

# Атомарно-острый трехгранный угол $\langle 111 \rangle$ вольфрамового острия

© В.Г. Павлов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vpavlov@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2006 г.

В окончательной редакции 28 декабря 2006 г.)

Исследованы процессы при нагревании вольфрамового острия в электрическом поле, приводящие к получению трехгранного угла  $\langle 111 \rangle$ , образованного пересечением трех наиболее плотно упакованных плоскостей  $\{011\}$  кристаллической решетки вольфрама. Используются методы полевой электронной микроскопии, полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия и микроскопии высокотемпературного полевого испарения. При температуре выше 2200 К и отсутствии полевого испарения возможно получение атомарно-острого угла. Атом, являющийся вершиной угла, располагается на треугольнике атомов в плоскости  $(111)$ . Каждый из атомов треугольника находится в пересечении плотноупакованных атомных рядов  $\langle 111 \rangle$ , являющихся границами плоскостей  $\{011\}$ , образующих угол, и  $\{112\}$ , образующих ребра угла шириной в два ряда.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-08-18047-а).

PACS: 68.37.Vj, 68.43.Vx

В последнее время проявляется большой интерес к получению, а также экспериментальному и теоретическому исследованию металлических или полупроводниковых выступов в форме конуса или пирамиды с одним атомом на вершине [1–10]. Такие выступы могут применяться в нанотехнологии, в качестве эффективных зондов в сканирующем туннельном и атомно-силовом микроскопе [7], а также в приложениях, связанных с полевой эмиссией электронов или ионов. Эмиттер такой формы является перспективным точечным источником заряженных частиц для электронной микроскопии высокого разрешения [5], электронной и ионной литографии, электронной голографии [2] и других приложений.

Получению и сохранению атомарно острых выступов препятствует сглаживающее действие поверхностного натяжения — уменьшение поверхностной энергии с уменьшением площади поверхности. Для получения атомарно острых выступов применяются довольно сложные методики, например осаждение на поверхность веществ, изменяющих поверхностную энергию таким образом, что становится энергетически выгодным образование пирамидок малого размера на термически нестабильных участках поверхности, таких как область грани  $(111)$  на сглаженном прогревом вольфрамовом острие [3]. Образование пирамидок высотой 1–5 nm происходит при нагревании до сравнительно низких температур, когда поверхностная диффузия ограничивается перемещением материала на большие расстояния. Другим способом получения атомарно острых вершин является осаждение на поверхность единичных атомов из внешнего источника с контролем образующихся выступов по полевым ионным изображениям [1]. В этом случае удается получить пирамидки высотой в несколько атомных слоев с единичным атомом на вершине. Используется также изменение формы острия под воздействием химически активных газов или ад-

сорбатов, ионной бомбардировки, электрического поля [6,8,10].

Более простым и перспективным способом представляется использование изменения формы острия при нагревании в электрическом поле (термополевая обработка, ТПО). В этом случае можно ожидать появление атомарно острых многогранных углов при трех типах формоизменений: перестройка гладкой вершины острия в многогранник [11], образование термополевых микровыступов размером порядка 1–10 nm и образование наростов (макронаростов) в форме усеченных пирамид на плотноупакованных гранях острия [12]. Электрическое поле, оказывая на поверхность проводника отрицательное (растягивающее) давление, изменяет направление поверхностной самодиффузии в область большей напряженности поля на вершине острия [13,14]. Приходящие с боковой поверхности атомы остаются преимущественно на рыхлых скругленных участках поверхности, и эти участки постепенно исчезают, а имевшиеся на скругленном острие плоские грани расширяются.

В случае вольфрама образуется многогранник, образованный гранями  $\{011\}$ ,  $\{001\}$  и  $\{112\}$  затем грани  $\{001\}$  и  $\{112\}$  постепенно уменьшаются, и форма вершины острия приближаются к ромбододекаэдру, образованному ромбами наиболее плотно упакованных плоскостей  $\{011\}$ , с трехгранными углами  $\langle 111 \rangle$  и четырехгранными  $\langle 001 \rangle$ .

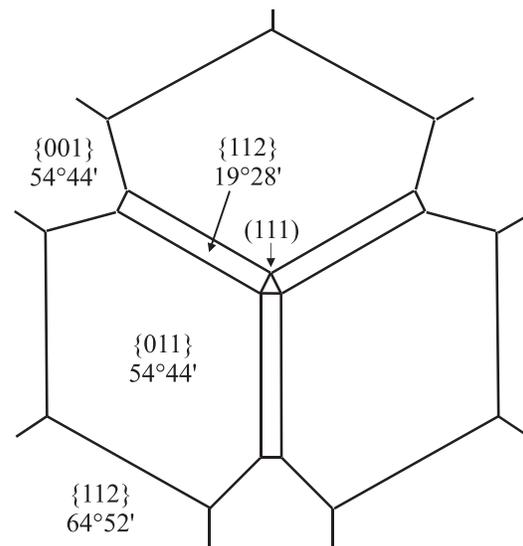
Использование метода полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия (ПДМНД) показало [15], что в стадии полной перестройки, когда на полевым электронном изображении видны только углы  $\langle 111 \rangle$ , в области этих углов сохраняются плоскости  $\{111\}$ , а ребра представляют собой длинные узкие плоскости  $\{112\}$  с продольными или поперечными ступенями. Образование трехгранного угла с моноатомной вершиной обнаружено не было.

Целью данной работы является исследование возможности получения многогранного угла с единичным атомом на вершине при перестройке острия прогревом в электрическом поле. В качестве объекта исследования выбран трехгранный угол  $\langle 111 \rangle$ , образованный пересечением трех наиболее плотно упакованных плоскостей типа  $\{011\}$  ОЦК кристаллической решетки вольфрама.

Во всех предыдущих работах с моноатомными вершинами контроль формы выступов (углов) и подтверждение того факта, что на вершине находится единичный атом, осуществлялись с помощью метода полевой ионной микроскопии [1,4–8]. Для данного типа исследований эта методика обладает двумя недостатками. Первый — необходимость использования очень сильных электрических полей ( $> 10 \text{ V/nm}$ ), что накладывает ограничение на используемые материалы (они должны обладать достаточной механической прочностью и большой энергией испарения или десорбции поверхностных атомов) и на размеры острия (радиус вершины  $\leq 100 \text{ nm}$ ). Вторым недостатком — разрушающий характер анализа формы выступа. Структура и форма выступа исследуются с использованием послыонного низкотемпературного полевого испарения. Для того чтобы наблюдать нижележащий слой, необходимо удалить атомы вышележащего. Из-за очень узкого интервала изображающих напряженностей поля в полевой ионной микроскопии и из-за резкого падения напряженности поля при отходе от моноатомной вершины выступа на его боковую поверхность изображение боковой поверхности (при наличии атомарной вершины) получить не удастся. И поэтому, чтобы убедиться, что мы действительно имеем дело с пирамидальным выступом, оканчивающимся одним атомом, приходится этот атом, а за ним и нижележащие удалять.

Основным методом исследования в данной работе была ПДМНД. Кроме того, использовались методики полевой электронной микроскопии и микроскопии высокотемпературного полевого испарения [16]. Подробности использования этих методов для изучения термических формоизменений изложены в [17]. Изображения регистрировались детектором из двух микроканальных пластины и люминесцентного экрана и записывались видеокамерой.

Для решения поставленной в работе задачи более подробно, чем в предыдущих работах, изучалась стадия перестройки, на которой форма острия наиболее близко подходит к ромбододекаэдру (рис. 1). Основные процессы на этой стадии происходили на длинных и узких плоскостях  $\{112\}$ , образующих ребра ромбододекаэдра, и плоскости  $(111)$ . Эксперимент осуществлялся следующим образом. Острие нагревалось до заданной температуры, затем к нему прикладывался положительный электрический потенциал. В течение всего эксперимента были включены микроканальные пластины и велось наблюдение за высокотемпературным полевым испарением вольфрама. По истечении заданного времени включался нагрев острия, после его остывания снималось

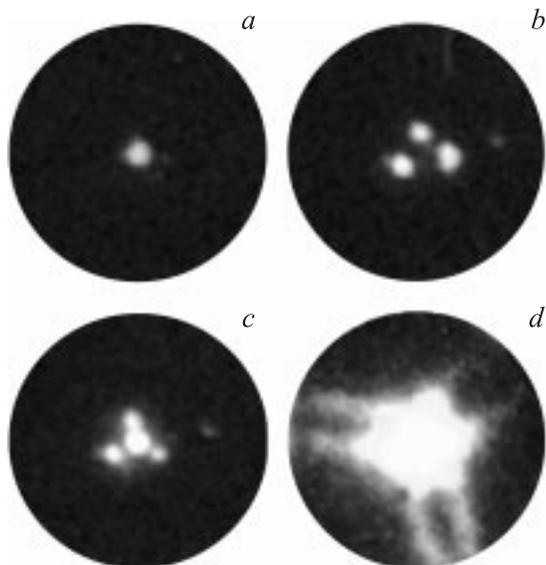


**Рис. 1.** Схема вершины вольфрамового острия на стадии перестройки, предшествующей образованию атомарно острого трехгранного угла. В левой половине указаны типы плоскостей и их наклон к плоскости рисунка.

приложенное напряжение. После этого производилось наблюдение и регистрация видеокамерой полевых электронных изображений, наносился изображающий адсорбат (калий или цезий) и регистрировались полевые десорбционные изображения непрерывного действия при вариации температуры и электрического поля. Затем острие прогревалось для возвращения к исходной форме и эксперимент повторялся при других режимах ТПО.

Если во время эксперимента не было полевого испарения, то при  $T \geq 2200 \text{ K}$  грани  $\{112\}$ , образующие ребра, состояли из одной или двух продольных моноатомных ступеней. В некоторых случаях на одной или нескольких плоскостях были видны моноатомные ряды  $\langle 111 \rangle$ , параллельные ребрам. При более низких температурах или при наличии полевого испарения наблюдалось несколько продольных или поперечных ступеней плоскостей  $\{112\}$ . Далее будем рассматривать только случай отсутствия полевого испарения и  $T \geq 2200 \text{ K}$ . В этих условиях при увеличении времени ТПО ширина плоскостей  $\{112\}$  уменьшалась и конечным этапом были плоскости шириной в два моноатомных ряда. На рис. 2 приведены примеры полевых десорбционных изображений, а на рис. 3 — схема получившегося в результате такой перестройки трехгранного угла с единичным атомом на вершине. Определенный из характеристики Фаулера–Нордгейма фактор поля (отношение напряженности электрического поля на поверхности острия к приложенному напряжению) составлял  $3.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ; таким образом, при  $V = 9.7 \text{ kV}$  начальное поле ТПО было  $3.4 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$ .

Форма атомарно острого угла отличается от той, которую предполагалось получить: трехгранный угол с моноатомными ребрами. Каждое ребро угла состоит из двух моноатомных рядов  $\langle 111 \rangle$ , являющихся границами



**Рис. 2.** Полевые десорбционные изображения атомарно-острой вершины трехгранного угла, полученного в результате перестройки при  $T = 2200$  К,  $V = 9.7$  кВ в течение 120 с. Изображающий адсорбат — цезий. Изображения получены при: *a* — 320 К, 2050 В; *b* — 320 К, 2100 В; *c* — 330 К, 2050 В; *d* — 350 К, 2000 В.

образующих угол плоскостей  $\{011\}$ . В пересечении рядов двух соседних ребер находятся три атома, а на них располагается атом, образующий геометрическую вершину трехгранного угла. Размеры плоскостей  $\{011\}$  и длина ребер трехгранного угла в приведенном примере  $\sim 0.5$  мкм.

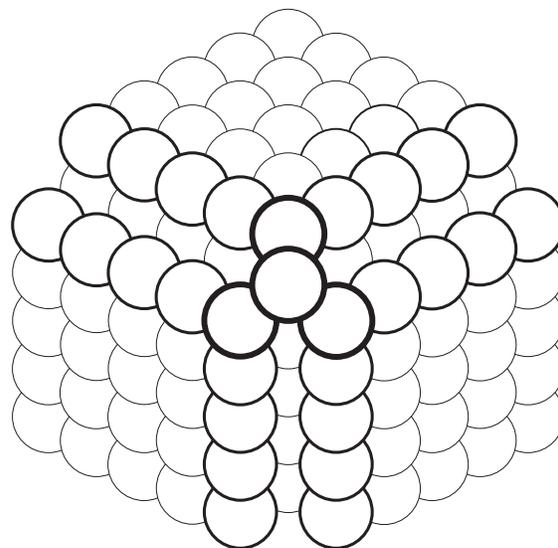
Особенности изображений на рис. 2 связаны с различием в скоростях поверхностной диффузии цезия по плоскостям  $\{011\}$  и  $\{112\}$  (каналам  $\langle 111 \rangle$ ) — на плоскостях  $\{011\}$  скорость диффузии выше. Рис. 2, *a* получен при режимах, когда достаточная для полевой десорбции при данной температуре напряженность поля имеется только над атомом, являющимся вершиной угла. При повышении напряжения (рис. 2, *b*) десорбция происходит на трех нижележащих атомах, и до верхушечного атома диффундирующий по плоскостям  $\{011\}$  цезий не доходит. Повышение температуры усиливает поверхностную диффузию, уменьшает разницу скоростей диффузии и контраст изображения. Атомы цезия в случае рис. 2, *c* подходят к верхушечному атому вольфрама по каналам между плотноупакованными рядами на ребрах угла (рис. 3). При еще более высокой температуре (рис. 2, *d*) изображаемая область далее расширяется, пропадает атомное разрешение и видны пары рядов атомов на ребрах угла.

Процессы, происходящие на последней стадии перестройки, приводящей к образованию моноатомной вершины трехгранного угла, можно представить следующим образом. Из приходящих на ребра угла (плоскости  $\{112\}$ ) за счет самодиффузии в электрическом поле атомов зарождается и растет плотноупакованный

атомный ряд  $\langle 111 \rangle$ , ориентированный параллельно ребру ромбододекаэдра. Рядом с ним растут новые ряды, образуя моноатомную ступень. Ступень расширяется и доходит до края грани, что приводит к образованию нового слоя и уменьшению размеров граней  $\{112\}$  и  $\{111\}$ . Этот процесс сопровождается усилением локального поля на противоположных краях грани  $\{112\}$  в местах ее пересечения с гранями  $\{111\}$  и  $\{001\}$ . При достижении определенных значений напряженности поля в этих местах начинается полевое испарение и образование термополевых микровыступов. Полевое испарение уменьшает концентрацию поверхностных атомов, что приводит к прекращению зарождения и роста новых атомных слоев на гранях  $\{112\}$ . Если полевое испарение и соответственно замедление и прекращение кристаллического роста на гранях  $\{112\}$  начинаются до исчезновения грани  $\{111\}$  и достижения моноатомной остроты угла, то атомарно острый угол не образуется.

Для образования атомарно-острого угла электрическое поле и температура должны были быть достаточными для компенсации сглаживающего действия давления поверхностного натяжения в области вершины трехгранного угла и для интенсивной поверхностной диффузии и в то же время не приводить к образованию термополевых микровыступов и полевому испарению. Выполнение этих условий наблюдалось при температурах 2200–2600 К и в довольно узком интервале приложенного к острию потенциала ( $\sim 1\%$  от величины приложенного напряжения).

Таким образом, показано, что при перестройке острия прогревом в электрическом поле в сверхвысоком вакууме возможно получение многогранного угла с атомарно острой вершиной. Условием получения атомарно острого трехгранного угла  $\langle 111 \rangle$  вольфрамового острия



**Рис. 3.** Схематическое изображение атомной структуры вершины атомарно острого трехгранного угла  $\langle 111 \rangle$  вольфрамового острия. Жирными линиями выделены атомы, изображения которых приведены на рис. 2.

являлось отсутствие полевого испарения во время перестройки. Трехгранный угол в этом случае образовывали плоскости  $\{011\}$ , разделенные плоскостями  $\{112\}$ , состоящими из двух атомных рядов  $\langle 111 \rangle$ . В пересечении этих рядов на вершине угла расположены три атома, каждый из которых принадлежит двум атомным рядам соседних пересекающихся плоскостей. На треугольнике из этих трех атомов находится атом, являющийся вершиной угла.

## Список литературы

- [1] H.-W. Fink. Phys. Scripta **38**, 269 (1988).
- [2] H.-W. Fink, W. Stocker, H. Schmid. Phys. Rev. Lett. **65**, 1204 (1990).
- [3] C.-H. Nien, T.E. Madey, Y.W. Tai, T.C. Leung, J.G. Che, C.T. Chan. Phys. Rev. B **59**, 10 335 (1999).
- [4] T.-Y. Fu, L.-C. Cheng, C.-H. Nien, T.T. Tsong. Phys. Rev. B **64**, 113 401 (2001).
- [5] E. Rokuta, T. Itagaki, T. Ishikawa, B.-L. Cho, H.-S. Kuo, T.T. Tsong, O. Oshima. Appl. Surf. Sci. **252**, 3686 (2006).
- [6] K. Nagaoka, H. Fujii, K. Matsuda, M. Komaki, Y. Murata, C. Oshima, T. Sakurai. Appl. Surf. Sci. **182**, 12 (2001).
- [7] G. Gross, A. Schirmeisen, A. Stalder, P. Grütter, M. Tschudy, U. Dürig. Phys. Rev. Lett. **80**, 4685 (1998).
- [8] M.L. Yu, B.W. Hussey, H.-S. Kim, T.H.P. Chang. J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 3431 (1994).
- [9] Y. Gohda, S. Watanabe. Surf. Sci. **516**, 265 (2002).
- [10] J. Unger, Yu.A. Vlasov, N. Ernst. Appl. Surf. Sci. **87/88**, 45 (1994).
- [11] M. Benjamin, R.O. Jenkins. Proc. Roy. Soc. Lond. A **176**, 262 (1940).
- [12] В.Г. Павлов, А.А. Рабинович, В.Н. Шредник. Письма в ЖЭТФ **17**, 247 (1973).
- [13] C. Herring. In: Structure and properties of solid surfaces / Eds R. Gomer, C.S. Smith. Univ. Press, Chicago (1953). P. 5.
- [14] J.P. Barbour, F.M. Charbonnier, W.W. Dolan, W.P. Dyke, E.E. Martin, J.K. Trolan. Phys. Rev. **117**, 1452 (1960).
- [15] В.Г. Павлов. ЖТФ **76**, 101 (2006).
- [16] Ю.А. Власов, В.Г. Павлов, В.Н. Шредник. Письма в ЖТФ **12**, 548 (1986).
- [17] В.Г. Павлов. ФГТ **47**, 2091 (2005).