

Курс лекций: «Методы диагностики и анализа микро- и наносистем»

Лекция №1: «Представление об объектах анализа.
*Атомарно-чистые поверхности. Методы получения
атомарно-чистых поверхностей. Структурные
дефекты поверхности»*

доц. каф. ППиМЭ Остертак Д.И.

Основные понятия кристаллографии

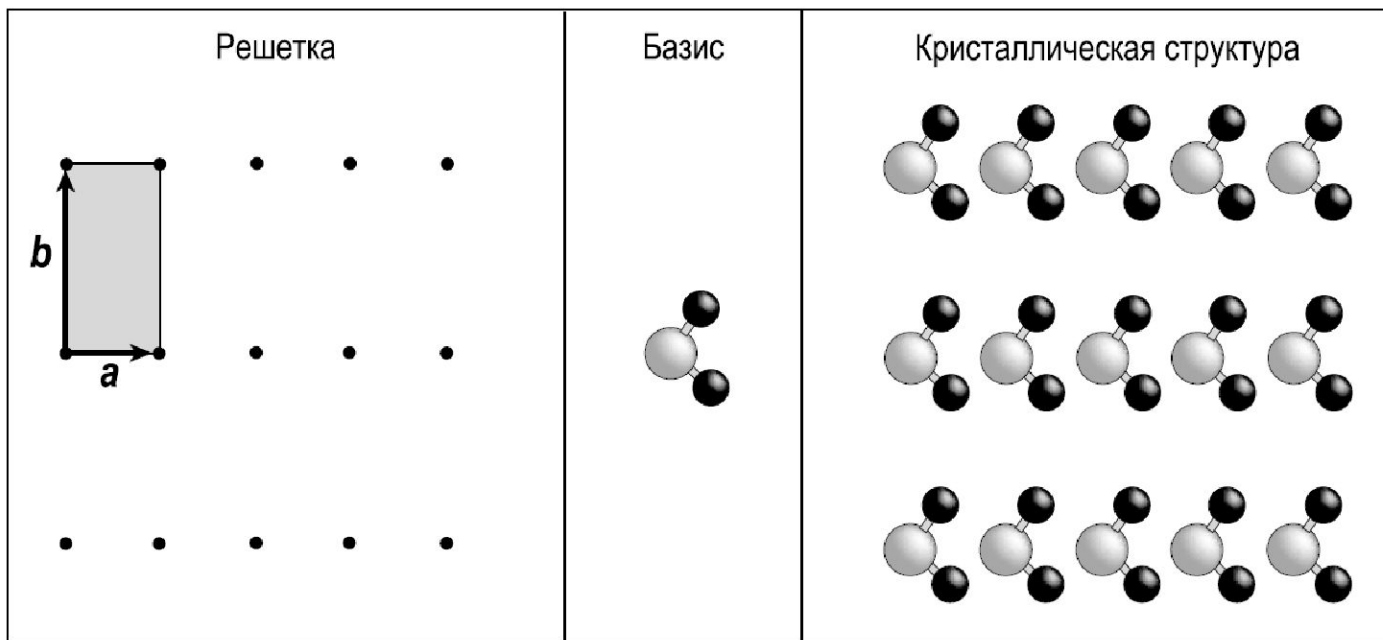
- **Решетка** – параллельное, подобное узлам сетки расположение точек, причём около любой точки прочие точки распределены совершенно одинаково.
- **Базис** – группы атомов, связанные с узлами решетки, причём все группы идентичны по составу, расположению и ориентации.
- **Элементарная ячейка = узел решётки + базис**
- **Кристаллическая структура = Решётка + Базис = Σ элементарных ячеек.**
- **Идеальный кристалл** можно представить как результат построения путём бесконечного числа повторений в пространстве элементарной ячейки.

- В силу **идеальности** и **симметрии** кристалла существуют такие три вектора **a**, **b** и **c**, называемых **векторами элементарных трансляций**, что при рассмотрении атомной решетки из произвольной точки **r** решетка имеет тот же вид, что и при рассмотрении из точки **r'**:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c},$$

где n_1, n_2, n_3 – целые числа $(0, \pm 1, \pm 2, \dots)$.

- **Векторы элементарных трансляций** называют **основными**, если две любые точки **r** и **r'**, при наблюдении из которых атомное расположение имеет одинаковый вид, ясно что они всегда удовлетворяют соотношению при произвольном выборе чисел n_1, n_2, n_3 .
- Кристаллическая структура образуется, если присоединить базис к каждой точке решётки



Концепция двумерной (2D) решётки

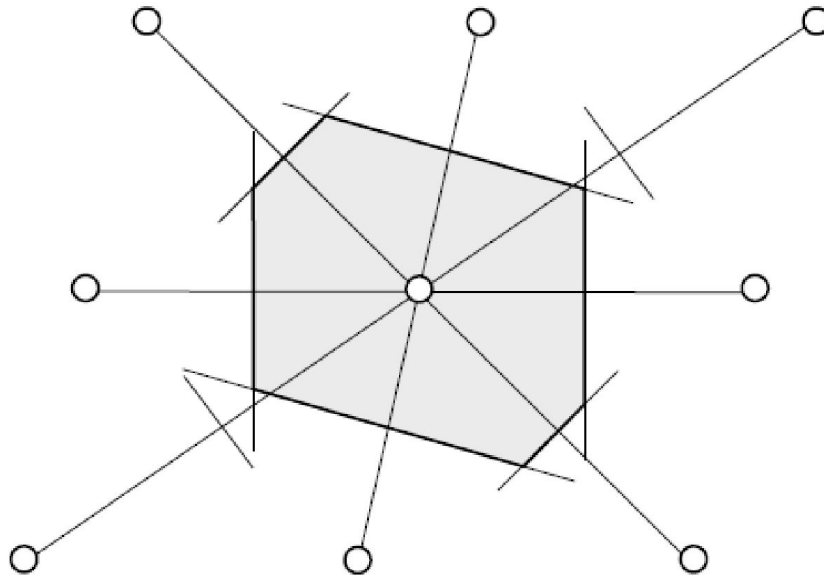
- Поверхности кристалла и границы раздела являются по сути 2D объектами, несмотря на конечную толщину.
- Кристаллография поверхности двумерная

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + n\mathbf{a} + m\mathbf{b},$$

- Элементарная ячейка – параллелограмм со сторонами \mathbf{a} и \mathbf{b} .
- Примитивная ячейка – элементарная ячейка, имеющая минимальную площадь.

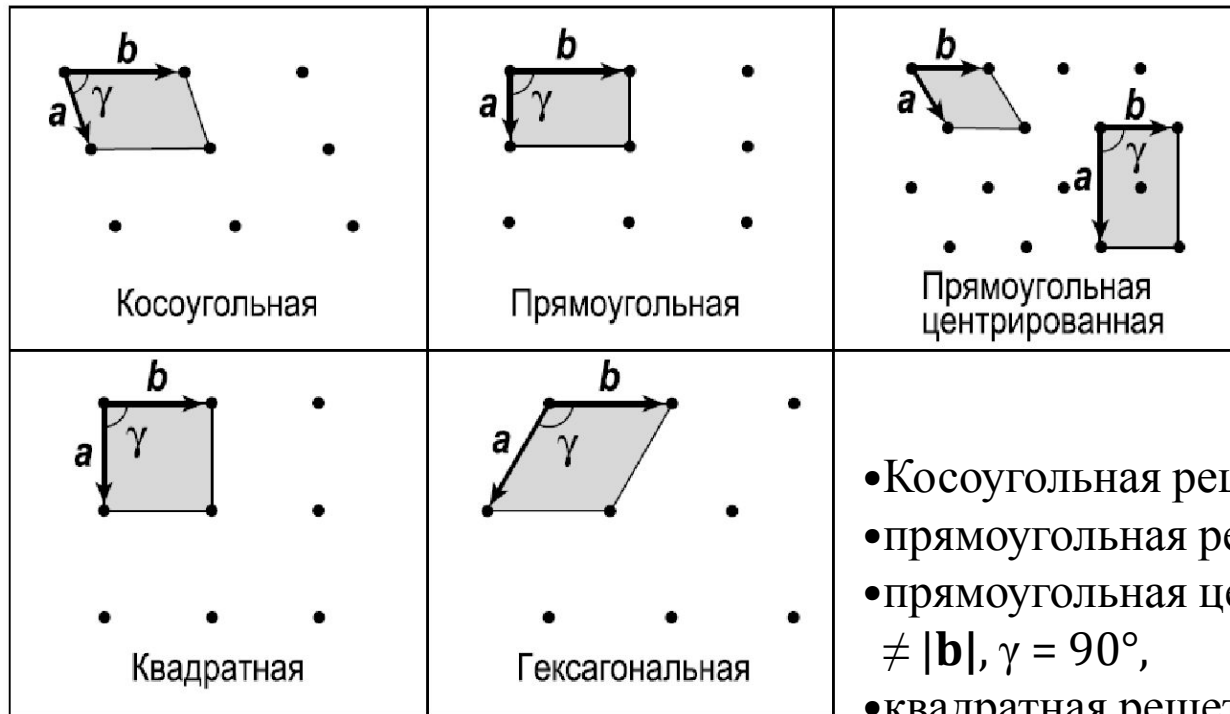
Ячейка Вигнера-Зейтца

- Существует и другой тип примитивной ячейки. Это **ячейка Вигнера-Зейтца**, строится она следующим образом:
- соединить произвольную точку решетки прямыми линиями со всеми соседними точками;
- через середины этих линий провести перпендикулярные линии (в 3D случае провести плоскости);
- ограниченная таким образом ячейка минимальной площади (в 3D случае минимального объема) представляет собой примитивную ячейку Вигнера-Зейтца.



Двумерные решётки Браве

- Все многообразие 2D-решеток описывается пятью основными типами решеток, называемых решетками Браве (в 3D случае существует 14 решеток Браве).



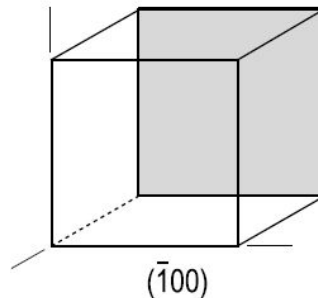
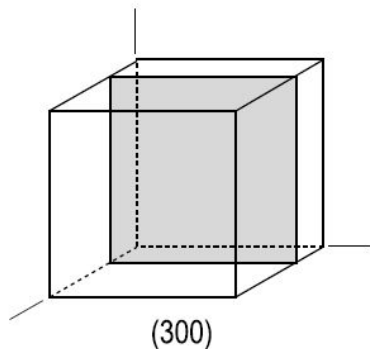
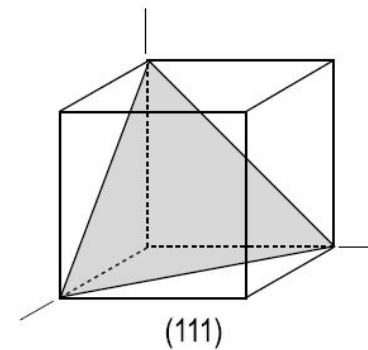
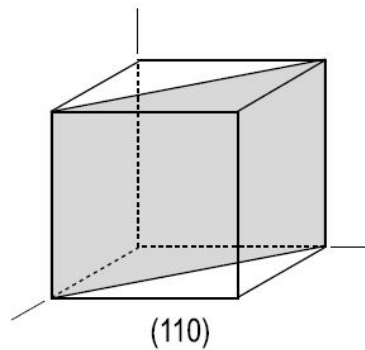
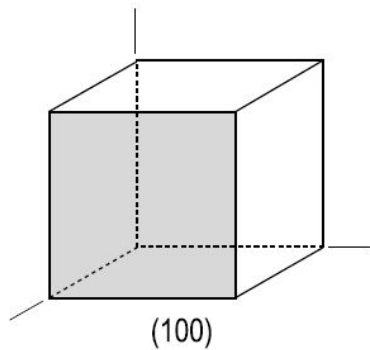
5 двумерных решеток Браве

- Косоугольная решетка: $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$, $\gamma \neq 90^\circ$,
- прямоугольная решетка: $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$, $\gamma = 90^\circ$,
- прямоугольная центрированная решетка: $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$, $\gamma = 90^\circ$,
- квадратная решетка: $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$, $\gamma = 90^\circ$,
- гексагональная решетка: $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$, $\gamma = 120^\circ$.

Определение индексов Миллера

Ориентацию плоскости кристалла принято описывать с помощью индексов Миллера, которые определяются следующим образом:

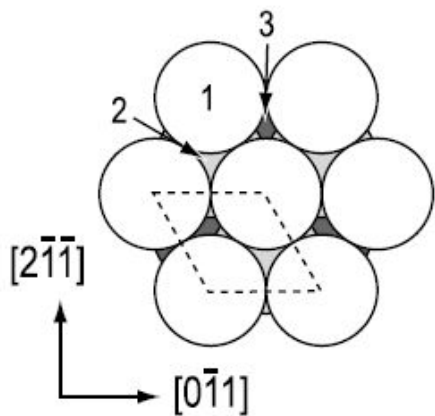
- найти точки пересечения данной плоскости с осями координат; результат записать в единицах постоянных решётки a , b , c ;
- взять обратные значения полученных чисел;
- привести их к наименьшему целому, кратному каждому из чисел.



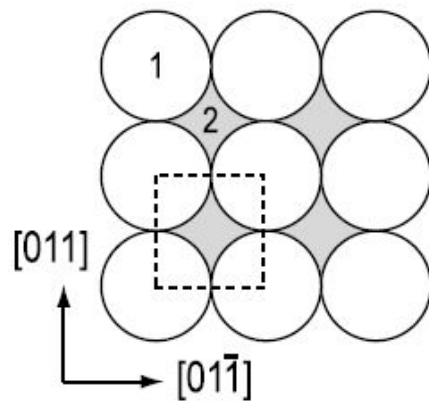
Низкоиндексные плоскости некоторых важных кристаллов

Г.Ц.К.

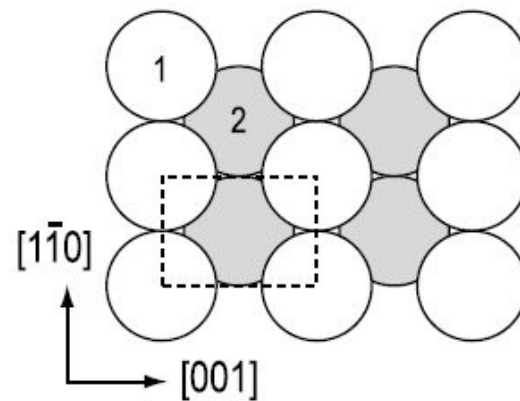
(111)



(100)

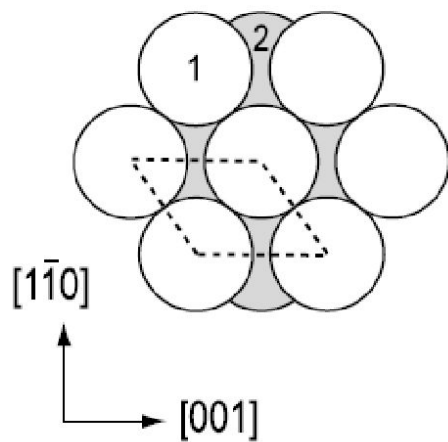


(110)

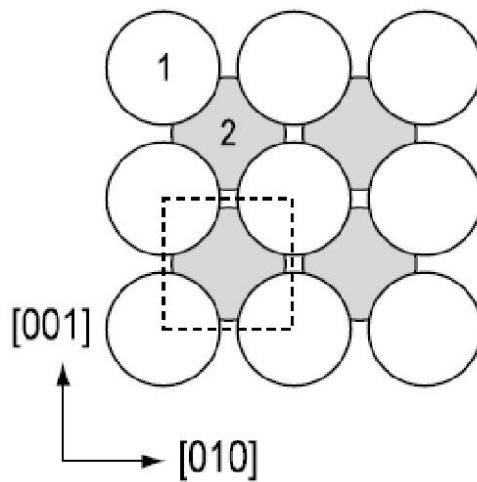


О.Ц.К.

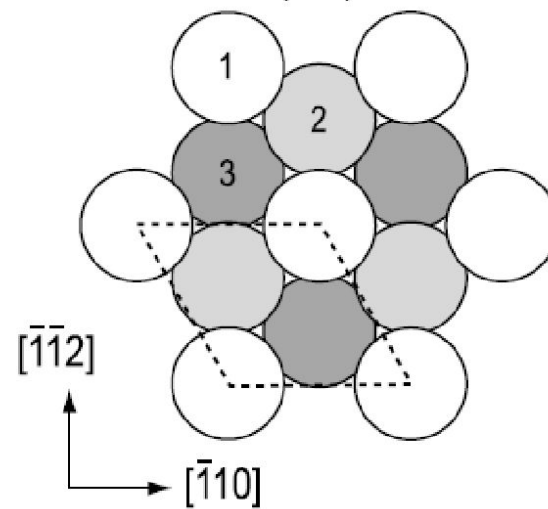
(110)



(100)



(111)



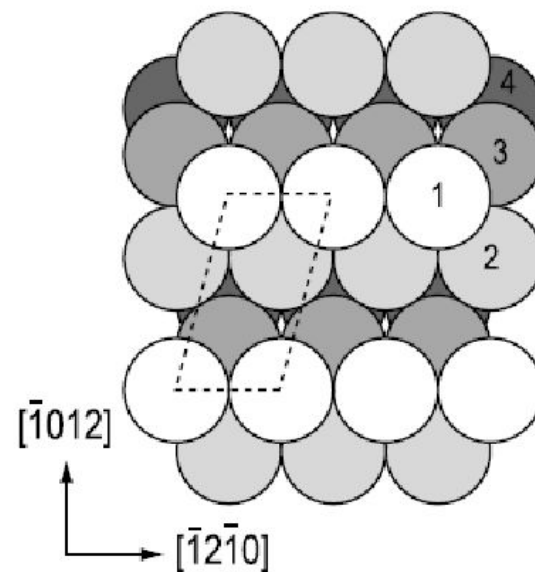
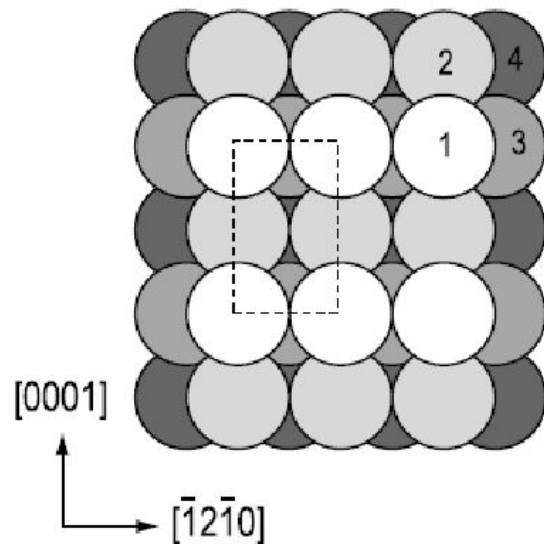
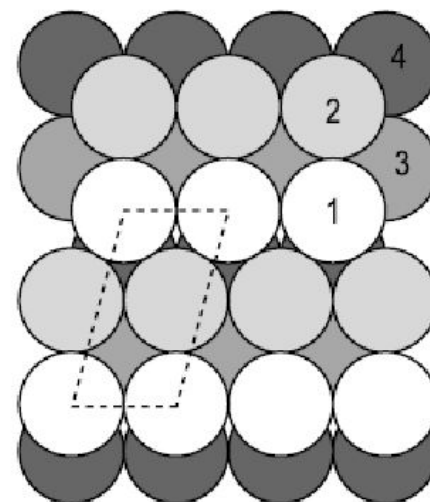
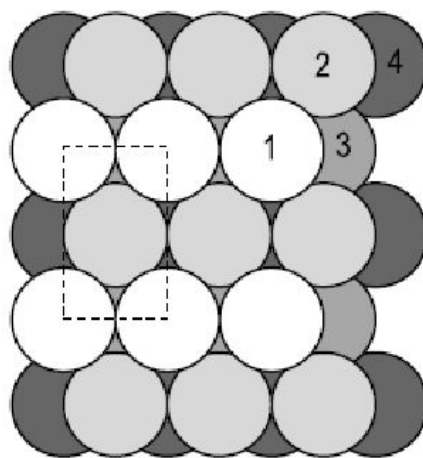
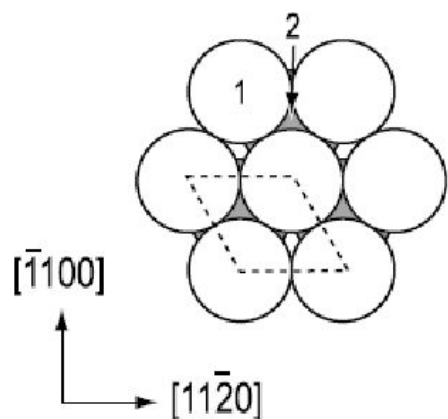
Низкоиндексные плоскости некоторых важных кристаллов

г.п.у.

(0001)

(10 $\bar{1}$ 0)

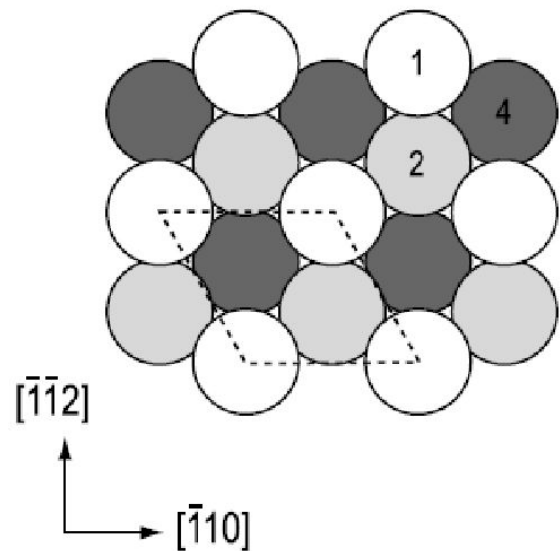
(10 $\bar{1}$ 1)



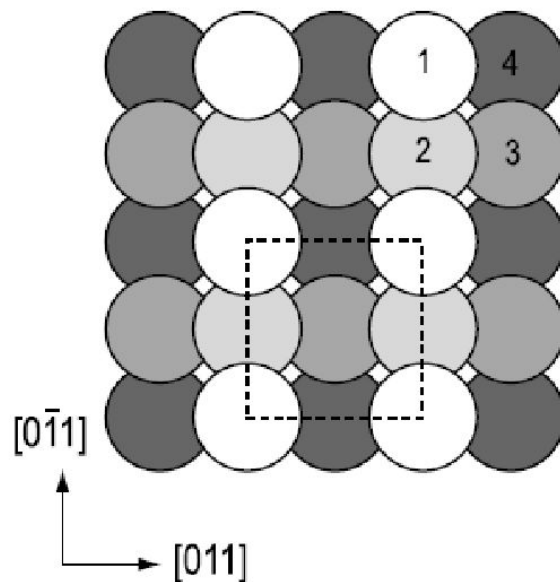
Низкоиндексные плоскости некоторых важных кристаллов

алмаз

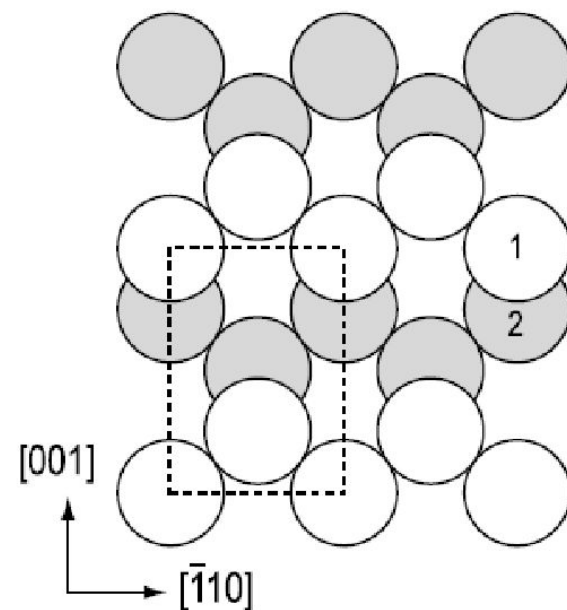
(111)



(100)

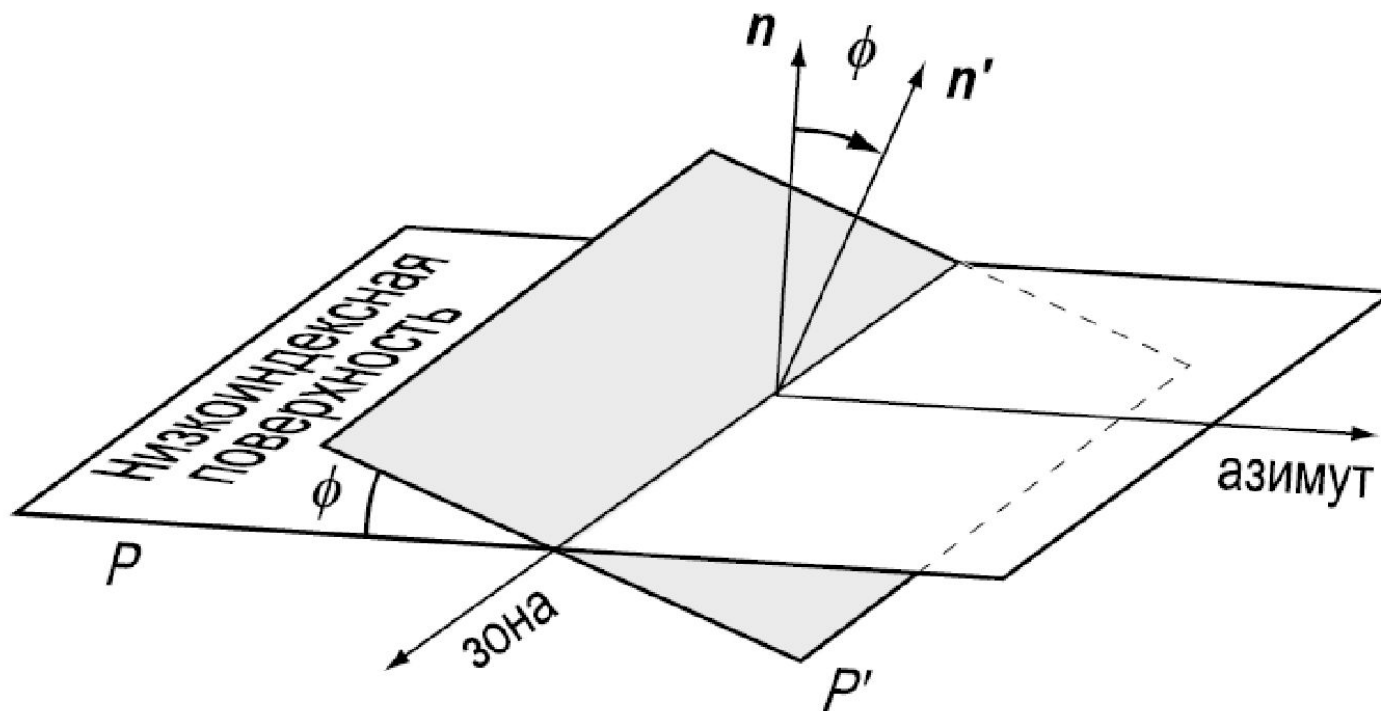


(110)



Высокоиндексные ступенчатые поверхности

- Плоскости отклонённые на небольшой угол относительно некоторой низкоиндексной может быть записана комбинацией трёх параметров: **угол наклона**, **азимут наклона** и **зоны наклона**.
- Разориентированная плоскость P' получается путём поворота низкоиндексной плоскости P вокруг оси зоны в сторону направления азимута на угол разориентации ϕ .



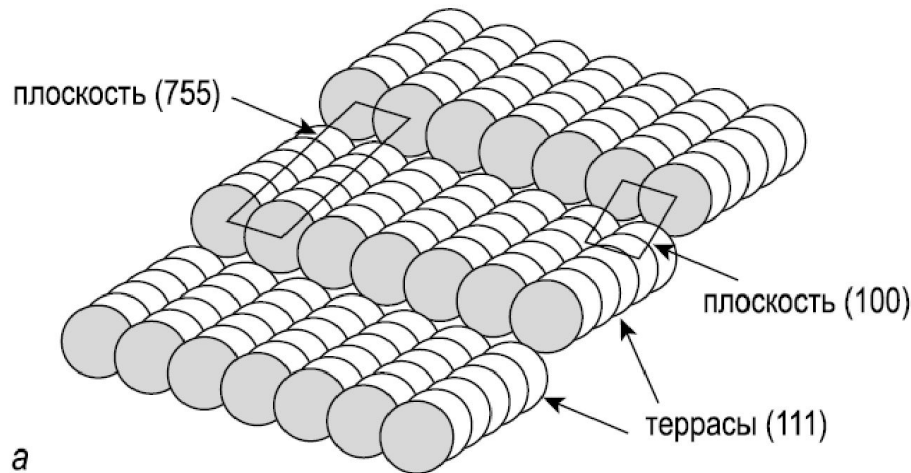
Высокоиндексные ступенчатые поверхности

- На атомном масштабе такая поверхность, называемая *ступенчатой* или *вициальной*, состоит обычно из узких террас, разделенных ступенями моноатомной высоты.
- Для её описания можно использовать как обычные индексы Миллера, так и более наглядную запись предложенную Лэнгом, Джойнером и Соморджем

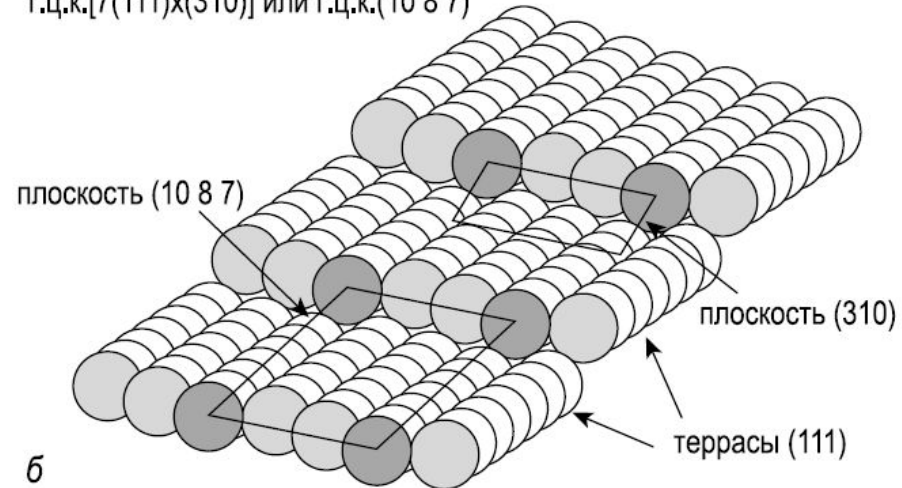
$$n(h_t k_t l_t) \times (h_s k_s l_s),$$

где $(h_t k_t l_t)$ и $(h_s k_s l_s)$ – индексы Миллера плоскости террасы и плоскости ступени, соответственно, n – число атомных рядов на террасе, параллельных краю ступени.

г.ц.к. $[6(111) \times (100)]$ или г.ц.к. (755)



г.ц.к. $[7(111) \times (310)]$ или г.ц.к. (1087)

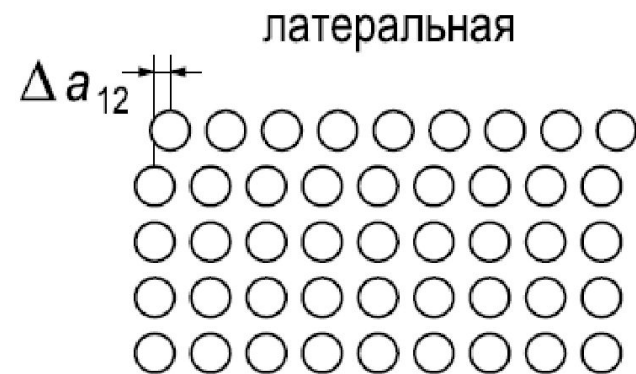


Реальная кристаллическая структура поверхности

- Структура поверхности большинства кристаллов сильно модифицирована по отношению к структуре соответствующих атомных плоскостей в объеме кристалла. Из-за отсутствия атомов с одной стороны характер межатомных сил на поверхности должен измениться.
- Основные типы этих модификаций: **релаксация** и **реконструкция**.
- **Релаксация:** *нормальная* – когда атомная структура верхнего слоя та же что и в объёме, но расстояние между верхним и вторым слоем отличается от расстояния между плоскостями в объёме;
- *параллельная (тангенциальная)* – однородное смещение верхнего слоя параллельно поверхности.



а

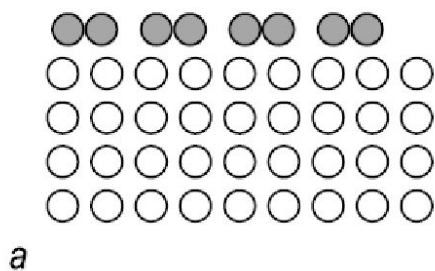


б

- **Реконструкция** – модификация атомной структуры верхнего слоя, обычно реконструированная поверхность имеет симметрию и периодичность, которая отличается от таков для плоскостей в объёме.
- *Консервативная реконструкция* – число атомов в поверхностном слое сохраняется и реконструкция заключается лишь в смещении поверхностных атомов из их идеальных положений.
- *Неконсервативная реконструкция* – число атомов в реконструированном слое отличается от объёма.

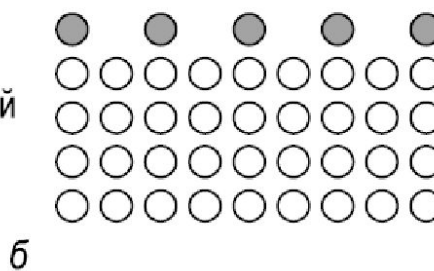
Реконструкция

консервативная

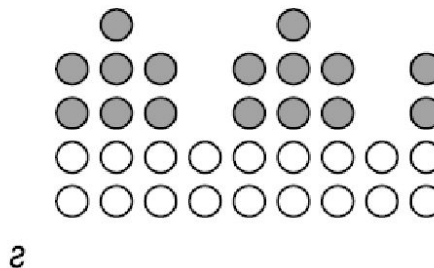
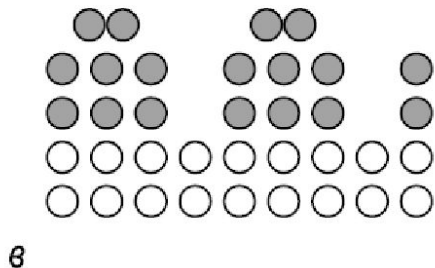


только
верхний слой

неконсервативная



несколько
слоев



Запись для описания структуры поверхности

- Для описания специфической структуры верхнего атомного слоя (или нескольких слоёв) принято использовать термин *суперструктура*.
- **Матричная запись.** Заключается в определении матрицы, которая устанавливает связи между векторами примитивных трансляций поверхности $\mathbf{a}_s, \mathbf{b}_s$ и векторами примитивных трансляций идеальной плоскости подложки \mathbf{a}, \mathbf{b} .

$$\mathbf{a}_s = G_{11} \mathbf{a} + G_{12} \mathbf{b},$$

$$\mathbf{b}_s = G_{21} \mathbf{a} + G_{22} \mathbf{b},$$

где G_{ij} – четыре коэффициента, образующих матрицу.

- Элементы матрицы G_{ij} показывают, является ли структура поверхности *соразмерной* или *несоразмерной* по отношению к подложке.
- *если $\det G$ – целое число, и все матричные компоненты – целые числа: то две ячейки связаны однозначно, причем ячейка адсорбата имеет ту же трансляционную симметрию, что и вся поверхность;*
- *если $\det G$ – рациональная дробь (или $\det G$ – целое число, а некоторые матричные элементы – рациональные дроби): то две ячейки связаны относительно;*
- *если $\det G$ – иррациональное число: тогда две ячейки несоизмеримы, и истинная поверхностная ячейка не существует. Это означает, что подложка служит просто плоской поверхностью, на которой адсорбат или кромка могут образовывать свою собственную двумерную структуру.*

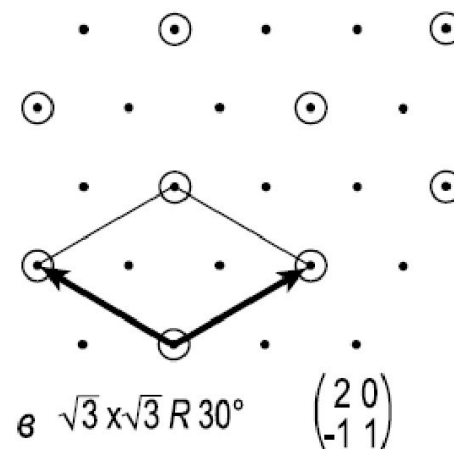
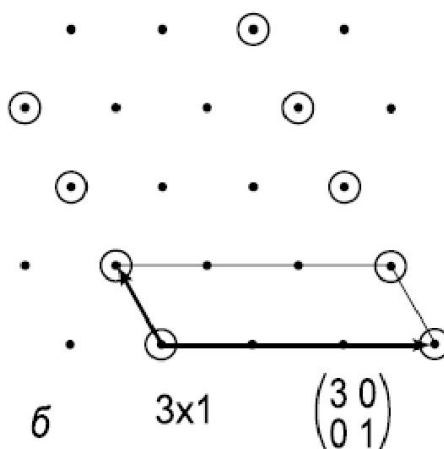
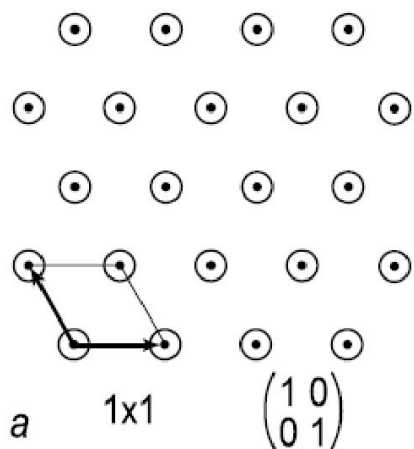
Запись Вуда

- Более наглядная, но менее универсальная запись была предложена Вудом.
- В этой записи указывается 1) **соотношение длин векторов** примитивных трансляций суперструктуры и плоскости подложки и 2) **угол на который следует повернуть элементарную ячейку** поверхности, чтобы её оси совместились с векторами примитивных трансляций подложки.
- Если на поверхности подложки $X(hkl)$ образовалась суперструктура с векторами примитивных трансляций $|\mathbf{a}_s| = m|\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}_s| = n|\mathbf{b}|$ и углом поворота φ° , то эта структура поверхности описывается в виде

$$X(hkl) m \times n - R \varphi^\circ.$$

- Если оси элементарной ячейки совпадают с осями подложки, то нулевой угол не указывается (например, $\text{Si}(111)7 \times 7$).
- Для обозначения центрированной решётки используется буква c (например, $\text{Si}(100)c(4 \times 2)$).
- Если образование суперструктуры вызвано адсорбатом, то в конце записи указывается химический символ этого адсорбата (например, $\text{Si}(111)4 \times 1\text{-In}$).
- Иногда указывают число атомов адсорбата на элементарную ячейку (например, $\text{Si}(111) \sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ\text{-3Vi}$).

- Запись Вуда применима только в тех случаях, когда *углы поворота базисных векторов элементарных ячеек поверхности и подложки одинаковы (равны по величине)*.
- Следовательно, такие обозначения *пригодны для систем, в которых ячейки поверхности и подложки имеют одну и ту же решетку Браве или в которых одна из решеток прямоугольная, а другая квадратная*.



- *Примеры записи Вуда и матричной записи для некоторых суперрешеток на гексагональной двумерной решетке: узлы двумерной решетки подложки показаны черными точками, узлы решетки суперструктуры - белыми кружками.*

- Когда элементарная ячейка суперструктуры имеет тот же размер и ту же ориентацию, что и элементарная ячейка подложки, т.е. обе решётки совпадают, то такая структура описывается как

$$1 \times 1 \text{ или } \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Если элементарная ячейка суперструктуры в 3 раза длиннее ячейки подложки вдоль одной оси и имеет ту же длину вдоль другой оси, то запись для этой суперструктуры будет

$$3 \times 1 \text{ или } \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- Качественно аналогичный случай представляет собой суперрешётка

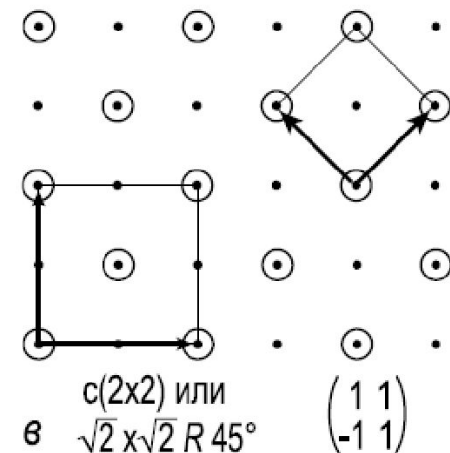
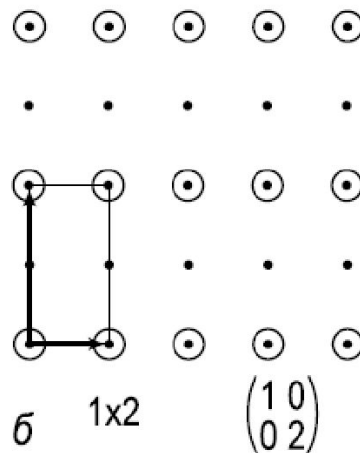
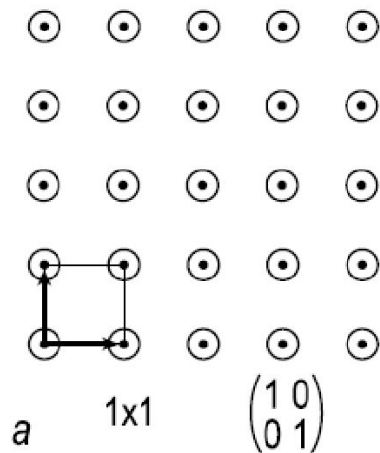
$$1 \times 2 \text{ или } \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

- Суперрешетка $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -R30°: векторы примитивных трансляций в $\sqrt{3}$ раз длиннее векторов примитивных трансляций подложки, а угол поворота составляет 30°. В матричной записи эта суперрешетка описывается как

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

- Суперструктура, показанная на рисунке *в* может быть записана тремя различными способами. Во-первых, она может быть записана в виде $c(2 \times 2)$, так как её элементарная ячейка может быть представлена как (2×2) с дополнительным узлом в центре. Если рассматривать примитивную ячейку, то суперструктуру можно рассмотреть как

$$\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ \text{ или } \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$



Примеры записи Вуда и матричной записи для некоторых суперрешеток на квадратной двумерной решетке

Двумерная обратная решётка

- Концепция обратной решетки играет ключевую роль для структурного анализа с помощью дифракционных методов.
- *Двумерная обратная решетка* определяется как набор точек, координаты которых даются векторами

$$\mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*,$$

где h, k - целые числа ($0, \pm 1, \pm 2, \dots$), а векторы примитивных трансляций \mathbf{a}^* и \mathbf{b}^* связаны с векторами примитивных трансляций решетки в прямом (реальном) пространстве соотношениями:

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{n}}{|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{n} \times \mathbf{a}}{|\mathbf{a} \times \mathbf{b}|}$$

где \mathbf{n} – вектор единичной длины, перпендикулярный поверхности.

- На основе соотношения можно легко выявить следующие свойства векторов \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* :

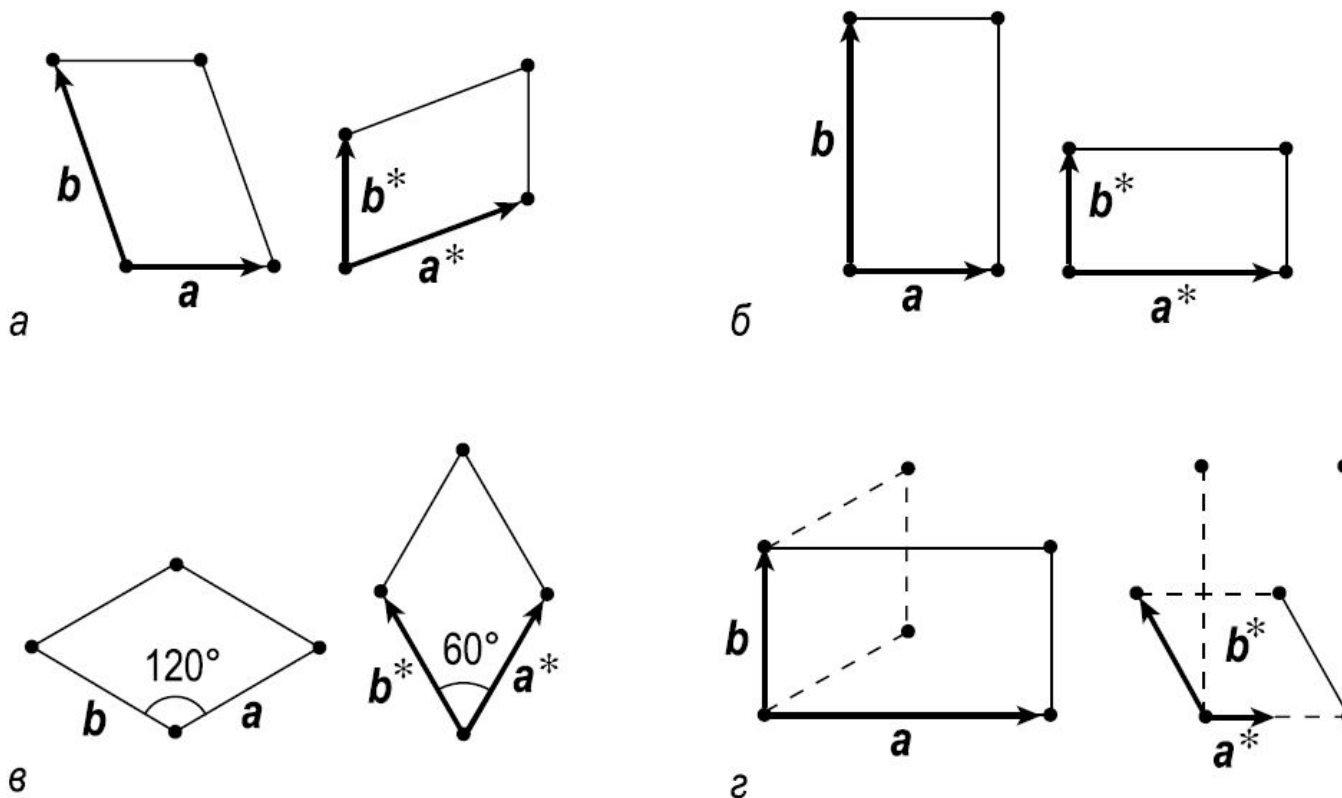
Двумерная обратная решётка

- векторы \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* лежат в той же плоскости поверхности, что и векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} в реальном пространстве;
- вектор \mathbf{a}^* перпендикулярен вектору \mathbf{b} ; вектор \mathbf{b}^* перпендикулярен вектору \mathbf{a} ;
- длины векторов \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* равны

$$|\mathbf{a}^*| = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}| \sin \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b})}, \quad |\mathbf{b}^*| = \frac{2\pi}{|\mathbf{b}| \sin \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b})}$$

- в прямом пространстве векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} имеют размерность длины (например, нм), а векторы обратной решетки \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* имеют размерность обратной длины (1/нм)

Двумерная обратная решётка



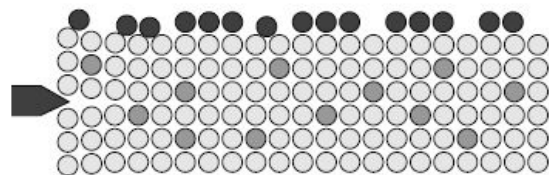
Векторы основных трансляций и элементарные ячейки двумерных решеток Браве в прямом пространстве и соответствующих им обратных решеток. *a* – косоугольная решетка; *б* – прямоугольная решетка (квадратная – частный случай прямоугольной); *в* – гексагональная; *г* – прямоугольная центрированная.

Двумерная обратная решётка

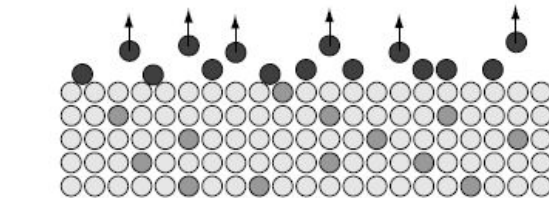
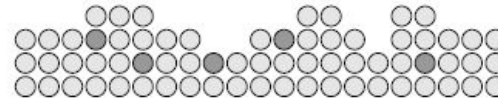
- Из рисунка видны две закономерности:
- *Каждая пара, включающая в себя прямую и соответствующую ей обратную решетки, принадлежит к одному и тому же типу решеток Браве* (то есть, если прямая решетка гексагональная, то и обратная для нее решетка тоже гексагональная; если прямая решетка прямоу-гольная центрированная, то и обратная решетка тоже прямоу-гольная центрированная и т. д.).
- Угол между векторами трансляции прямой и обратной решеток связаны соотношением $\angle(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*) = 180^\circ - \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b})$. Таким образом, для прямоу-гольной и квадратной решеток этот угол один и тот же (90°). А в случае гексагональной решетки, если угол для решетки в прямом пространстве 120° , то для обратной решетки он будет 60° (и наоборот).

Атомарно чистая поверхность

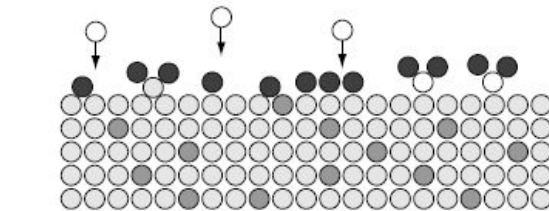
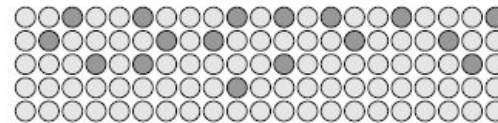
- Понятие *атомарно чистая поверхность* предполагает, что на ней не содержится примесей, не входящих в состав твердого тела, ограниченного данной поверхностью.
- Атомарно чистую поверхность можно получить *только в сверхвысоком вакууме* (да и то не надолго).
- Способы получения атомарно чистой поверхности:
 1. Скол;
 2. Прогрев;
 3. Химическая обработка;
 4. Ионное распыление и отжиг.



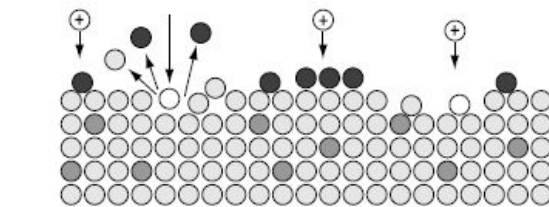
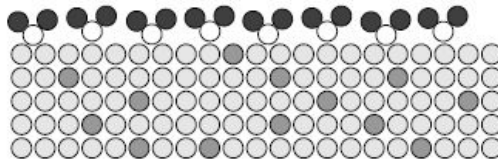
а Скол



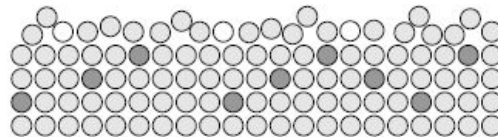
б Прогрев



в Химическая реакция



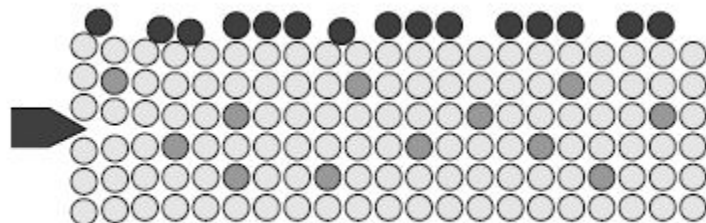
г Ионное травление



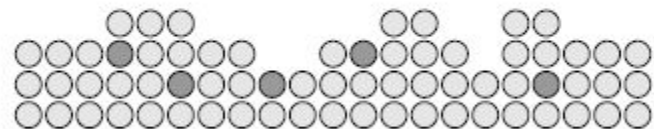
Атомы материала образца показаны светло-серыми кружками. Тёмно-серыми кружками показаны атомы примеси в объёме образца, а чёрными кружками поверхностные загрязнения. Молекулы химически активного газа на рис. в – и падающие ионы на рис. г – показаны белыми кружками

Скол в СВВ

- Самый прямой и самоочевидный способ получения свежей чистой поверхности.
- Применим к таким хрупким материалам, как ZnO , TiO_2 , SnO_2 , NaCl , KCl , Si , Ge , GaAs , InP , GaP .
- Поверхности после сколы чистые и стехиометрические.
- Недостатки:
 - скол годится только для хрупких материалов;
 - сколотая поверхность характеризуется высокой плотностью ступеней;
 - скол возможен только вдоль определённых кристаллографических направлений;
 - сколотая поверхность в общем случае может и не обладать равновесной структурой.

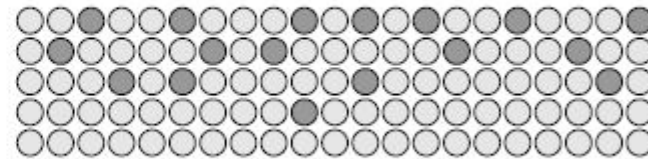
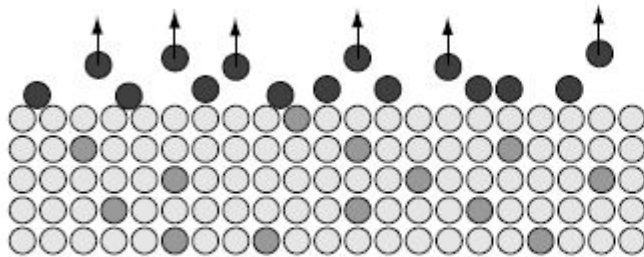


а Скол



Прогрев

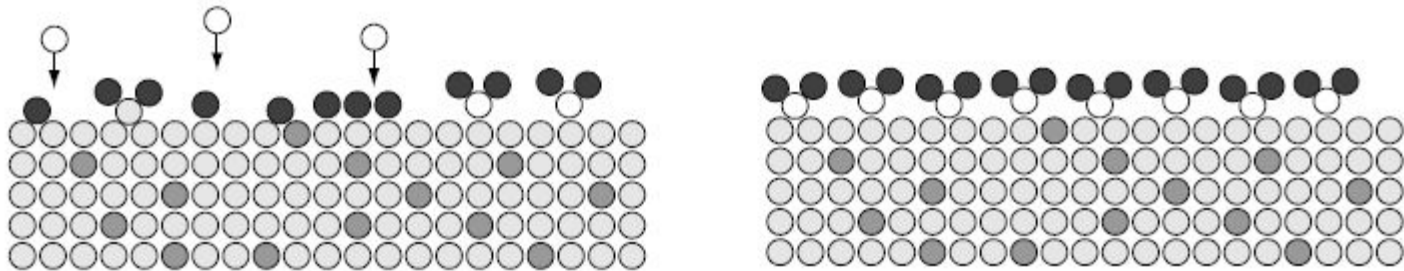
- Очистка при помощи пропускания электрического тока через образец, электронной бомбардировки или лазерным отжигом.
- Основное требование – необходимо, чтобы адсорбированные примеси испарялись при температурах ниже точки плавления исследуемого материала.
- Однако, отжиг может приводить к перераспределению примесей в объёме образца.
- Некоторые примеси (например, углерод) могут образовывать очень прочные соединения с материалом, и с трудом могут быть полностью удалены с поверхности.



б Прогрев

Химическая обработка

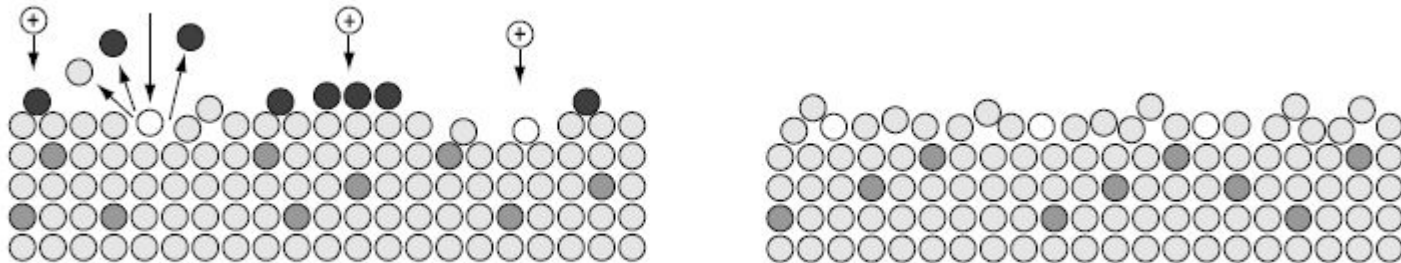
- Для облегчения термической очистки иногда применяется химическая обработка поверхности образца как снаружи (*ex situ*), так и внутри (*in situ*) вакуумной камеры.
- Предварительная химическая обработка *ex situ* заключается в образовании относительно тонкого защитного слоя, который может быть удалён *in situ* прогревом при невысоких температурах.
- При *in situ* активный газ напускается в вакуумную камеру при низких давлениях (около 10^{-6} Торр и ниже), и после чего проводится отжиг образца в этой газовой среде. Газ реагирует с примесями на поверхности с образованием летучих или слабо связанных с поверхностью соединений.



в Химическая реакция

Ионное распыление и отжиг

- Поверхностные загрязнения могут быть распылены вместе с верхним слоем образца при помощи бомбардировки поверхности ионами инертных газов (обычно Ar^+).
- Ионное распыление – очень эффективный метод очистки.
- Однако он имеет побочный эффект: ионная бомбардировка разрушает структуру поверхности.
- Поэтому после бомбардировки необходим отжиг для того, чтобы восстановить кристаллическую структуру поверхности и удалить атомы Ar , внедрённые в объём и адсорбированные на поверхности.
- На практике обычно требуется несколько циклов ионной бомбардировки и отжига.



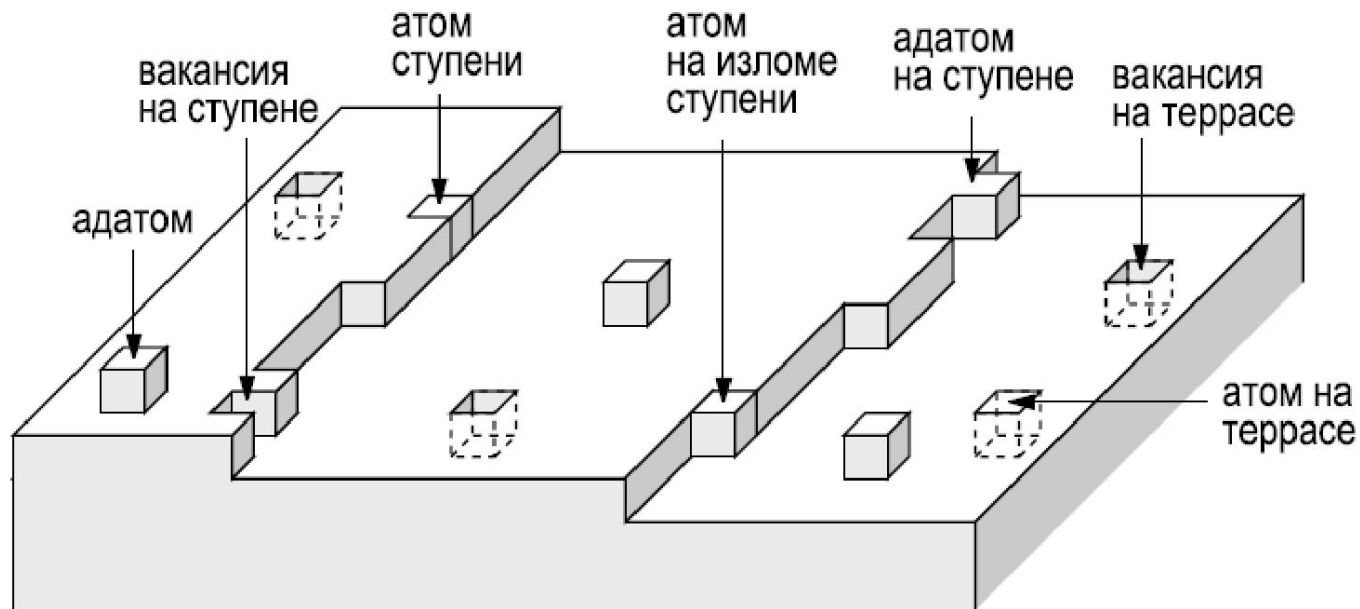
г Ионное травление

Структурные дефекты поверхности

- Совершенных упорядоченных поверхностей с полной трансляционной симметрией не существует. Любая реальная поверхность содержит определённое количество структурных дефектов:
- *Нуль-мерные (точечные)* дефекты: адатомы, вакансии и точки выхода дислокаций на терассах, изломы, адатомы и вакансии на ступенях, а также дефекты атомного замещения на поверхности соединений.
- *Одномерные (линейные)* дефекты: ступени и границы доменов.
- Коллективное действие поверхностных дефектов может кардинально менять структуру поверхности.
- Даже в малых концентрациях дефекты могут играть решающую роль во многих процессах на поверхности, таких как адсорбция, поверхностная диффузия, химические реакции и рост тонких плёнок.

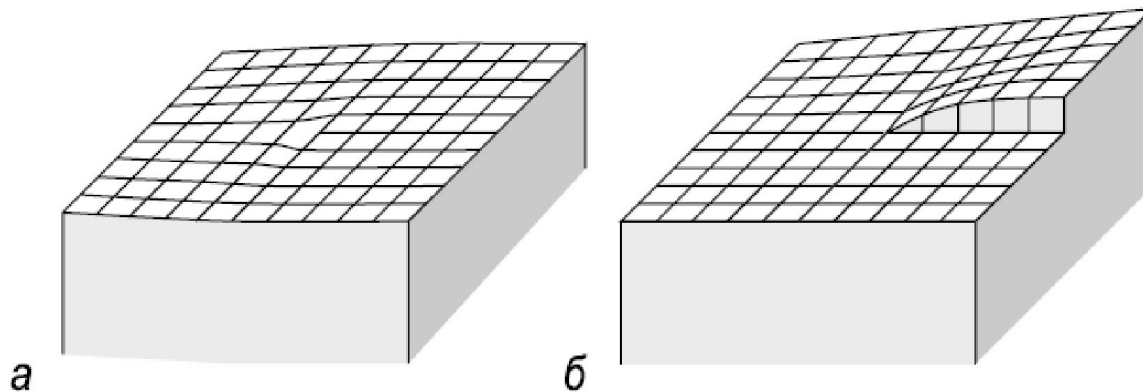
Модель террас-ступеней-изломов (ТСИ)

- Модель ТСИ описывает простой кубический кристалл, в котором каждый атом решётки представлен кубиком или сферой.
- Ниже представлена модель ТСИ, показывающая типичные атомные положения и дефекты на поверхности (100) простого кубического кристалла.



Точечные дефекты

- **Кинетически стабильные** дефекты.
- **Термодинамически стабильные** дефекты.
- Основные *кинетически стабильные* дефекты – это точки выхода дислокаций на поверхности.
- *Дислокации* – это линейные дефекты в объёме кристалла.
- Каждая дислокация оканчивается либо на другой дислокации, либо на поверхности кристалла. В точке выхода дислокации упорядоченное расположение атомов нарушено.
- На рисунке ниже показаны выходы краевой и винтовой дислокаций, соответственно.



- Термодинамически стабильными являются те точечные дефекты, которые присутствуют на равновесной поверхности при любой температуре выше 0К (адатомы и вакансии на террасах и ступенях, изломы).
- Относительное число дефектов каждого типа зависит от энергии их образования и температуры, эти энергии определяются числом ближайших соседей первого, второго, третьего и т.д. порядков.

Положение	Энергия	Число соседей		
		1-х	2-х	3-х
Адатом	ε_A	1	4	4
Адатом на ступени	ε_{LA}	2	6	4
Атом в изломе ступени	ε_K	3	6	4
Атом на ступени	ε_L	4	6	4
Атом на террасе	ε_T	5	8	4
Атом в объеме	ε_B	6	12	8

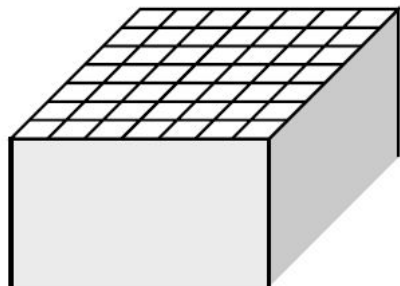
Положения атомов в кристалле и их энергия в простой кубической решётке

Решетка	Число соседей		
	1-х	2-х	3-х
простая кубическая	6	12	8
г.ц.к.	12	6	24
о.ц.к	8	6	12
г.п.у.	12	6	2
структура алмаза	4	12	12

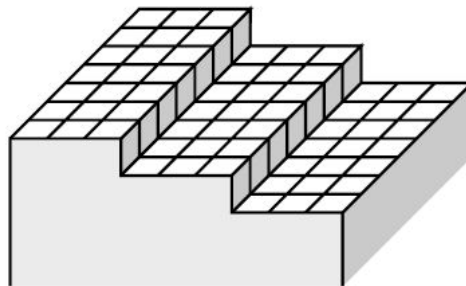
Число ближайших соседей 1-го, 2-го и 3-го порядков для атомов в объёме различных решёток

Ступени, сингулярные и вицинальные поверхности, фasetки

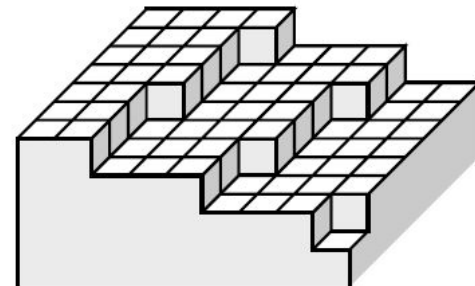
- На рисунке *a* представлена *сингулярная поверхность* (100) простого кубического кристалла.
- Поверхности, которые образуют малый угол Θ с *сингулярной поверхностью*, называются *вицинальными поверхностями*.
- *Вицинальные поверхности* в модели ТСИ представляются террасами ближайшей сингулярной плоскости и моноатомными ступенями, как видно из рисунка *в* ниже.
- Ширина террас определяется углом наклона.
- Если *вицинальная поверхность* разориентирована в двух направлениях, то ступени содержат регулярно повторяющиеся изломы (рисунок *в*).
- *Поверхностная энергия* – работа, которую нужно совершить для создания поверхности кристалла единичной площади.



a



б



в

- Если $\gamma(0)$ – поверхностная энергия сингулярной поверхности террасы, а γ_L – поверхностная энергия ступени, то поверхностная энергия вици-нальной поверхности, образованной эвидистантными ступенями атом-ной высота a , может быть записана в виде

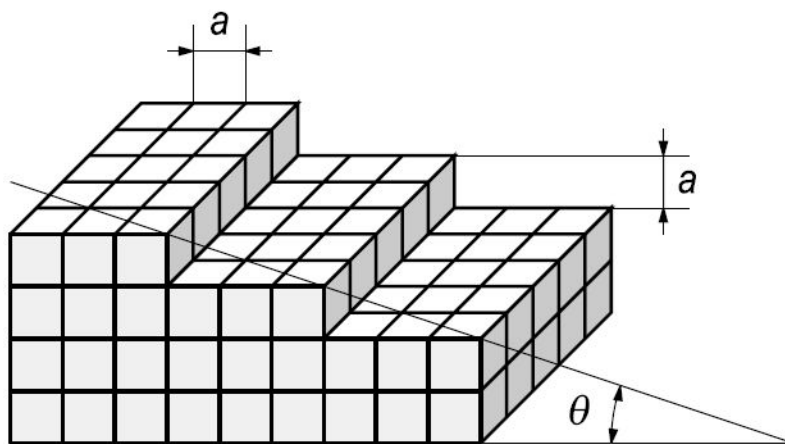
$$\gamma(\Theta) = (\gamma_L/a) \sin \Theta + \gamma(0) \cos \Theta.$$

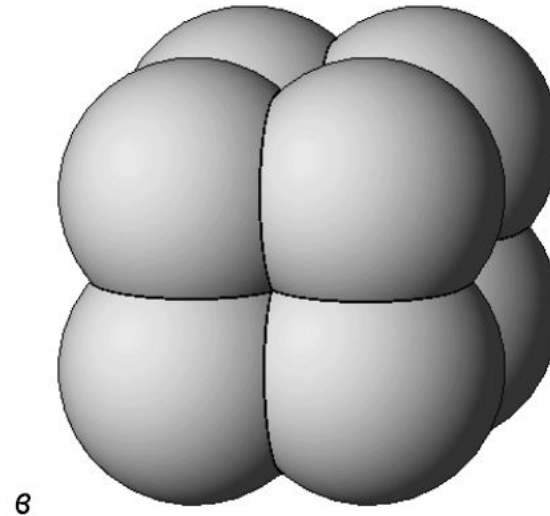
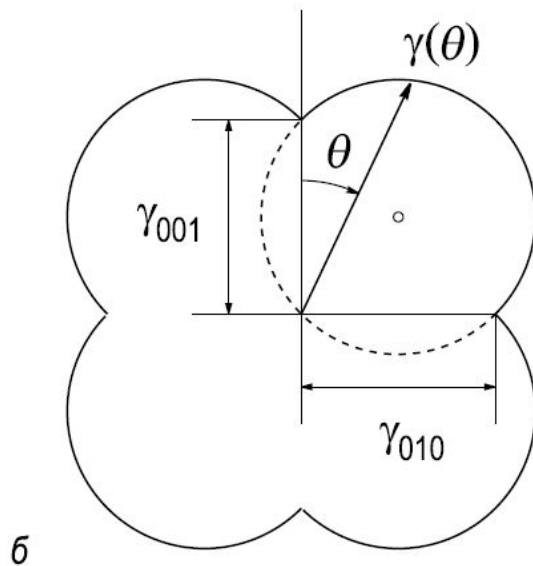
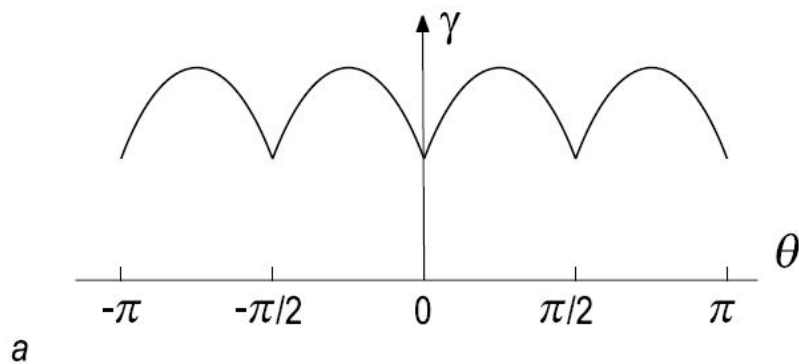
- Для вицинальной поверхности (100) ТСИ кристалла, учитывая толь-ко взаимодействие между ближайшими соседями, выражение будет иметь вид:

$$\gamma(\Theta) = (\Phi/(2a^2)) (\sin \Theta + \cos \Theta),$$

где Φ – энергия связи между ближайшими соседями.

- Так как $(\sin \Theta + \cos \Theta) > 1$, энергия вицинальных поверхностей всегда выше энергии соответствующей им сингулярной плоскости.





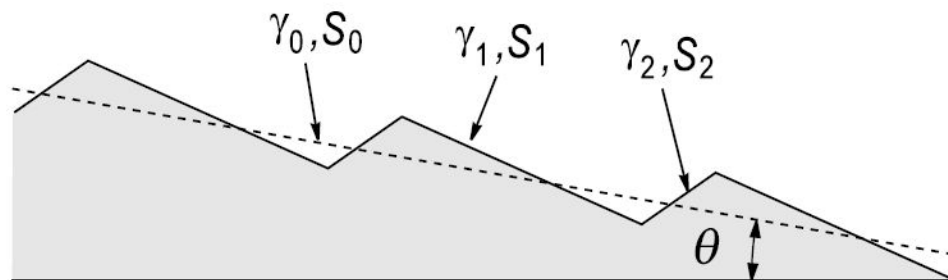
Анизотропия поверхностной энергии $\gamma(\theta)$ для простого кубического кристалла. График $\gamma(\theta)$ в, а – прямоугольных координатах; б – полярных координатах (двумерное представление); в – сферических координатах (трёхмерное представление). Учтено взаимодействие только между ближайшими соседями.

- *Жёсткость поверхности* – критерий, который показывает является ли поверхность стабильной или нет:

$\gamma(\Theta) + \partial^2\gamma(\Theta)/\partial\Theta^2 > 0$, поверхность стабильная;

$\gamma(\Theta) + \partial^2\gamma(\Theta)/\partial\Theta^2 < 0$, нестабильная и распадается на *фасетки*;

- В последнем случае увеличение площади поверхности компенсируется выигрышем в поверхностной энергии за счёт замены высокоэнергетической поверхности на набор низкоэнергетических поверхностей, т.е. *фасеток*.

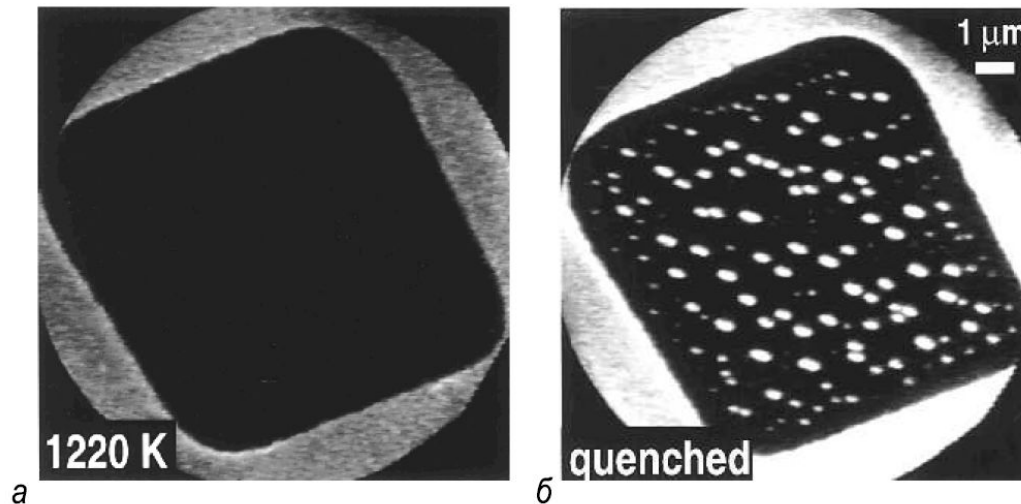


$$\gamma_1 S_1 + \gamma_2 S_2 < \gamma_0 S_0$$

Схематическая диаграмма, иллюстрирующая фasetирование нестабильной вицинальной поверхности. Хотя суммарная площадь поверхности увеличивается ($S_1 + S_2 > S_0$), её суммарная энергия уменьшается ($\gamma_1 S_1 + \gamma_2 S_2 < \gamma_0 S_0$)

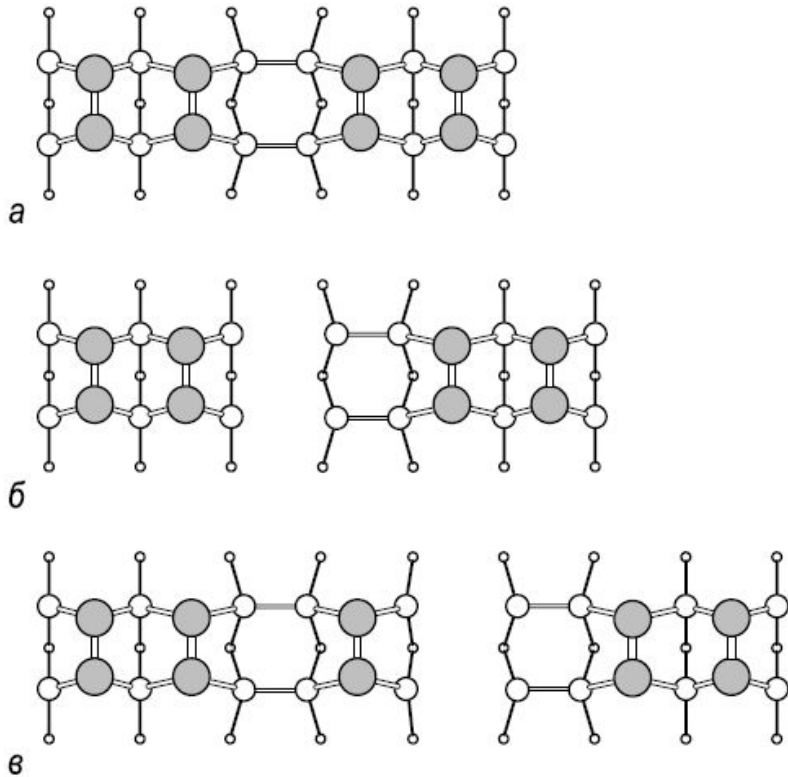
Некоторые реальные примеры структурных дефектов

- **Ада́томы** – играют решающую роль во многих динамических процессах, связанных с поверхностной диффузией.
- **Ада́томы** могут быть *внешними* или *термическими*.
- *Внешние адатомы* – адатомы, возникшие в неравновесных условиях, например путём осаждения из газовой фазы.
- *Термические адатомы* – адатомы в состоянии равновесия.
- Наибольший интерес представляют *термические адатомы*, т.к. позволяют оценить такие характеристики как равновесная концентрация и энергия образования адатомов.

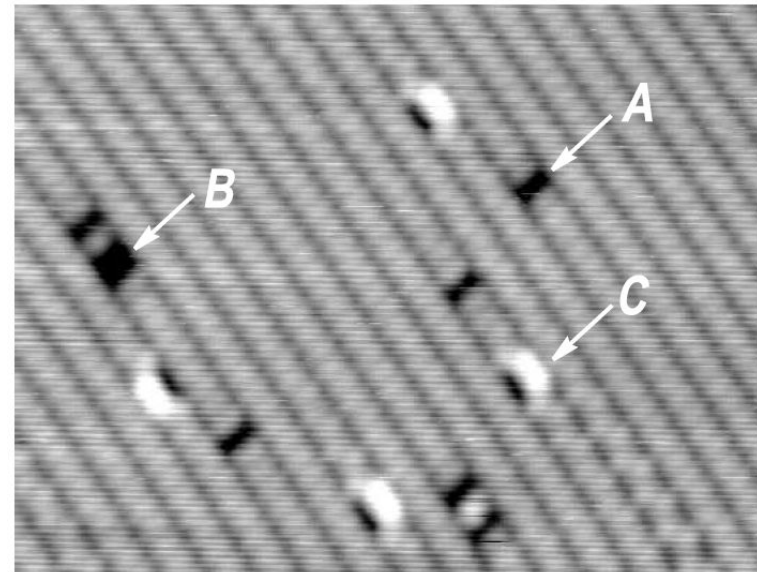


Темнопольное изображение в микроскопе медленных электронов от большой атомно-гладкой террасы Si(100), *а* – при 950°C, *б* – после охлаждения до комнатной температуры

Вакансии



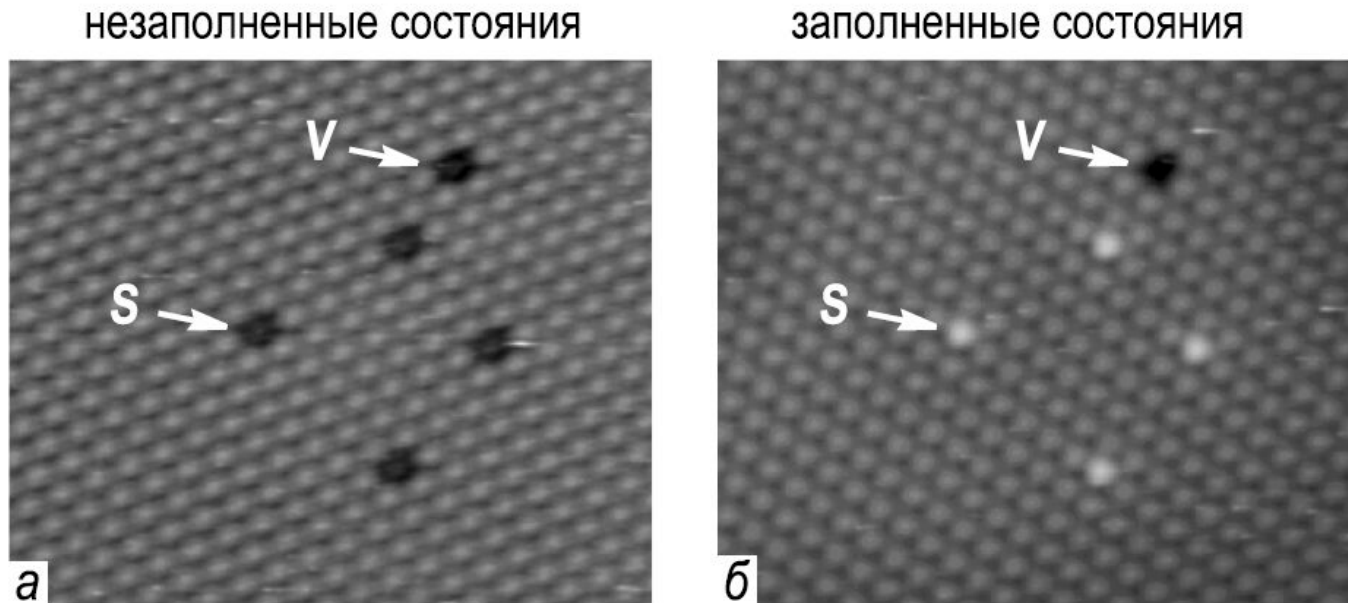
Схематическое изображение атомной структуры типичных димерных вакансий на поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$. *a* – одиночная димерная вакансия (дефект типа *A*); *б* – двойная димерная вакансия (дефект типа *B*); *в* – комплекс из одиночной и двойной димерных вакансий, разделённых «отщеплённым» димером



Изображение СТМ ($150 \times 110 \text{ \AA}^2$) заполненных состояний от участка поверхности $\text{Si}(100)2 \times 1$ с димерными вакансиями. Дефекты обозначены как дефекты типа *A*, типа *B* и типа *C*

Дефекты замещения

- Адсорбция металлов III группы (Al, Ga, In) на поверхности Si(111) приводит к формированию поверхностной фазы Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$.
- Дефекты первого типа V на поверхности выглядят при обеих полярностях как глубокие впадины и обусловлены *вакансиями*.
- Дефекты S -типа соответствуют *адатомам Si*, которые заняли положения ада-томов металла в структуре $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$, их также можно считать дефектами замещения.



СТМ изображения одного и того же участка поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -In, полученные при *a* – положительном (+2.3 В); *б* – отрицательном (-2.0 В) смещениях на образце.

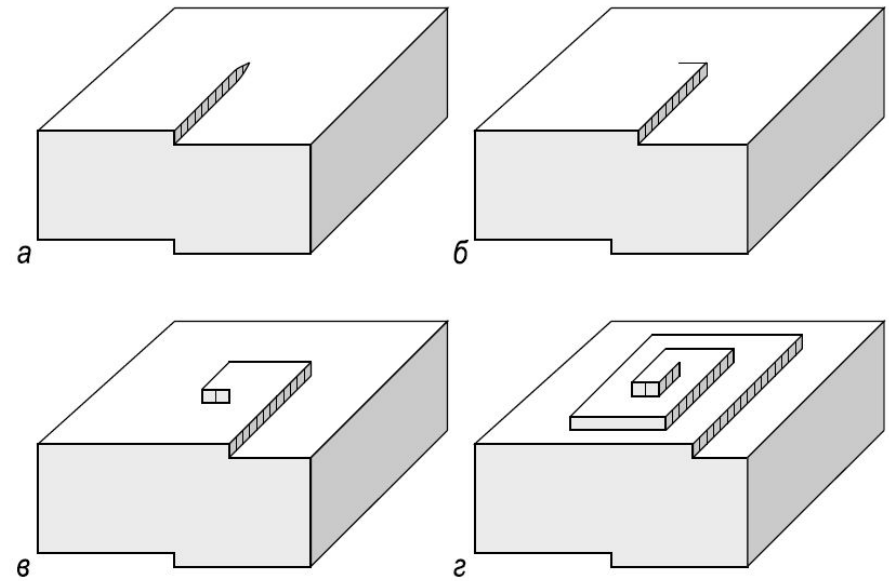
Точечные дефекты (вакансия и дефект замещения) помечены буквами V и S , соответственно

Дислокации

- Выход винтовой дислокации на поверхности $\text{NaCl}(100)$. Рост происходит за счёт присоединения атомов к спиральной атомной ступени, возникающей вокруг точки выхода винтовой дислокации.



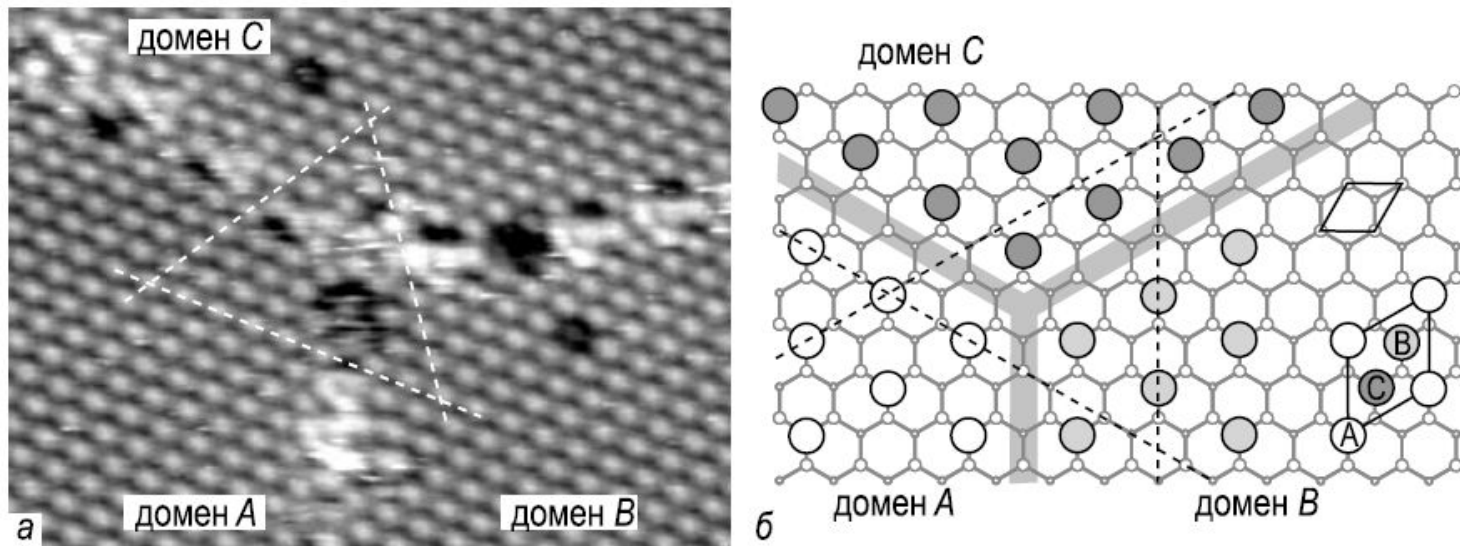
Структура ступеней в точках выхода винтовых дислокаций, полученных сублимацией кристалла NaCl при 400°C в течение 90 мин. в вакууме. Поверхность NaCl декорирована золотом



Схематическая диаграмма, иллюстрирующая последовательные стадии от (а) к (г) формирования пирамиды роста вокруг точки выхода винтовой дислокации

Доменные границы

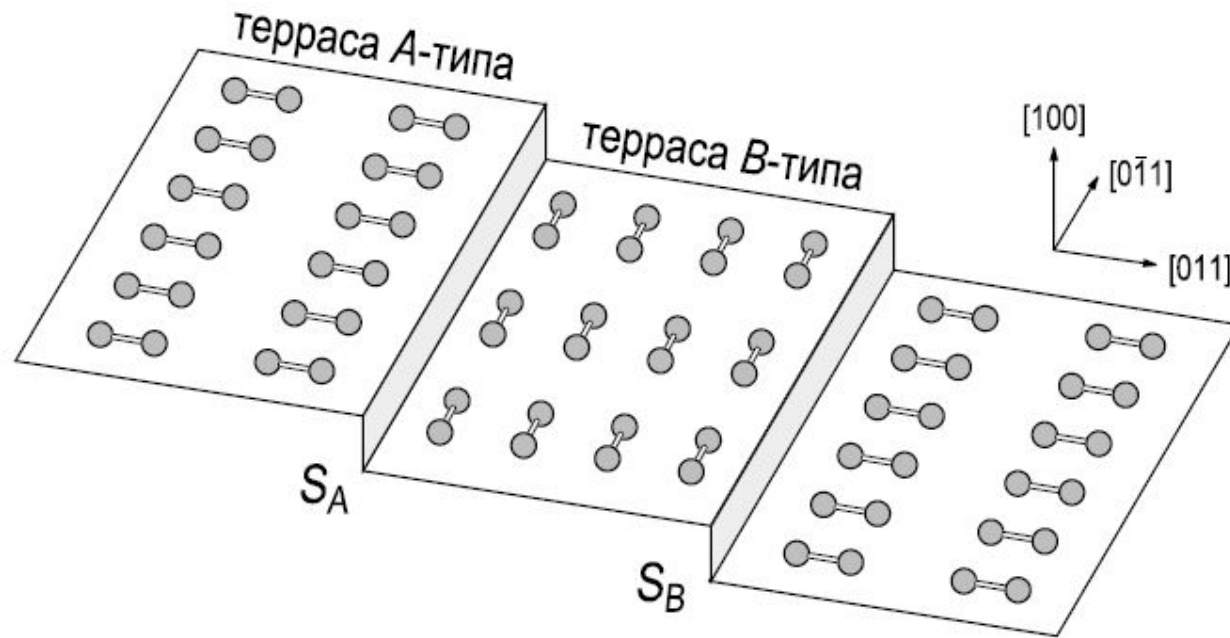
- Формирование многодоменной структуры является естественным следствием того факта, что зарождение новой фазы происходит независимо в нескольких точках поверхности.
- Когда растущие домены приходят в контакт с друг другом, они образуют один большой домен только в том случае, когда их структуры находятся «в фазе».
- В противном случае их называют *антифазными доменами*, а границу между ними называют *антифазной доменной границей*.



а – СТМ изображение, показывающее границу между тремя антифазными доменами фазы $\text{Si}(111) \sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-In}$; *б* – схематическая диаграмма, иллюстрирующая формирование трёх антифазных домена, места, которые может занимать адатом In отмечены буквами А, В и С. Элементарные ячейки 1×1 и $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ обведены сплошной линией.

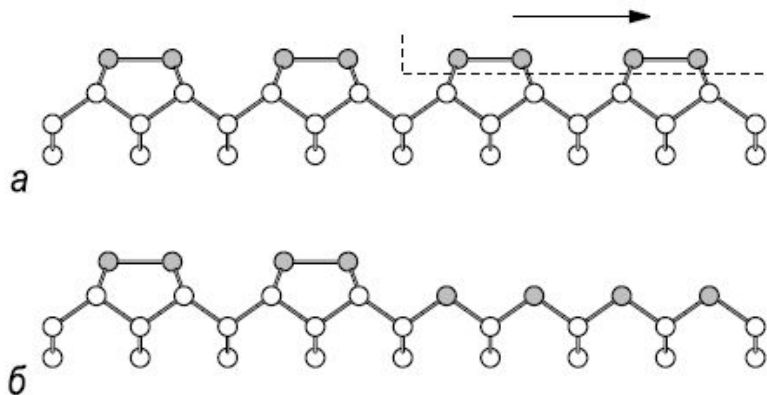
Ступени

- Атомные ступени на вицинальной поверхности **Si(100)**.
- Высота ступени равна атомному слою, т.е. $a_0/4$, где постоянная решётки **Si** $a_0 = 5.43 \text{ \AA}$.
- Расстояние между ступенями (т.е. ширина террас) равно $a_0/4 \operatorname{tg}\alpha$, где α – угол наклона.

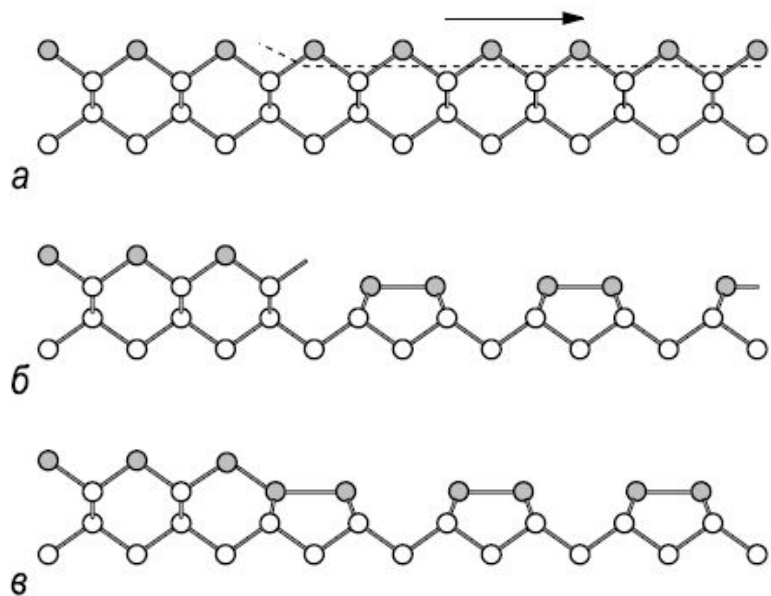


Схематическое изображение вицинальной поверхности **Si(100)**, разориентированной в направлении $[011]$. На соседних террасах димерные ряды повёрнуты на 90° : На террасе *A*-типа димерные ряды параллельны нижней ступени, называемой ступенью S_A . На террасе *B*-типа димерные ряды перпендикулярны нижней ступени, называемой ступенью S_B .

Ступени

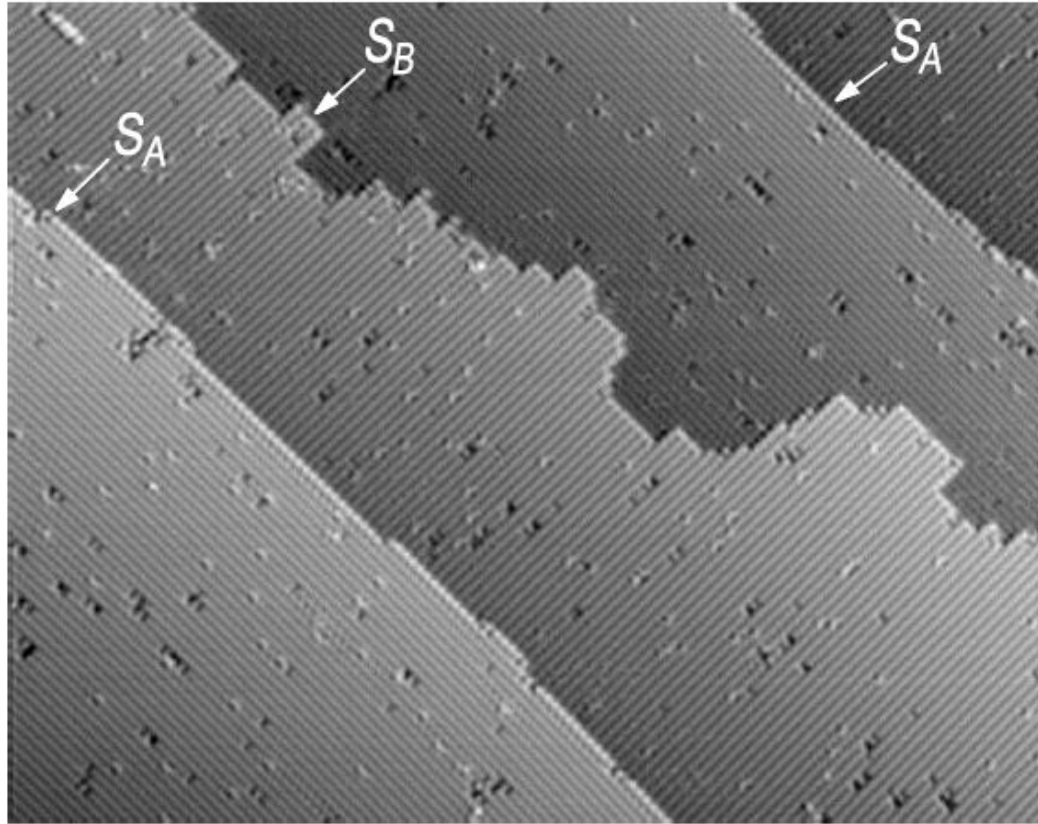


a – Схема воображаемого процесса формирования ступени S_A , включающего отсечение верхней атомной плоскости между двумя димерными рядами и удаление полуплоскости на бесконечность. $б$ – Сформировавшаяся ступень S_A . Димеризованные атомы показаны серыми кружками.



$б$ – Схема воображаемого процесса формирования ступени S_B , включающего отсечение верхней атомной плоскости между двумя димерами и удаление полуплоскости на бесконечность. $б$ – Сформировавшаяся *неперестроенная (non-bonded)* ступень S_B . $в$ – *Перестроенная (rebonded)* ступень S_B , образующаяся из неперестроенной ступени S_B в результате переключения связей между атомами. Димеризованные атомы показаны серыми кружками.

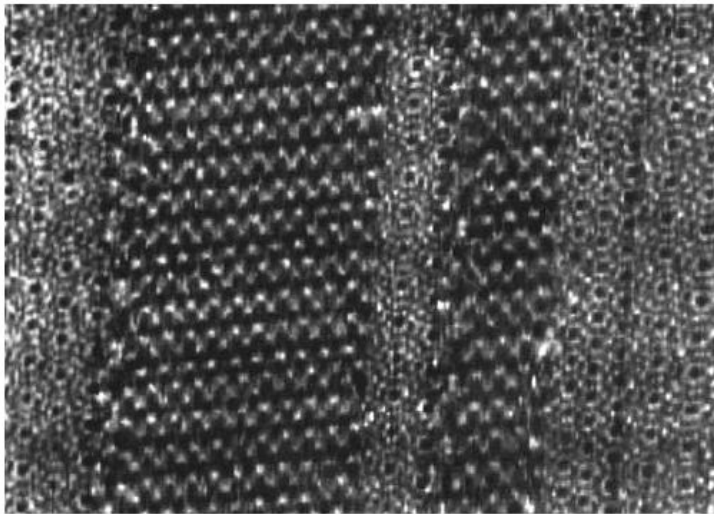
Ступени



СТМ изображение ($900 \times 600 \text{ \AA}^2$) вицинальной поверхности Si(100), иллюстрирующее структуру ступеней. Из-за различия в энергии формирования изломов ступени S_A гладкие, а ступени S_B шероховатые. Энергия образования излома выше для ступени с более низкой энергией формирования.

Фасетирование

- **Фасетирование вицинальной поверхности Si(111).**
- Такая поверхность при температурах выше перехода $1\times 1-7\times 7$ состоит из моноатом-ных ступеней.
- В ходе охлаждения при температуре около 775°C возникают фасетки (111) с реконст-рукцией 7×7 .
- При дальнейшем понижении температуры Si(111) 7×7 фасетки разрастаются, а моно-атомные ступени собираются в макроступени.
- Угол наклона макроступеней непрерывно увеличивается и, когда достигает примерно 15° при температуре ниже 700°C , макроступени трансформируются в реконструиро-ванные фасетки (331) с углом наклона 22° .



- При 620°C макроступеней не остаётся и вся поверхность состоит только из фасеток (331) и (111).

STM изображение ($600\times 420 \text{ \AA}^2$) вицинальной поверхности Si(111), разориентированной на 10° в направлении $[11-2]$, при 620°C .