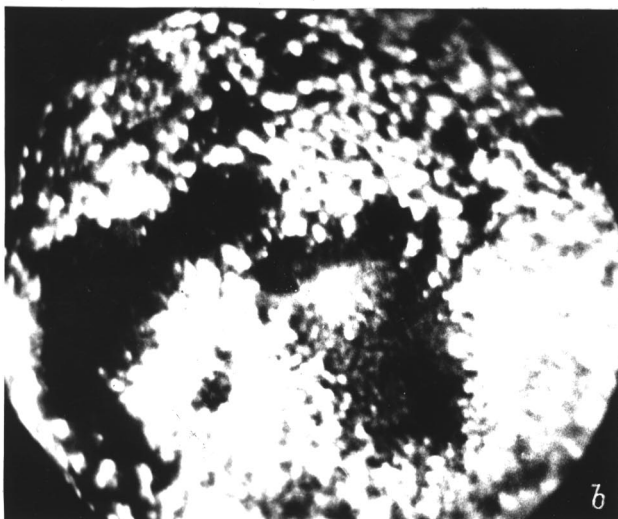
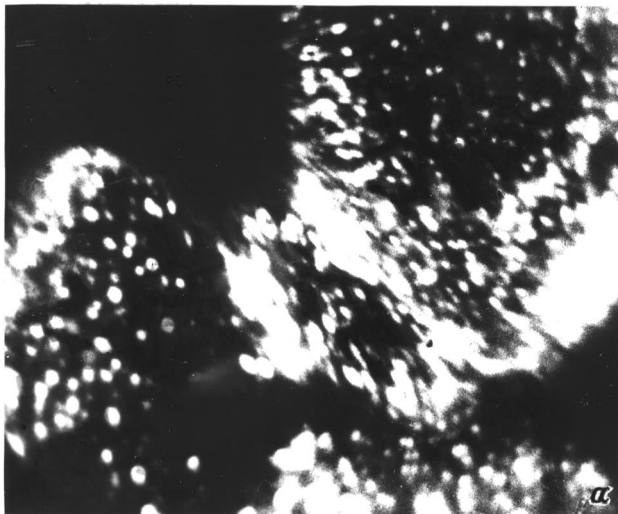


Рис. 2. АИМ изображения поверхностей образцов из кремния, облученных ионами Ar^+ с энергией 40 keV (*a*) и Bi^+ с энергией 30 keV (*b*). Флюенс облучения в обоих случаях $\geq 10^{20}$ ион/ m^2 .

Таблица 1.

Ионы	Энергия, keV	Атомный объем, Ω_e	Приближенная концентрация вакансий, %	Каскадная функция, ν
He^+	20.0	150	30	45
	30.0	180	30	54
	50.0	540	20	108
Ar^+	30.0	150	30	45
	40.0	350	30	105
	50.0	350	30	105
Bi^+	20.0	15	100	15
	30.0	15	100	15

Таблица 2.

Ионы	Энергия, keV	Атомный объем, Ω_a	Приближенная концентрация вакансий, %	Каскадная функция, ν
He^+	20.0	15	100	15
	30.0	20	100	20
	50.0	70	30	21
Ar^+	30.0	150	30	45
	40.0	150	30	45
	50.0	240	30	72
Bi^+	20.0	10	100	10
	30.0	15	100	15

работы [15], имеет точность не лучше $\sim 50 \div 60\%$. Соответственно этому такую же погрешность имеют и приведенные в таблицах каскадные функции ν .

Сравнивая приведенные в табл. 1 и 2 результаты с оцененными по простейшей формуле Кинчина–Пиза или модифицированной теории Снайдера–Нойфельда [13], легко увидеть следующее. В случае графита (углерода) установленные экспериментально параметры каскадов атомных смещений весьма близко соответствуют теоретическим оценкам. В случае же кремния расхождение подобных данных (экспериментальных и теоретических) составляет от 80 до 120%. Однако лишь отчасти это можно объяснить ошибкой при определении концентрации вакансий в обедненных зонах. Тем более, что характер АИМ изображений в случаях графита и кремния качественно подобен. По-видимому, окончательное заключение можно будет сделать после набора статистики.

Результаты СТМ анализов

Как уже указывалось выше, для анализов профилей поверхности эталонных и облученных образцов использовался сканирующий туннельный микроскоп, работающий на воздухе (производство российской фирмы КПД, марка SMM-2000-Г). Плоские углеродные (реакторный графит МПГ-6) и кремниевые образцы облучались в ионном

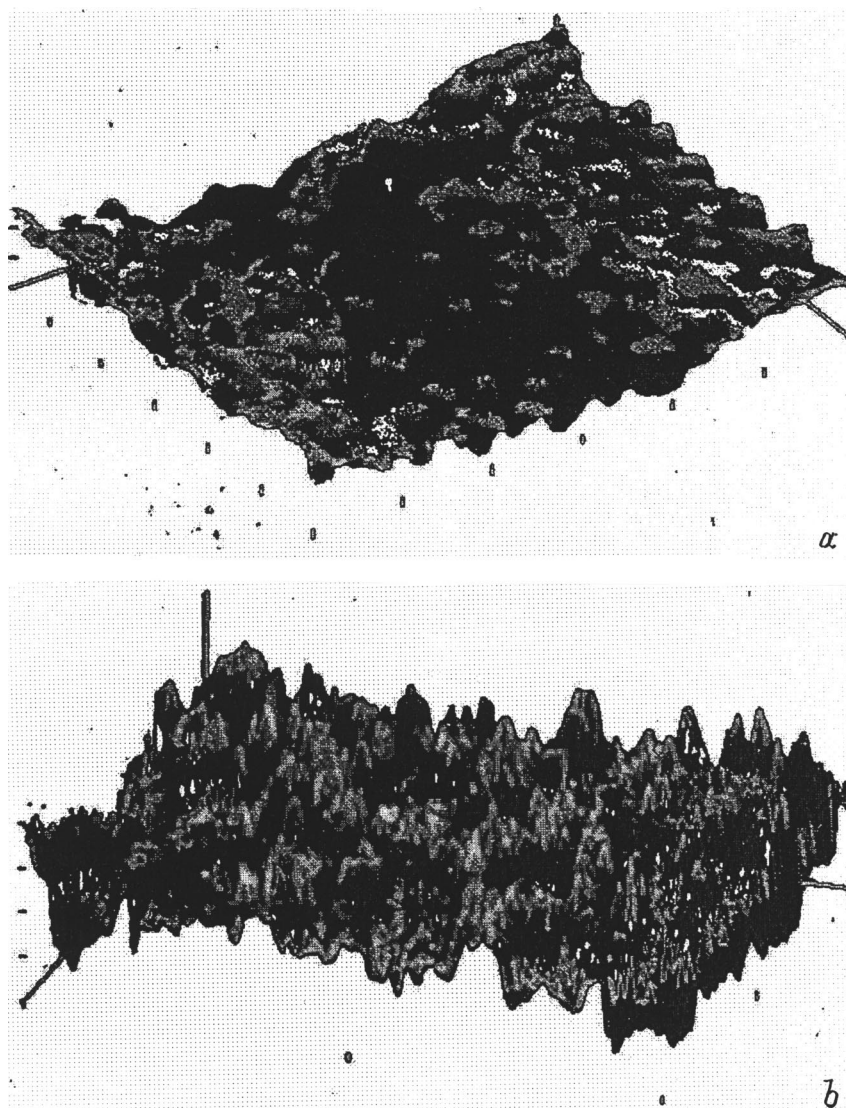


Рис. 3. СТМ изображения поверхностей эталонного (*a*) и облученного ионами Ag^+ с энергией 50 keV (*b*) образцов из реакторного графита МПГ-6. Флюенс облучения $\sim 10^{20}$ ион/м².

инжекторе в условиях технического вакуума (на уровне 10^{-4} Torr) ионами трех типов с энергиями, обозначенными в табл. 1 и 2. Поскольку существенной дополнительной целью работы являлась оценка возможностей и отработка радиационной технологии производства плоских автоэмиссионных катодов с развитой поверхностью [16], то для части облученных образцов были сняты вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии.

Весьма показательные, хотя и не вполне типичные СТМ изображения поверхности облученных образцов приведены на рис. 3, *b* и 4, *b*. При этом рис. 3 соответствует образцам из графита МПГ-6 (рис. 3, *a* — поверхность эталонного, необлученного образца), тогда как рис. 4 соответствует образцам из кремния (рис. 4, *a* — эталонный образец). В обоих случаях образцы облучались ионами Ag^+ с энергией 50 keV до флюенса $\sim 10^{20}$ ион/м². Именно при этих параметрах облучения и использовании указанных ионов получалась

наиболее развитая поверхность, именно в этих случаях снятые вольт-амперные характеристики (в координатах Фаулера–Нордгейма) были близки по своим параметрам приведенным в предшествующей работе авторов [17]. Величина автоэмиссионного тока, снимаемого с одного см² площади таких поверхностей, достигала 100 А для графита и 10 А для кремния при рабочем напряжении порядка 5.0 kV и удаленности плоского анода от катода в диодной конфигурации на 1.0 см.

Качественный анализ степени шероховатости поверхностей облученных образцов показал ее существенную зависимость как от величины коэффициента распыления, так и от параметров каскадов атомных смещений. Установлено, что поверхность более развита (т.е. степень шероховатости выше) в случаях ионного облучения, соответствующих более высоким значениям коэффициента распыления и большим размерам каскадных областей. Зависимость же степени шероховатости поверхности от

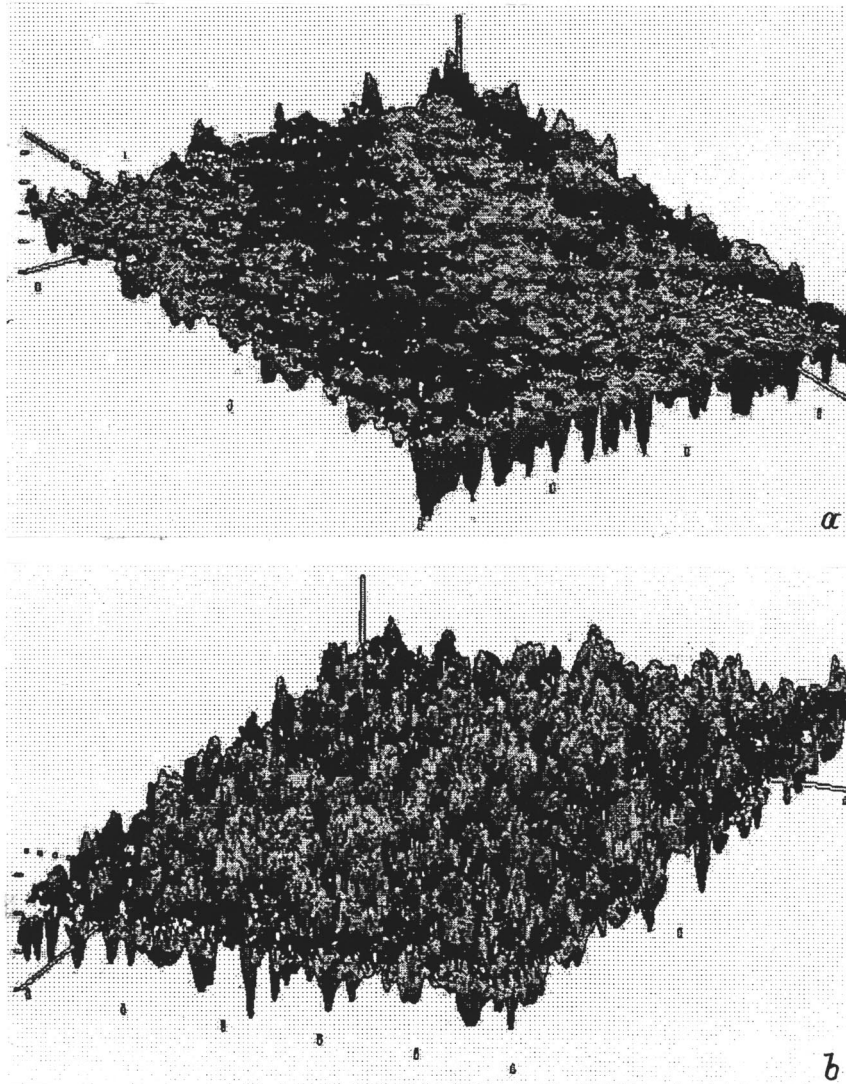


Рис. 4. СТМ изображения поверхностей эталонного (а) и облученного ионами Ar^+ с энергией 50 keV (b) образцов из кремния. Флюенс облучения $\sim 10^{20}$ ион/м².

флюенса облучения оказалась линейной лишь в определенных интервалах флюенсов. Качественно установлено существование некоторого порогового флюенса, превышение которого ведет к снижению степени шероховатости поверхности облучаемых материалов или, как минимум, к ее постоянству.

Исходя из известных значений коэффициентов распыления углерода и кремния ионами Ar^+ с энергией 50.0 keV [18], в настоящей работе для облученных образцов по СТМ изображениям их поверхностей были проведены оценки местоположения исходной поверхности.

Оценивалось, происходит ли при облучении только распыление (удаление) материала или часть распыляемых (точнее, смещаемых в каскадах атомных столкновений и частично распыляемых) поверхностных атомов достраивает формируемые микровыступы. Результаты таких оценок показывают, что в формировании

поверхностного рельефа распыляемые атомы составляют $\sim 60\%$ в случае графита и $\sim 80 - 90\%$ в случае кремния.

Выводы

1. Совмещение двух ультрамикроскопических методов — АИМ и СТМ при исследовании влияния различного рода облучения на поверхностную и объемную структуру материалов целесообразно, так как открывает возможности в получении дополнительной информации.

2. Сканирующая туннельная микроскопия — эффективный метод исследования поверхностных радиационных эффектов, контроля при отработке новых технологий модификации поверхности.

3. Параметры каскадов атомных смещений, развивающихся в высокопрочном реакторном графите МПГ-6 при его облучении ионами средних энергий, весьма близко соответствуют оцененным по существующим теориям.

4. Параметры каскадов атомных смещений, развивающихся в кремнии при его облучении ионами средних энергий, существенно отличаются от оцененных по существующим теориям; экспериментально установленная эффективность устойчивого смещения атомов в каскадах в кремнии оказалась на 80–120% меньшей, чем это следует из теории. Объяснить это только спецификой использованной методики нельзя.

5. При относительно малых энергиях каскадов атомных смещений в графите и кремнии (энергии первично-выбитых атомов на уровне 1.0–1.5 keV) дефектные области единичных каскадов представляют собой поры (обедненные зоны с концентрацией вакансий 100%).

6. Степень шероховатости поверхности при ионном облучении существенно зависит не только от коэффициента распыления, но и от параметров каскадов атомных смещений; для одного и того же материала она тем выше, чем выше значение коэффициента распыления и чем больше размер (объем развития) каскада. Увеличение флюенса облучения увеличивает степень шероховатости (“развитость”) поверхности лишь до определенного предела.

7. Радиационная модификация поверхности электропроводящих материалов — весьма эффективный способ производства плоских автоэмиссионных катодов с развитой поверхностью для целей вакуумной микроэлектроники. При этом оптимизация параметров радиационного воздействия предполагает варьирование типа бомбардирующих ионов и их энергии, углов падения на поверхность, плотности и флюенса облучения, температуры материала, возможно, характера его исходного напряженного состояния и спектра предварительно созданных (например, путем термообработки) дефектов кристаллического строения.

Список литературы

- [1] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Автоионная микроскопия. Принципы и приложения. М.: Металлургия, 1972. 360 с.
- [2] Binnig G., Rohrer H. // Rev. Mod. Phys. 1987. Vol. 59. P. 615.
- [3] Proc. of 42nd Intern. Field Emission Symposium. Appl. Surf. Sci. 1996. Vol. 94/95. P. 1–496.
- [4] Proc. of 43rd Intern. Field Emission Symposium. // J. de Physique IV. 1996. Vol. 6. Colloque C5. Suppl. JP III. N 9. P. 5-5–5-308.
- [5] Sakurai T., Hashisume T., Kamiya I. et al. // Progress Surf. Sci. 1990. Vol. 33. N 1. P. 3–88.
- [6] Миллер М., Смит Г. Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. 331 с.
- [7] Суворов А.Л. Автоионная микроскопия радиационных дефектов в металлах. М.: Энергоиздат, 1982. 167 с.
- [8] Суворов А.Л. Структура и свойства поверхностных атомных слоев металлов. М.: Энергоатомиздат, 1990. 296 с.
- [9] Kemmer H., Grafstrom S., Neitzert M. et al. // Ultramicroscopy. 1992. Vol. 42–44. P. 1345.
- [10] Matsukawa T., Suzuki S., Fukai T. et al. // Appl. Surf. Sci. 1996. Vol. 107. P. 227.
- [11] Свойства углеродных конструкционных материалов. Справочник / Под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия, 1975. 175 с.

- [12] Levets V.V., Beklmishev V.I., Loginov B.A. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1965. Vol. 34. Pt 1. N 4a. P. 1723.
- [13] Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы радиационного дефектообразования в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 272 с.
- [14] Долин Д.Е., Сосунов А.А., Суворов А.Л., Шешин Е.П. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 12. С. 115–121.
- [15] Суворов А.Л., Соколов А.Г. // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 379–383.
- [16] Brodie I., Spindt C. // Adv. Electron. Electron. Phys. 1992. Vol. 83. P. 1.
- [17] Суворов А.Л., Шешин Е.П., Протасенко В.В. и др. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 7. С. 156–160.
- [18] Андерсен Х., Бай Х. // Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Берриша. М.: Мир, 1984. Т. 1. Гл. 4. С. 194–280.