

11;12

Полевая десорбционная микроскопия трехгранного угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного вольфрамового острия

© В.Г. Павлов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: vpavlov@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 14 декабря 2005 г.)

Методами полевой электронной микроскопии, полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима и микроскопии высокотемпературного полевого испарения изучена структура поверхности в области трехгранного угла $\langle 111 \rangle$, получающегося при прогреве вольфрамового острия в электрическом поле. Форма и структура поверхности зависят от температуры, поля и времени. Угол образован тремя плоскостями $\{011\}$, на его вершине сохраняется плоскость (111) в форме треугольника или шестиугольника с неупорядоченными скоплениями атомов. Ребра между гранями $\{011\}$ представляют собой длинные и узкие плоскости $\{112\}$ с продольными или поперечными ступенями. Если нет полевого испарения, то ребра и угол постепенно обостряются и приближаются к моноатомным. Полевое испарение с угла или микровыступов на ребрах приводит к расширению ребер и появлению на них поперечных ступеней. Объяснение происходящих изменений формы и структуры поверхности основано на рассмотрении конкурирующих процессов поверхностной диффузии, кристаллического роста в электрическом поле и полевого испарения.

PACS: 79.70.+q, 83.60.Np

Введение

При нагревании металлического острия в сильном электрическом поле (термополевой обработке, ТПО) его форма изменяется (перестраивается). Вершина острия приобретает форму многогранника, гранями которого являются плотноупакованные кристаллографические плоскости. В случае металлов с объемно-центрированной (ОЦК) решеткой (W, Mo, Ta, Nb, ...) наиболее плотноупакованными являются плоскости $\{011\}$, а их пересечение образует трехгранный угол $\langle 111 \rangle$ (рис. 1). Этот угол является эффективным источником электронов и ионов [1–5], используется в качестве зонда в сканирующих туннельном и атомно-силовом микроскопах [6,7]. С угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного вольфрамового острия получена рекордно высокая плотность тока полевой электронной (автоэлектронной) эмиссии [8].

Эмиссионные и зондовые характеристики перестроенного острия определяются формой и атомарным строением вершины угла $\langle 111 \rangle$ и прилегающих к нему областей поверхности. Основные сведения о форме перестроенного острия получены методами полевой электронной микроскопии [1,9–12], полевой ионной микроскопии [1,7,13–15], просвечивающей электронной микроскопии [11,12,16,17]. Для изучения атомарной структуры поверхности у этих методик недостаточна разрешающая способность, за исключением полевой ионной микроскопии. Но применение последней методики из-за высоких значений напряженности поля, используемого для получения полевых ионных изображений, накладывает ограничение на радиус исследуемого острия. Это, в свою очередь, не позволяет применять достаточно сильный прогрев острия, приводящий к его затуплению

и увеличению необходимого напряжения. Кроме того, как в полевой электронной, так и в полевой ионной, микроскопии удавалось наблюдать только самую вершину угла из-за быстрого падения поля при отходе от вершины.

В литературе нет единого мнения о форме и структуре угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного вольфрамового острия и о том, пересечением каких кристаллографических плоскостей он образован. Например, в [17] на основе проведенных авторами экспериментов с использова-

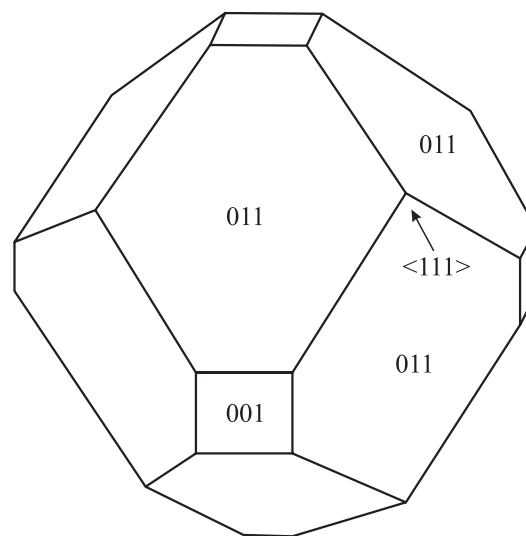


Рис. 1. Многогранник, к которому приближается форма вершины острия ОЦК металлов при перестройке в электрическом поле: ромбододекаэдр из плоскостей типа $\{011\}$ с дополнительными гранями типа $\{001\}$. Угол $\langle 111 \rangle$ образован пересечением трех плоскостей типа $\{011\}$.

нием полевой электронной (автоэлектронной) и просвечивающей электронной микроскопии, утверждается, что при перестройке вольфрамового острия, в отличие от танталового [3,18], стадия огранки острия только гранями $\{011\}$ и (001) не достигается, всегда есть грани $\{112\}$, и угол в направлении $\langle 111 \rangle$ образован пересечением двух граней $\{112\}$ и одной $\{011\}$. Причем угол $\langle 111 \rangle$ уступает по кривизне, напряженности электрического поля и току полевой электронной эмиссии другим многогранным углам того же перестроенного острия. В других работах [8,11] наблюдались полевые электронные изображения, которые интерпретировались как свидетельство достижения огранки острия только гранями $\{011\}$ или $\{011\}$ и $\{001\}$. В этих случаях угол $\langle 111 \rangle$ образуется пересечением трех плоскостей $\{011\}$.

Для решения вопроса о форме и структуре угла $\langle 111 \rangle$, перестроенного в электрическом поле вольфрамового острия, для определения механизмов формирования угла и зависимости его параметров от режимов ТПО в данной работе использован метод полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима (ПДМНР) [19,20] со щелочными металлами (К и Cs) в качестве изображающих веществ. В отличие от других методик полевой эмиссионной микроскопии эта позволяет наблюдать практически всю поверхность вершины острия, участки поверхности с различной напряженностью поля, различной по знаку и величине кривизной. Метод ПДМНР применялся в комплексе с полевой электронной микроскопией и микроскопией высокотемпературного полевого испарения [21,22].

Методика эксперимента

Эксперименты проводились с использованием металлической сверхвысоковакуумной установки полевого эмиссионного микроскопа. Полевые электронные и десорбционные изображения регистрировались с помощью детектора из двух микроканальных пластин $\varnothing 5$ см и люминесцентного экрана, вакуум в установке был на уровне 10^{-11} мм Hg, подробно методика была описана в [23]. В эксперименте использовались изготовленные из вольфрамовой проволоки острия с ориентацией оси, близкой к кристаллографическому направлению $\langle 111 \rangle$. Острия предварительно прогревались при $T = 2600\text{--}2800$ К в течение часа. При этом они обезгаживались, и их вершины приобретали округлую форму с радиусом $500\text{--}1200$ нм с плоскими гранями типа $\{001\}$, $\{011\}$ и $\{112\}$.

Термополевая обработка острия производилась следующим образом: острие нагревалось до требуемой температуры в интервале $2000\text{--}2800$ К, затем на него подавался электрический потенциал положительной полярности ($5\text{--}20$ кВ). Микроканальные пластины были включены и, если происходило полевое испарение, получающиеся картины высокотемпературного полевого

испарения записывались видеокамерой. После окончания ТПО сначала выключался нагрев острия, а после охлаждения последнего снималось высокое напряжение.

Изучение формы острия обычно начиналось с получения электронных изображений и съема вольт-амперных характеристик (ВАХ) полевой электронной эмиссии. Затем на острие наносился изображающий адсорбат (К или Cs), наблюдались и записывались на видеокамеру полевые десорбционные изображения непрерывного режима. При получении десорбционных изображений варьировались температура острия и напряженность электрического поля. После десорбции всего изображающего адсорбата снова получались полевые электронные изображения и ВАХ.

Результаты эксперимента

Выводы о строении угла $\langle 111 \rangle$ и прилегающих областей поверхности делаются на основании сравнения изображений высокотемпературного полевого испарения, полевых электронных и десорбционных изображений непрерывного режима, полученных при различных значениях температуры и поля. Довольно сложная форма угла зависит от режимов ТПО.

На рис. 2 приведены примеры полевых электронных и десорбционных изображений угла $\langle 111 \rangle$ вольфрамового острия после ТПО, а на рис. 3 — схема, поясняющая наблюдаемые формы острия. В общем случае угол и ребра не являются моноатомными. Перпендикулярно оси угла сохраняется плоскость $\{111\}$ в форме треугольника, стороны которого являются пересечением плоскостей типа $\{111\}$ и $\{112\}$, или шестиугольника: дополнительные к треугольнику стороны являются пересечением плоскостей типа $\{111\}$ и $\{011\}$. Плоскость $\{111\}$ на вершине угла не является кристаллографически идеально гладкой. На ней имеются отдельные атомы и их скопления. Ребра угла $\langle 111 \rangle$ составляют длинные плоскости типа $\{112\}$ или ступени этих плоскостей. В зависимости от режимов ТПО ступени расположены вдоль или поперек ребер.

Ширина плоскостей $\{112\}$, составляющих ребра угла, размеры, структура и форма плоскости $\{111\}$ на вершине угла и ступеней на ребрах зависят от режимов ТПО. Если не происходит полевого испарения во время ТПО, то размеры ребер и плоскости на вершине становятся меньше при увеличении времени, температуры и напряженности поля ТПО, и форма угла приближается к геометрически идеальной с моноатомными ребрами и вершиной.

Переход от скругленной формы вершины острия (формы отжига) к многограннику начинается с расширения плоскостей $\{011\}$ и их ступеней. Скругленные области и ступени постепенно исчезают. Вершина острия приобретает форму многогранника (ромбододекаэдра), поверхность которого состоит в основном из плоскостей $\{011\}$. На этой стадии сохраняются имевшиеся

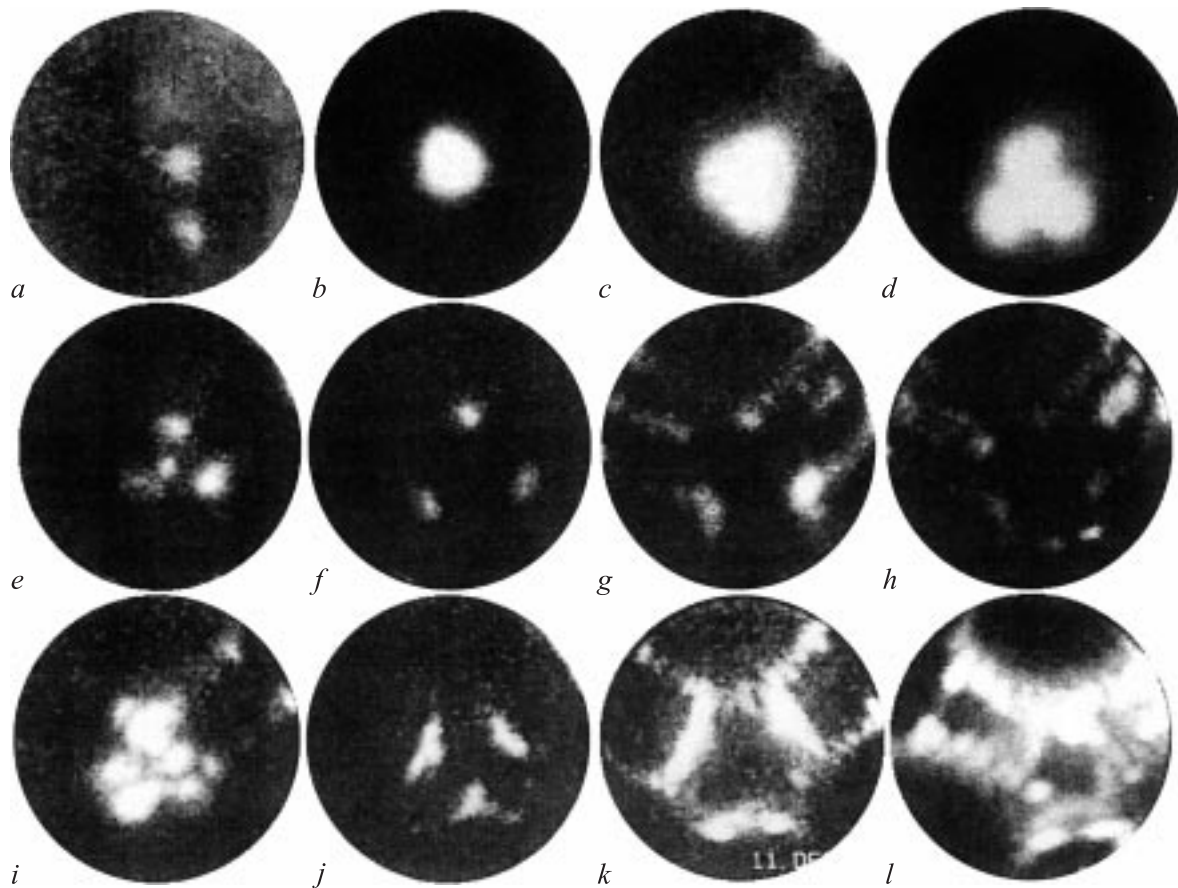


Рис. 2. Полевые эмиссионные изображения угла $\langle 111 \rangle$: *a* — высокотемпературное полевое испарение вольфрама, *b–d* — полевая электронная эмиссия (ПЭЭ) после различных ТПО острия, *e–l* — полевая десорбция калия непрерывного режима: *e–h* — в отсутствие полевого испарения при ТПО; *i–l* — при полевым испарении.

на острие формы отжига грани $\{001\}$, а грани $\{112\}$ расширяются в направлении $\langle 111 \rangle$ и превращаются в ребра многогранника. На ребрах имеются ступени плоскости $\{112\}$, расположенные поперек них.

Следующей стадией процесса является постепенное исчезновение поперечных ступеней плоскости $\{112\}$ на ребрах. После того как поперечные ступени $\{112\}$ исчезли, и ребро представляет собой длинную гладкую плоскость $\{112\}$, на ней появляются продольные ступени (рис. 2, *g, h*). Появление ступеней начинается с возникновения моноатомного ряда $\langle 111 \rangle$ в центре грани-ребра (рис. 2, *g*). Затем появляются соседние ряды (рис. 2, *h*, левое ребро), ступень расширяется и доходит до краев грани. Этот процесс приводит к уменьшению ширины грани, и ребро приближается к моноатомному.

Появление полевого испарения значительно усложняет наблюдаемые процессы формоизменения острия. Оно влияет на форму угла $\langle 111 \rangle$ на всех описанных выше стадиях, даже если происходит с удаленных от угла областей в районе плоскостей $\{001\}$.

Обычно (при высоких температурах) полевое испарение начинается с микровыступов, выросших на противоположных от угла $\langle 111 \rangle$ концах ребер у их пересечения с

плоскостями $\{001\}$. Затем, при увеличении приложенного напряжения или времени ТПО, начинается полевое испарение с угла $\langle 111 \rangle$ и с микровыступов на этом углу. При этом по изображениям высокотемпературного полевого испарения и полевым десорбционным изображениям видно, что микровыступы появляются около вершины угла, но не на самой вершине. Обнаружены три режима существования микровыступов возле угла $\langle 111 \rangle$ и полевого испарения с них во время ТПО. В первом случае полевое испарение с микровыступов появлялось и затем продолжалось все время ТПО. Другой режим — периодическое появление и исчезновение полевого испарения микровыступов в районе угла. В третьем случае изображение микровыступов периодически появлялось вблизи угла, затем передвигалось от угла вдоль ребра $\langle 112 \rangle$ и исчезало. На рис. 2, *a* приведен пример высокотемпературного полевого испарения микровыступов первого и третьего режимов. Полевое испарение с микровыступа в центре картинки после появления непрерывно продолжалось в течение некоторого времени. Рядом с этим микровыступом периодически появлялось изображение другого микровыступа, которое затем перемещалось к низу картины и, не достигнув

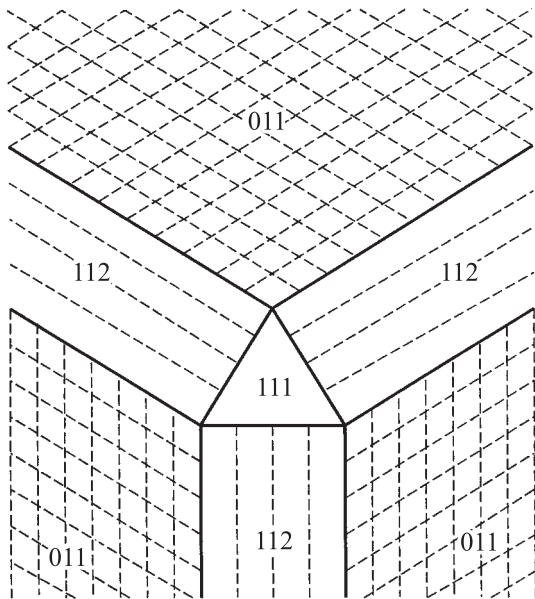


Рис. 3. Схема угла $\langle 111 \rangle$: цифрами обозначен тип плоскостей, штриховые линии — плотноупакованные ряды атомов $\langle 111 \rangle$.

края экрана, пропало. На представленном видеокadre (рис. 2, а) изображение второго микровыступа находится вблизи точки пропадания.

В проведенных экспериментах при наличии полевого испарения всегда имелись ступени на ребрах $\langle 112 \rangle$ (рис. 2, *ж–л*). Появление гладкой грани $\{112\}$ и уменьшение ее ширины в этом случае наблюдать не удавалось.

Соотношение длины и ширины ступеней на изображениях не соответствует их реальному соотношению в связи с тем, что увеличение в проекционном поле десорбционном микроскопе поперек ребра намного больше, чем вдоль. Изображенные на рис. 2, *л* ступени имеют ширину ~ 1 и длину ~ 10 nm.

Обсуждение результатов

Основываясь на развитых в [11,12,21–24] идеях, схему процессов, происходящих при формировании угла $\langle 111 \rangle$, можно представить следующим образом. Отожженное при высоких температурах острие имеет скругленную вершину с плоскими гранями плотноупакованных плоскостей. Электрическое поле с напряженностью F оказывает на поверхность металлического острия отрицательное давление ($p_F = -F^2/8\pi$), направленное противоположно давлению поверхностного натяжения на выпуклую поверхность ($p_\sigma = \sigma K$, где σ — поверхностное натяжение, $K = R_1^{-1} + R_2^{-1}$ — кривизна поверхности, R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны). При нагревании острия в достаточно сильном электрическом поле возникает поток поверхностной диффузии с боковой поверхности острия к его вершине, на которой происходит кристаллический рост. Скорость роста выше на „рыхлых“ гранях, поэтому они постепенно исчезают, и острие

ограничивается плотноупакованными плоскостями. В случае ОЦК решетки — это плоскости $\{011\}$, $\{001\}$ и $\{112\}$. Форма вершины острия приближается к ромбододекаэдру, в котором пересечение наиболее плотноупакованных плоскостей $\{011\}$ образует трехгранный угол $\langle 111 \rangle$.

Процесс протекает в несколько стадий. Сначала рост происходит только на „рыхлых“, скругленных участках поверхности. Приходящие с боковой поверхности острия поверхностно адсорбированные атомы захватываются этими участками, поэтому на плотноупакованных гранях концентрация атомов мала. Атомы достраивают моноатомные ступени плотноупакованных плоскостей, плоскости и ступени расширяются. Ступени различных плоскостей смыкаются. Происходит образование многогранника. Скорость расширения (латерального роста) плоскостей анизотропна. Грань $\{112\}$ состоит из плотноупакованных рядов $\langle 111 \rangle$, расположенных на расстоянии 0.45, с межатомным расстоянием в ряду 0.27. Зарождение новых рядов гораздо менее вероятно, чем удлинение ряда. Поэтому грань $\{112\}$ растет преимущественно в направлении $\langle 111 \rangle$, превращаясь в узкое длинное ребро многогранника. Пересечение имеющихся на исходном острие граней $\{011\}$ обязательно лежит в плоскости $\{112\}$ исходной поверхности, поэтому на ребрах $\langle 111 \rangle$ образуются поперечные ступени, компенсирующие это несоответствие. В процессе роста эти ступени постепенно исчезают, и получается ровная плоскость. В результате поверхность вершины острия состоит из больших по площади граней $\{011\}$, небольших граней $\{001\}$, длинных и узких граней $\{112\}$ и небольших по площади областей в районе выхода на поверхность граней $\{111\}$. Эти четыре типа граней имелись на исходном скругленном острие.

Когда имевшиеся на исходной поверхности острия грани $\{011\}$, $\{001\}$ и $\{112\}$ сомкнулись, и рыхлые участки поверхности (края ступеней) — места захвата атомов — исчезли, поверхностная концентрация атомов на плотноупакованных плоскостях увеличивается. На них создается пересыщение, достаточное для зарождения новых слоев. Рост новых слоев на плоскостях $\{112\}$ приводит к уменьшению их ширины, ребра многогранника обостряются. Как показывают полевые десорбционные изображения (см., например, рис. 2, *г*), рост на грани начинается с зарождения и роста в длину моноатомного плотноупакованного ряда $\langle 111 \rangle$ в центре грани. Затем вырастают соседние ряды $\langle 111 \rangle$, постепенно заполняя всю грань с образованием нового, более узкого слоя. В результате длинная узкая грань $\{112\}$ еще более сужается, а грани $\{011\}$ расширяются. Так продолжается до образования моноатомного ребра.

Описанный выше процесс происходит, если нет полевого испарения и образования микровыступов. Процесс перехода от частично скругленного острия к многограннику изменяется с появлением микровыступов и началом полевого испарения. Полевое испарение уменьшает поверхностную концентрацию атомов в зоне роста, поэтому зарождение и рост новых слоев на гранях

замедляются. В случае роста на гранях $\{112\}$ это замедление роста приводит к уменьшению скорости заострения ребер. Скорость полевого испарения в большей степени зависит от напряженности поля и в меньшей — от температуры, чем скорость поверхностной диффузии. Поэтому чем выше температура и слабее поле (если режимы остаются в области температур и полей, при которых происходит перестройка острия в многогранник), тем более острыми получаются ребра и углы. Уменьшение концентрации атомов на гранях $\{112\}$ и соответственно скорости роста слоев и заострения ребер происходит как в случае полевого испарения из области угла $\langle 111 \rangle$, так и при полевого испарения с противоположных концов ребер в районе граней $\{001\}$.

Обнаруженные три варианта поведения микровыступов соответствуют трем процессам роста на гранях $\{112\}$. В первом случае (непрерывное полево испарение с микровыступа) микровыступ существует в динамическом равновесии поступления к нему атомов за счет поверхностной диффузии и полевого испарения. Скорости этих процессов выравниваются за счет увеличения высоты микровыступа, усиления поля на его вершине и увеличения интенсивности полевого испарения, если она была ниже скорости поступления атомов; и противоположного процесса укорочения микровыступа, если полево испарение превосходит поверхностную диффузию. Из-за полевого испарения концентрация атомов на грани уменьшается, и зарождения новых слоев не происходит. Появление микровыступов в этом случае стабилизирует форму острия.

Второй случай (периодическое появление и исчезновение изображений микровыступов) соответствует режиму, при котором поверхностная концентрация адатомов остается достаточно высокой для зарождения и роста атомных слоев. При росте нового слоя значительная часть поступающих на грань адатомов захватывается растущим слоем, их концентрация на грани уменьшается. Скорость поступления атомов на микровыступ становится меньше, чем скорость полевого испарения. Это приводит к уменьшению высоты микровыступа (или к его исчезновению) и к уменьшению или прекращению полевого испарения с него. После завершения роста слоя и до зарождения нового концентрация атомов увеличивается, и полево испарение возобновляется.

В третьем случае (периодическое появление микровыступа вблизи угла, передвижение его вдоль ребра и исчезновение) полево испарение с микровыступа превышает скорость поступления адатомов. Начинается разрушение верхнего слоя грани $\{112\}$ и удаление его атомов через полево испарение с микровыступа. Образуется ступень, перпендикулярная ребру, которая постепенно отодвигается от угла. Микровыступ находится на краю ступени и передвигается вместе с ней. При удалении от угла поле на микровыступе ослабляется, полево испарение с него прекращается и ступень останавливается. Если поле уже не компенсирует давление

поверхностного напряжения, то микровыступ затупляется и исчезает. Удаление верхних слоев приводит к расширению граней $\{112\}$, при ТПО в таком режиме образуются более широкие ребра и поперечные ступени на них.

Выводы

Исследованы процесс перестройки вольфрамового острия при прогреве в электрическом поле, приводящий к образованию трехгранного угла $\langle 111 \rangle$, форма и структура поверхности вблизи угла. В общем случае на вершине угла имеется область, которая не является кристаллографической плоскостью (111) , на ней имеются отдельные атомы и их скопления, ребрами являются длинные и узкие плоскости $\{112\}$ с поперечными или продольными ступенями. Вблизи вершины угла могут появляться микровыступы и происходить полево испарение с них. Размеры ребер, расположение и количество ступеней на них зависят от режимов ТПО и соотношения скоростей процессов поверхностной диффузии, кристаллического роста и полевого испарения. В отсутствие полевого испарения чем интенсивнее ТПО (больше время, поле, температура), тем угол и ребра острее, а ступеней меньше. В начале ТПО ступени расположены поперек ребер. Затем они постепенно исчезают, ребро превращается в гладкую плоскость, и на ней появляются продольные ступени. Появление микровыступов и полевого испарения приводит к расширению ребер и появлению поперечных ступеней.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 05-08-18047-а).

Список литературы

- [1] Swanson L.W., Crouser L.C. // J. Appl. Phys. 1960. Vol. 40. N 12. P. 4741.
- [2] Crewe A.V., Eggenberger D.N., Wall J., Welter L.M. // Rev. Sci. Instrum. 1968. Vol. 39. N 4. P. 576.
- [3] Паутов Д.Н. // ЖТФ. 1971. Т. 41. Вып. 9. С. 1999.
- [4] Шредник В.Н. // Микроэлектроника. 1997. Т. 26 (2). С. 97.
- [5] Голубев О.Л., Шредник В.Н. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 111.
- [6] Wengelink H., Neddermeyer H. // J. Vac. Sci. Techn. A. 1990. Vol. 8. N 1. P. 438.
- [7] Cross G., Schirmeisen A., Stalder A., Crütter P., Tschudy M., Dürig U. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 80. N 21. P. 4685.
- [8] Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1975. Т. 45. Вып. 10. С. 2126.
- [9] Benjamin M., Jenkins R.O. // Proc. Roy. Soc. (London) A. 1940. Vol. 176. P. 262.
- [10] Becker I.A. // Bell. System Techn. J. 1951. Vol. 30. P. 907.
- [11] Bettler P.C., Charbonnier F.M. // Phys. Rev. 1960. Vol. 85. P. 85.
- [12] Сокольская И.Л. // Поверхностная диффузия и растекание / Под ред. Я.Е. Гегузина. М.: Наука, 1969. С. 108.

- [13] *Fu T.-Y., Cheng L.-C., Nien C.-H., Tsong T.T.* // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 113–401.
- [14] *Dou J., Shang W., Chen Z.* // J. Vac. Sci. Tech. B. 2004. Vol. 22. N 2. P. 597.
- [15] *Szczepkowicz A., Bryl R.* // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 113–416.
- [16] *Jenkins R.O.* // Rep. Progr. Phys. 1943. Vol. 9. P. 177.
- [17] *Вентова И.Д., Фурсей Г.Н.* // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 4. С. 844.
- [18] *Drechsler M.* // Zs. Elektrochemie. 1954. B. 58. S. 327.
- [19] *Bernatskii D.P., Pavlov V.G.* // Proc. 9th Int. Vac. Microelectron. Conf. St. Petersburg, 1996. P. 47.
- [20] *Павлов В.Г.* // Автоионная и автоэлектронная микроскопия и спектроскопия: история, достижения, современное состояние, перспективы / Под ред. А.Л. Суворова. М.: Академпринт, 2003. С. 315.
- [21] *Власов Ю.А., Павлов В.Г., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. С. 548.
- [22] *Vlasov J.A., Golubev O.L., Shrednik V.N.* // J. de Phys. 1988. Vol. 49. C6. Supp. 11. P. 131.
- [23] *Павлов В.Г.* // ФТТ. 2005. Т. 47. № 11. С. 2091.
- [24] *Herring C.* // Structure and properties of solid surfaces. Chicago: Univ. Press, 1953. P. 5.