

06;13

## Радиационно-стимулированная поверхностная диффузия адатомов на грани {321} вольфрама

© Е.В. Саданов

Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“ НАНУ, Харьков-108, Украина  
E-mail: sadanov@kipt.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 4 августа 2014 г.

Методами полевой ионной микроскопии исследована эрозия поверхности вольфрама под действием бомбардировки ускоренными атомами гелия с энергией 5 keV. Обнаружено радиационно-стимулированное образование адатомов на грани {321}, локализованных в центральной области террас. Показано, что распределения адатомов на террасах {321} характеризуются наличием зон с нулевой концентрацией адатомов вблизи атомных ступенек. Существование пустых зон при радиационном воздействии указывает на протекание переходной поверхностной диффузии. Диффузионные пути адатомов могут достигать 6 межатомных расстояний на грани {321} вольфрама W, обнаруживая при этом анизотропию переходной радиационно-стимулированной поверхностной диффузии адатомов.

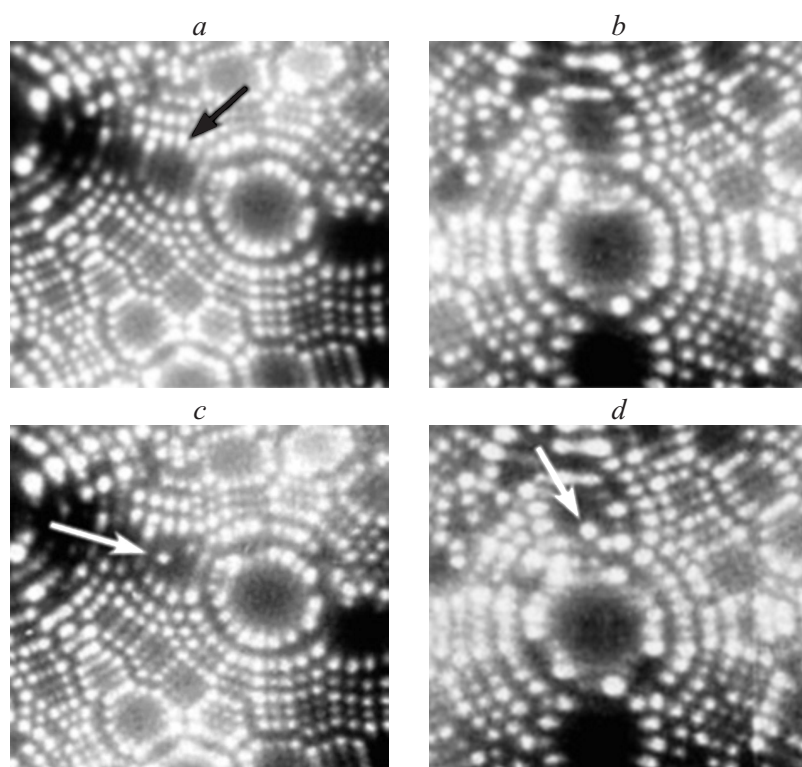
Взаимодействие атомов и ионов с поверхностью твердых тел интенсивно исследовалось в последние годы в связи с задачами направленного модифицирования структуры и свойств поверхности, радиационных нанотехнологий и решения проблем, связанных с первой стенкой управляемых термоядерных реакторов. Ионная бомбардировка существенно ограничивает стабильность автоэлектронных катодов, применяемых в современных электронных устройствах [1–4]. Методами полевой ионной и электронной микроскопии было установлено, что радиационная эрозия поверхности эмиттеров связана не только с кумулятивным катодным распылением, но и с процессами массопереноса, контролируемые радиационно-стимулированной поверхностной миграцией [5–7]. Индуцированная ионной бомбардировкой латеральная подвижность атомов приводит к их перераспределению на поверхности площадью до  $10^3 \text{ \AA}^2$  [8]. Этот процесс вносит существенный вклад в

формирование атомной топографии облучаемой поверхности, основные закономерности которого удовлетворительно описываются в рамках теории Брэдли–Харпера [9–11]. В частности, эрозия поверхности автоэмиттеров в процессе их эксплуатации происходит в основном за счет поверхностной самодиффузии, активированной ионной бомбардировкой. Однако механизм этого явления и его закономерности остаются во многом невыясненными. К настоящему времени большинство результатов получено феноменологическими методами, дающими интегральную информацию об усредненных значениях коэффициентов диффузии для различных граней. Данное сообщение посвящено исследованию методами полевой ионной микроскопии радиационно-стимулированной поверхностной диффузии собственных адатомов на плотноупакованной грани {321} W.

Эксперименты выполнялись с помощью двухкамерного полевого ионного микроскопа (ПИМ) с охлаждением образцов до 21 К при давлении остаточного газа  $10^{-7}$  Па. В качестве изображающего газа использовался гелий при давлении  $2 \cdot 10^{-3}$  Па. Игольчатые образцы с радиусами кривизны у вершины 15–50 нм изготавливались из вольфрамовой проволоки чистотой 99.98 wt.% путем электрохимического травления в 1 N водного раствора едкого натра. В ПИМ исследуемая часть образцов очищалась полевой десорбцией и подвергалась испарению в электрическом поле напряженностью 58 V/nm до формирования полусферической атомно-гладкой поверхности.

Микроскоп был снабжен источником ускоренных моноэнергетических атомов гелия с энергией до 5 keV, обеспечивающий поток  $(0.1–5) \cdot 10^{15}$  atom/(m<sup>2</sup> · s) [12]. Облучение проводилось в направлении, нормальном оси образцов, ориентированных вдоль кристаллографического направления  $\langle 110 \rangle$ . С целью уменьшения вероятности удаления в процессе бомбардировки ранее возникающих нарушений предельные флюенсы при каждом акте облучения ( $2.0 \cdot 10^{16}$  atom/m<sup>2</sup>) не превышали значений, соответствующих нескольким процентам покрытия граней точечными дефектами.

Проведенные эксперименты показали, что большая часть поверхностных нарушений, проявляющихся на изображении как точечные эмиссионные центры, формируется непосредственно в процессе облучения. Однако и по завершении облучения еще в течение нескольких секунд наблюдается появление новых ярких эмиссионных центров. Наблюдения показали, что за пределами этого небольшого переходного

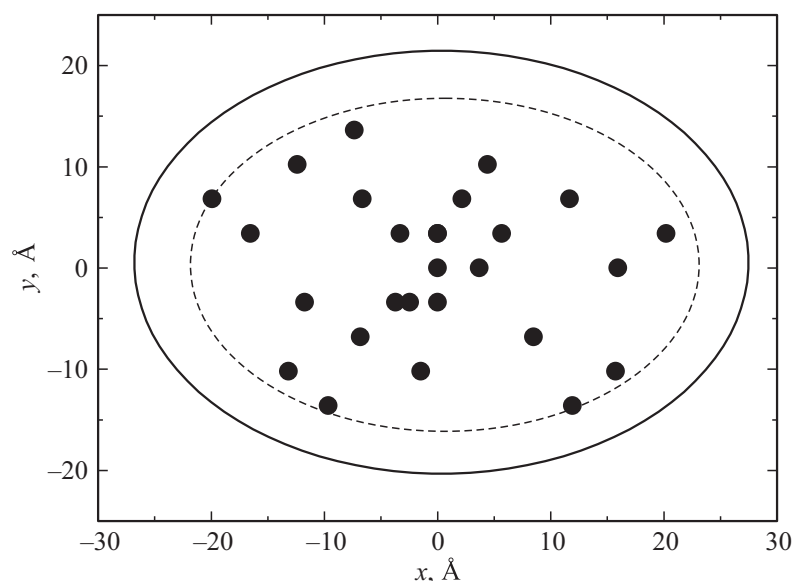


**Рис. 1.** Ионно-микроскопические изображения вольфрамовых образцов до (*a, b*) и после (*c, d*) облучения атомами с энергией 5 keV флюенсом  $2.0 \cdot 10^{16}$  atom/m<sup>2</sup>. Черной стрелкой отмечена исследуемая грань {321}. Белыми стрелками отмечены адатомы, образовавшиеся в результате облучения.

периода смещенные в результате облучения атомы, располагающиеся в различных поверхностных конфигурациях, остаются неподвижными при 21 К. Точечные радиационные нарушения, приводящие к эрозии поверхности, представляют собой атомы, смещенные из регулярных положений в позиции адатомов. Для адатомов характерны низкие координационные числа и высокая локальная напряженность поля, объясняющая их высокий эмиссионный контраст.

На рис. 1 приведены полевые ионно-микроскопические изображения поверхности двух игольчатых образцов до (*a, b*) и после (*c, d*) облучения атомами гелия с энергией 5 keV флюенсом  $2.0 \cdot 10^{16}$  atom/m<sup>2</sup> при температуре 21 К. Сопоставление атомной топографии грани {321} (отмеченной черной стрелкой) до и после облучения обнаруживает появление точечных эмиссионных центров (отмечены белыми стрелками). Такие же радиационно-индуцированные эффекты в виде точечной эрозии наблюдались в W и на различных плотноупакованных гранях [7,12]. Большая часть радиационных нарушений возникает в результате прямого взаимодействия пучка с поверхностью. Однако продолжение точечной эрозии поверхности в течение некоторого времени после облучения ( $\sim 20$  s) указывает на возможность нестационарного пути образования поверхностных нарушений. Принимая во внимание, что диффузионно-подвижными дефектами в вольфраме при 21 К являются лишь собственные междоузельные атомы [13], можно заключить: появление новых эмиссионных центров уже после облучения связано с диффузионным выходом из объема собственных междоузельных атомов радиационного происхождения, однако интенсивность появления дефектов на террасах фасеток {321} в момент облучения в 3–5 раз выше, чем сразу после облучения. Это свидетельствует о том, что при образовании адатомов вклад динамических процессов, происходящих в течение первых пикосекунд развития поверхностных и приповерхностных каскадов [14], является доминирующим. Роль термически активированной миграции собственных междоузельных атомов к поверхности, протекающей за большие времена, менее существенна.

В связи с тем что на ионных изображениях плотноупакованных граней атомы наблюдаются лишь на ступеньках, а внутри террас атомы имеют низкий контраст или совсем не выявляются, количественный кристаллогеометрический анализ таких граней затруднен. Тем не менее конфигурация террас {321} может быть установлена с учетом вариации локальных увеличений в окрестности полюса <321> расчетным путем. Фасетки {321} образованы плотноупакованными рядами <111> с межатомным расстоянием 0.273 nm и расстоянием между рядами 0.681 nm. Число атомных рядов <111> однозначно определяется по ионным изображениям, позволяя найти увеличение микроскопа в направлении <541>. В направлении <111> из-за анизотропии полевого испарения вольфрама [15,16] поверхность не является полусферической, в результате чего локальное увеличение в этом направлении оказывается на 30% меньше. Соответственно длина рядов <111> в 1.3 раза



**Рис. 2.** Распределение адатомов, образовавшихся на террасе {321} в процессе последовательных облучений атомами гелия суммарным флюенсом  $5.2 \cdot 10^{17} \text{ atom/m}^2$ , демонстрирующее существование вблизи атомной ступеньки (отмеченной сплошной линией) зоны с нулевой концентрацией адатомов. Внутренняя граница пустой зоны отмечена пунктирной линией.

больше, чем расчетное значение, полученное без учета анизотропии испарения. Знание локальных увеличений дает возможность определить реальную конфигурацию террасы и координаты адатомов, оказавшихся на поверхности в результате облучения [7]. На рис. 2 приведено схематическое изображение, на котором в одно сведены позиции адатомов, появившихся на грани {321} в процессе 26 отдельно проведенных облучений атомами гелия суммарным флюенсом  $5.2 \cdot 10^{17} \text{ atom/m}^2$ . Ось координат  $x$  ориентирована вдоль кристаллографического направления  $\langle 111 \rangle$ , а ось  $y$  — вдоль направления  $\langle 541 \rangle$ .

Рис. 2 демонстрирует наличие зоны с нулевой концентрацией адатомов вблизи атомной ступеньки. Сплошная линия соответствует усредненному по всем наблюдениям положению эллиптической атомной ступеньки, ограничивающей террасы исследованных фасеток {321}.

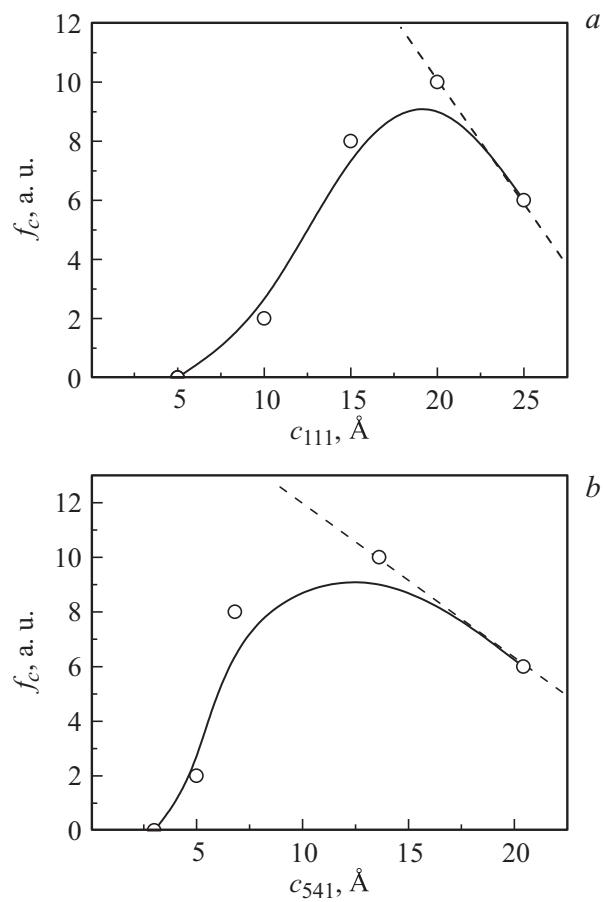
Пунктиром отмечена внутренняя граница „пустой“ зоны. Отметим, что из-за анизотропии локального увеличения в окрестности полюса  $\langle 321 \rangle$  эллиптичность ступеньки на расчетной схеме (рис. 2) является более выраженной в сравнении с реальным изображением (рис. 1).

Аналогичные, свободные от адатомов зоны наблюдались в экспериментах с напылением атомов на свободную поверхность металлов, где было установлено, что существование пустых зон связано с процессами поверхностной переходной диффузии при низких температурах, при которых подавлены термически активированные диффузионные процессы [17]. Переходная поверхностная диффузия стимулируется выделяемой при конденсации энергией адсорбции, которая передается сорбируемому атому и решетке в течение короткого промежутка времени (порядка пикосекунды). Эта энергия может кратковременно активировать процесс поверхностной миграции конденсируемых атомов. Обнаружение в данной работе пустых зон на облученной поверхности также указывает на существование процессов, сходных с процессами переходной поверхностной диффузии, но активированных бомбардировкой атомами гелия. Аналогия связана с тем, что атомы, претерпевающие латеральные смещения, в процессе своего движения остаются в пределах приповерхностной потенциальной ямы в зоне силового взаимодействия с решеткой. Нормальная компонента кинетической энергии такого атома не превышает поверхностной энергии связи. В противном случае он был бы распылен. Движение такого атома носит квазибаллистический характер, предполагающий на начальной стадии смещение в направлении полученного импульса, а в конце пути диффузионное перемещение, мало зависящее от направления начального движения. Появление кратковременной диффузионной подвижности атома в момент окончательной термализации связано с выделением части энергии адсорбции. На этой стадии направление перемещения определяется только структурой и энергетикой поверхности. Наличие энергетических скатов и барьеров, возникающих вследствие взаимодействия адатомов со ступеньками, может привести к перераспределению потоков адатомов в сторону более выгодных позиций, например к центральным участкам фасеток, как обнаружено в данном эксперименте, либо в направлении к атомным ступенькам, где адатомы могут подстраиваться. Таким образом, выявленное в эксперименте отсутствие атомов на периферийной части фасетки можно связать с процессами, описанными выше.

Ширина пустой зоны на грани  $\{321\}$  вольфрама составляет  $5 \pm 2 \text{ \AA}$ . Было проанализировано положение адатомов относительно атомных ступенек. Распределения  $f$  адатомов, образовавшихся на грани  $\{321\}$  в результате облучения, по расстояниям  $c$  до атомных ступенек в двух основных кристаллографических направлениях  $\langle 111 \rangle$  ( $a$ ) и  $\langle 541 \rangle$  ( $b$ ) представлены на рис. 3. Сплошные линии соответствуют экспериментальному распределению адатомов, пунктирные — модельному, построенному в предположении равномерного хаотического распределения адатомов на террасе  $\{321\}$  для случая отсутствия радиационно-стимулированной переходной поверхностной диффузии. Очевидно, что модельная функция распределения адатомов пропорциональна  $2\pi(r_0 - c)$ , где  $r_0$  — локальный радиус кривизны атомной ступеньки.

Сопоставление экспериментальных и расчетных зависимостей функций распределения адатомов по расстояниям до атомных ступенек обнаруживает наличие несоответствия уже при значениях  $c$ , существенно превышающих ширину пустой зоны. Это свидетельствует о том, что диффузионные пути адатомов радиационного происхождения могут достигать 6 межатомных расстояний. Для расстояний до ступенек в направлении  $\langle 111 \rangle$  (рис. 3,  $a$ ) существенные отклонения наблюдаются при  $19 \text{ \AA}$ , а в направлении  $\langle 541 \rangle$  (рис. 3,  $b$ ) уже при  $13 \text{ \AA}$ . Это различие указывает на существование анизотропии переходной радиационно-стимулированной поверхностной диффузии адатомов на грани  $\{321\}$  вольфрама. Повышенные значения диффузионных путей в направлении  $\langle 111 \rangle$  могут быть связаны с особенностями, поверхностного потенциального рельефа грани  $\{321\}$ , где атомные канавки ориентированы вдоль этого плотноупакованного направления [7].

Таким образом, с помощью метода полевой ионной микроскопии на атомном уровне изучена эрозия поверхности вольфрама под действием бомбардировки атомами гелия с энергией  $5 \text{ keV}$ . Установлено, что в процессе бомбардировки происходит предпочтительная локализация радиационных адатомов в центральной части террас на грани  $\{321\}$ . Распределение адатомов, появляющихся на террасах  $\{321\}$  в процессе последовательных облучений атомами гелия, демонстрирует существование вблизи атомных ступенек зоны с нулевой концентрацией адатомов. Зафиксированное наличие пустых зон свидетельствует о существовании процесса переходной поверхностной диффузии в условиях низкоэнергетического облучения. Выявлена анизотропия радиационно-стимулированной поверхностной диффузии, связанная с атомной структурой поверхности. Показано, что элементарные диффузионные пути



**Рис. 3.** Распределения адатомов на грани  $\{321\}$  вольфрама, образовавшихся в результате бомбардировки атомами гелия с энергией 5 keV флюенсом  $5.2 \cdot 10^{17} \text{ atom/m}^2$ , по расстояниям  $c$  до атомных ступенек в направлениях  $\langle 111 \rangle$  (a) и  $\langle 541 \rangle$  (b).

адатомов радиационного происхождения могут достигать 6 межатомных расстояний и существенно зависят от кристаллографического направления.



Выражаю благодарность И.М. Михайловскому и Т.И. Мазиловой за обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины в рамках совместных научных проектов НАНУ–РФФИ (проект 32-08-14/1).

## Список литературы

- [1] *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. М.: Интеллект, 2011. 528 с.
- [2] *Фурсей Г.* Автоэлектронная эмиссия. Санкт-Петербург: Лань, 2012. 320 с.
- [3] *Голубев О.Л., Ивченко В.А.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 20. С. 63–68.
- [4] *Бернацкий Д.П., Павлов В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 23. С. 8–12.
- [5] *Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Саданов Е.В.* // Письма ЖЭТФ. 2001. Т. 73. В. 8. С. 475–478.
- [6] *Мазилова Т.И., Михайловский И.М., Ксенофонтов В.А.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 18. С. 71–76.
- [7] *Mazilova T.I., Sadanov E.V., Ksenofontov V.A., Mikhailovskij I.M.* // Surf. Sci. 2013. V. 617. P. 136–140.
- [8] *Rosandi Y., Urbassek H.M.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 1260–1264.
- [9] *Bradley R.M., Harper J.M.E.* // J. Vac. Sci. Technol. A 1988. V. 6. P. 2390–2395.
- [10] *Makeev M.A., Cuerno R., Barabási A.-L.* // Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B. 2002. V. 197. P. 185–227.
- [11] *More S.N., Kree R.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 4179–4185.
- [12] *Neklyudov I.M., Sadanov E.V., Tolstolutskaia G.D., Ksenofontov V.A., Mazilova T.I., Mikhailovskij I.M.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 115418 (4p.).
- [13] *Кирсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В.* Процессы образования радиационных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 272 с.
- [14] *Michely T., Teichert C.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 11156–11166.
- [15] *Larson D.J., Geiser B.P., Prosa T.J., Kelly T.F.* // Microsc. Microanal. 2012. V. 18. P. 953–963.
- [16] *Solano I., Schwoebel P.R.* // Surf. Sci. 2012. V. 606. P. 590–597.
- [17] *Aniczak G., Ehrlich G.* Surface Diffusion. Metals, Metal Atoms, and Clusters. Cambridge: Univ. Press, 2010.