

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

На правах рукописи

Павлов Виктор Георгиевич

**ПОВЕРХНОСТНАЯ ДИФФУЗИЯ, ДЕСОРБЦИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ
РОСТ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Специальность: 01.04.04 – физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2013

**ПОВЕРХНОСТНАЯ ДИФФУЗИЯ, ДЕСОРБЦИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ
РОСТ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| 1. Введение | 6 |
| 1.1. Актуальность работы | 6 |
| 1.2. Цели и задачи работы | 8 |
| 1.3. Объекты исследования | 9 |
| 1.4. Методы исследования | 10 |
| 1.5. Научная новизна полученных результатов | 11 |
| 1.6. Научная и практическая значимость | 14 |
| 1.7. Основные положения, выносимые на защиту | 16 |
| 1.8. Апробация работы | 18 |
| 2. Экспериментальная методика | 21 |
| 2.1. Введение | 21 |
| 2.2. Экспериментальные установки | 27 |
| 2.3. Изготовление острия | 36 |
| 3. Полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия | 44 |
| 3.1. Введение | 44 |
| 3.2. Полевая десорбция щелочных и щелочноземельных металлов | 46 |

| | |
|--|-----|
| 3.3. Полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия | 57 |
| 4. Термополевые формоизменения при поверхностной самодиффузии и полевом испарении | 71 |
| 4.1 Введение | 71 |
| 4.2. Методика исследования термополевых формоизменений | 81 |
| 4.2.1. Микроскопия высокотемпературного полевого испарения | 81 |
| 4.3.2. Используемый комплекс методик | 85 |
| 4.2.3. Процедура проведения эксперимента | 88 |
| 4.4. Перестройка скругленной вершины острия в многогранник | 90 |
| 4.4.1. Введение | 90 |
| 4.4.2. Изучение перестройки методом полевой электронной микроскопии | 91 |
| 4.4.3. Изучение перестройки методами полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия и микроскопии высокотемпературного полевого испарения | 96 |
| 4.4.4. Атомарно острый угол перестроенного острия | 103 |
| 4.4.5. Влияние полевого испарения на термополевую перестройку | 110 |
| 4.4.6. Модель термополевой перестройки | 114 |
| 4.5. Ступени | 119 |
| 4.5. Термополевые наросты | 122 |

| | |
|--|-----|
| 4.5.1. Обнаружение и изучение термополевых наростов методом полевой электронной микроскопии | 122 |
| 4.5.2. Изучение термополевых наростов методом полевой ионной микроскопии | 129 |
| 4.5.3. Изучение термополевых наростов методами полевой десорбционной микроскопия непрерывного действия и микроскопии высокотемпературного полевого испарения | 133 |
| 4.6. Изучение микровыступов методами полевой десорбционной микроскопия непрерывного действия и микроскопии высокотемпературного полевого испарения | 142 |
| 4.7. Изменение радиуса острия при термополевой обработке | 147 |
| 4.8. Общая схема термополевых формоизменений | 149 |
| 4.9. Влияние полевого испарения на полевой кристаллический рост | 151 |
| 4.10. Исследование термополевых формоизменений молибдена, тантала, иридия и рения | 158 |
| 4.11. Зависимость формоизменений от режимов термополевой обработки | 160 |
| 5. Некоторые приложения | 164 |
| 5.1. Термополевая обработка острийных эмиттеров | 164 |
| 5.1.1. Введение | 164 |

| | |
|---|-----|
| 5.1.2. Заострение: уменьшение радиуса и увеличение фактора поля | 167 |
| 5.1.3. Затупление острия | 169 |
| 5.1.4. Выравнивание фактора поля многоострийного эмиттера | 171 |
| 5.2. Формирование острия – зонда сканирующего туннельного микроскопа | 174 |
| 5.3. Локализация эмиссии и полевая электронная эмиссия перестроенного острия и термополевых микровыступов | 175 |
| 5.4. Влияние пространственного заряда эмитированных электронов на полевую электронную эмиссию и на изменение формы эмиттера | 199 |
| 5.6. Эмиссия ионов при высокотемпературном полевом испарении и непрерывной полевой десорбции | 214 |
| 6. Общие выводы | 223 |
| 7. Заключение | 226 |
| Литература | 227 |

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Актуальность работы

Эмиссия электронов и положительных ионов в сильном электрическом поле позволяет получать пучки заряженных частиц с большой плотностью тока. Использование таких пучков является перспективным для ряда областей науки и технологии, таких как электронная и ионная микроскопия, нанотехнологии, электронная и ионная литографии, ионное легирование полупроводников, обработка различных материалов электронными и ионными пучками, электронная накачка мощных лазеров, ускорители заряженных частиц, рентгеновские аппараты, масс-спектрометрия и др.

Для получения сильноточных электронных и ионных пучков используются следующие механизмы эмиссии. Полевая электронная (автоэлектронная) эмиссия [1-6] – выход электронов из эмиттера за счет туннельного эффекта сквозь барьер, образованный потенциальным порогом на поверхности и потенциалом внешнего электрического поля. Взрывная электронная эмиссия [7-9] – импульсная эмиссия электронов при фазовом переходе конденсированное состояние – плазма на перегретых полевой электронной эмиссией участках эмиттера. Полевая ионизация (автоионизация) [1, 10-14] – превращение молекул газа в ионы у поверхности эмиттера в сильном электрическом поле за счет перехода электронов из молекул в эмиттер. Полевое испарение и полевая десорбция [10, 12, 13-16] – удаление в виде ионов собственных атомов эмиттера или адсорбированных на эмиттере атомов или молекул при приложении к эмиттеру сильного электрического поля. На этих же явлениях

основаны методики полевой эмиссионной микроскопии и атомного зонда [10-14, 17-22].

Описанные явления происходят при напряженности электрического поля порядка 10^7 - 10^9 V/cm. Обычно такие поля создаются на поверхности проводящего острия с радиусом закругления вершины порядка 10÷1000 nm. Напряженность поля на поверхности острия определяется по формуле $F=\beta V$, где β – так называемый «фактор поля» – коэффициент, пропорциональности напряженности поля (F) приложенному к острию напряжению (V).

Острия такого размера используются также в качестве объектов полевой эмиссионной микроскопии и зондов в сканирующей туннельной микроскопии. Окончательное формирование поверхности острия и его размеров производится в вакууме с использованием поверхностной самодиффузии при нагревании острия без приложения электрического поля [23-25] или полевого испарения в электрическом поле при низкой температуре [10-13]. Оба эти процесса приводят к сглаживанию поверхности и увеличению радиуса острия. Нагревание острия с одновременным приложением электрического поля приводит к более сложным процессам.

Сведения о процессах на поверхности металла, протекающих в условиях одновременного воздействия сильных электрических полей и высокой температуры, важны с практической точки зрения для технологии изготовления и работы электронных и ионных эмиттеров, при использовании методик атомного зонда, полевой эмиссионной и сканирующей туннельной микроскопии. Изучение этих явлений полезно и с научной точки зрения, т.к. позволяют получать данные о механизмах и параметрах процессов диффузии, роста кристаллов, самоорганизации и фазовых переходов, измерять такие величины как поверхностное натяжение (свободная поверхностная энергия) твердых тел, энергии взаимодействия атомов и молекул с поверхностью и между собой.

1.2. Цели и задачи работы

Целью работы было создание физической картины явлений, происходящих на поверхности металлического кристалла при воздействии электрического поля, в условиях, когда возможно одновременное протекание процессов поверхностной диффузии собственных атомов кристалла или адсорбированных на его поверхности и их десорбции в виде ионов (полевой десорбции и полевого испарения). Экспериментальное изучение этих процессов и построение теоретических моделей, основанных на результатах экспериментов, должно обеспечить понимание относительной роли различных факторов и параметров, возможность предсказания результатов воздействия электрического поля в определенных условиях.

В задачу работы входило также создание на основе развитых представлений технологических приемов, позволяющих контролируемым образом изменять радиус острия и фактор поля острийных эмиттеров, выравнивание многоострийных эмиттеров по фактору поля, а также изучение возможности получения с использованием изучаемых процессах сильноточных и локализованных электронных и ионных пучков и исследование факторов, ограничивающих эмиссионные токи.

1.3. Объекты исследования

Выбор объектов исследований определялся как научной значимостью, так и практическим использованием. В качестве изучаемых объектов выбраны два количественно противоположных по свойствам объекта: адсорбированные на поверхности тугоплавкого металла атомы щелочных и щелочноземельных металлов и собственные атомы образца из тугоплавкого металла. В первом случае исследуемые атомы имеют низкий потенциал ионизации, слабо связаны с поверхностью, передвигаются по поверхности и десорбируются при относительно низких температурах и слабых полях. Наоборот, атомы тугоплавких металлов обладают высоким потенциалом ионизации, наибольшими среди металлов энергиями активации поверхностной диффузии и испарения. Соответственно, поверхностная диффузия и полевое испарение происходит при наиболее высоких температурах и напряженностях электрического поля. Такой выбор объектов позволил изучить исследуемые явления при наиболее широком диапазоне изменении параметров и создать более полную картину исследуемых явлений.

Практическая сторона состояла в том, что электронные и ионные эмиттеры из тугоплавких металлов наиболее широко используются в настоящее время и имеют хорошие перспективы для применения в развивающихся новых отраслях технологии. Полевая десорбция щелочных металлов позволяет получать эмиссию ионов при наименьших возможных значениях напряженности электрического поля и температуры.

1.4. Методы исследования

Основные результаты по исследованию явлений на поверхности металлов в сильном электрическом поле в предыдущих работах были получены методом полевой эмиссионной микроскопии. В данной работе совместно используются известные методики полевой эмиссионной микроскопии: полевая электронная микроскопия и полевая ионная микроскопия, а также разработанные в ходе выполнения работы две новые методики: полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия и микроскопия высокотемпературного полевого испарения. Кроме того использовались времяпролетный масс-анализ десорбируемых электрическим полем ионов, измерения эмиссионных характеристик. Исследования проводились в широком интервале температур $80 \div 3000$ К и напряженностей электрического поля $10^6 \div 10^9$ V/cm.

Эксперименты проводились с использованием стеклянных отпаянных полевых электронных микроскопов (автоэлектронных проекторов), стеклянного полевого ионного микроскопа и металлических установок полевого эмиссионного микроскопа. Последние могли работать в режимах полевого электронного, ионного и десорбционного микроскопа, а также производить времяпролетный масс-анализ десорбируемых ионов и исследования в режиме отбора полевой электронной эмиссии большой плотности тока. Давление остаточных газов в приборах не превышало 10^{-10} Торр.

1.5. Научная новизна полученных результатов

1. Экспериментально обнаружены и изучены новые эффекты: полевой кристаллический рост на плотноупакованных гранях кристалла, образование на них термополевых наростов (макронаростов), высокотемпературное полевое испарение с микровыступов и углов перестроенного острия; а также детально с атомным разрешением изучены известные термополевые формоизменения (изменение формы острия-микрористалла при нагревании в электрическом поле). При исследовании термополевых формоизменений в комплексе с известными методами использованы две новые методики – полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия и микроскопия высокотемпературного полевого испарения, что позволило изучить недоступные ранее для наблюдения процессы и формы. На основании полученных результатов создана обладающая предсказательной силой общая схема термополевых формоизменений металлического кристалла, включающая как известные типы формоизменений, так и новые, определены области режимов, в которых происходят определенные типы формоизменений.
2. На основе впервые зарегистрированного полевого испарения собственных ионов подвергаемого термополевому воздействию острия создана новая методика – микроскопия высокотемпературного полевого испарения, которая впервые позволила визуализировать атомные процессы, протекающие непосредственно во время термополевых формоизменений.

3. Полевая десорбция щелочных и щелочноземельных металлов впервые исследовалась методом прямой регистрации десорбируемых ионов. Использованная методика позволила преодолеть известные ограничения предыдущих исследований, связанные с невозможностью наблюдать сам процесс десорбции, и, соответственно, с необходимостью делать выводы о процессе только на основании произведённого им за время эксперимента изменения свойств поверхности. В результате впервые обнаружен немонотонный характер зависимости десорбирующего поля от степени покрытия поверхности адсорбатом. Это позволило согласовать полученные экспериментальные данные с известной теорией полевой десорбции в форме испарения иона через барьер Шоттки.
4. Впервые обнаружена возможность и найдены режимы существования непрерывной полевой десорбции, основанной на том что, удаляемый при эмиссии ионов адсорбат непрерывно возобновляется в зоне эмиссии за счет поверхностной диффузии. На основе обнаруженного эффекта создан новый вид микроскопии – полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия, позволяющую, в отличие от существовавших ранее методик полевой эмиссионной микроскопии, изучать процессы не только в области наибольшей напряженности поля, но и практически на всей поверхности образца.
5. На базе обнаруженных эффектов и развитых представлений предложены и испытаны два новых типа точечных ионных эмиттеров, позволяющие создавать локализованные в малом телесном угле потоки ионов металлов с большой плотностью тока и яркостью.

6. Предложены новые методы обработки острийных эмиттеров и зондов, позволяющие непосредственно в вакууме регулируемым образом уменьшать или увеличивать радиус острия, выравнивать фактор поля многоострийных полевых эмиттеров.
7. С использованием полученных термополевой обработкой эмиттеров впервые в стационарном режиме зарегистрирована полевая электронная эмиссии с плотностью тока превышающей 10^9 А/см². Рассмотрение влияния объемного заряда эмитированных электронов на полевую электронную эмиссию выявило завышение оценки этого влияния в предыдущих теоретических работах.

1.6. Научная и практическая значимость

1. Предложенные новые экспериментальные методики: полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия и микроскопия высокотемпературного полевого испарения существенно расширяют возможности методов полевой эмиссионной микроскопии и позволяют изучать недоступные ранее для наблюдения объекты и процессы.
2. Обнаруженные новые эффекты и созданная общая картина термополевых формоизменений позволяет с единых позиций рассмотреть и систематизировать все существенные атомные процессы, протекающие на поверхности металлического кристалла при одновременном воздействии электрического поля и температуры. Развитые в работе представления позволяют предсказывать эффект совместного воздействия описанные выше физических факторов на форму и атомное строение поверхности. Полученные в работе с помощью комплекса методик, включающего обе новые, экспериментальные результаты расширяют представления о процессах полевой десорбции и термополевых формоизменений.
3. Получение рекордно высоких плотностей тока полевой электронной эмиссии, практически достигающих теоретического предела, в том числе тока, протекающего через единственный атом эмиттера специальной формы, а так же рассмотрение факторов, ограничивающих плотность тока, включая влияние объемного заряда эмитированных электронов на полевую электронную эмиссию, показывают расширенные возможности использования полевых электронных эмиттеров для получения интенсивных электронных пучков.

4. Обнаруженные эффекты непрерывной полевой десорбции ионов щелочных металлов и высокотемпературного полевого испарения ионов тугоплавких металлов положены в основу ионных источников нового типа, которые прошли лабораторные испытания.

5. Исследование термополевых формоизменений во всем возможном интервале режимов и предложенная общая схема формоизменений создает предпосылки для создания технологий изготовления острийных полевых эмиттеров и зондов с необходимыми свойствами, а также управляемого изменения и восстановления их формы в процессе эксплуатации.

1.7. Основные положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальное обнаружение новых эффектов: полевой кристаллический рост, полевое испарение ионов металла при термополевых формоизменениях, непрерывная полевая десорбция ионов щелочных и щелочноземельных металлов.
2. Разработка и использование новых экспериментальных методик: полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия и микроскопия высокотемпературного полевого испарения
3. Исследование с использованием новых методик термополевых формоизменений в широком интервале изменения режимов. Создание общей схемы термополевых формоизменений, определение механизмов формоизменений, определение режимов (напряженность электрического поля, температура) различных формоизменений для ряда тугоплавких металлов.
4. Измерение методом прямой регистрации десорбируемых ионов немонотонной зависимости десорбирующего поля от степени покрытия поверхности эмиттера адсорбатом
5. Использование термополевых формоизменений для управления параметрами полевых электронных эмиттеров: уменьшение и увеличение радиуса острия, выравнивание многоострийного эмиттера по фактору поля, локализация электронной и ионной эмиссии вплоть до размеров одного атома.

6. Получение рекордной плотности тока полевой электронной эмиссии близкой к ее теоретическому пределу из эмиттеров, подвергнутых специальному термополевому формированию. Уточнение модели, описывающей влияние объемного заряда эмитированных электронов на полевую электронную эмиссию и ограничивающей максимальные эмиссионные токи, и выявление превышения величины этого ограничения в предыдущих теоретических работах.

7. Новые типы источников ионов металлов, использующих обнаруженные эффекты непрерывной полевой десорбции щелочных металлов и высокотемпературного полевого испарения тугоплавких металлов, позволяющих получать локализованные в узком телесном угле потоки ионов с большой плотностью тока.

1.8. Апробация работы

Результаты исследований, изложенные в диссертации, докладывались и обсуждались на 15-й (Киев, 1973), 16-й (Махачкала, 1975), 17-й (Ленинград, 1979), 18-й (Москва, 1981), 19-й (Ташкент, 1984), 20-й (Киев, 1987) Всесоюзных конференциях по эмиссионной электронике; 2-м и 5-м Всесоюзных симпозиумах по сильноточной эмиссионной электронике (Томск, 1975 и 1985); 1-м (Харьков, 1975) и 2-м (Звенигород, 1978) Всесоюзных совещаниях по автоионной микроскопии; Всесоюзном семинаре "Экспериментальные методы изучения свойств поверхности твердых тел" (Ленинград, 1975); 7-м Международном симпозиуме по разрядам и электрической изоляции в вакууме (Новосибирск, 1976); 1-м и 2-м Международных семинарах по физике поверхности (Вроцлав, 1976 и 1977); Всесоюзном семинаре по ненакаливаемым катодам (Томск, 1977); 5-м Всесоюзном совещании по росту кристаллов (Тбилиси, 1977); Республиканском семинаре по физике поверхности твердых тел (Киев 1978); 6-й Международной конференции по росту кристаллов (Москва, 1980); Всесоюзной школе по физике, химии и механике поверхности (Нальчик, 1981); 3-й конференции "Полевая ионная микроскопия и ее применение в промышленности" (Свердловск, 1982); Всесоюзной школе «Физика поверхности» (Ташкент, 1983); Всесоюзном симпозиуме «Физика поверхности твердых тел» (Киев, 1983); Всесоюзном симпозиуме по ненакаливаемым катодам (Томск, 1985); Всесоюзной школе по физике поверхности (Карпаты, 1986); Всесоюзной школе по полевой эмиссионной микроскопии (Валдай, 1986); Всесоюзной конференции "Диагностика поверхности" (Каунас, 1986); 9-й Международной конференции по вакуумной микроэлектронике (Санкт-Петербург, 1996); 21-м (Марсель, 1974) и 43-м (Москва, 1996) Международных симпозиумах по полевым эмиссиям; Международной конференции "Эмиссионная электроника, новые

методы и технологии" (Ташкент, 1997); 2-й, 4-й и 5-й конференциях по физической электронике (Ташкент, 1999, 2005 и 2009); 2-й, 6-й, 7-й и 8-й Международных конференциях "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, 2000, 2008, 2010 и 2012); Международной конференции по вакуумным электронным источникам (Орландо, США, 2000); Международном совещании по полевой электронной эмиссии углеродных материалов (Москва, 2001); 3-й Международной конференции «Физика низкоразмерных структур» (Черноголовка, 2001); 5-м Научном семинаре Консультативного комитета по нанотехнологиям в области физики, химии и биотехнологии (Санкт-Петербург, 2002); Российском семинаре «Автоионная и автоэлектронная микроскопии и спектроскопия: история, достижения, современное состояние, перспективы» (Москва, 2003); 10-й Международной конференции «Десорбция 2004» (Санкт-Петербург, 2004); 3-й и 4-й Всероссийских конференциях (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (Хилово, 2006 и 2009); Харьковских нанотехнологических Ассамблеях-2007 и -2008 (Харьков, Украина, 2007 и 2008); 2-й Международной конференции «Наноразмерные системы: строение – свойства – технологии» (Киев, 2007); 1-м и 2-м Международных междисциплинарных симпозиумах «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (Лоо, 2008 и 2010); Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (Лоо, 2011), 18-м Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2013), 3-м международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы (Туапсе, 2013).

Основные результаты диссертации изложены в 37 статьях в рецензируемых журналах (в том числе в 30 статьях в журналах из перечня российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук), 21 статье в сборниках и трудах конференций, 8 авторских свидетельствах на изобретение и в 48 тезисах докладов на конференциях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

2.1. Введение

Основные результаты работы получены с использованием различных методов полевой эмиссионной микроскопии. В полевой эмиссионной микроскопии исследуемый образец выполнен в форме острия с радиусом закругления $\sim 0.01 \div 1 \text{ мкм}$. При подаче разности потенциалов (V) между проводящим острием и экраном у поверхности острия создается электрическое поле с напряженностью:

$$F = \beta V, \quad (2.1.ф1)$$

где β – коэффициент, называемый обычно "фактор поля", обратно пропорциональный радиусу кривизны вершины острия. При отрицательном потенциале на острие и напряженности поля $\sim 10^7 \div 10^8 \text{ V/cm}$ из острия идет полевая электронная эмиссия. Эмитируемые электроны двигаются по расходящимся траекториям и создают на экране увеличенное изображение вершины острия. Увеличение по порядку величины равно отношению расстояния от острия до экрана к радиусу острия.

Плотность тока полевой электронной эмиссии зависит от напряженности электрического поля и работы выхода поверхности в соответствии с формулой Фаулера-Нордгейма [26, 27]:

$$j = e^3 F^2 / 8\pi h \phi t^2(y) \cdot \exp[-8\pi(2m)^{1/2} \phi^{3/2} \theta(y) / 3heF] \quad (2.1.ф2)$$

где: j – плотность эмиссионного тока, e – заряд электрона, F – напряженность электрического поля на поверхности металлического эмиттера, h – постоянная Планка, m – масса электрона, ϕ – работа выхода, $t(y)$ и $\theta(y)$ – функции Нордгейма [27, 28] от $y = 3.79 \cdot 10^{-4} \cdot F^{1/2} \phi^{-1}$.

С достаточно большой точностью ($\sim 1\%$ для $j < 10^7 \text{ A/cm}^2$) функции Нордгейма можно аппроксимировать: $t^2(y) = 1.1$ и $\theta(y) = 0.95 - y^2$. Тогда формула (2.1.ф2) преобразуется в удобный для практического использования вид [29]:

$$j = 1.4 \cdot 10^{-6} (F^2/\phi) \cdot 10^{4.39\phi^{-1/2}} \cdot 10^{-2.82 \cdot 10^{-7} \phi^{3/2}/F}, \quad (2.1.ф3),$$

где j в A/cm^2 , F в V/cm , ϕ в eV .

Получаемые в методе полевой электронной микроскопии увеличенные изображения эмиттера (полевые электронные изображения) отражают распределение по поверхности работы выхода и напряженности электрического поля. Локальное усиление поля на выпуклых участках поверхности эмиттера, наблюдаемое на полевых электронных изображениях, используется в данной работе для изучения изменения формы эмиттера при одновременном воздействии электрического поля и высокой температуры. Зависимость полевой электронной эмиссии от работы выхода используется для измерения степени покрытия поверхности образца щелочным или щелочноземельным адсорбатом, а также для изучения зависимости полевой десорбции от работы выхода поверхности и поверхностной концентрации адсорбата.

В полевой ионной микроскопии острие находится под положительным потенциалом, и в прибор напущен "изображающий" газ, молекулы которого превращаются в ионы у поверхности острия. В качестве изображающего газа обычно используются инертные газы и для их полевой ионизации необходима напряженность поля больше 10^8 V/cm . В полевой десорбционной микроскопии используются явления полевой десорбции и полевого испарения.

Механизм создания изображения и увеличение такие же, как в полевой электронной микроскопии: образовавшиеся при полевой ионизации, полевой десорбции или полевым испарением ионы двигаются по расходящимся траекториям и создают на экране увеличенное изображение вершины острия.

В полевой ионной микроскопии получают изображения поверхности с атомным разрешением. Последовательным полевым испарением поверхностных атомных слоев можно проследить внутреннюю структуру исследуемого объекта. В работе эта методика использована для определения структуры образования, получающихся при термополевым воздействием.

На рис. 1-4 представлены схематические изображения основных экспериментальных приборов, использовавшихся в работе. Отпаянные полевые электронные микроскопы (рис. 1) применялись для изучения в режиме полевой электронной микроскопии термополевых формоизменений, измерения полевой электронной эмиссии эмиттеров, подвергнувшихся термополевой обработке и изучения влияния полевой электронной эмиссии большой плотности тока на форму эмиттера.

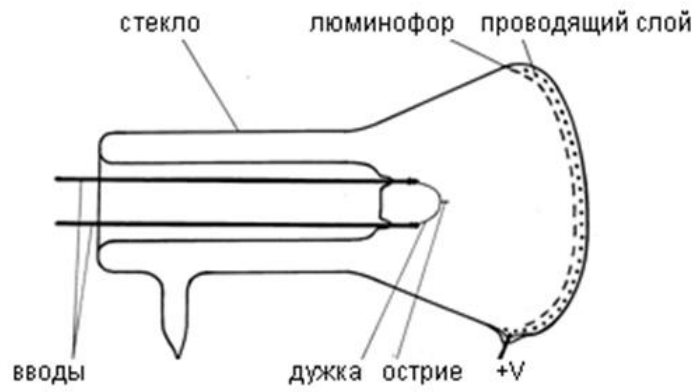


Рис. 1

Отпаянный стеклянный полевой электронный микроскоп
(автоэлектронный проектор)

газа

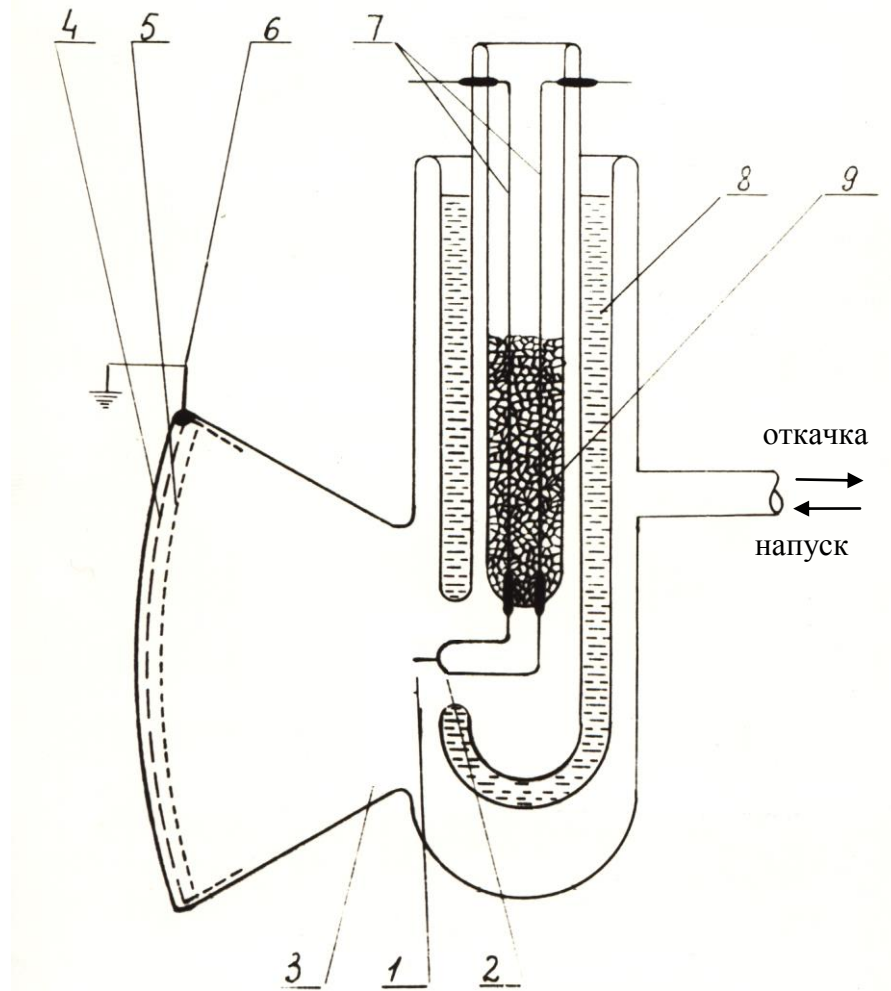


Рис. 2

Стеклянный полевой ионный микроскоп:

- 1 – острие, 2 – дужка, 3 – изображающий газ, 4 – проводящий слой (SnO),
- 5 – люминофор, 6 – высоковольтный ввод, 7 – вводы, 8 – жидкий азот,
- 8 – твердый азот

С помощью стеклянного полевого ионного микроскопа (рис. 2) изучались в атомном масштабе детали формы острия, подвергнутого прогреву в электрическом поле. В нем также получались полевые электронные изображения острия до и после термополевой обработки. Затем переходили к наблюдению полевых ионных изображений. Для получения полевых ионных изображений в прибор через нагреваемый кварцевый натекагель напускался изображающий газ - гелий, острие охлаждалось жидким или твердым азотом. Жидкий азот наливался в стеклянную ножку – держатель острия. Для получения твердого азота производилась откачка испаряющегося азота из ножки.

В металлической установке полевого эмиссионного микроскопа были объединены перечисленные выше методики полевой электронной и полевой ионной микроскопии. Кроме того в ней использовались методы полевой десорбционной микроскопии и времяпролетного масс-анализа десорбируемых полем частиц (метод атомного зонда).

2.2. Экспериментальные установки

На рис. 3 представлена схема экспериментальной установки полевого эмиссионного микроскопа. Установки такого типа использовались в данной работе для исследования полевой десорбции щелочных металлов и термополевых формоизменений. Для детектирования ионов и получения полевых эмиссионных изображений используется сборка из двух микроканальных пластин диаметром 56 mm и люминесцентного экрана. Люминофор нанесен на плоскую стеклянную пластинку, покрытую прозрачной пленкой полупроводящей окиси олова. Нанесение атомов щелочных металлов на поверхность острия проводилось из стандартных промышленных сверхвысоковакуумных источников ИНО-34-9 (натрий), ИКО-34-9 (калий) и ИЦО-20-9 (цезий).

Основным режимом работы микроскопа был следующий. Входная поверхность микроканальной пластины, обращенная к острию, заземлялась. На выходную поверхность второй пластины подавался потенциал $+1 \div 2.5$ kV, а на экран $+4 \div 8$ kV относительно земли. Система позволяла регистрировать единичные электроны и ионы. Получаемые на экране изображения снимались фотоаппаратом, скоростной кинокамерой или видеокамерой. Для измерения яркости свечения люминофора и вычисления из него локальных электронных и ионных токов использовался фотоэлектронный умножитель.

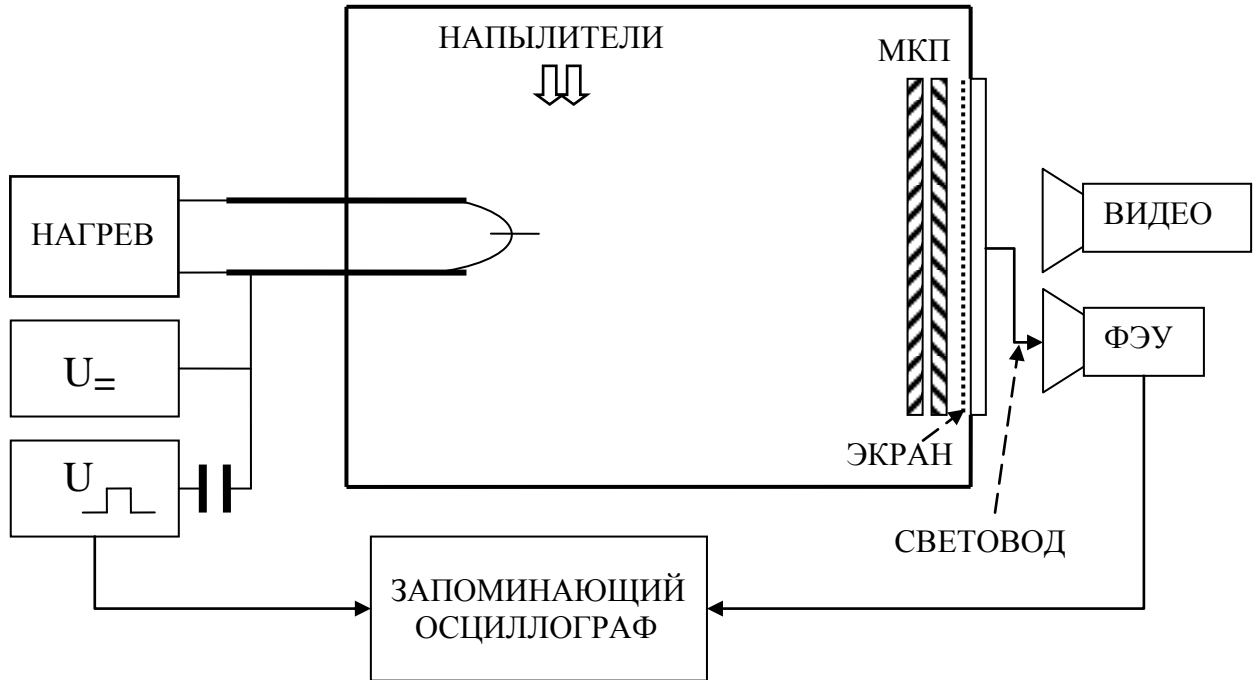


Рис. 3

Принципиальная схема установки полевого эмиссионного и десорбционного микроскопа с прямой регистрацией и времяпролетным масс-анализом десорбируемых ионов

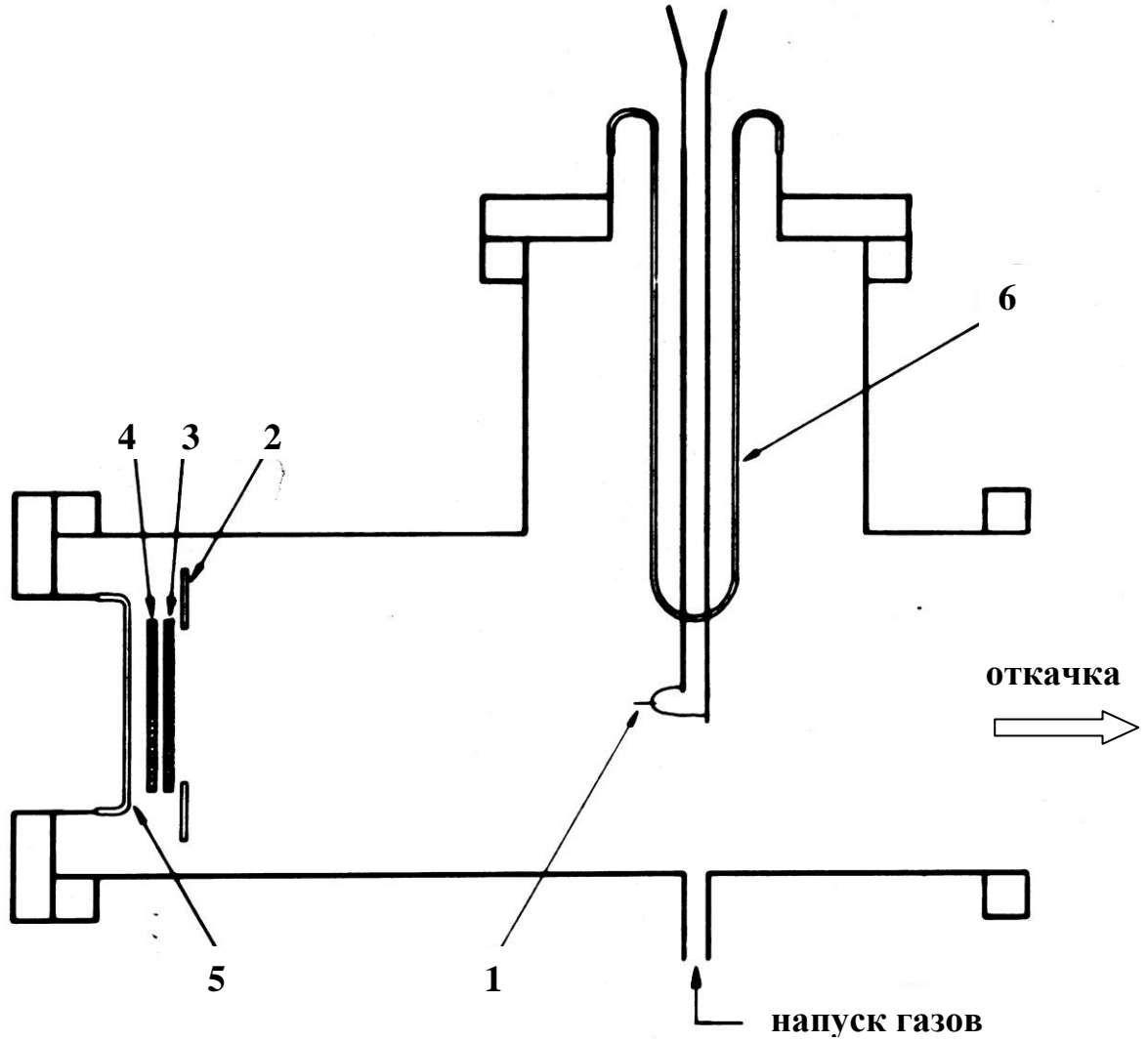


Рис. 4

Вакуумная схема установки полевого эмиссионного микроскопа

1 – острие, 2 – металлическое кольцо, 3.4 – микроканальные пластины,

5 – люминесцентный экран, 6 – стеклянная ножка

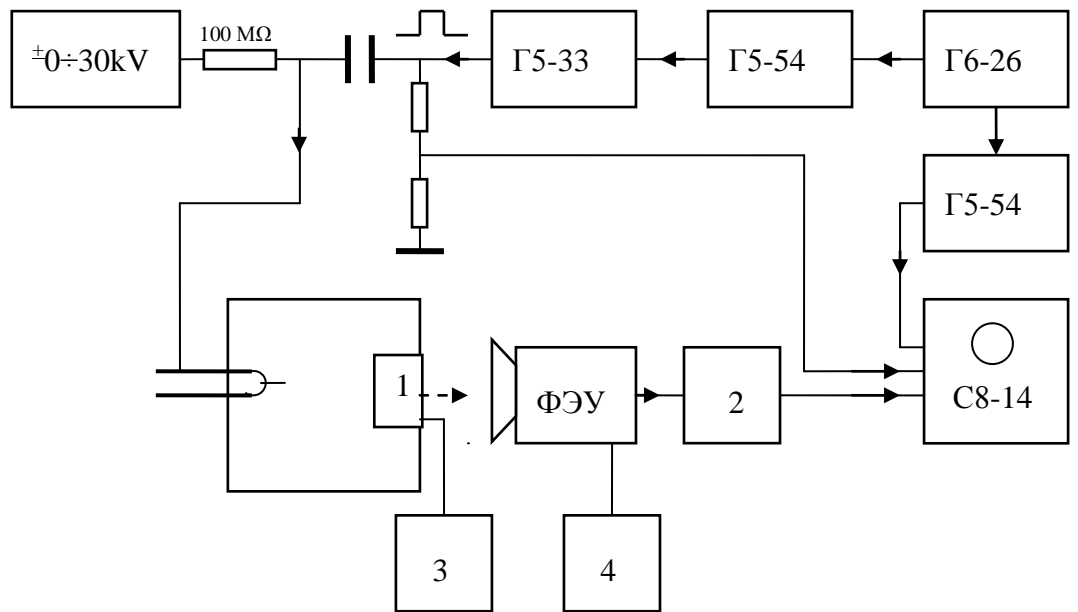


Рис. 5

Электрическая блок-схема установки:

Г6-26 – задающий и синхронизирующий генератор сигналов, Г5-54 – генераторы импульсов, Г5-33 – генератор высоковольтных наносекундных импульсов ($\pm 1 \div 5$ kV, $2 \div 100$ ns), С8-14 – двухлучевой запоминающий осциллограф, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, 1 – блок микроканальные пластины – люминесцентный экран, 2 – усилитель сигналов ФЭУ, 3 – блоки питания МКП ($+1 \div 2.5$ kV) и экрана ($+2 \div 8$ kV), 4 – блок питания ФЭУ.

Локальные измерения проводились с использованием либо диафрагмирования экрана, либо передвижного оптоволоконного световода. Измерение масс десорбируемых ионов производилось по времени пролета иона от острья до микроканальной пластины. На рис. 5 представлена электрическая блок-схема, использовавшаяся при детектировании и времяпролетном масс-анализе десорбируемых ионов.

Для проведения времяпролетного масс-анализа на острие через разделительный конденсатор подается импульс напряжения, который суммируется с постоянным приложенным напряжением (длительность импульса $1\div 5$ ns, амплитуда $1\div 5$ kV). Сигнал от десорбировавшегося во время импульса иона или нескольких ионов преобразуется системой микроканальные пластины – люминофор в световой импульс, который регистрируется с помощью фотоэлектронного умножителя. Время между десорбирующимся и детектируемым импульсами измерялось с помощью запоминающего осциллографа. Световой сигнал может сниматься или со всего экрана или с помощью диафрагмы или гибкого волоконно-оптического световода с определенной части или точки экрана. В последнем случае детектируются ионы, десорбирующиеся с выбранного по эмиссионному или десорбционному изображению места на поверхности образца.

Такая система получения масс-спектров при непосредственном детектировании ионов по световой вспышке на том же экране, что используется для получения полевых эмиссионных и десорбционных изображений, обеспечивает широкие возможности проведения экспериментов. Однако, малая длина пролета ионов (~ 10 cm), связанная с конструктивными особенностями экспериментальной установки и обеспечением необходимой широкоугольности микроскопа, а также сравнительно большие скорости ионов за счет высокого напряжения (до 30 kV), необходимого для полевой десорбции, приводят к малым временам пролета ионов порядка $50\div 1000$ ns.

Эти факторы не позволяют обеспечить хорошее разрешение по массам (разрешающая способность $\sim 4 \div 20$) и создает некоторые трудности в измерении, связанные с учетом задержки сигнала в измерительной цепи.

Для определения соотношений между выходным сигналом ФЭУ и эмиссионными токами, а также для измерения времен задержки сигналов в измерительной цепи были проведены необходимые калибровки. На рис. 6 представлена одна из схем измерения времени задержки сигнала в измерительной цепи, а на рис. 7 – пример осциллограммы, показывающий задержку начала свечения люминофора. На рис. 8, 9 приведены другие схемы, использовавшиеся для измерения времени задержки свечения люминофора после прихода импульса электронов.

Были проведены измерения задержки прохождения импульсного сигнала во всех элементах цепи. Измерения показали, что наибольшие задержки сигнала происходят в фотоэлектронном умножителе ($10 \div 70$ ns в зависимости от типа ФЭУ и поданного на него напряжения питания) и в люминофоре (порядка или менее 20 ns для трех различных исследовавшихся типов люминофора). Поскольку люминофоры имеют большое время послесвечения, то время пролета ионов определяется по времени начала свечения.

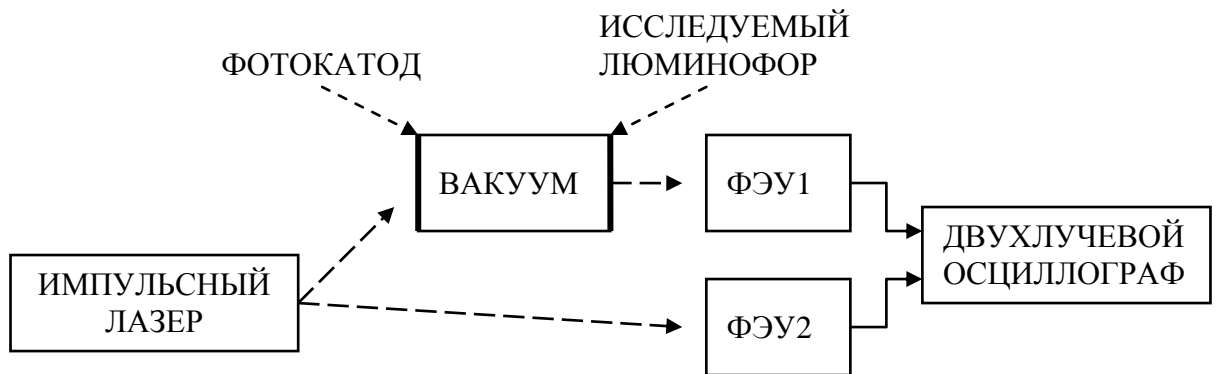


Рис. 6.

Схема измерения задержки свечения люминофора с использованием импульсного лазера и фотоэмиссионного катода

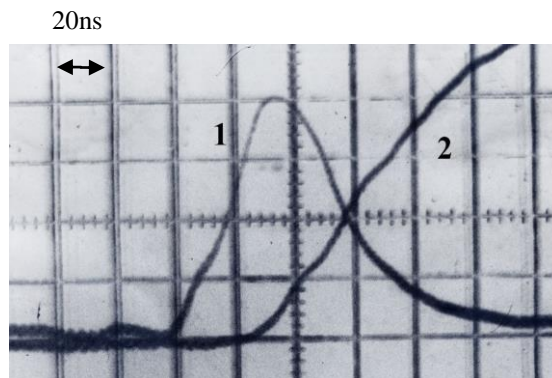


Рис. 7

Осциллограммы, иллюстрирующие задержку свечения люминофора
1 –прохождение сигнала по цепочке: лазер – ФЭУ2, 2 – по цепочке: лазер –
фотокатод – фотоэлектронная эмиссия – люминофор – ФЭУ1.
Развертка по времени 20 ns/деление.

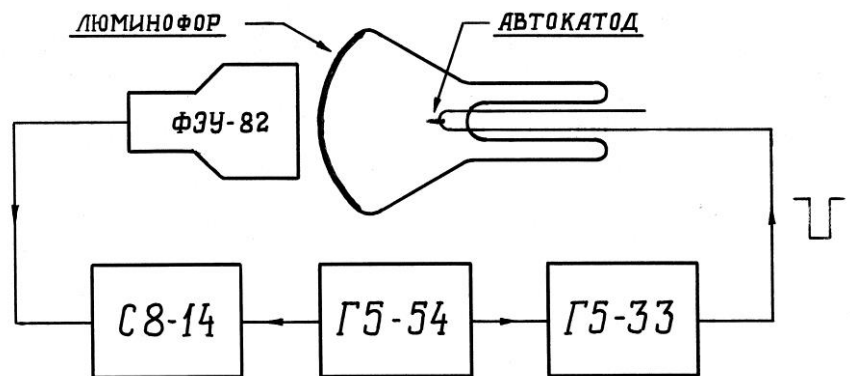


Рис. 8

Схема измерения задержки свечения люминофора с использованием автоэмиссионного катода

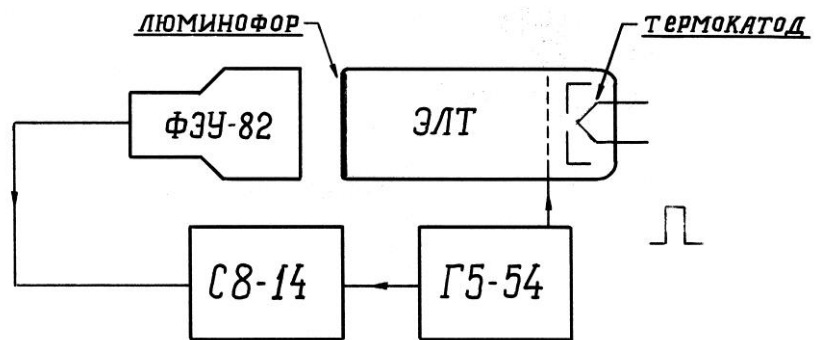


Рис. 9

Схема измерения задержки свечения люминофора с использованием термоэмиссионного катода

2.3. Изготовление острия

Острия изготавливались из металлических проволок соответствующих металлов диаметром $0.1 \div 0.15$ mm с помощью анодного электролитического травления. Состав электролитов для травления использовавшихся металлов приведен в таблице 1. Травление проводилось в режиме электрополировки. Использовался переменный ток с напряжением $10 \div 60$ V. Исключение составляли способы изготовления острий из тантала и ниобия, для которых приходилось использовать постоянный ток из-за взаимодействия металлов с водородом, выделяющимся из электролита в обратной полуволне переменного напряжения.

Значительная часть данной работы посвящена исследованию процессов, происходящих при высоких температурах острия, близких к температурам плавления исследуемых металлов. Поскольку нагревание исследуемой части острия (изображаемой в полевой эмиссионной микроскопии вершины) происходит за счет теплопроводности от прогреваемой протекающим током металлической дужки, то для получения необходимой температуры необходима хорошая теплопередача вдоль острия. Это обстоятельство предъявляет определенные требования к форме острия. Оно должно иметь достаточно короткую коническую часть и, желательно, с большим углом раствора конуса.

В работе применялись 3 способа получения острия с короткой конической частью и малым радиусом закругления вершины. На 2 из них были получены авторские свидетельства на изобретения [30, 31]. Существо этих трех способов иллюстрируют рис. 10-12.

| Металл | Состав электролита | Ток |
|----------|---|------------|
| вольфрам | 3-15% NaOH + вода | переменный |
| молибден | NaOH – 3-15% + вода | переменный |
| тантал | HNO ₃ – 5 частей, HF – 1 часть | постоянный |
| ниобий | HNO ₃ – 5 частей HF – 1 часть | постоянный |
| рений | H ₃ PO ₄ – 25% Глицерин – 25% Спирт – 50% | переменный |
| иридий | NaOH – 40% + вода | переменный |

Таблица 1

Состав электролитов для изготовления острия

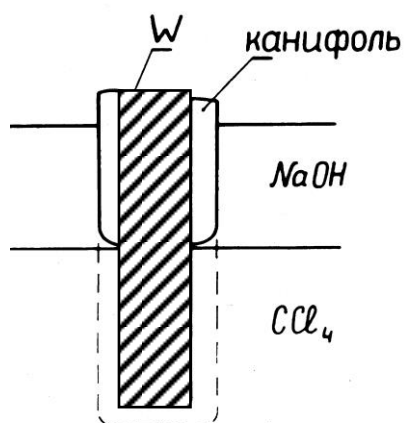


Рис. 10

Схема, поясняющая изготовление острия по первому способу.

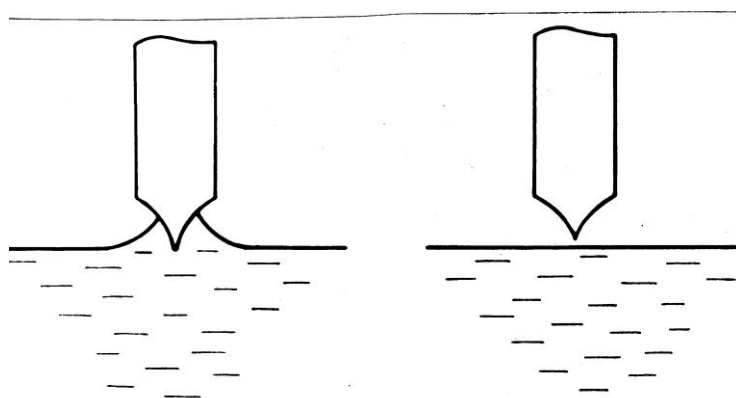


Рис. 11

Схема, поясняющая изготовление острия по второму способу.

Первый способ [30] состоит в том, что на заготовку острия наносится диэлектрическое покрытие. Травление производится в двухслойной ванне (рис. 10): нижний слой составляет жидкий растворитель диэлектрического покрытия с удельным весом большим, чем электролит. Верхний слой – электролит, в котором возможно травление исходной заготовки. Из-за диэлектрического покрытия травление невозможно. После растворения покрытия начинается травление в узкой области на границе оставшегося диэлектрика и освободившейся от покрытия части заготовки. Контакт электролита с заготовкой, вероятно, происходит из-за капиллярных сил. После перетравливания заготовки и отпадения ее нижней части травление прекращалось. В результате такого способа изготовления получались острия с очень короткой зоной перехода от цилиндрической части проволоки с исходным диаметром к острию.

Во втором способе [31] использовалась простая ванна с одним электролитом. Заготовка острия неподвижно закреплялась, и травление продолжалось до его самопроизвольного прекращения. Сущность способа заключается в том, что травление идет с боковой поверхности заготовки и с ее торца. Заготовка постепенно становится тоньше и короче. На последней стадии травления контакт заготовки и электролита на его верхней границе обеспечивается капиллярными силами (рис. 11). Образуется выпуклый мениск. В некоторый момент мениск отрывается от заготовки и травление прекращается. В этом способе также получают острия с короткой конической частью, но в то же время с достаточно малым радиусом закругления вершины.

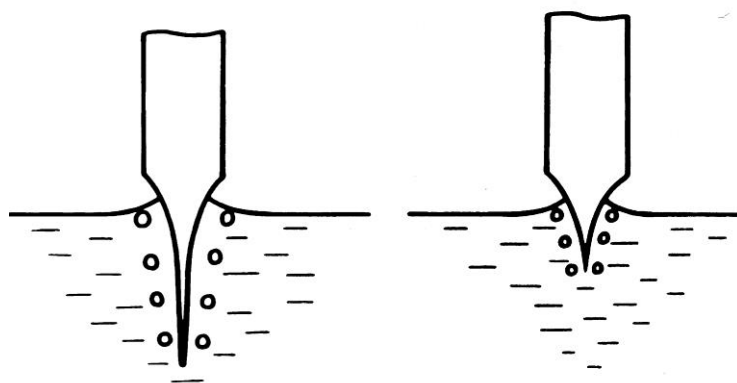


Рис. 11

Схема, поясняющая изготовление острия по третьему способу

Третий способ аналогичен второму, но только не дожидаются самопроизвольного окончания травления. За процессом травления следят по выделяющимся пузырькам. Травление идет по всей боковой части заготовки и, соответственно, зона выделения пузырьков располагается вдоль всей длины заготовки, подвергающейся травлению. В некоторый момент заготовка начинает укорачиваться и нижняя граница области выделения пузырьков начинает быстро подниматься вверх. В этот момент выключают напряжение, которое обеспечивает электролитическое травление. Травление прекращается. Этот способ не обеспечивает такой воспроизводимости результатов, как 2 первых. Но с его помощью можно получать острия с меньшим радиусом, и с различной длиной конической части.

В некоторых случаях, для использования острия в полевой ионной микроскопии, применялся и четвертый способ – травление в трехслойной ванне [32]. В ванне находятся один над другим 3 слоя жидкости (рис. 12). Нижний слой – ртуть – служит электрическим контактом с заготовкой острия. Промежуточный слой – диэлектрическая жидкость. Верхний слой – электролит, в котором происходит электролитическое травление. Электрическое напряжение приложено между ртутью и электродом, находящимся в слое электролита. Когда заготовка перетравливается и ее нижняя часть отваливается, прекращается электрический контакт ртути с заготовкой и травление останавливается. В результате получается очень острое и очень длинное острие. Длина конической части превышает 2 mm.

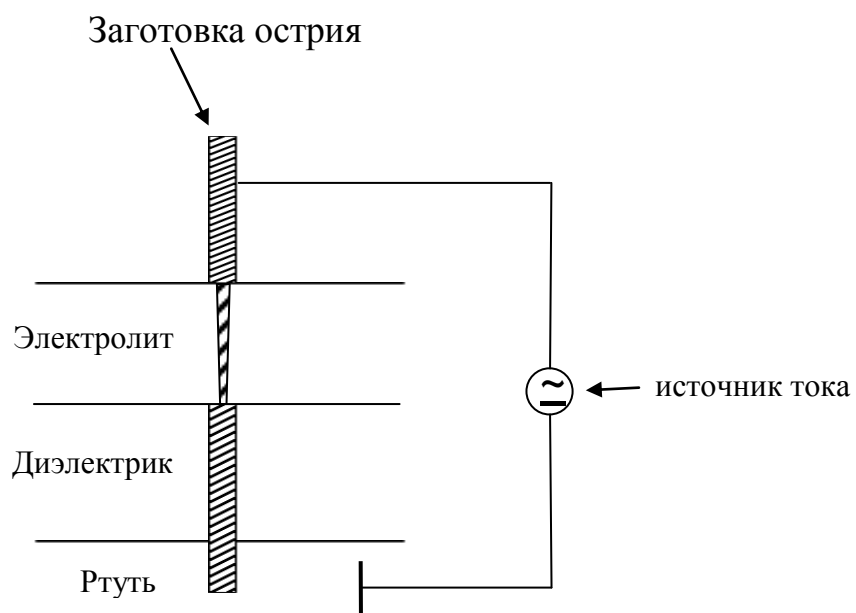


Рис. 12

Схема, поясняющая изготовление остря методом
трехслойной ванны [32]

Этот способ позволяет получать острия – объекты исследования в полевой ионной микроскопии, в которой часто нет необходимости в высокотемпературном нагревании острия, но требуются напряжённости электрического поля на порядок и более превышающие напряжённости поля, необходимые для полевой электронной эмиссии. Поскольку в нашей работе необходим высокотемпературный нагрев, то полученные таким способом острия приходилось укорачивать дополнительным «подтравливанием».

Окончательное формирование острия и его очистка от примесей и поверхностных загрязнений осуществлялась высокотемпературным прогревом в сверхвысоком вакууме в экспериментальных приборах. Формирование вольфрамового острия происходило при $T \sim 2800$ К в течение ~ 1 часа. Острия, предназначенные для исследования в режиме полевой ионной микроскопии, прогревались при более низких температурах ~ 1800 К. Процесс формирования и очистки контролировался по полевым электронным изображениям. В результате образовывалась так называемая «форма отжига» – острие со скругленной вершиной, на которой имеется некоторое количество плоских участков низкоиндексных плотноупакованных кристаллографических плоскостей и ступени этих плоскостей.

3. ПОЛЕВАЯ ДЕСОРБЦИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

3.1. Введение

Полевая десорбция была открыта основателем полевой эмиссионной микроскопии Е.В. Мюллером в 1941 году [33-35]. Изучая адсорбцию бария на вольфраме в полевом электронном микроскопе, он подавал положительный потенциал на острие, затем изменял полярность и наблюдал полевое электронное изображение. После подачи на острие некоторого положительного (обратного) напряжения Мюллер обнаружил, что адсорбированный барий исчез с вершины острия.

Впоследствии полевая десорбция щелочных и щелочноземельных металлов исследовалась во многих работах [1, 15, 36-47], и были выявлены ее основные закономерности. В большинстве работ использовалась полевая электронная микроскопия, и применялся тот же метод: на острие с нанесенным адсорбатом подавался на некоторое время положительный потенциал, затем при отрицательном потенциале наблюдались полевые эмиссионные изображения и измерялись характеристики полевой электронной эмиссии.

Измерения проводились как со всего острия, так и с отдельных участков поверхности с использованием зондовых отверстий в экране полевого электронного микроскопа и детекторов электронов. Основным измеряемым параметром было так называемое десорбирующее поле, т.е. минимальное значение напряженности электрического поля на поверхности, при котором наблюдается полевая десорбция. Были измерены зависимости десорбирующего поля от степени покрытия поверхности адсорбатом и температуры для различных адсорбатов и подложек.

Выявленные закономерности полевой десорбции щелочных и щелочноземельных металлов с металлической подложки в общих чертах состояли в следующем: при достижении десорбирующего поля десорбируется весь адсорбат с вершины остря; десорбирующее поле растет с увеличением степени покрытия и уменьшается с ростом температуры. Примененный в нашей работе метод непосредственной регистрации десорбируемых ионов [48-51] позволил уточнить эту картину.

3.2. Полевая десорбция щелочных и щелочноземельных металлов

Полевая десорбция легко ионизируемых и относительно слабо связанных с подложкой атомов, таких как атомы щелочных и щелочноземельных металлов, качественно хорошо описывается моделью испарения иона через барьер Шоттки, образованный потенциалом сил зеркального изображения (притяжения заряженной частицы к поверхности проводника) и потенциалом приложенного электрического поля [10, 15, 16]. Энергия активации полевой десорбции однозарядного иона в этом случае выражается формулой:

$$Q = \Lambda + I - \varphi - e^{3/2} F^{1/2}, \quad (2.3.ф1)$$

где Λ – энергия десорбции нейтрального атома, I – потенциал ионизации атома щелочного металла, φ – работа выхода поверхности, e – заряд электрона, F – приложенное электрическое поле.

Интенсивность полевой десорбции резко возрастает при повышении работы выхода поверхности. Во время полевой десорбции происходит уменьшение поверхностной концентрации адсорбата, что приводит в случае десорбции щелочных и щелочноземельных металлов к повышению работы выхода поверхности, и, соответственно, к росту интенсивности полевой десорбции. Этот рост и является объяснением того обнаруженного в предыдущих работах факта, что весь адсорбат десорбируется с вершины острия при достижении приложенным к острию напряжением определенного (порогового) значения.

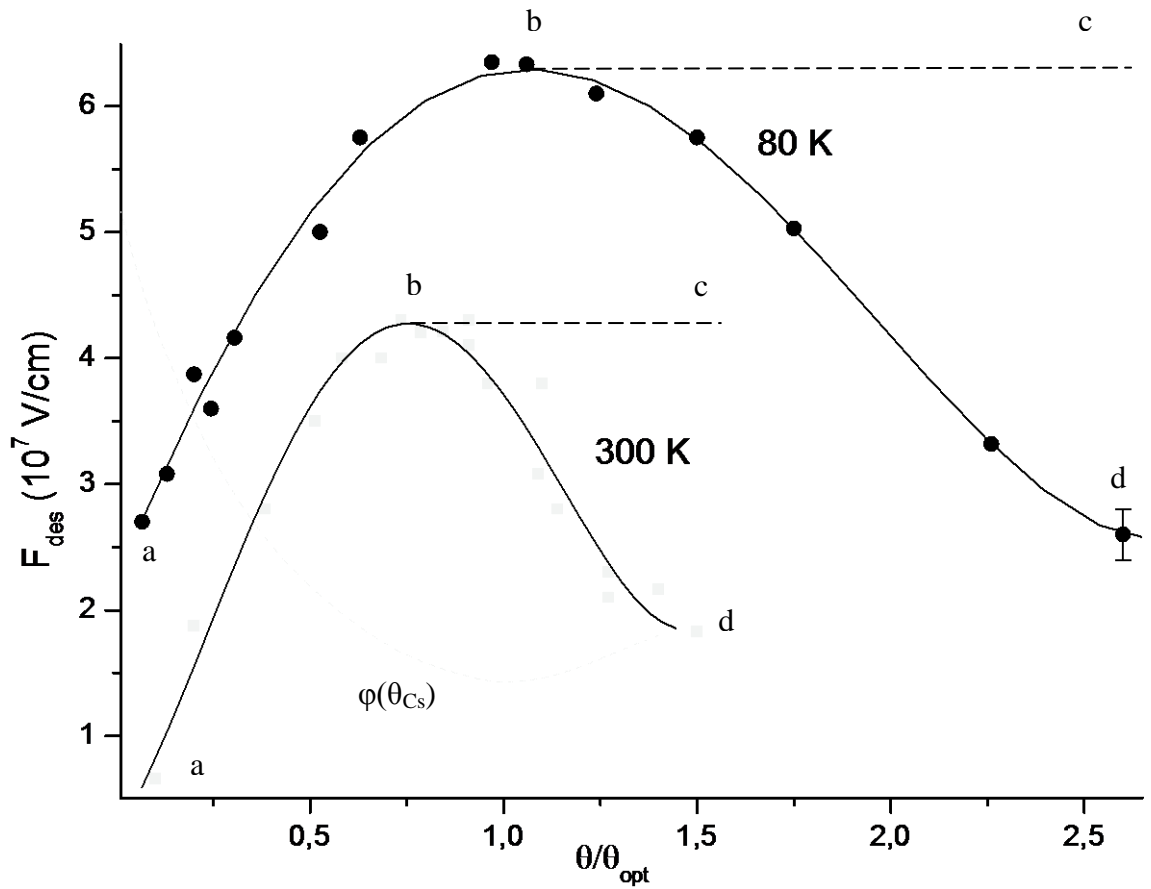


Рис. 13

Полевая десорбция цезия с вольфрама.

Зависимость напряженности десорбирующего поля (F_{des}) от степени покрытия (θ) поверхности вольфрама цезием при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Штриховая кривая – зависимость работы выхода грани (011) W от степени покрытия Cs. θ_{opt} соответствует минимуму работы выхода адсорбционной системы Cs/W.

Примененный нами метод прямой регистрации десорбируемых ионов показал, что такой импульсный характер десорбции и возрастание десорбирующего поля с ростом степени покрытия наблюдается не всегда. Был обнаружен немонотонный характер зависимости десорбирующего поля от степени покрытия с максимумом вблизи покрытия (θ_{opt}), соответствующего минимуму работы выхода соответствующей адсорбционной системы.

На рис. 13 приведены экспериментальные зависимости десорбирующего поля, полученные при полевой десорбции ионов цезия с вольфрама [49, 51]. Кроме того, приведена кривая зависимости работы выхода грани (011) вольфрама от степени ее покрытия цезием [52]. Подобные зависимости были получены и для других щелочных (K, Na) и щелочноземельного (Ba) металлов [53-55].

Масс-анализ десорбируемых ионов показал (рис. 14), что полевая десорбция щелочных металлов происходит в основном в виде однозарядных моноатомных ионов (Na^+ , K^+ , Cs^+). В некоторых случаях (в относительно слабых полях и покрытиях близких к монослойным) наблюдалось появление молекулярных ионов типа Cs_2^+ и Cs_3^+ [50], число которых не превышало нескольких процентов от количества моноатомных ионов.

Характер десорбции зависел от начальной степени покрытия адсорбатом. При подъеме напряженности поля до значения на кривых a-d регистрируется появление десорбируемых ионов. На участке a-b десорбция происходит в виде импульса ионного тока, во время которого удаляется весь адсорбат с вершины острия. Рост десорбирующего поля со степенью покрытия и, соответственно, импульсная десорбция при его достижении, происходит при поверхностной концентрации меньше покрытия, соответствующего максимуму десорбирующего поля ($\approx \theta_{\text{opt}}$).

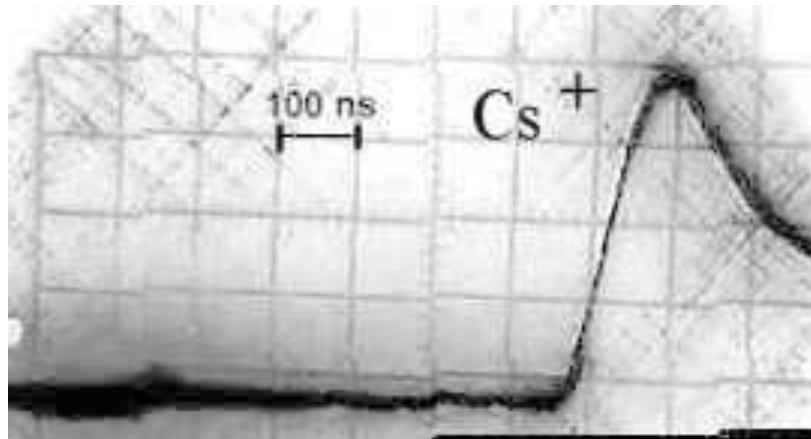


Рис. 14

Осциллограммы времяпролетного масс-спектра десорбируемых ионов
щелочного металла (цезия)

Несовпадение максимума десорбирующего поля на экспериментальной кривой $F_{\text{des}}(\theta)$, снятой при комнатной температуре, с минимумом работы выхода (θ_{opt}) объясняется поверхностной диффузией цезия. Во время подъема напряжения атомы цезия диффундируют к вершине острья, и концентрация адсорбата увеличивается по сравнению с исходной [56]. На графике приведено покрытие, измеренное до подачи десорбирующего напряжения.

При покрытиях больших θ_{opt} процесс десорбции сложнее. На участке b-d, если дальше не поднимать напряжение, и нет поверхностной диффузии адсорбата, то после слабой вспышки в форме нескольких отдельных пятен на экране, полевая десорбция прекращается. При последующем подъеме напряжения выше значений на кривых b-d десорбция продолжается и, когда напряженность поля достигнет значения на ветви b-c, весь адсорбат десорбируется в виде импульса ионного тока. В ряде случаев после начала десорбции и до вспышки наблюдалась десорбция с участка поверхности в форме кольца вокруг вершины острья, которое расширялось при подъеме напряжения, формируя разбегающийся фронт десорбции.

Форма кривой зависимости $F_{\text{des}}(\theta)$ определяет характер десорбции. При полевой десорбции концентрация адсорбата на поверхности уменьшается, и если исходная степень покрытия меньше θ_{opt} , то происходит увеличение работы выхода и превышения напряженности поля над пороговой для полевой десорбции. Скорость десорбции увеличивается. Положительная обратная связь между уменьшением концентрации адсорбата и скоростью полевой десорбции вызывает лавинообразное ускорение десорбции. Десорбция происходит в форме импульса ионного тока как в случае подачи импульсного, так и стационарного напряжения, превышающего порог полевой десорбции.

Если начальная степень покрытия адсорбатом больше θ_{opt} , то при подаче десорбирующего напряжения происходит десорбция небольшого количества адсорбата из области наибольшей напряженности поля на поверхности острия и десорбция прекращается. Это связано с тем, что при степени покрытия, большей, чем та, что соответствует минимуму зависимости работы выхода от покрытия поверхности адсорбатом, уменьшение его поверхностной концентрации приводит к понижению работы выхода и, следовательно, к уменьшению интенсивности полевой десорбции.

При повышении напряжения выше кривой b-d десорбция продолжается. Точка, изображающая состояние на поверхности острия (θ, F), сдвигается влево по кривой d-b. При достижении напряженности поля значений на прямой b-c степень покрытия становится меньше θ_{opt} и происходит переход к повышению работы выхода с уменьшением степени покрытия. Наблюдается вспышка ионного тока и десорбируется весь адсорбат.

Все вышеописанное происходило, если не было достаточно интенсивной поверхностной подвижности адсорбата. Для Na и Ba это условие выполняется при комнатной температуре, а для K и Cs – при охлаждении острия жидким азотом. Поверхностная диффузия вносит изменения в этот процесс. При определенных режимах десорбция может не останавливаться при достижении порогового поля. В этом случае наблюдается непрерывный поток ионов с острия [49, 51, 53-55].

Поверхностная диффузия электроположительных адсорбатов, в том числе атомов щелочных и щелочноземельных металлов, в электрическом поле на поверхности металлического острия имеет свои особенности. На направление и скорость диффузии оказывает влияние не только градиент поверхностной концентрации адсорбата, но и неоднородное электрическое поле.

Направленное движение адсорбированных атомов щелочных металлов в неоднородном электрическом поле по поверхности металлического острия обнаружили В.М. Гаврилюк и А.Г. Наумовец [56]. Подробно исследовано это явление было в работах [57, 58]. Причиной направленной диффузии является положительный электрический заряд адсорбированных атомов щелочных металлов. Вместе с наведенным в проводящей подложке отрицательным зарядом (отражением) адсорбированный атом образует электрический диполь. В отличие от диполя, который образуют поляризуемые атомы и молекулы в электрическом поле, направление этого (жесткого) диполя не зависит от направления поля.

Если поляризуемые частицы в неоднородном электрическом поле всегда притягиваются в область наибольшей напряженности поля, то жесткий диполь электроположительного адатома при положительном потенциале подложки затягивается в сторону усиления поля, а при противоположном направлении поля адатомы движутся в направлении уменьшения напряженности поля.

В нашем случае полевой десорбции щелочных металлов имеет место первый случай. Преимущественным направлением поверхностной диффузии является направление в сторону более сильного поля, т.е. с боковой поверхности острия на его вершину. При большой поверхностной концентрации адатомов совокупность диполей превращается в двойной электрический слой. Качественно это обстоятельство не изменяет описываемый эффект – преимущественные направления диффузии остаются теми же [58].

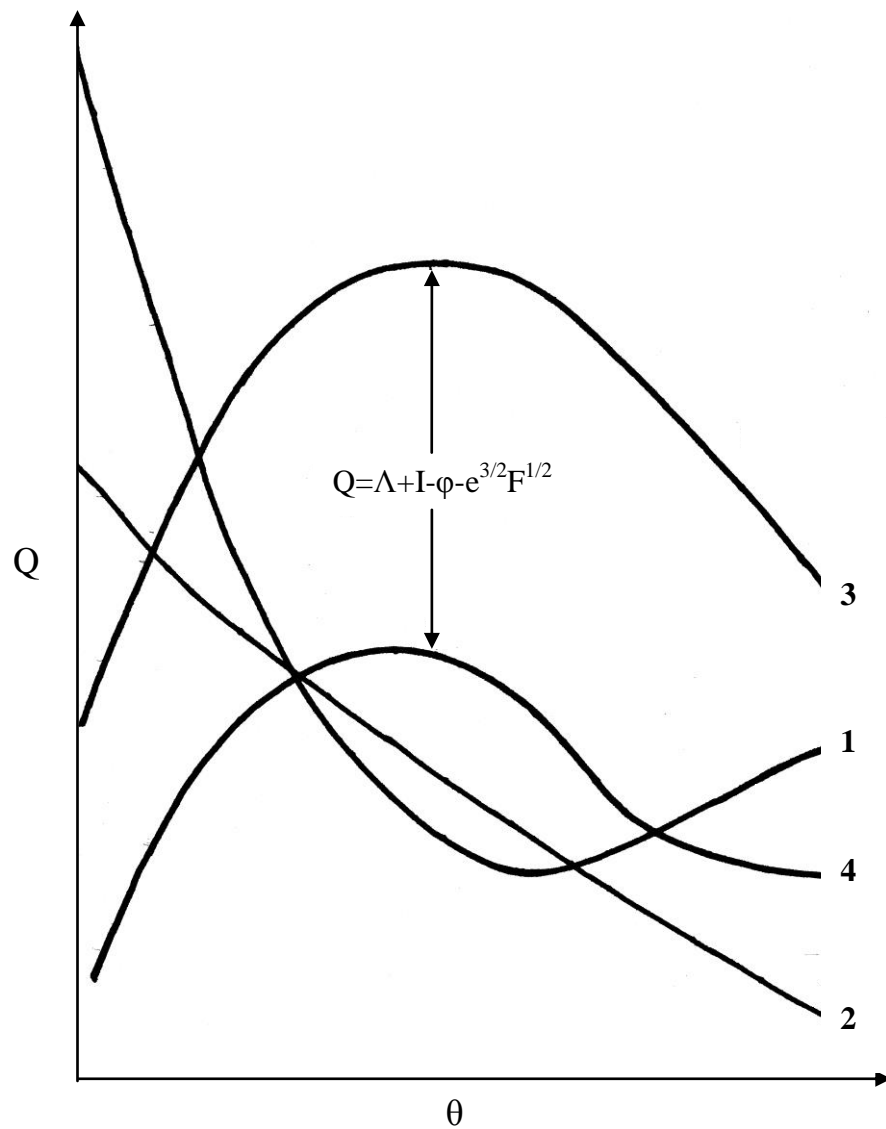


Рис. 15

Сравнение экспериментальной кривой зависимости десорбирующего поля для Cs на W с теорией испарения иона через барьер Шоттки. Энергии в eV: 1 – работа выхода (ϕ), 2 – энергии десорбции нейтрального атома (Λ), 3 – энергия десорбции иона в нулевом поле ($\Lambda(\theta) + I - \phi$), 4 – $e^{3/2} F^{1/2}$, где F – экспериментально измеренное поле десорбции.

Полевая десорбция уменьшает поверхностную концентрацию адсорбата в области десорбции, т.е. в области больших напряженностей поля. Таким образом, возникают градиент концентрации и движущая сила поверхностной диффузии, которая совпадает по направлению с движущей силой неоднородного электрического поля.

Как показали описанные выше эксперименты, при определенных условиях поверхностная диффузия может непрерывно восполнять убыль адсорбата, происходящей за счет полевой десорбции. Таким образом, была обнаружена возможность непрерывной полевой десорбции. Непрерывная полевая десорбция происходит в определенных интервалах температуры и напряженности электрического поля. Она наблюдается в условиях одновременного протекания двух процессов: полевой десорбции с вершины острия и достаточно интенсивной поверхностной диффузии адсорбата. Расходуемый при десорбции адсорбат непрерывно возобновляется в зоне десорбции за счет поверхностной диффузии с прилегающих участков поверхности (боковой поверхности острия). На экране полевого эмиссионного микроскопа стационарный поток ионов создавал изображения, которые изменялись с изменением режимов [49, 51, 53].

Обнаружение непрерывной полевой десорбции позволило решить несколько задач. Была создана новая методика – полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия и предложен новый тип ионных источников (см. ниже). Кроме того, был обнаружен и исследован один из механизмов образования шумов (многоэлектронных сцинтилляций) в вакуумных фотоэлектронных приборах (электронно-оптических преобразователях) с многощелочными фотокатодами [59-67].

Причиной данного типа многоэлектронных сцинтилляций – вспышек на экране электронно-оптического преобразователя – была полевая десорбция ионов щелочного металла (в основном, цезия) с микровыступов на аноде. Десорбировавшиеся ионы ударяли в фотокатод. Каждый удар иона приводил к

эмиссии группы электронов, которые, попадая на люминесцентный экран, вызывали вспышку. На основе проведенных исследований были разработаны способы борьбы с шумами и улучшены характеристики приборов [66-71].

Форма кривых зависимости десорбирующего поля от степени покрытия коррелирует с зависимостью работы выхода, что соответствует формуле (2.3.ф1). Учет зависимости энергии десорбции нейтральных атомов (Λ) от покрытия усиливает эту корреляцию [46, 51]. Рис 15 иллюстрирует корреляцию экспериментально измеренной зависимости десорбирующего поля с моделью полевой десорбции в форме испарения иона через барьер Шоттки (модель сил изображения) [1, 12].

На рис 15 приведены графики зависимостей различных величин от степени покрытия поверхности вольфрама цезием. В соответствии с формулой 2.3.ф1 энергия десорбции иона при определенной степени покрытия должна быть равна разнице значений на кривых 3 и 4. Электрическое поле уменьшает энергию десорбции иона. При постепенном повышении напряженности поля десорбция должна начаться при достижении энергии десорбции определенной величины. Подобие кривых 3 и 4, т.е., постоянство вычисленной с использованием 2.3.ф1 энергии, при которой начинается полевая десорбция при данной температуре, подтверждает справедливость этой формулы в интервале покрытий вольфрама цезием в пределах монослоя.

Небольшое отличие кривых 3 и 4 в области покрытий, где зависимость работы выхода переходит от снижения с ростом покрытия к повышению, не превышает погрешности измерений. Основным методом измерения степени покрытия в описываемых экспериментах было использование известной зависимости работы выхода от покрытия. В данной области покрытий эта зависимость очень слабая. Поэтому степень покрытия приходилось определять по времени напыления. Стабильность источников напыления была недостаточна для выявления таких тонких отличий, если они есть. В задачу работы это не входило.

Главный вывод из проведенных экспериментов это установление немонотонной зависимости десорбирующего поля от покрытия с максимумом при покрытии, соответствующим минимуму работы выхода, и вытекающая из этого возможность непрерывной полевой десорбции.

3.3. Полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия

Полевая десорбционная микроскопия является одной из разновидностей полевой эмиссионной микроскопии. Основателями полевой десорбционной микроскопии являются В.М. Гаврилюк и В.К. Медведев [72]. Они использовали литий в качестве изображающего вещества. Микроскоп работал в импульсном режиме и адсорбат на изображаемую поверхность поступал в промежутках между десорбирующими импульсами за счет поверхностной диффузии. Ионное изображение получалось непосредственно на люминесцентном экране, и литий был выбран потому, что его ионы имеют наименьшую массу, и, соответственно, большую светоотдачу катодолуминофора и слабее его разрушают.

До начала данной работы в полевой десорбционной микроскопии использовался только импульсный режим наблюдения. Это относится как к полевой десорбционной микроскопии в прямом смысле этого термина, когда для получения изображения используются ионы, образующиеся при полевой десорбции вещества, адсорбированного на изображаемой поверхности, так и к методике получения изображений с помощью полевого испарения собственного материала исследуемого образца [12, 73, 74], которую также называют полевой десорбционной микроскопией. В последнем случае импульсный режим приходится использовать из-за быстрого увеличения радиуса острия при полевым испарении его вершины и вызванным этим уменьшением напряженности электрического поля.

Обнаружение непрерывной полевой десорбции позволило перейти от импульсного режима работы полевого десорбционного микроскопа к непрерывному.

Таким образом, появился новый вид полевой эмиссионной микроскопии – полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия (режима).

Для получения полевых десорбционных картин непрерывного действия использовались щелочные и щелочноземельные металлы в качестве изображающих адсорбатов (Na, K, Cs, Ba). С помощью полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия получались изображения поверхности различных материалов, адсорбционных систем и разнообразных форм острия.

Метод полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия состоит в следующем: на острие из внешнего источника, находящегося в вакуумной камере микроскопа, наносят пленку изображающего адсорбата толщиной от долей до нескольких монослоев. Затем подают десорбирующее напряжение и, при необходимости, нагревают острие для активации поверхностной диффузии. Полевое десорбционное изображение формируется на устройстве, состоящем из микроканальных пластин и люминесцентного экрана.

При работе полевого десорбционного микроскопа в непрерывном режиме адсорбат на изображаемую поверхность поступает за счет поверхностной диффузии непосредственно во время формирования изображения в стационарном электрическом поле (рис. 16). Механизм формирования изображения отличается от остальных видов полевой эмиссионной микроскопии, поскольку процессы полевой десорбции и поверхностной диффузии протекают одновременно, и оба они влияют друг на друга и на формируемое изображение.

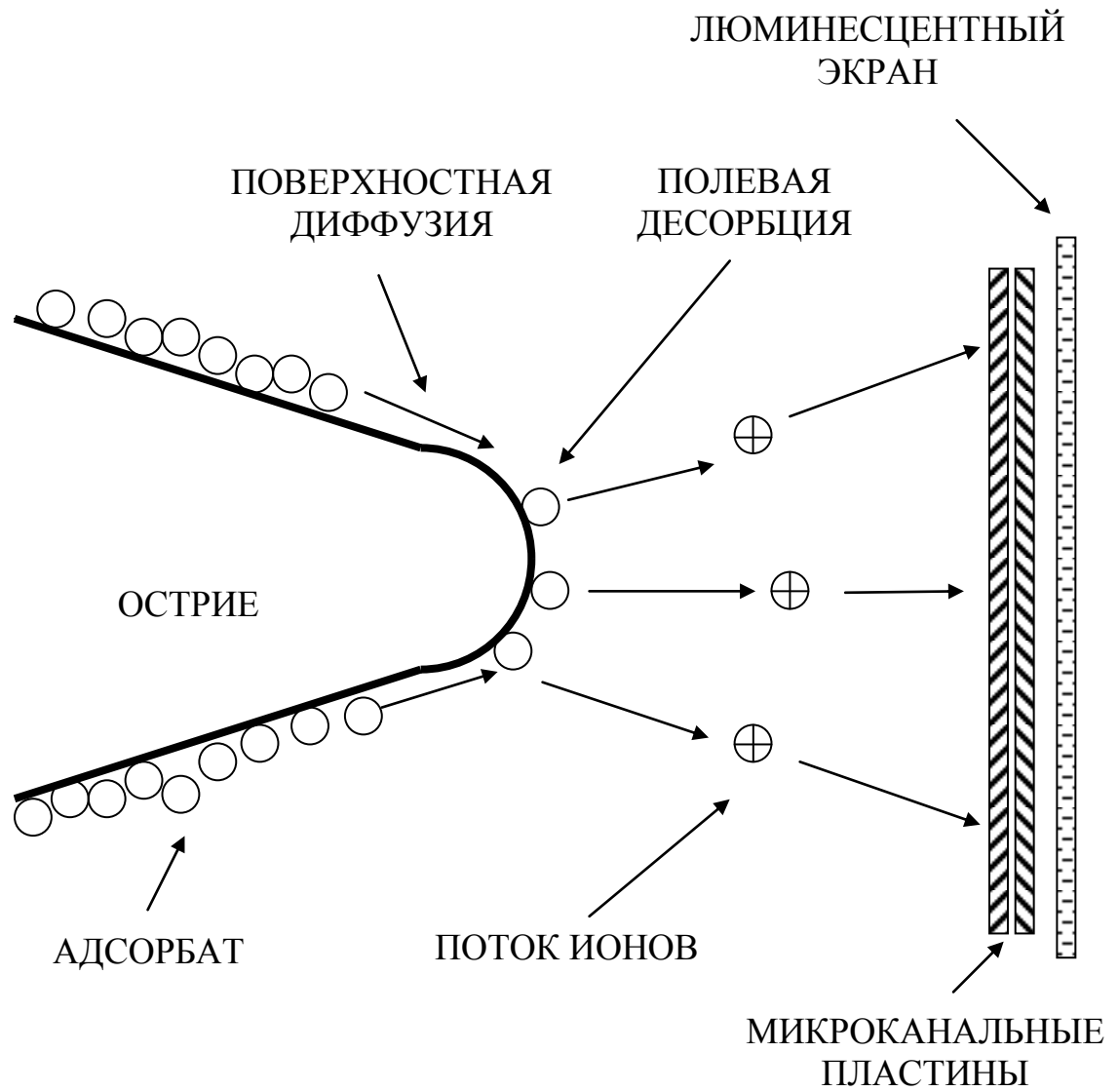


Рис. 16

Схема полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия

Интенсивность полевой десорбции щелочных металлов экспоненциально растет с ростом напряженности электрического поля и работы выхода поверхности. При наличии поверхностной диффузии, поток ионов с определенного участка поверхности и, следовательно, яркость изображения этого участка на полевой десорбционной картине, весьма сложным образом зависят как от режимов работы микроскопа (поле, температура, количества адсорбата на поверхности), так и от предыстории изменения режимов в данном опыте. Последняя особенность методики объясняется тем, что от предшествующего изменения режимов зависит распределение концентрации адсорбата по поверхности образца.

Локальная яркость зависит от локального поля, локальной работы выхода и от скорости поступления адсорбата. В свою очередь работа выхода зависит от локальной концентрации адсорбата (для щелочных металлов очень сильно), а скорость поступления адсорбата от градиентов концентрации адсорбата и электрического поля в окрестности изображаемой точки.

Получающиеся картины зависят от многих факторов, и такая многофакторная зависимость позволяет подобрать условия для изображения различных объектов. Сравнительно с другими видами полевой эмиссионной микроскопии низкая напряженность изображающего поля и возможность изображения не только участков максимального поля, а практически всей вершины острия, позволило использовать острия различной формы и размеров. В том числе значительно затупленные прогревом или вакуумным пробоем (взрывом), измененные в результате прогрева в электрическом поле (термополевой обработки). На изображениях наблюдаются отдельные атомы и их скопления, моноатомные ступени и ряды, границы зерен, кристаллографические грани, ребра, вершины многогранных углов и другие структурные особенности.

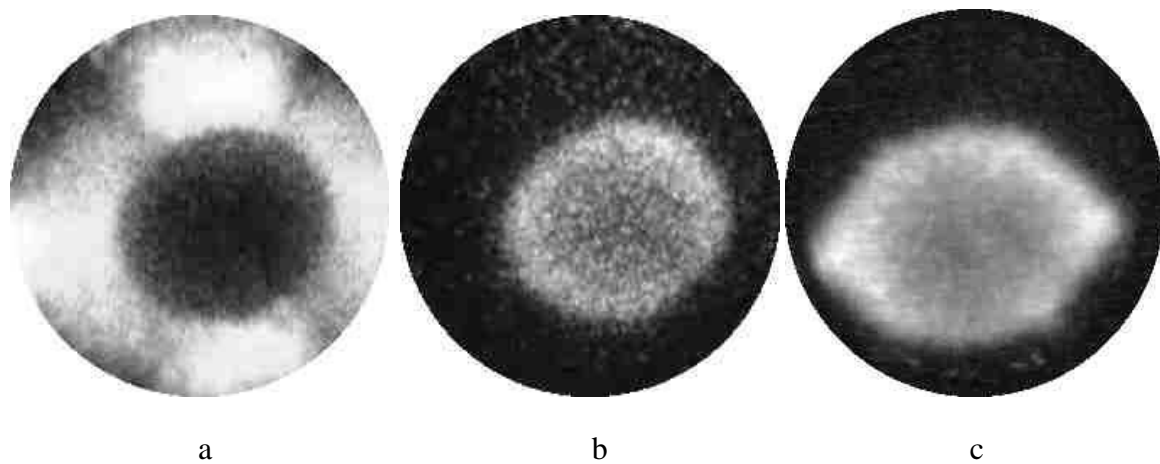


Рис 17

Примеры полевых десорбционных изображений непрерывного режима грани (011) вольфрама: а-б – "инверсия" изображения при изменении режимов; б-с – изменение формы грани при термополевой обработке острия

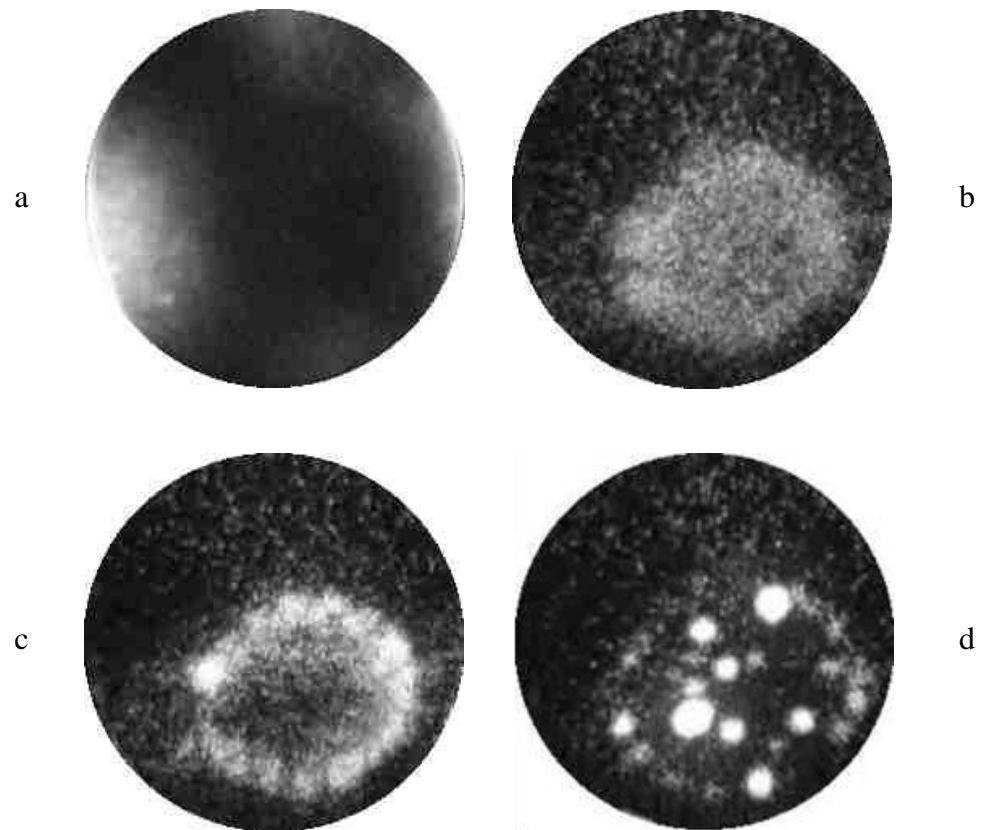


Рис. 18

Островки золота на грани (011) вольфрама: а – полевое электронное изображение; б – д – полевые десорбционные изображения непрерывного действия при различных режимах.

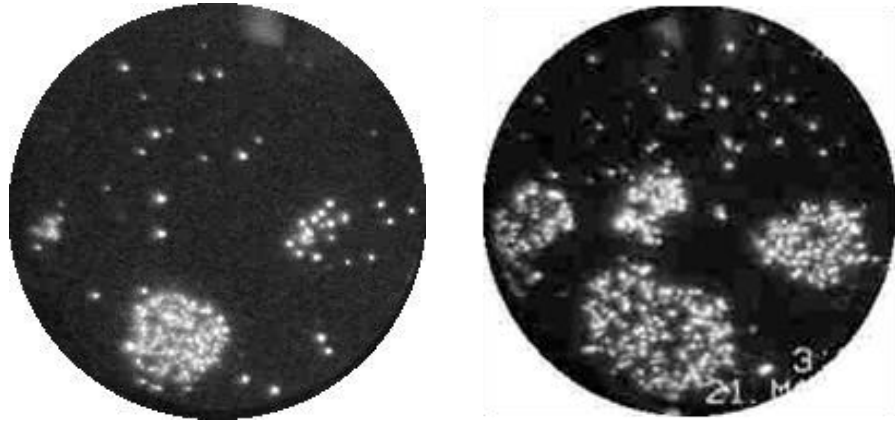


Рис. 19

Рост кластеров графита размером $2 \div 5$ нм в пленке аморфного углерода толщиной 70 нм на вольфрамовом острие. Полевые десорбционные изображения непрерывного режима.

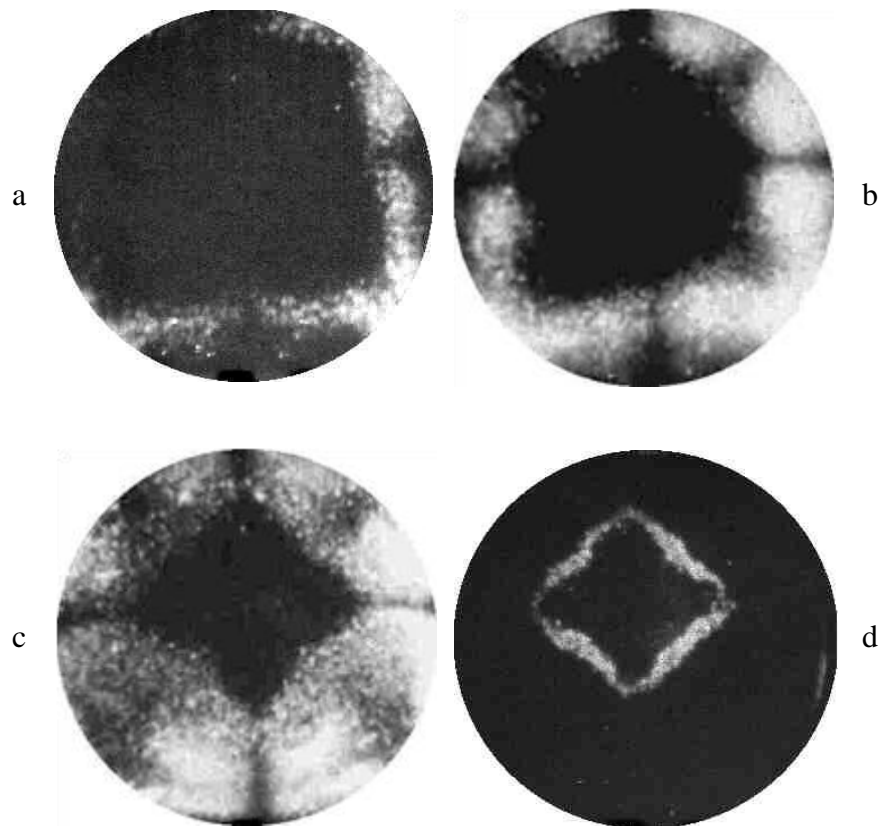


Рис. 20

Полевые десорбционные изображения непрерывного режима
иридиевого острья при разных режимах изображения

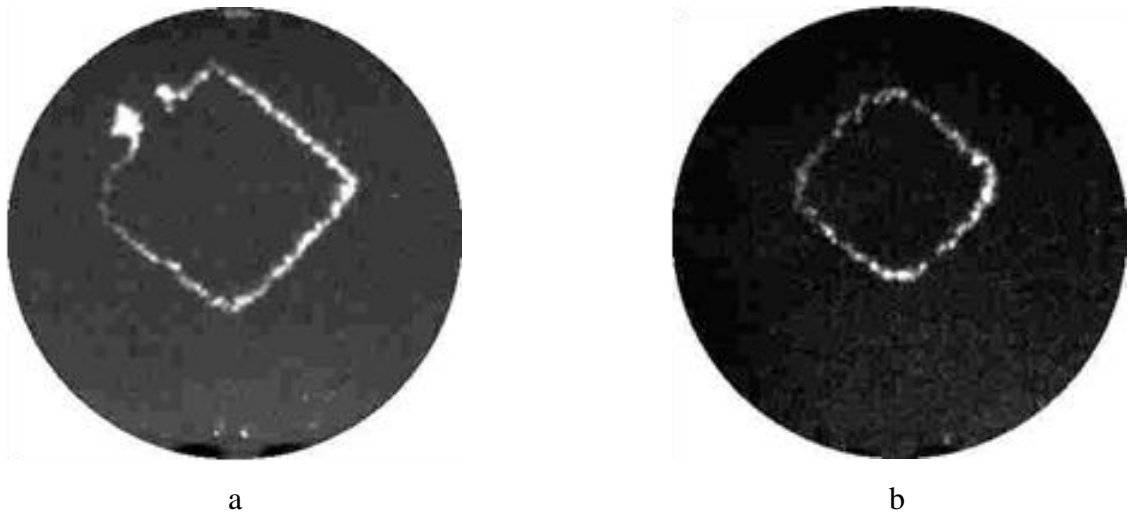


Рис. 21

Контуры моноатомных ступеней плоскости (001) иридия на полевых десорбционных изображениях непрерывного режима. Изображения создаются ионами калия.

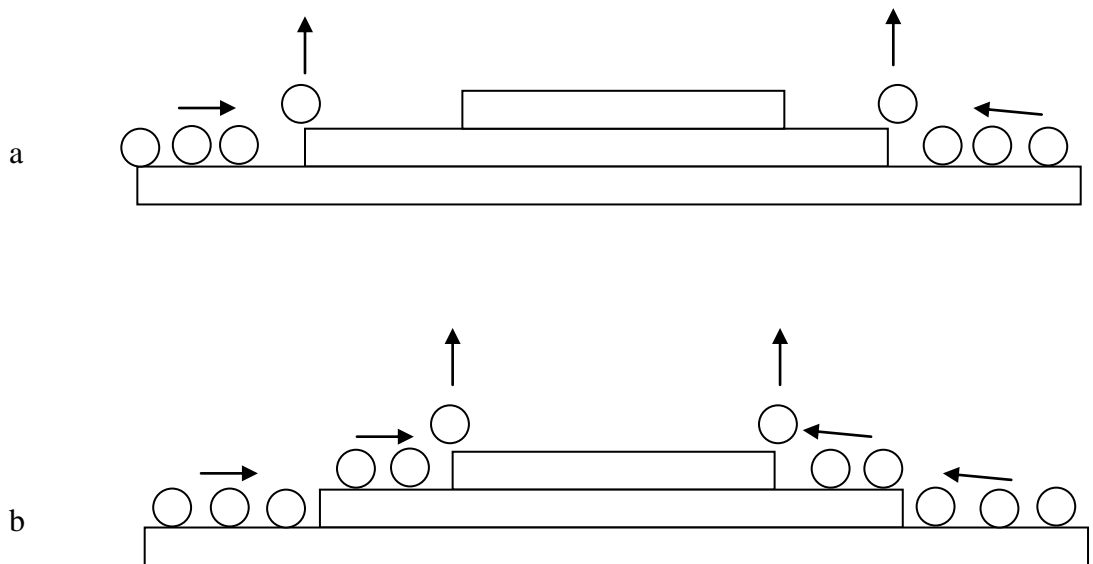


Рис. 22

Схемы, поясняющие механизм изображения моноатомных ступеней в полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия

На рис. 17-21 приведены примеры полевых десорбционных изображений, полученных в непрерывном режиме. Картины рис. 17 а и 17 б иллюстрируют изменение характера изображения (инверсию) при изменении режимов. На рис 17 б и 17 с грань (011) изображается светлой, т.е. с нее идет эмиссия ионов. Это необычно для полевой эмиссионной микроскопии, т.к. из-за сравнительно больших размеров этой плоскости на вершине острия поле на ней ослаблено.

Особенность полевой десорбционной микроскопии, состоящая в возможности получать изображение участков поверхности с относительно меньшей напряженностью поля, позволяет, например, изучать изменение формы грани (011) при перестройке острия прогревом в электрическом поле (рис. 17 б и с) или получать изображения островков золота на этой грани (рис. 18).

Непрерывная полевая десорбция возможна не только за счет поверхностной диффузии адсорбата. На рис. 19 приведены полевые десорбционные изображения кластеров графита в пленке аморфного углерода. При получении этих изображений изображающий адсорбат – цезий с поверхности был удален, но находился в интеркаллированном состоянии в графитовых кластерах. Изображения получались за счет выхода атомов цезия из графита и полевой десорбции их в виде ионов. Т.е. в некоторых случаях с помощью полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима возможно наблюдение не только поверхностных образований, но и объемных. Такая особенность методики позволила проследить трансформацию графитовых кластеров и их слияние в единую пленку графита [75, 76].

Неразличимые другими видами полевой эмиссионной микроскопии детали и участки поверхности, имеющие одинаковые работы выхода, кривизну, структуру, напряженность электрического поля, могут изображаться в полевой десорбционной микроскопии с весьма большим контрастом.

На рис. 20, 21 приведены полевые десорбционные изображения иридиевого остря. Изменяя режимы получения изображения можно подобрать подходящие условия для наблюдения различных особенностей поверхности образца. При некоторых условиях на изображении присутствует контур одной моноатомной ступени (рис. 21 а и б). При небольшом изменении напряжения изображение "перескакивает" на другую ступень (на рис. 21 а зарегистрирован момент начала такого перескока).

Такое поведение полевой десорбции нельзя объяснить только зависимостью полевой десорбции от напряженности поля и изменением поля с изменением напряжения. Ведь если при данном напряжении поле было достаточно, чтобы была полевая десорбция с края ступени, то при повышении напряжения создаются условия для десорбции с других ступеней с меньшим локальным усилением поля, но должны сохраниться условия и для десорбции с прежней ступени.

Объяснение состоит в особом распределении адсорбата, созданном предыдущими изменениями приложенного напряжения. Предварительно напряжение было поднято до такой величины, что весь адсорбат с вершины остря десорбировался. При последующем снижении напряжения адсорбат "наползает" на вершину остря с его боковой поверхности (рис. 22). В каждый определенный момент времени условия для полевой десорбции существуют только в определенном, довольно узком поясе, окружающем вершину остря. Десорбция с вершины остря не идет, поскольку на вершине остря нет адсорбата. С наружной стороны пояса адсорбата много и он понижает работу выхода ниже порога полевой десорбции. Полевая десорбция идет только с мест локального усиления поля на моноатомных ступенях вблизи границы наползающего слоя. Локальное поле на ступени оказывается достаточным для десорбции при той работе выхода в районе ступени, определяемой концентрацией адсорбата, которая получается в динамике конкурирующих потоков поверхностной диффузии и десорбции адсорбата.

Полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия позволила изучить ряд интересных процессов. Например, образование и трансформацию наноразмерных включений графита в аморфном углероде [75, 76] (рис. 16) и золота в пленке соединения золота с цезием [77], локальное разрушение соединения золота со щелочными металлами электрическим полем и электронными потоками [78, 79], структуру и эмиссионные свойства пленки графена на иридии [80-82].

Химическое взаимодействие адсорбатов (изображающего с исследуемым) приводит к неожиданным результатам, например, к колебаниям скорости поверхностной диффузии и полевой десорбции. Так при непрерывной полевой десорбции калия и цезия с вольфрама в присутствии адсорбированного золота были обнаружены колебания тока полевой десорбции при неизменных режимах [83, 84]. Колебания состояли в периодическом появлении и исчезновении зон десорбции на полевых десорбционных изображениях непрерывного режима, периодических изменений их яркости и положения. Период наблюдаемых колебаний составлял от долей секунд до десятков минут. Колебания происходили в довольно широком интервале режимов (поле, температура, концентрации адсорбатов). Использование метода полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия для исследования термополевых формоизменений будет описано в следующих разделах.

Непрерывные полевые десорбционные изображения получаются в довольно широких интервалах режимов (поле, температура, поверхностная концентрация адсорбата). Перечисленные параметры взаимно зависят друг от друга. При более высоких температурах изображения появляются в более слабых полях. Чем больше концентрация адсорбата (в пределах монослоя), тем ниже работа выхода и выше напряженность поля появления изображения.

С учетом этого замечания можно привести интервалы режимов получения полевых десорбционных изображений непрерывного действия для различных изображающих адсорбатов. От материала подложки (изображаемой поверхности) пределы параметров, при которых получаются непрерывные десорбционные изображения, зависят слабо. Это относится к материалам, для которых использовалась методика непрерывной полевой десорбционной микроскопии (тугоплавкие металлы, углерод, карбиды, адсорбционные системы Ва/W, Au/W и др.). Для Cs интервал полей $F=1\div 5 \times 10^7$ V/cm и температур $300\div 400$ К, для калия – $F=1\div 6 \times 10^7$ V/cm и $T=300\div 500$ К, для натрия и бария $F=2\div 8 \times 10^7$ V/cm и $T=400\div 800$ К.

С изменением режимов изменяются и свойства полевых десорбционных изображений. При низких температурах изображение более резкое, с большим разрешением (рис. 21). Но при этом изображаются только отдельные детали. Т.е. на каждом изображении видна малая часть поверхности, при изменении режима (напряжение, температура) появляются изображения других частей, а прежние пропадают. При плавном изменении напряжения или температуры изображение перескакивает с одной особенности поверхности на другую. При повышении температуры значительно увеличивается яркость изображения, и увеличивается площадь изображаемого участка поверхности (рис. 20). При некоторых условиях можно получить изображение всей вершины острия. Но при этом падает разрешающая способность и детализация изображения.

Различия в свойствах полевой десорбционной микроскопии при использовании разных изображающих адсорбатов вытекают из свойств атомов адсорбата: потенциала ионизации, энергии связи с поверхностью и энергии активации поверхностной диффузии. Цезий и калий, имеющие более низкие величины перечисленных параметров, позволяют получать изображения при более низких температурах и слабых полях. Это, а также слабое химическое взаимодействие с

поверхностью, обеспечивает наименьшее воздействие на исследуемую поверхность. С другой стороны, натрий и барий позволяют получать изображения при более высоких температурах, когда калий и цезий десорбируются термически и изображения пропадают. Это свойство натрия и бария дает возможность проводить прямые эксперименты при достаточно высоких температурах и непосредственно наблюдать динамику некоторых процессов на поверхности. Кроме того, различные энергии взаимодействия адсорбатов с разными объектами рельефа и структуры поверхности (ступени, дефекты, образования адсорбатов, границы зерен и др.) позволяют, варьируя изображающие адсорбаты, подбирать условия для изучения различных объектов и процессов. Различие масс атомов адсорбатов и их изотопного состава может быть полезным при использовании масс-анализа десорбируемых ионов.

Впоследствии, Медведев, Сухорский и Блок, используя усовершенствованный литиевый полевой десорбционный микроскоп [85], также обнаружили возможность перейти от импульсного режима его работы к непрерывному. Из всех щелочных металлов литий обладает наибольшим потенциалом ионизации. Т.е. была подтверждена возможность использования любого щелочного металла в качестве изображающего адсорбата в методике полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия.

Таким образом, можно сделать вывод, что метод полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима дополняет методику полевой эмиссионной микроскопии, легко сочетается с другими методами (полевой электронной и ионной микроскопии, масс-анализа десорбируемых частиц, атомного зонда) расширяет возможности полевых эмиссионных методов и круг исследуемых объектов и процессов.

4. ТЕРМОПОЛЕВЫЕ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОЙ САМОДИФФУЗИИ И ПОЛЕВОМ ИСПАРЕНИИ

4.1 Введение

Первое наблюдение изменения формы тела под воздействием электричества описал основатель науки о магнитных и электрических явлениях Вильям Гильберт в 16-ом веке. Он наблюдал образование выпуклости на поверхности жидкости при поднесении наэлектризованных предметов. Изменение формы твердых тел в электрическом поле впервые исследовали Бенджамин и Дженкинс [86] с помощью полевого электронного микроскопа. Толчком к их работе послужило наблюдение создателя полевой эмиссионной микроскопии Эрвина Мюллера [87]. Он заметил, что если нагреть острие во время наблюдения полевого эмиссионного изображения (отбора тока полевой электронной эмиссии), то эмиссионное изображение изменяется, и предположил, что эти изменения связаны или с изменениями работы выхода или с изменениями локального электрического поля.

Бенджамин и Дженкинс обнаружили, что при нагревании острия в электрическом поле, вызывающем электронную эмиссию, происходит переход вершины острия от частично скругленной формы к форме многогранника (рис. 23). Эти наблюдения были подтверждены наблюдениями в просвечивающем электронном микроскопе [88, 89]. Процесс перехода от скругленной формы вершины острия к многограннику получил в английском языке название «build up», (build-up, buildup), а в русском – «перестройка».

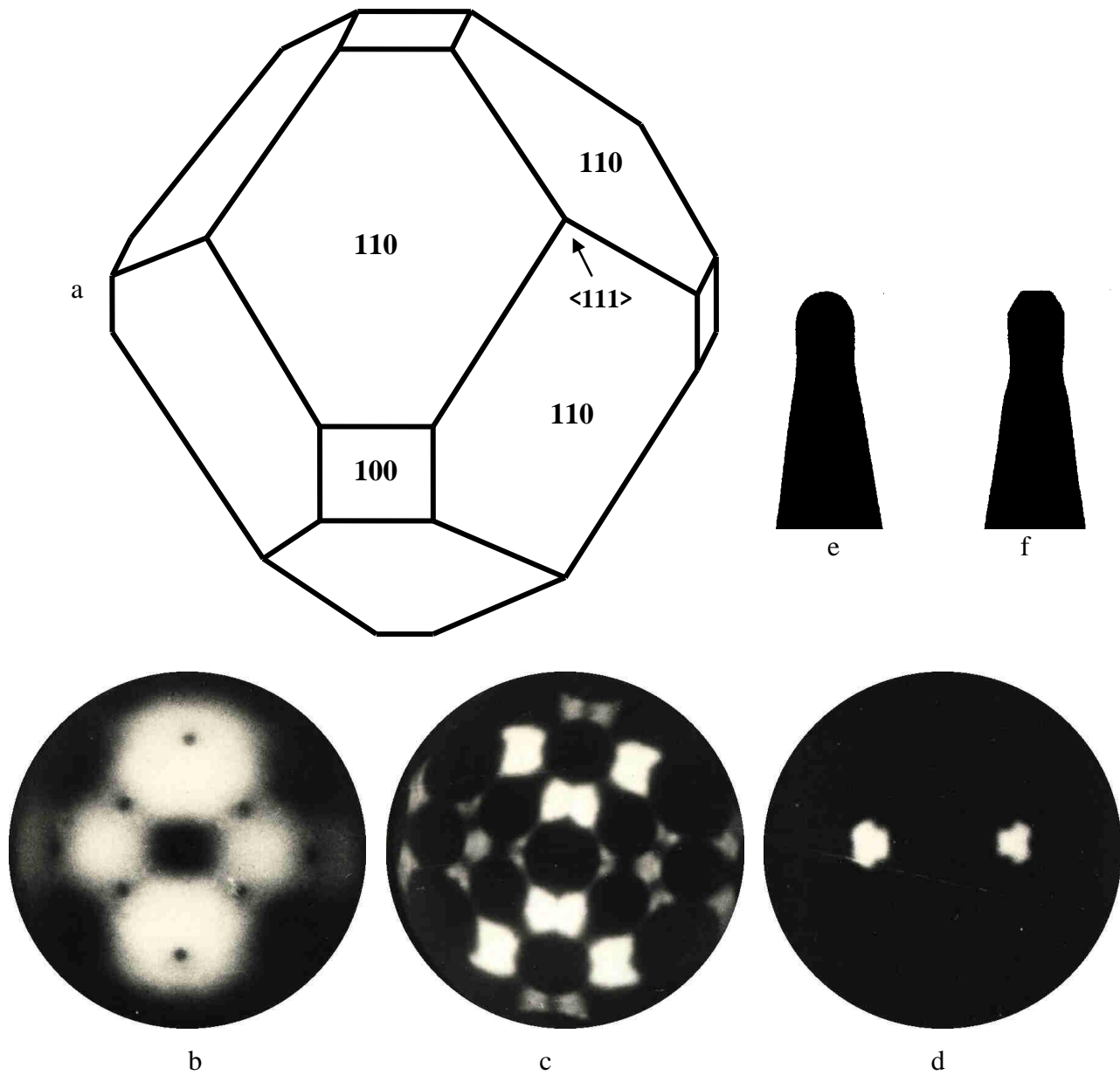


Рис. 23

Перестройка вольфрамового острья в электрическом поле.

a – многогранник, образованный плоскостями $\{011\}$ и $\{001\}$ ОЦК решетки, – ромбододекаэдр с четырехгранными углами $\langle 001 \rangle$, "срезанными" плоскостями $\{001\}$. Полевые электронные изображения: исходного острья формы отжига (b), после перестройки (c) и полной перестройки (d). Профили острья [89] формы отжига (e) и после полной перестройки (f).

Теоретическое рассмотрение процессов, происходящих при нагревании металла в электрическом поле предпринял Херринг [90-93]. Он рассматривал воздействие на поверхность двух противоположно направленных давлений: сжимающего давления

$$p_{\sigma} = \sigma(1/R_1 + 1/R_2), \quad (3.1.ф1)$$

аналогичного давлению поверхностного натяжения, действующего на выпуклую поверхность жидкости, и растягивающего давления электрического поля на поверхность проводящего тела

$$p_F = -F^2/8\pi. \quad (3.1.ф2)$$

Здесь: σ – поверхностное натяжение, R_1 и R_2 – главные радиусы кривизны поверхности, F – напряженность электрического поля у поверхности.

Химический потенциал атомов поверхностного слоя, если пренебречь анизотропией поверхностного натяжения:

$$\mu = \mu_0 + \Omega [\sigma(1/R_1 + 1/R_2) - F^2/8\pi], \quad (3.1.ф3)$$

здесь – μ_0 – химический потенциал плоской поверхности в отсутствии внешнего давления, Ω – объем, приходящийся на 1 атом в кристалле. Кристалл может иметь равновесную форму и в условиях внешнего давления. Тогда химический потенциал постоянен вдоль поверхности. При отклонении от равновесия возникает поток атомов, пропорциональный градиенту химического потенциала. Проанализировав различные механизмы реализации формоизменений под воздействием давлений электрического поля и поверхностного натяжения, Херринг единственно возможным признал поверхностную самодиффузию.

Группой Дайка был исследован процесс замедления затупления острия электрическим полем [94, 95]. При нагревании острия без поля под воздействием поверхностного натяжения происходит увеличение радиуса острия и отступление его

вершины (укорочение) [23]. Приложение электрического поля любого знака замедляет этот процесс и при некотором значении поля останавливает его.

Для наблюдения влияния электрического поля на затупление острия была использована импульсная методика наблюдения полевых эмиссионных изображений. К нагретому острию прикладывался постоянный потенциал, который создавал электрическое поле, влияющее на скорость затупления. На него накладывались короткие ($\sim 1 \mu\text{s}$) импульсы напряжения с большими промежутками между импульсами. Импульсы не влияли заметным образом на скорость затупления. Суммарный потенциал на острие подбирался таким, чтобы во время импульса можно было получать полевые эмиссионные изображения. Изменяя постоянный потенциал можно было изучать влияние напряженности поля на скорость затупления острия и определить поле, при котором затупление останавливается.

Скорость затупления измерялась с помощью наблюдения исчезновения изображений краев ступеней плоскости (011), перпендикулярной оси острия [96]. В условиях эксперимента (при достаточно высоких амплитудах изображающих импульсов) уменьшающаяся в диаметре верхняя ступень отображалась на экране полевого эмиссионного микроскопа в виде «схлопывающегося кольца». Сосчитав количество колец, схлопнувшихся за определенное время, и зная высоту ступени (2.72 \AA), вычисляли скорость укорочения острия и ее зависимость от напряженности поля и температуры.

Авторы [95], используя теорию Херринга, вывели формулу, связывающую скорость укорочения острия с напряженностью электрического поля:

$$(dz/dt)_F = (1 - c r F^2 / 16 \pi \sigma) (dz/dt)_0, \quad (3.1.ф4)$$

где c – коэффициент, зависящий от формы острия и учитывающий отличие формы острия от сферы (для использовавшихся в эксперименте образцов $c \approx 2$), r – радиус острия, $(dz/dt)_0$ – скорость отступления вершины острия в отсутствии поля. Авторы

пренебрегли анизотропией поверхностного натяжения и зависимостью σ от F . Форма острия аппроксимировалась симметричной фигурой вращения.

Измеряя напряженность электрического поля, останавливающего затупление

$$F_0 = (8\pi\sigma/r)^{-1/2}, \quad (3.1.ф5)$$

и радиус острия с помощью просвечивающего электронного микроскопа, авторы [95], вычислили коэффициент поверхностного натяжения для ряда тугоплавких металлов в твердом состоянии.

Логично было бы предположить, что если напряженность поля выше, чем то, при котором останавливается затупление, то острие должно заостриться и вытягиваться. Однако, такой процесс не происходил. При напряженности поля выше критического (останавливающего затупление) результирующий поток поверхностной самодиффузии направляется с боковой поверхности острия на его вершину, но вместо заострения и удлинения острия происходила огранка его вершины плотноупакованными гранями и на этом наблюдаемые изменения острия заканчивались [95].

Отсутствие заострения было объяснено Херрингом и исследователями группы Дайка [93, 95] трудностью (невозможностью) зарождения новых атомных слоев на плотноупакованных гранях в отсутствие винтовой дислокации, в соответствии с теорией роста кристаллов [97]. Приходящие с боковой поверхности атомы встраиваются в решетку на менее плотно упакованных гранях. За счет этого процесса и геометрической формы вершины острия эти грани постепенно уменьшаются в размерах и исчезают.

В работах Беккера [98, 99], Горбатого и Шуппе [100], Беттлера и Шарбонье [89] и Сокольской [101, 102] было экспериментально показано, что процесс перестройки качественно и количественно не зависит от направления поля (знака приложенного к острию потенциала), измерены количественные характеристики

процесса формоизменения (перестройки в поле), в том числе энергию активации поверхностной самодиффузии. В этих работах также не наблюдалось заострение (вытягивание) острия. После огранки острия плотноупакованными плоскостями наблюдалось образование микровыступов на углах многогранника. Прогрев без поля после перестройки возвращал острие к исходному состоянию без изменения его радиуса.

Кроме перестройки и образования микровыступов были наблюдения и иных формоизменений. Дрекслер описал образование кристаллических ступеней и впадин [103] и предложил теоретическое объяснение наблюдаемых формоизменений. По Дрекслеру электрическое поле увеличивает энергию связи поверхностного атома с подложкой. Там, где напряженность поля выше, энергия связи больше, и поверхностные атомы перемещаются из мест с меньшей энергией связи (более слабого поля) в места с более сильным полем. В этих местах образуются выступы, которые еще больше усиливают поле. В местах, откуда атомы удаляются, образуются впадины, а поле ослабляется. Процесс роста выступов продолжается до тех пор, пока напряженность поля на вершине выступа не достигнет значения, при котором начинается полевое испарение атомов.

Были описаны наблюдения процессов, которые могли быть связаны с термополевыми формоизменениями. Комар и Савченко [104, 105] использовали для изменения радиуса острия чередование прогревов острия при $T=2500^{\circ}\text{C}$ в «обратном» поле (при положительном потенциале острия) с прогревами без поля. Авторы не исследовали состояние острия после прогрева в поле, а только обнаружили, что последовательные прогревы в поле, а затем без поля приводят к интенсивному затуплению острия.

Фурсей и Карцев [106] наблюдали заострение острия при отборе предельных токов полевой электронной эмиссии (предшествующих разрушению эмиттера в результате вакуумного пробоя) с подогретого вольфрамового острия в атмосфере остаточных газов при давлении 10^{-5} Торр. Подобные эффекты заострения и роста выступов при полевой электронной эмиссии в атмосфере как химически активных, так инертных газов впоследствии наблюдались и использовались во многих работах [107-112].

Термополевые формоизменения использовались как для научных исследований, так и в практических приложениях. С их помощью определялись такие физические величины, как поверхностное натяжение твердых тел и энергия активации поверхностной самодиффузии. Практическое использование сводилось к получению с помощью перестройки точечных эмиттеров электронов и ионов с малой эмиссионной площадью и большой плотностью тока [113-119]. Такие точечные электронные источники успешно применялись в электронных микроскопах и фактически произвели революцию в методике сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии [120-126]. Сканирующие электронные микроскопы с полевым электронным катодом получили особое название – FE SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) [126-129]. Благодаря высокой плотности эмиссионного тока, большой электронной яркости и малым размерам эмитирующей поверхности полевых электронных эмиттеров удалось значительно упростить конструкцию электронных микроскопов и улучшить их разрешающую способность [121, 125-129]. Электронный микроскоп стал вторым (после полевого ионного микроскопа) прибором, в котором возможно наблюдение атомной структуры [122]. Разрешающую способность электронных микроскопов удается сделать меньше 1 \AA [130].

Таким образом, к началу данной работе о процессах изменения формы металлического кристалла (острия) при нагревании в сильном электрическом поле (термополевых формоизменениях) было известно следующее. При нагревании без поля происходит уменьшение кривизны поверхности – затупление острия и его укорочение. В поле любого направления по мере увеличения напряженности уменьшается скорость затупления, затем оно останавливается, и скругленные участки поверхности ограничиваются плотноупакованными плоскостями. В некоторых случаях наблюдается образование микровыступов (размером порядка nm) и ступеней на поверхности острия.

Формоизменения происходят, в основном, за счет поверхностной самодиффузии. Влияние электрического поля на направление и скорость самодиффузии объяснялось на основе компенсации положительного давления поверхностного натяжения на выпуклую поверхность отрицательным давлением электрического поля на поверхность проводящего тела. Отсутствие заострения при превышении растягивающего (отрицательного) давления электрического поля объяснялось невозможностью зарождения новых атомных слоев на плотноупакованных плоскостях в отсутствие винтовых дислокаций.

Привлекались и другие трактовки влияния электрического поля на поверхностную самодиффузию: изменение энергии связи атома с поверхностью и энергии активации поверхностной диффузии как результат поляризации поверхностного атома внешним электрическим полем и взаимодействия образовавшегося диполя с внешним электрическим полем [103]; движение атомов-диполей под действием тангенциальной составляющей неоднородного электрического поля [102, 131], поверхностное плавление [132, 133], уменьшение поверхностного натяжения при приложении электрического поля [134].

Оставалось неясным, является ли исчерпывающим перечень обнаруженных типов формоизменений, возможно ли заострение и интенсивное затупление острия при термополевым воздействии, каковы механизмы образования микровыступов и ступеней, их форма, структура и свойства, а также некоторые другие вопросы.

В задачу данной работы входило систематическое исследование термополевых формоизменений в широких диапазонах напряженности поля и температуры, проверка возможности затупления и заострения острия в результате термополевых воздействий, применение других исследовательских методик кроме полевой электронной и просвечивающей электронной микроскопии, изучение механизмов формоизменений и образующихся структур на атомном уровне, составление общей физической картины термополевых формоизменений и их теоретическая трактовка, поиск возможных практических приложений.

Полевое испарение материала острия при термополевых формоизменениях удалось прямым способом зарегистрировать [135] при использовании полевого эмиссионного микроскопа [48] с детектором из двух микроканальных пластин и люминесцентного экрана (см. рис. 3, 4). Получающиеся на экране изображения (методика микроскопии высокотемпературного полевого испарения) в дальнейшем использовались при изучении термополевых формоизменений.

В следующих разделах будут рассмотрены различные типы термополевых формоизменений. Для изучения формоизменения, кроме известных ранее методов полевой электронной и ионной микроскопии, измерения характеристик полевой электронной эмиссии, используются развитые в ходе работы методики полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия со щелочными металлами (K и Cs) в качестве изображающих веществ и микроскопии высокотемпературного полевого испарения.

Большинство экспериментов проведено с вольфрамовыми острями. Вольфрам выбран потому, что он является наиболее тугоплавким металлом и обладает высокой прочностью. Это позволяет исследовать термополевые процессы в наиболее широком интервале температуры и напряженности электрического поля. Кроме того, остря из вольфрама чаще, чем из других металлов, использовались в качестве полевых электронных эмиттеров. Их эмиссионные характеристики, полевые электронные и ионные изображения хорошо изучены, что облегчает надежную интерпретацию экспериментальных результатов. Для проверки общности наблюдаемых процессов контрольные эксперименты были проведены на других материалах.

4.2. Методика исследования термополевых формоизменений

4.2.1. Микроскопия высокотемпературного полевого испарения

Полевое испарение материала острия является последней стадией термополевых формоизменений. Поэтому логично было бы рассмотреть этот процесс в конце данной главы. Однако на явлении полевого испарения основана новая методика – микроскопия высокотемпературного полевого испарения (полевая испарительная микроскопия). Этот метод используется в данной работе при исследовании термополевых формоизменений совместно с другими методиками.

С целью более удобного для понимания и компактного изложения материала, все результаты, полученные разными методами и в разное время, сгруппированы по типу формоизменения. Этот принцип изложения материала потребовал описать две новых оригинальных методики – полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия и микроскопия высокотемпературного полевого испарения – раньше остального материала. Первая из них описана в предыдущей главе, основы второй – в данном параграфе.

Влияние полевого испарения на термополевые формоизменения гипотетически предполагалось со времени работы Дрекслера [103], в которой он предположил, что рост обнаруженных им ступеней ограничен полевым испарением материала с вершин ступеней, когда при их росте напряженность электрического поля достигнет величины испаряющего поля при данной температуре. Однако прямого экспериментального подтверждения существования полевого испарения при термополевых формоизменениях долгое время не было.

Обнаружить полевое испарение при термополевой обработке удалось только в 1986 году методом прямой регистрации ионов вольфрама образующихся при полевом испарении термополевых микровыступов [135]. Детектирование ионов производилось в полевом эмиссионном микроскопе с помощью устройства из двух микроканальных пластин диаметром 56 мм и люминесцентного экрана (см. рис. 3, 4). Потоки ионов создавали на экране светлые пятна (рис. 24).

Большой неожиданностью оказалось поведение этих пятен. Они передвигались по экрану и часто с довольно большой скоростью. Перемещение пятен по экрану снималось скоростной кинокамерой или видеокамерой. Сравнение видеокадров и кадров киносъемки с полевыми электронными и ионными изображениями острия после его охлаждения (во время остывания острия к нему оставалось приложено напряжение термополевой обработки) показало, что потоки ионов идут с вершин термополевых микровыступов.

Наблюдения изображений микровыступов, создаваемых испаряемыми полем ионами, позволили:

- 1) доказать влияние полевого испарения на термополевые формоизменения
- 2) получить метод изучения термополевых формоизменений непосредственно во время прогрева острия в электрическом поле
- 3) обнаружить неожиданный эффект – перемещение микровыступов во время термополевой обработки
- 4) изучать не только поведение микровыступов, но и изменение формы подложки, на которой они находятся.

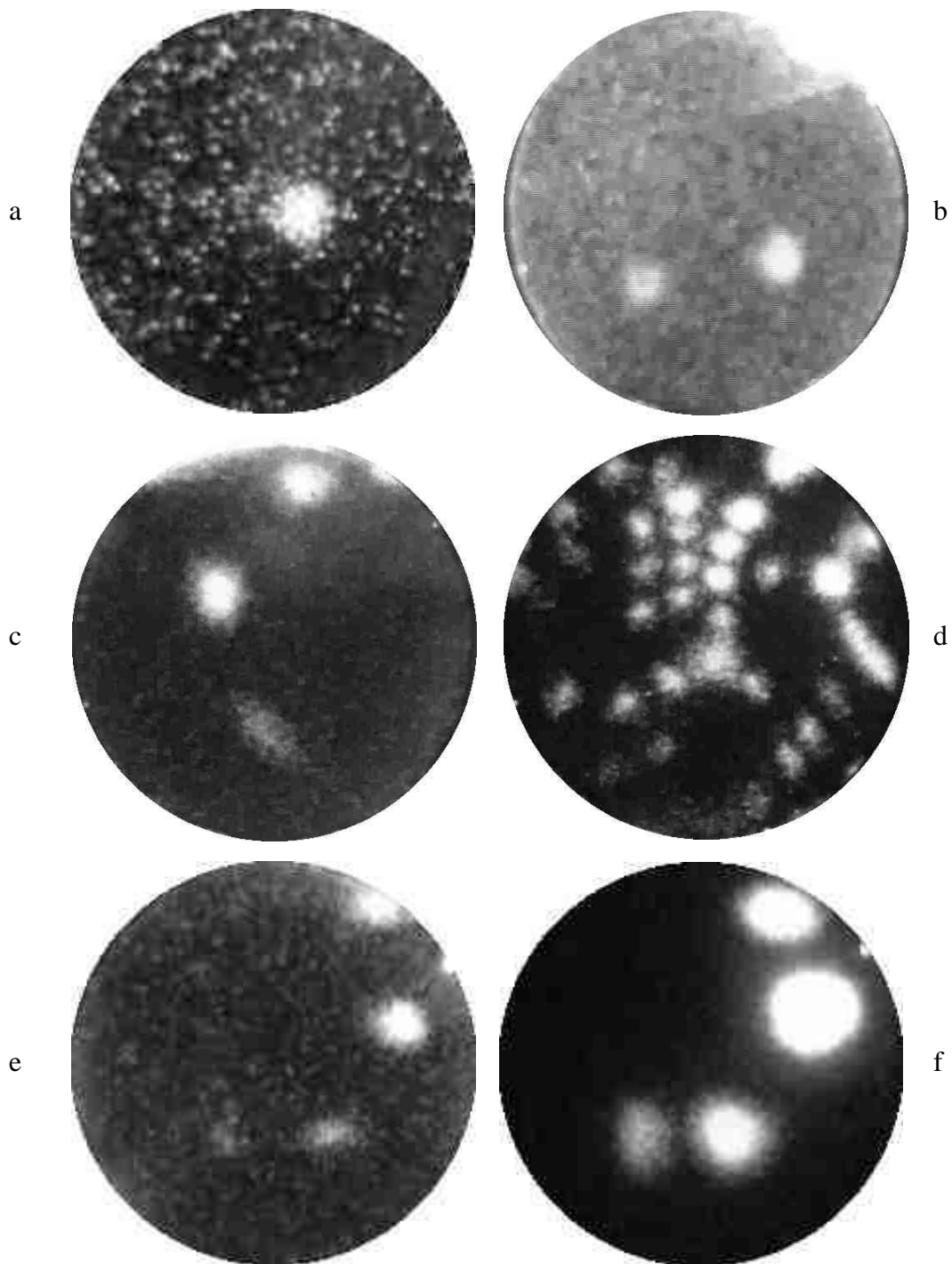


Рис. 24

Примеры изображений термополевых микровыступов, полученных с помощью методики микроскопии высокотемпературного полевого испарения (а – е), и полевое электронное изображение (f), соответствующее изображению е.

Последнее свойство основано на том, что, как показал анализ перемещения микровыступов, они двигаются по ребрам кристаллических образований. Наблюдая и анализируя перемещение изображений микровыступов, можно непосредственно во время термополевой обработки проследить происходящие изменения формы острия.

Таким образом, появилась новая весьма информативная методика – микроскопия высокотемпературного полевого испарения. Она заключается в том, что в полевым эмиссионном микроскопе, снабженным микроканальным регистратором ионных изображений, исследуемый образец – острие нагревается в электрическом поле (плюс на острие) и наблюдаются изображения, которые создаются образующимися при высокотемпературном полевым испарении ионами.

Эта методика успешно применялась В.Н. Шредником и О.Л. Голубевым с сотрудниками для изучения поведения и уникальных свойств термополевых микровыступов, механизма высокотемпературного полевого испарения и других задач [136-151]. В данной работе методика используется для изучения термополевых формоизменений совместно с полевой электронной и ионной микроскопиями, эмиссионными характеристиками полевой электронной эмиссии и полевой десорбционной микроскопией непрерывного действия.

4.3.2. Используемый комплекс методик

Основные сведения о термополевых формоизменениях были получены методами полевой электронной микроскопии [86, 88, 89, 98-103, 152-154] и просвечивающей (теневого) электронной микроскопии [88, 89, 153]. Однако для исследования процессов формоизменения эти методики имеют некоторые недостатки.

Применявшиеся методики полевой эмиссионной микроскопии позволяют наблюдать области поверхности с наибольшей напряженностью поля, то есть выступающие острые участки поверхности. Если имеются термополевые микровыступы, то на полевых эмиссионных изображениях только они и видны. В просвечивающем электронном микроскопе виден профиль кристалла. В обоих случаях остаются ненаблюдаемыми промежуточные между выступающими частями кристалла области поверхности. Для исследования этих областей микровыступы и острые углы затапливают с помощью прогрева, и из наблюдения полевых эмиссионных изображений острия после прогрева делают выводы об исходной форме, которая была до прогрева, то есть о форме острия получившейся в результате термополевой обработки.

Нагревание острия, кроме удаления микровыступов, приводит и к другим изменениям формы. Поэтому выводы о форме острия, получившейся в результате термополевой обработки, могут быть недостаточно точными. Другим недостатком полевой электронной микроскопии является сравнительно низкая разрешающая способность, не позволяющая исследовать форму и структуру поверхности в атомном масштабе.

Эти недостатки частично устраняются использованием в данной работе методики полевой ионной микроскопии с атомным разрешением. В этом случае удаление выступающих частей (микровыступов) выполняется с помощью

низкотемпературного полевого испарения, т.е. без активации поверхностной диффузии и изменения формы острия [155]. Но применение этой 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 напряжения, необходимого для получения полевых ионных изображений, и, таким образом, уменьшается диапазон режимов термополевой обработки, в которых можно проводить исследования.

Другим недостатком методов полевой электронной и ионной микроскопии является невозможность наблюдать процессы, происходящие при нагревании образца в электрическом поле, непосредственно во время термополевой обработки. Приходится охлаждать образец и изучать получившуюся форму острия. Охлаждение от температуры термополевой обработки до комнатной занимает определенное время, в течение которого продолжают происходить процессы, приводящие к изменению формы, но уже при других условиях (более низких температурах) по сравнению с условиями исследуемой термополевой обработки. На детали формы макроскопических размеров эти процессы не могут сильно влиять, но объекты с размерами близкими к атомным (углы, ребра, микровыступы) могут измениться заметно.

Для преодоления этих недостатков были использованы развитые в данной работе методики микроскопии высокотемпературного полевого испарения и полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия. Информацию о недостаточно изученных участках поверхности, образующихся при термополевых формоизменениях, и происходящих на них процессах может предоставить методика полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима. С ее помощью можно также получить более точные сведения о реальной форме острия непосредственно после термополевой обработки (без удаления микровыступов прогревом или полевым

испарением). Процессы, происходящие непосредственно во время термополевой обработки, можно наблюдать методом микроскопии высокотемпературного полевого испарения.

В полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия в качестве изображающих адсорбатов использовались калий и цезий, поскольку они десорбируются полем при наиболее низких температурах и напряженностях поля. Соответственно, процесс получения полевых десорбционных изображений приводит к наименьшим изменениям формы исследуемого объекта. Контрольные эксперименты показали, что при использовании цезия и калия в качестве изображающих адсорбатов получение полевых десорбционных изображений не приводит к заметным изменениям формы острия из вольфрама.

Характер десорбционного изображения зависит от многих параметров: приложенного напряжения, температуры, поверхностной концентрации адсорбата на изображаемом участке поверхности и в его окрестности, работы выхода, формы и атомной структуры поверхности. Для целей данной работы наиболее ценным является возможность, изменяя приложенное напряжение, проследить различные участки поверхности. Если после полевой десорбции адсорбата с вершины острия при высоком напряжении постепенно снижать напряжение, то сначала на изображении появятся области периферии острия с наименьшей напряженностью поля – до участков с более высокой напряженностью поля адсорбат с боковой поверхности острия не доходит из-за десорбции на периферии. При понижении напряжения появляется изображение областей с большей напряженностью поля. В случае острия неправильной формы поведение изображения может быть более сложным, поскольку диффузия адсорбата к изображаемому участку проходит вдоль пути с немонотонным изменением напряженности поля. Прослеживая изменения изображения при повышении и понижении напряжения можно попытаться определить форму поверхности острия.

4.2.3. Процедура проведения эксперимента

Исследования термополевых формоизменений проводились с использованием стеклянных отпаянных полевых электронных микроскопов (проекторов) (рис. 1), стеклянной установки полевого ионного микроскопа (рис. 2) и металлических установок полевого эмиссионного микроскопа, принципиальная схема которого представлена на рис. 3 и 4. Давление остаточных газов было ниже 10^{-10} Torr.

Полевые эмиссионные и десорбционные изображения в стеклянных приборах получались на люминесцентном экране, а в металлических установках – с помощью детектора из двух микроканальных пластин и люминесцентного экрана. Получающиеся изображения снимались фотоаппаратом, кинокамерой или видеокамерой. С видеокамеры изображения вводились в компьютер для обработки и анализа.

Напряженность электрического поля (F) определялась из вольтамперных характеристик Фаулера-Нордгейма с использованием средней автоэмиссионной работы выхода чистого вольфрама 4,44 eV. Температура острия измерялась в высокотемпературной области оптическим микропирометром, а в низкотемпературной (ниже 1000 K) – по изменению электрического сопротивления металлической дужки, к которой приварено острие. Острие из вольфрама предварительно прогревалось при температуре ~2800 K в течение десятков минут для очистки и формирования исходной (близкой к равновесной) формы микрокристалла – «формы отжига».

Основной схемой проведения экспериментов по изучению термополевых формоизменений была следующая процедура. Острие нагревалось до требуемой температуры (T), затем к нему прикладывался электрический потенциал положительной полярности (V), если при этом происходило полево испарение, то

изображение, формируемое образующимися при полевым испарением ионами, записывалось видеокамерой, после завершения термополевой обработки выключался нагрев острия и, после его охлаждения снималось высокое напряжение. После этого снимались вольтамперные характеристики полевой электронной эмиссии и полевые электронные изображения.

Затем на острие наносились цезий или калий и наблюдались полевые десорбционные изображения при вариации электрического поля. Температура острия при этом постепенно повышалась, начиная с комнатной. После того как температура доходила до термической десорбции изображающего адсорбата, и десорбционные изображения пропадали, снова снимались характеристики полевой электронной эмиссии и полевые электронные изображения.

Выводы о форме острия во время и после термополевой обработки делались на основании сравнения полевых электронных изображений, изображений высокотемпературного полевого испарения и полевых десорбционных изображений непрерывного режима, полученных при различных значениях температуры и поля.

4.4. Перестройка скругленной вершины острия в многогранник

4.4.1. Введение

Формоизменения острия при нагревании острия в электрическом поле до температуры, обеспечивающей интенсивную поверхностную диффузию (самодиффузию), начинается с перестройки скругленной вершины острия в многогранник. Перестройка протекает в несколько стадий. Сначала расширяются все имевшиеся на острие плоские грани, а скругленные участки поверхности исчезают. Затем происходит уменьшение размеров и исчезновение менее плотно упакованных плоскостей и расширение более плотно упакованных. Вершина острия ограничена наиболее плотно упакованными плоскостями (полная перестройка).

Этот тип формоизменений – перестройка в многогранник – был изучен наиболее полно, хотя и были противоречия в опубликованных работах, например о конечной стадии перестройки вольфрамового острия [89, 153]. Кроме того, необходимо было выяснить возможность изменения радиуса острия при последовательных операциях перестройки в электрическом поле и прогреве без поля. А, если изменение происходит, то определить при какой стадии перестройки и каких режимах. Поэтому, было проведено подробное исследование перестройки вольфрамового острия.

4.4.2. Исследование перестройки методом полевой электронной микроскопии

Проведенные в настоящей работе исследования перестройки вершины острия в многогранник с помощью полевой электронной микроскопии в основном подтвердили ранее имевшиеся в литературе сведения. На рис. 25 представлены примеры полевых электронных изображений вольфрамового острия исходной формы отжига (рис. 25 а) и на различных стадиях перестройки (рис. 25 b – d), а также схемы, поясняющие форму вершины острия.

Режимы термополевой обработки (Т, V, и Т), при которых были получены соответствующие формы острия, приведены в левой части таблицы 2. А режимы получения полевых эмиссионных изображений (приложенное к острию напряжение – V_{im} и эмиссионный ток – I_{im}) – в правой части.

Перестройка вольфрамового острия начинается с расширения плоскостей типа $\{001\}$, $\{011\}$ и $\{112\}$, т.е. тех плоских граней, которые были на первоначальном скругленном острие формы отжига. В итоге первой стадии перестройки образуется многогранник, гранями которого являются эти плоскости (рис. 25 b и e).

На следующей стадии перестройки происходит уменьшение размеров граней $\{112\}$. Острие ограняется в основном плоскостями $\{001\}$ и $\{011\}$ (рис. 25, c, d и f). На полевых электронных изображениях видны трехгранные углы $\langle 111 \rangle$ (рис. 25, c).

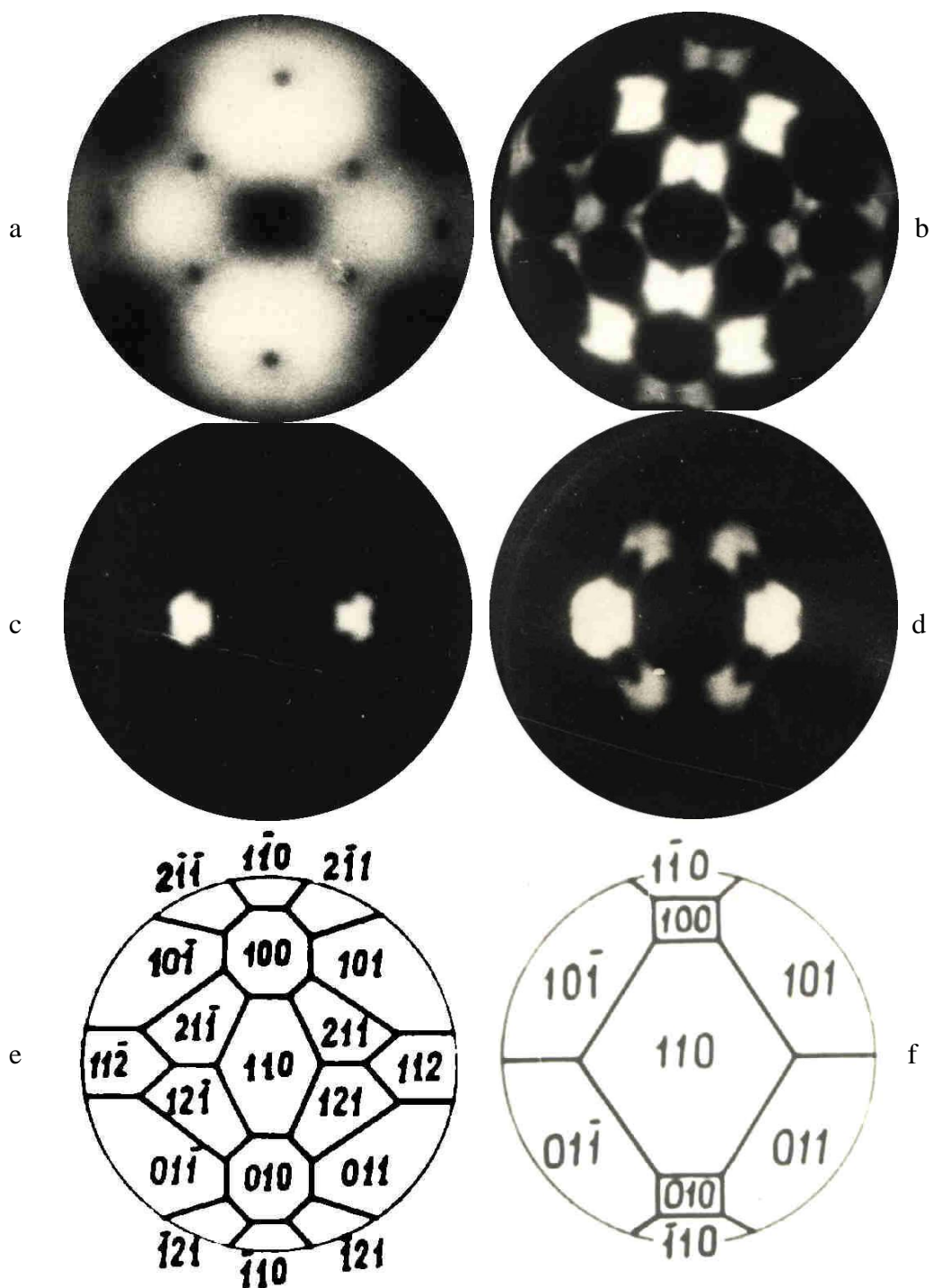


Рис. 25

Полевые электронные изображения вольфрамового острья формы отжига (а), на двух стадиях перестройки (b – d) и схемы, поясняющие форму острья на этих стадиях (e и f).

| | T, K | V, kV | F, 10^7V/cm | $V_{im},$ kV | $I_{im},$ μA |
|---|---------|----------|-------------------------|-----------------|----------------------------|
| a | 2400 | 0 | 0 | 9 | 0.5 |
| b | 1900 | 10 | 3.3 | 6.5 | 12 |
| c | 2350 | 8 | 2.65 | 4 | 0.1 |
| d | 2350 | 8 | 2.65 | 5 | 3.5 |

Таблица 2

Параметры термополевой обработки и получения полевых эмиссионных изображений рис. 25

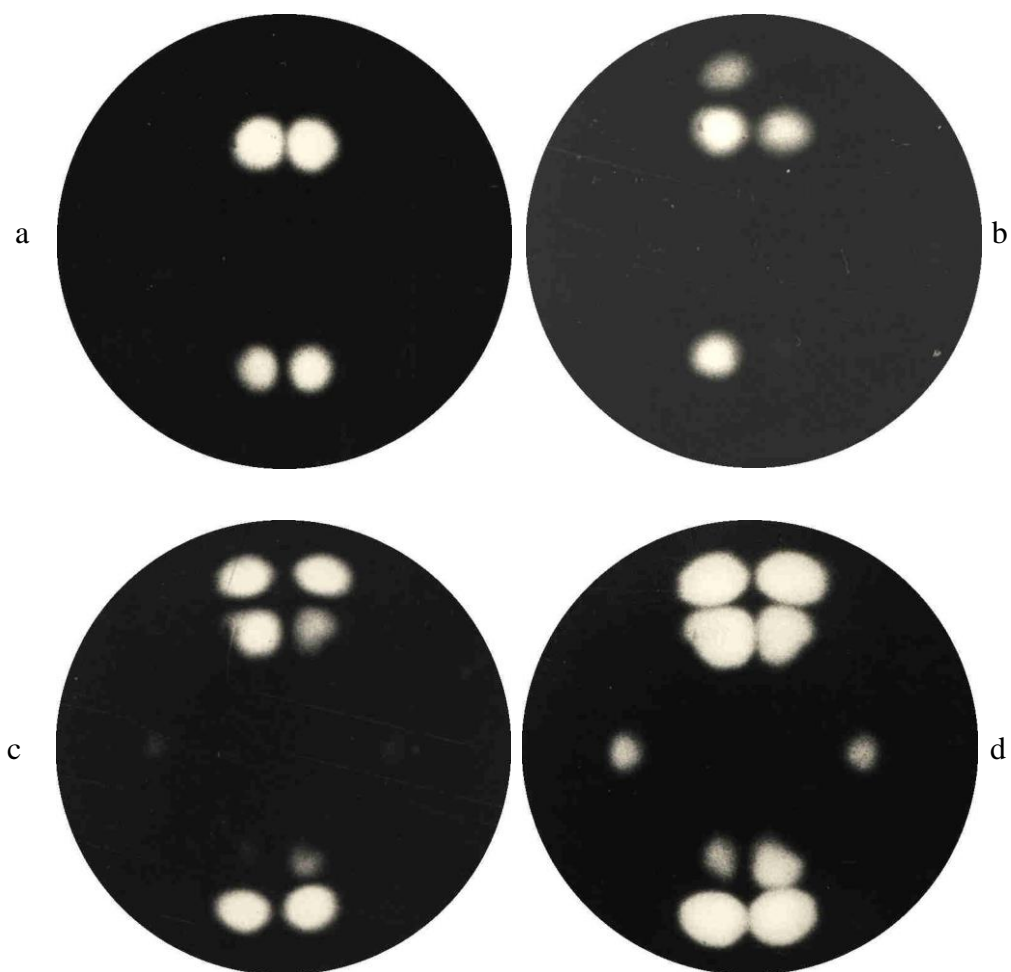


Рис. 26

Микровыступы на перестроенном острие. Полевые электронные изображения. Эмиссионные токи: а, b, с – 1 μA , d – 10 μA ; напряжения: а, b, с – 2.5 kV, d – 2.8 kV.

Следующая стадия перестройки вольфрамового острия наблюдалась не на всех остриях и в очень узком интервале температуры и напряженности поля. Она состояла в уменьшении и исчезновении граней $\{001\}$. Вершина острия превращалась в часть ромбододекаэдра, образованного ромбами наиболее плотноупакованных плоскостей $\{011\}$, с трехгранными углами $\langle 111 \rangle$ и четырехгранными $\langle 001 \rangle$.

Увеличение напряженности поля, температуры или времени обработки приводит к образованию микровыступов на поверхности острия. Микровыступы изображаются в полевом электронном микроскопе в виде ярких пятен, и кроме них на изображениях ничего нет. Первоначально микровыступы появляются в районе граней $\{001\}$ (рис. 26), затем – углов $\langle 111 \rangle$. Сглаживание этих микровыступов прогревом показывает, что они находятся на перестроенном в многогранник острие.

При более интенсивной термополевой обработке микровыступы появляются по всей поверхности острия. Сглаживание этих микровыступов прогревом, а также низкотемпературным полевым испарением, приводит к появлению более сложных полевых эмиссионных изображений, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

Перечисленные стадии перестройки наблюдались в определенном интервале температуры. При более низких температурах формоизменения не проходили всех стадий, ограничиваясь неполной огранкой острия или образованием кристаллических ступеней. Сверху этот интервал температур и напряженностей электрического поля ограничен переходом к другим типам формоизменений, которые будут описаны в следующих разделах. Изменения радиуса острия при перестройке и последующем сглаживании прогревом без поля обнаружено не было.

4.4.3. Исследование перестройки методами полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия и микроскопии высокотемпературного полевого испарения

Применение метода полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия позволило изучить подробности процесса перестройки и детали формы перестроенного острия. Наиболее интересными результатами, которые позволили получить методики полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима и микроскопии высокотемпературного полевого испарения при исследовании перестройки острия в многогранник, оказались новые сведения о форме, размерах и структуре ребер и углов перестроенного острия, о механизмах их формирования и о происходящих на них процессах. Рассмотрим это на примере образования трехгранного угла $\langle 111 \rangle$ вольфрамового острия.

В литературе встречаются разные мнения о форме и структуре угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного вольфрамового острия, и о том, пересечением каких кристаллографических плоскостей он образован. Например, в [153] на основе проведенных авторами экспериментов с использованием полевой электронной и просвечивающей электронной микроскопии утверждается, что при перестройке вольфрамового острия, в отличие от танталового [115], 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 $\{011\}$. В других работах [89, 113] наблюдались полевые электронные и электронно-микроскопические изображения, которые интерпретировались как свидетельство достижения огранки острия только гранями $\{011\}$ или $\{011\}$ и $\{001\}$. В этих случаях угол $\langle 111 \rangle$ должен образовываться пересечением трех плоскостей $\{011\}$.

В настоящей работе для определения формы и структуры угла $\langle 111 \rangle$ и прилегающих областей поверхности используется сравнение полевых электронных изображений, изображений высокотемпературного полевого испарения и полевых десорбционных изображений непрерывного режима.

Выводы о происходящих при термополевой обработке процессах сделаны на основе анализа динамики изменения изображений микроскопии высокотемпературного полевого испарения, а о полученных формах – на основе анализа изменений полевых десорбционных изображений при изменении десорбирующего поля и температуры, а не только по отдельным кадрам видеозаписи, приводимым далее.

На рис. 27 приведены примеры полевых электронных, а на рис. 28 – десорбционных изображений угла $\langle 111 \rangle$ вольфрамового острия после термополевой обработки на стадии перестройки близкой к полной огранке вершины острия плотноупакованными плоскостями $\{011\}$. Рис. 29 – схема, поясняющая наблюдаемые формы острия.

Структура угла $\langle 111 \rangle$ зависела от режимов термополевой обработки. При одинаковых полевых электронных изображениях (видны только углы $\langle 111 \rangle$ в виде ярких точек, размытых треугольников или трехлучевых звезд) полевые десорбционные изображения непрерывного действия выявляют различия в структуре и форме областей поверхности в районе углов.

В общем случае, угол и ребра не являются моноатомными. Перпендикулярно оси угла сохраняется плоскость (111) в форме треугольника, стороны которого являются пересечением плоскости (111) и плоскостей типа $\{112\}$, или шестиугольника: дополнительные к треугольнику стороны являются пересечением плоскостей типа $\{011\}$ с плоскостью (111) .

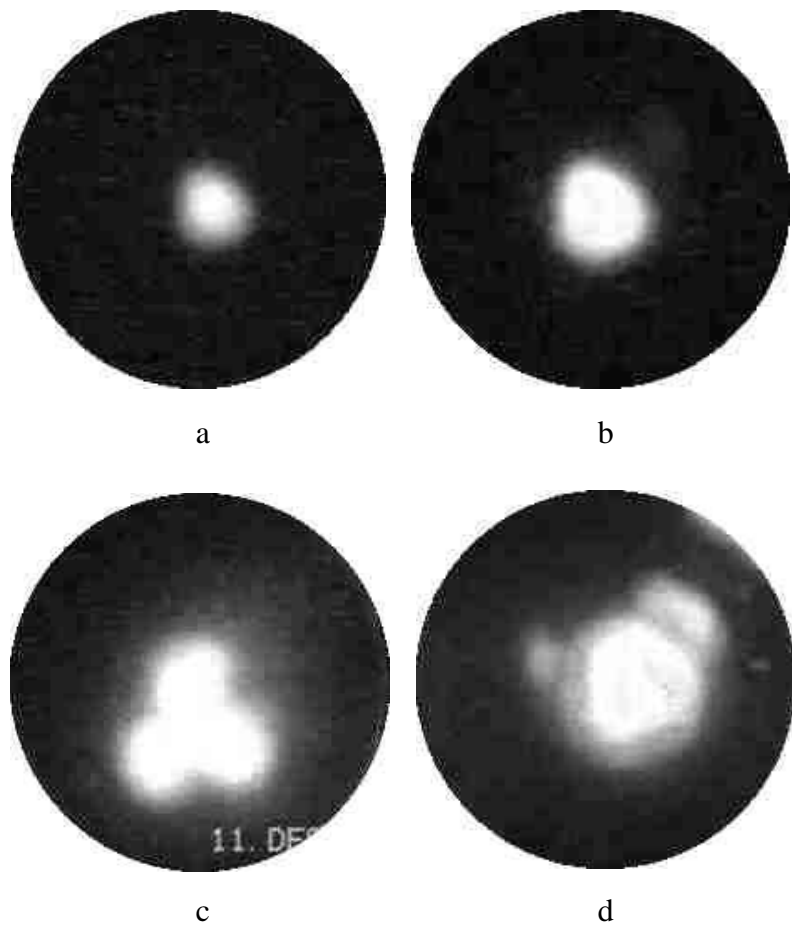


Рис. 27

Примеры полевых электронных изображений трехгранного угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного вольфрамового острия.

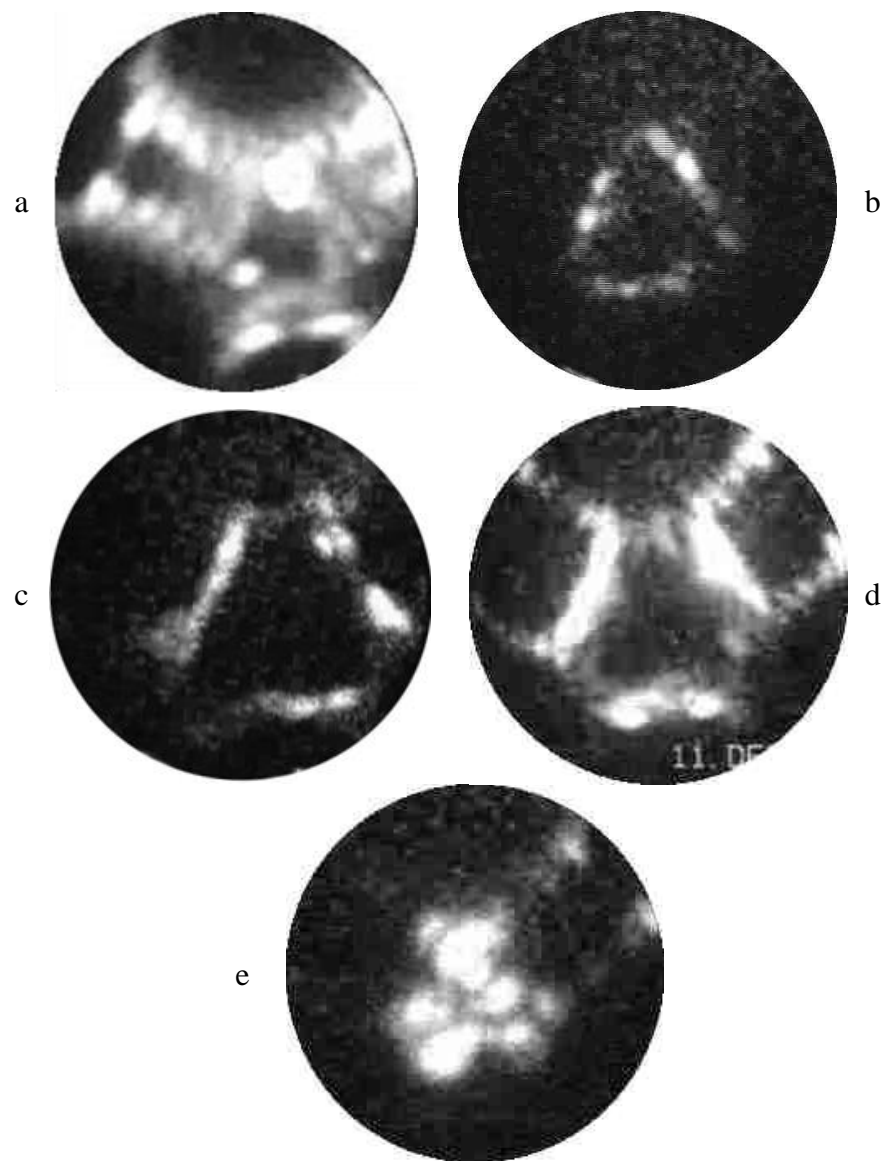


Рис. 28

Примеры полевых десорбционных изображений трехгранного угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного вольфрамового острья.

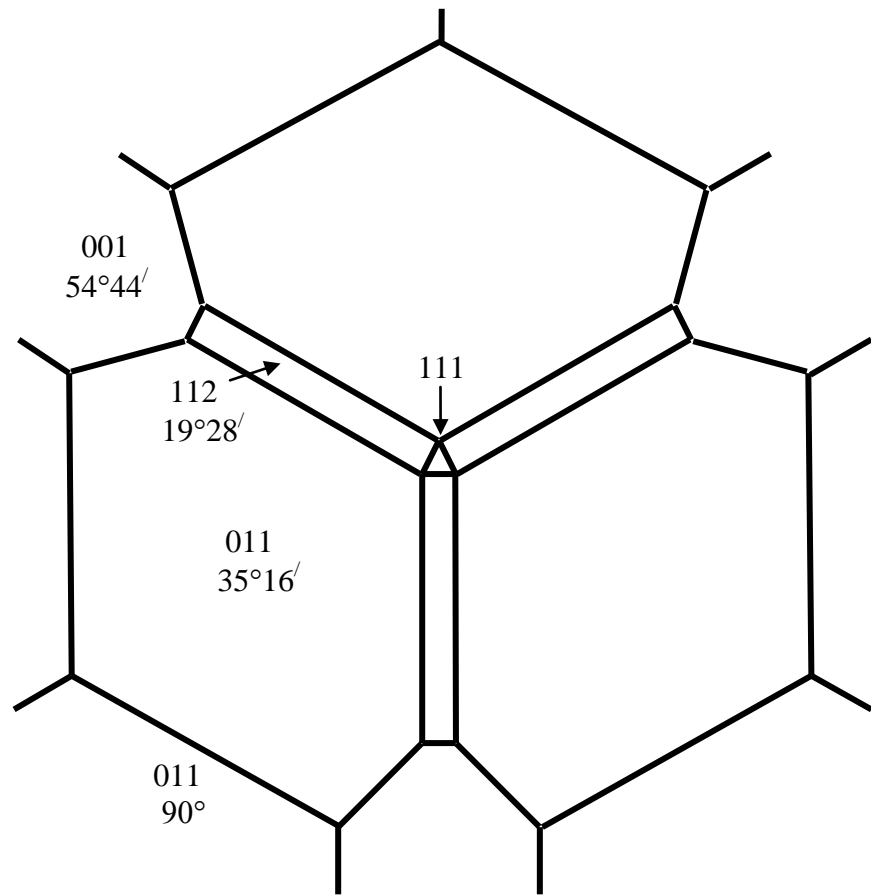


Рис. 29

Схема трехгранного угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного вольфрамового острия. Форма острия приближается к ромбододекаэдру с узкими плоскостями $\{112\}$ в качестве его ребер и плоскостями $\{001\}$, срезающими четырехгранные углы $\langle 001 \rangle$ ромбододекаэдра (цифрами обозначены индексы Миллера плоскостей и углы их наклона к плоскости рисунка).

Плоскость (111) на вершине угла не является кристаллографически идеально гладкой. На ней имеются отдельные атомы и их скопления (рис 28, е). Ребра угла $\langle 111 \rangle$ составляют длинные плоскости типа $\{112\}$ или ступени этих плоскостей.

Ширина плоскостей $\{112\}$, составляющих ребра угла, размеры, структура и форма плоскости (111) на вершине угла и ступеней на ребрах зависят от режимов термополевой обработки. Если не происходит полевое испарение, то ширина ребер и размеры плоскости на вершине становятся меньше при увеличении времени, температуры и напряженности поля термополевой обработки, 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 граней $\{011\}$ и окружающих грани ступеней плоскости $\{011\}$. 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 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 ребер (рис 28, а, d).

Следующей стадией процесса является постепенное исчезновение поперечных ступеней плоскости $\{112\}$ на ребрах. После того, как поперечные ступени исчезли, и ребро представляет собой длинную гладкую плоскость $\{112\}$, на ней появляются продольные ступени. Появление ступеней начинается с возникновения моноатомного ряда $\langle 111 \rangle$ в центре грани-ребра (рис. 30). Затем появляются соседние ряды, ступень расширяется и доходит до границ грани. На плоскости $\{112\}$ нарастает новый моноатомный слой, ширина которого меньше, чем у нижележащего. Этот процесс приводит к уменьшению ширины ребер.

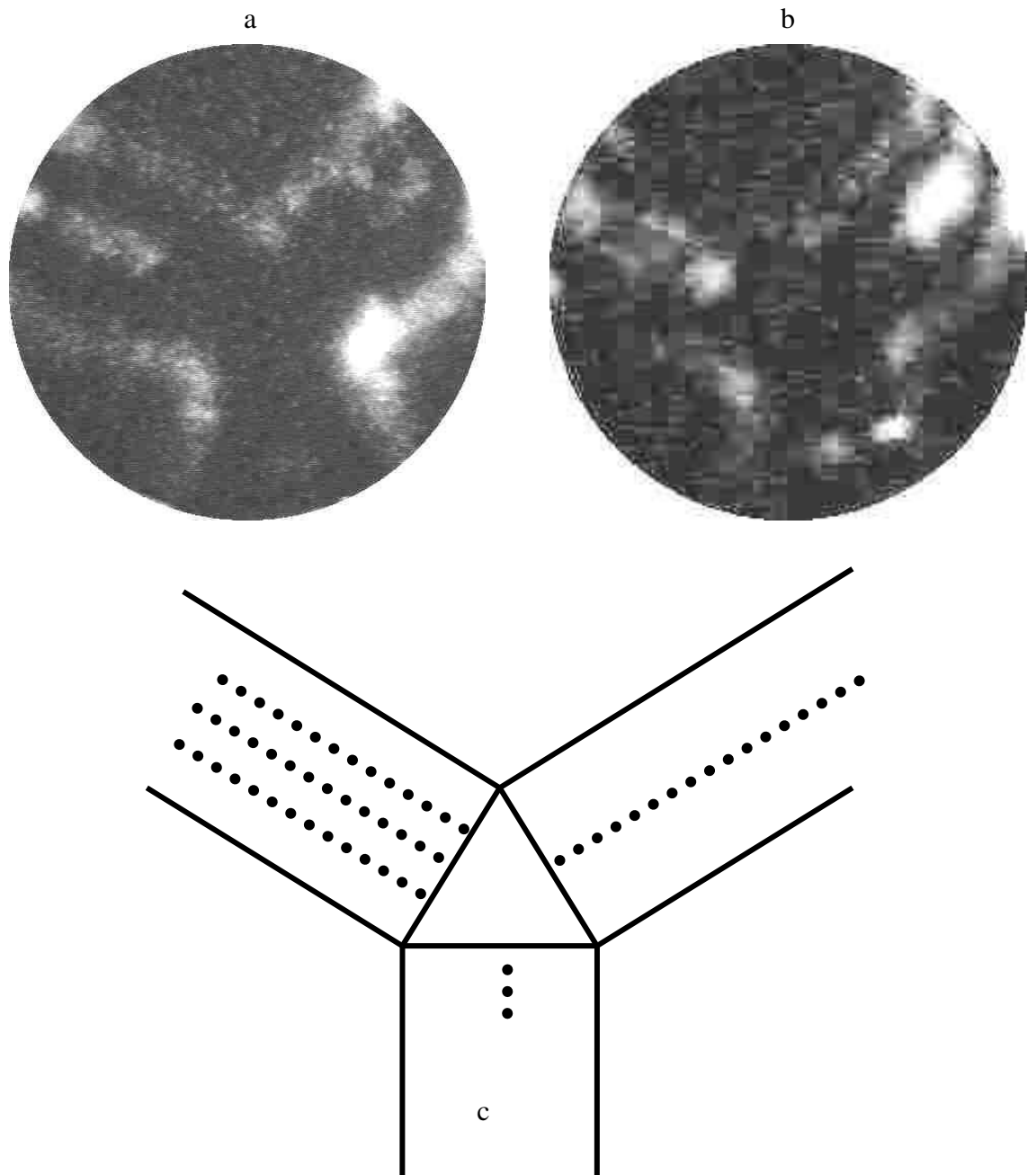


Рис. 30

Зарождение и рост плотноупакованных атомных рядов $\langle 111 \rangle$ на гранях $\{112\}$ – ребрах перестраивающегося в ромбододекаэдр вольфрамового острия: а, б – полевые десорбционные изображения угла $\langle 111 \rangle$, с – поясняющая схема.

4.4.4. Атомарно острый угол перестроенного острия

Конечным этапом процесса перестройки в отсутствии полевого испарения и при $T \geq 2200$ К является угол $\langle 111 \rangle$, образованный тремя плоскостями $\{011\}$. На рис. 31 приведены примеры полевых десорбционных изображений, а на рис. 32 – схемы получившегося в результате такой перестройки трехгранного угла с единичным атомом на вершине. Каждое ребро угла состоит из двух моноатомных рядов $\langle 111 \rangle$, являющихся границами граней угла – плоскостей $\{011\}$.

На пересечениях рядов двух соседних ребер (границ одной грани) находятся 3 атома, а на них располагается атом, образующий геометрическую вершину трехгранного угла. Определенный из характеристики Фаулера-Нордгейма фактор поля (отношение напряженности электрического поля на поверхности острия к приложенному напряжению) исходного острия формы отжига составлял $3.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, таким образом, для приведенного примера при $T=2200$ К и $V=9,7$ kV начальное поле термополевой обработки было $3.4 \times 10^7 \text{ V/cm}$.

Форма атомарно острого угла отличается от той, которую предполагалось получить: трехгранный угол с моноатомными ребрами (см. рис. 33). Каждое ребро угла состоит из двух моноатомных рядов $\langle 111 \rangle$, являющихся границами образующих трехгранный угол плоскостей $\{011\}$. Размеры плоскостей $\{011\}$ и длина ребер трехгранного угла в приведенном примере $\sim 0,5 \text{ }\mu\text{m}$.

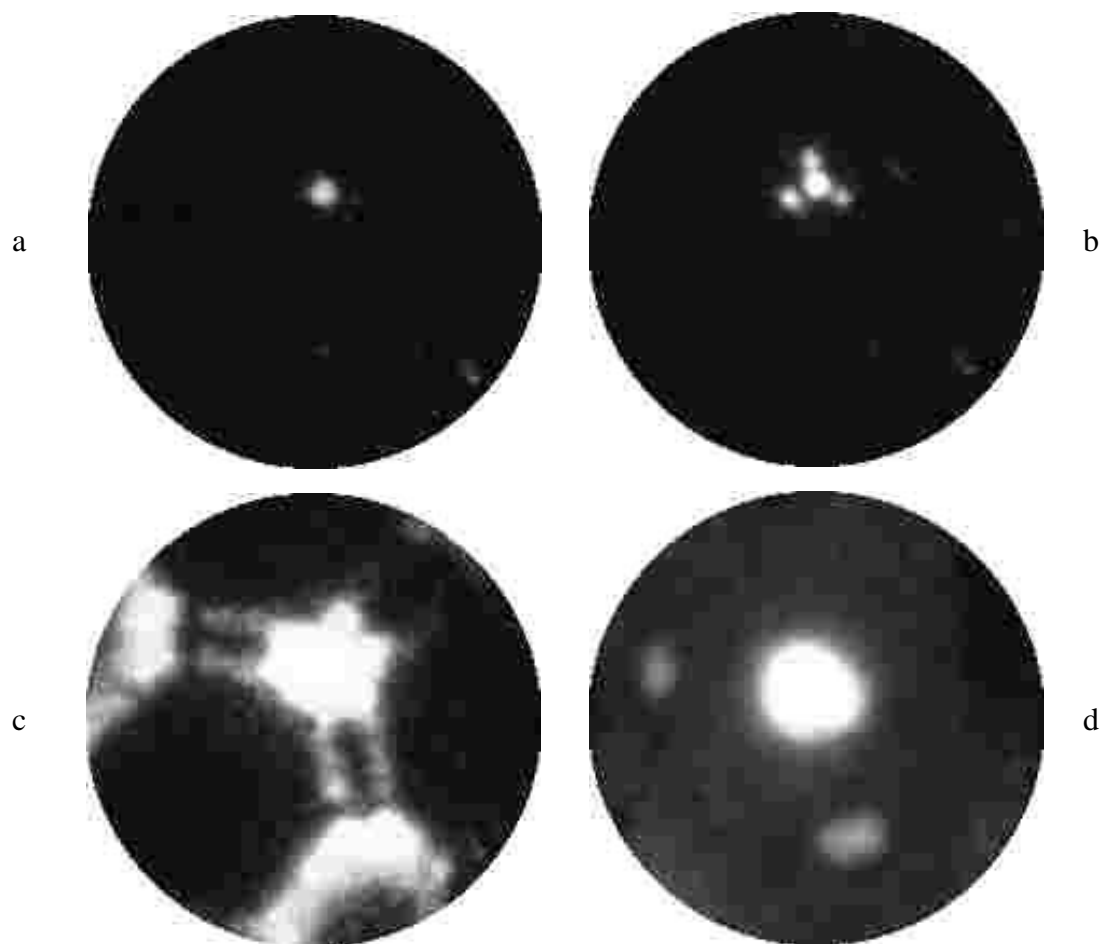


Рис. 31

Полевые десорбционные (а – с) и полевое электронное (d) изображения моноатомной вершины перестроенного вольфрамового острья.

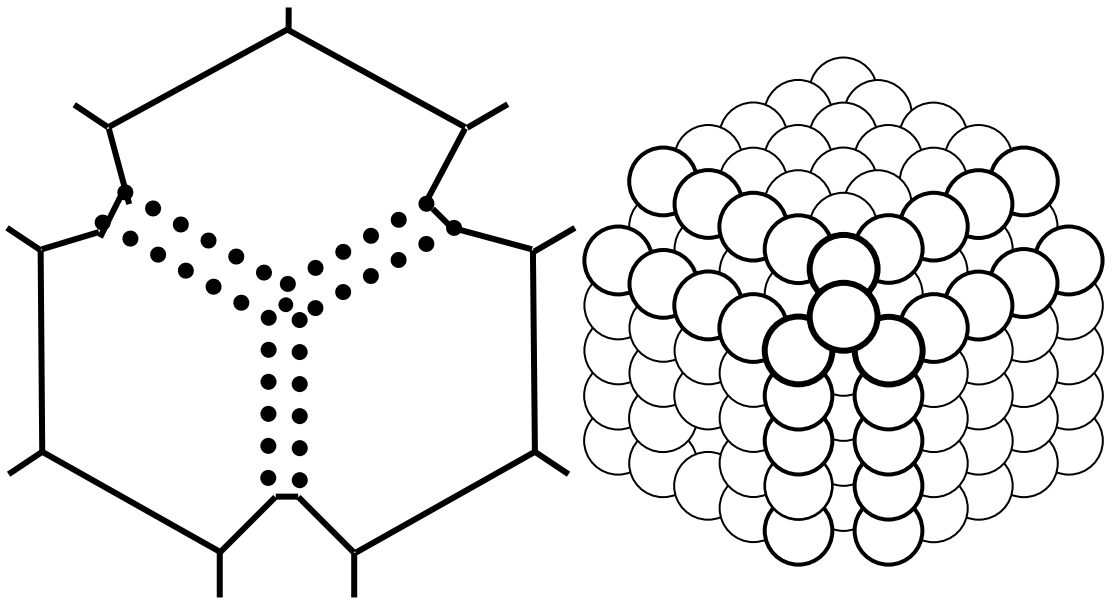


Рис. 32

Схемы моноатомной вершины перестроенного вольфрамового острия
с моноатомной вершиной.

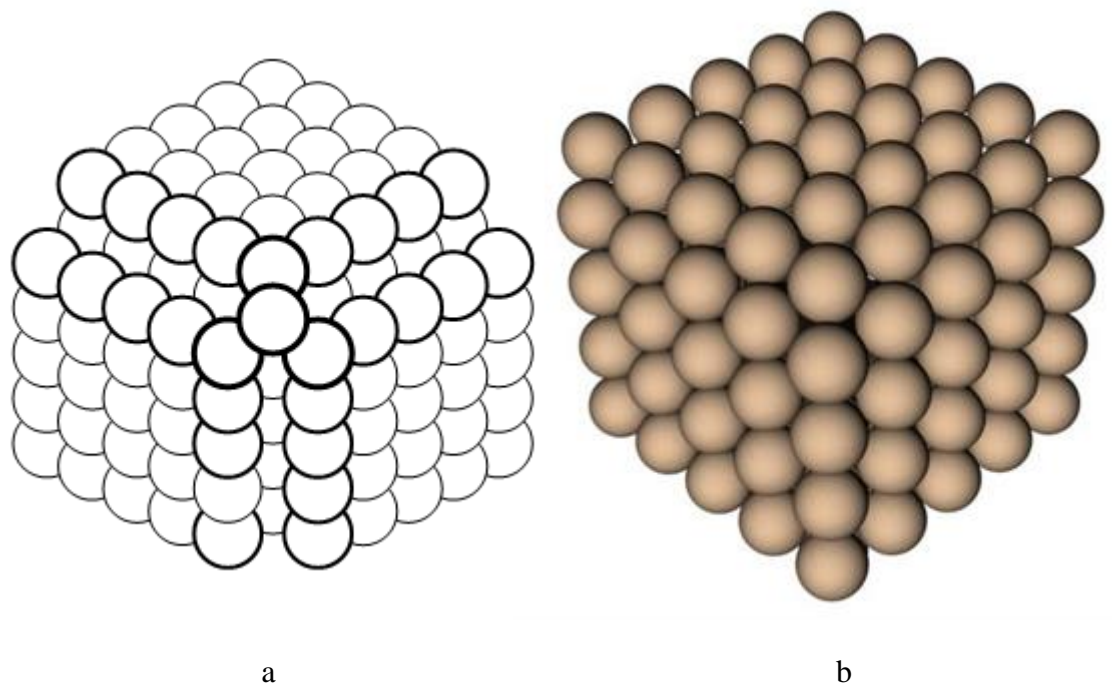


Рис. 33

Сравнение схемы полученного трехгранного угла (а) с моделью угла $\langle 111 \rangle$ с моноатомными ребрами и вершиной (b), построенной с помощью компьютерной программы построения кристаллографических моделей.

Следует отметить, что в последнее время большой интерес проявляется к получению и использованию, а также к экспериментальному и теоретическому исследованию металлических или полупроводниковых выступов в форме конуса или пирамиды с одним атомом на вершине [118, 119, 156-171]. Такие выступы могут применяться в нанотехнологии, в качестве эффективных зондов в сканирующем туннельном и атомно-силовом микроскопе [162-164], при полевой эмиссии электронов или ионов [118, 157, 165-171]. Эмиттер такой формы является перспективным точечным источником заряженных частиц для электронной микроскопии высокого разрешения, электронной и ионной литографии, электронной голографии [172] и других приложений [159, 168-171, 173-175].

В попытках получить атомарно острые выступы применялись 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 [176, 177]. Образование пирамидок высотой $1\div 5$ nm происходит при нагревании до сравнительно низких температур, когда поверхностная диффузия ограничивается перемещением материала на небольшие расстояния.

Другим способом получения атомарно острых вершин является осаждение на поверхность острия единичных атомов и удаление лишних атомов полевым испарением при низкой температуре острия с контролем образующихся выступов по полевым ионным изображениям [159]. В этом случае удается получить пирамидки высотой в несколько атомных слоев с единичным атомом на вершине.

Применялось также изменение формы острия под воздействием химически активных газов или адсорбатов, ионной и электронной бомбардировки и др. [110, 112, 119, 158, 167, 178-182]. Использованное в данной работе изменение формы острия при нагревании в электрическом поле представляется более простым и перспективным способом. Кроме того, полученная форма острия является более стабильной по сравнению с пирамидками малого размера.

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. Для данного типа исследований эта методика обладает двумя недостатками.

Первый – необходимость использования очень сильных электрических полей ($>10 \text{ V/nm}$) для получения полевых ионных изображений, 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 $\leq 100 \text{ nm}$).

Второй недостаток – разрушающий характер анализа формы выступа. Структура и форма выступа исследуется с использованием его послойного 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) получать не удастся. И, поэтому, для того, чтобы убедиться в том, что мы имеем дело действительно с пирамидальным выступом, оканчивающимся одним атомом, приходится этот атом, а за ним и нижележащие, удалять.

Применение методики полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия позволило неразрушающим способом определить форму моноатомного угла вплоть до боковой поверхности острия, а методики микроскопии высокотемпературного полевого испарения – установить режимы его получения.

4.4.5. Влияние полевого испарения на термополевою перестройку

Появление полевого испарения значительно усложняет наблюдаемые процессы формоизменения острия на всех стадиях перестройки. На форму угла $\langle 111 \rangle$ оно влияет, 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 $\{001\}$ (см. рис. 26). Затем, при увеличении приложенного напряжения или времени термополевой обработки, начинается полевое испарение с угла $\langle 111 \rangle$ и с микровыступов на этом угле.

Обнаружены три режима существования микровыступов возле угла $\langle 111 \rangle$ и полевого испарения с них во время термополевой обработки. В первом случае, полевое испарение с микровыступов появлялось и затем продолжалось все время эксперимента. Другой режим – периодическое появление и исчезновение полевого испарения микровыступов в районе угла. И в третьем случае изображение микровыступов периодически появлялось вблизи угла, затем передвигалось от угла вдоль ребра $\langle 112 \rangle$ и исчезало.

На рис. 34 приведен пример высокотемпературного полевого испарения микровыступов третьего режима. Полевое испарение с микровыступа в центре картинки непрерывно продолжалось в течение некоторого времени. Рядом с этим микровыступом периодически появлялось изображение другого микровыступа, которое, затем, перемещалось к низу картины и, не доходя до края экрана, пропадало. На представленном видеокadre (рис. 34, е) изображение второго микровыступа находится вблизи точки пропадания.

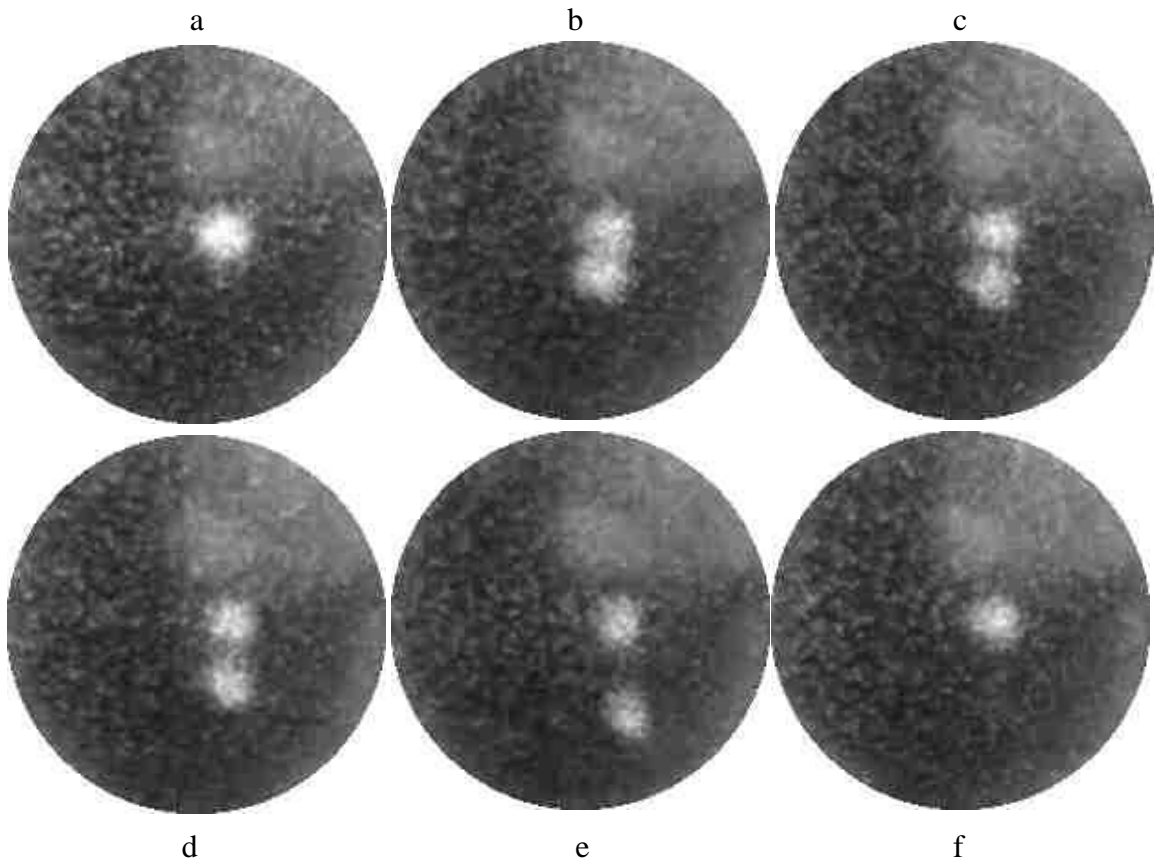


Рис. 34

Движение микровыступов вблизи угла $\langle 111 \rangle$ вольфрамового острия при термополевой перестройке. Картины микроскопии высокотемпературного полевого испарения: а – полевое испарение с одного микровыступа около вершины угла, б – появление второго микровыступа, с-е – движение микровыступа вдоль ребра $\langle 112 \rangle$ по направлению к грани (001), е-ф – пропадание двигавшегося микровыступа.

В проведенных экспериментах при наличии полевого испарения наблюдались поперечные ступени на ребрах $\langle 112 \rangle$ (рис. 28). Соотношение длины и ширины ступеней на изображениях не соответствует их реальному соотношению, что связано с тем, что увеличение в проекционном полевым десорбционном микроскопе, определяемое углом между траекториями ионов, поперек ребра намного больше, чем вдоль. Изображенные на рис. 28 ступени имеют ширину ~ 1 nm (поперек ребра), т.е. единицы или десятки межатомных расстояний, и длину ~ 10 nm.

Таким образом, использование методов микроскопии высокотемпературного полевого испарения и полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия позволило довольно детально изучить процесс перестройки вольфрамового острия при прогреве в электрическом поле, приводящей к образованию трехгранного угла $\langle 111 \rangle$, а также форму и структуру поверхности вблизи угла.

В общем случае на вершине угла имеется область, которая не является идеальной кристаллографической плоскостью (111), на ней имеются отдельные атомы и их скопления, ребрами угла являются длинные и узкие плоскости $\{112\}$ с поперечными или продольными ступенями. Вблизи вершины угла, а также на противоположных концах ребер (в районе плоскостей $\{001\}$), могут появляться микровыступы и происходить полевое испарение с них.

Размеры ребер, расположение и количество ступеней на них зависят от режимов термополевой обработки и соотношения скоростей происходящих процессов поверхностной диффузии, кристаллического роста и полевого испарения. В отсутствие полевого испарения, чем интенсивнее термополевая обработка (больше время, поле, температура), тем угол и ребра острее, а ступеней меньше.

В начале термополевой обработки ступени расположены поперек ребер. Затем они постепенно исчезают, ребро превращается в гладкую плоскость и на ней появляются продольные ряды атомов и продольные моноатомные ступени. При расширении продольных ступеней образуются новые слои атомов, ширина плоскостей $\{112\}$ уменьшается. Появление микровыступов и полевого испарения вновь приводит к расширению ребер и появлению поперечных ступеней.

Из изложенных экспериментальных результатов следует, что при определенных режимах перестройки возможно получение трехгранного угла с атомарно острой вершиной. Условием получения атомно острого трехгранного угла $\langle 111 \rangle$ вольфрамового острия является 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 3 атома, каждый из которых принадлежит двум граничным атомным рядам соседних пересекающихся плоскостей. На треугольнике из этих трех атомов находится атом, являющийся вершиной угла.

4.4.6. Модель термополевой перестройки

Основываясь на развитых в [90-95, 102, 103] идеях и полученных в настоящей работе экспериментальных результатах, схему процессов, происходящих при термополевой перестройке острия, можно представить следующим образом. Отожженное при высоких температурах острие имеет скругленную вершину с плоскими гранями плотноупакованных плоскостей. Электрическое поле напряженностью F оказывает на поверхность металлического острия отрицательное давление

$$p_F = -F^2/8\pi, \quad (3.4.\phi 1)$$

которое направлено противоположно давлению поверхностного натяжения на выпуклую поверхность

$$p_\sigma = \sigma K, \quad (3.4.\phi 2)$$

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 ($p_F > p_\sigma$) возникает поток поверхностной диффузии с боковой поверхности острия к его вершине. На вершине острия происходит кристаллический рост.

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 плотно упакованных гранях концентрация атомов мала для возникновения зародышей нового атомного слоя. Атомы достраивают моноатомные ступени плотноупакованных плоскостей, плоские грани и ступени расширяются. Ступени различных плоскостей смыкаются. Происходит образование многогранника.

Скорость расширения (латерального роста) плоскостей анизотропна. Например, грань $\{112\}$ вольфрамового кристалла состоит из плотноупакованных рядов $\langle 111 \rangle$, расположенных на расстоянии 0,45 nm, с межатомным расстоянием в ряду 0,27 nm. Зарождение новых рядов намного менее вероятно, чем рост имеющихся рядов в длину. Поэтому грань $\{112\}$ растет преимущественно в направлении $\langle 111 \rangle$, превращаясь в узкое длинное ребро многогранника. 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 4 типа плоских граней имелись на вершине исходного скругленного острия.

Когда имевшиеся на исходной поверхности острия грани $\{011\}$, $\{001\}$ и $\{112\}$ смыкаются, и края ступеней и рыхлые участки поверхности (места захвата атомов) исчезают, поверхностная концентрация атомов на плотно упакованных 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. 30), рост на грани начинается с зарождения и роста в длину моноатомного плотноупакованного ряда $\langle 111 \rangle$ вблизи центра 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 ребер, состоящих из двух моноатомных рядов и моноатомной вершины угла $\langle 111 \rangle$ (рис. 31, 32).

Описанный выше процесс происходит, если нет полевого испарения и образования микровыступов. Процесс перехода от частично скругленного острия к многограннику 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 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 обострения 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, при наличии полевого испарения, более острыми получаются ребра и углы.

Уменьшение концентрации атомов на гранях $\{112\}$ и, соответственно, скорости роста слоев и обострения ребер происходит как в случае полевого испарения из области угла $\langle 111 \rangle$, так и при полевом испарении с противоположных концов ребер в районе граней $\{001\}$. 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.

Обнаруженные три варианта поведения микровыступов соответствуют трем процессам роста на гранях $\{112\}$. В первом случае (непрерывное полевое 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, чем скорость поступления атомов. И противоположного процесса укорочения микровыступа, если полевое испарение превосходит поверхностную диффузию. Из-за полевого испарения концентрация атомов на грани уменьшается, и зарождение новых

слоев не происходит. Появление микровыступов в этом случае стабилизирует форму вершины 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 слоя концентрация атомов увеличивается и полевое испарение возобновляется.

В третьем случае (периодическое появление микровыступа вблизи угла, передвижение его вдоль ребра и исчезновение) полевое испарение с микровыступа превышает скорость поступления адатомов на грань $\{112\}$. Начинается разрушение верхнего слоя грани $\{112\}$ и удаление составляющих его атомов через полевое 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, полевое 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 термополевой обработке в таком режиме образуются более широкие ребра и поперечные ступени на них.

Для того, чтобы получался атомарно острый угол, 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 $2200 \div 2600$ К и в довольно узком интервале приложенного к острию потенциала (ширина интервала $\sim 1\%$ от величины приложенного напряжения).

4.4.7. Ступени

При низких температурах, когда диффузионные перемещения атомов ограничены, остроконечность не происходит, образуются ступени (рис. 35). Высота и ширина ступеней зависит от температуры и напряженности электрического поля, при которых производится термополевая обработка остроконечности. Чем выше температура, тем ступени выше и шире, а их число меньше. В плане ступени представляют собой многогранники, они окружают грани (100), (110) и (112) исходного остроконечности.

На углах ступеней появляются микровыступы, с краев ступеней и микровыступов происходит полевое испарение, которое проявляется при использовании режима микроскопии высокотемпературного полевого испарения в виде изображений на экране. При повышении напряженности поля изображения микровыступов, образующие кольца, двигаются к центрам граней и исчезают, получается картина "схлопывающихся колец" (рис. 36).

Центральные ступени уменьшаются в размере (по ширине) из-за полевого испарения с микровыступов на их краях и исчезают, на периферии граней появляются новые ступени. Вероятно, эти ступени наблюдал Дрекслер, описав наблюдаемые в полевым электронном микроскопе картины, как образование гребней и впадин [103].

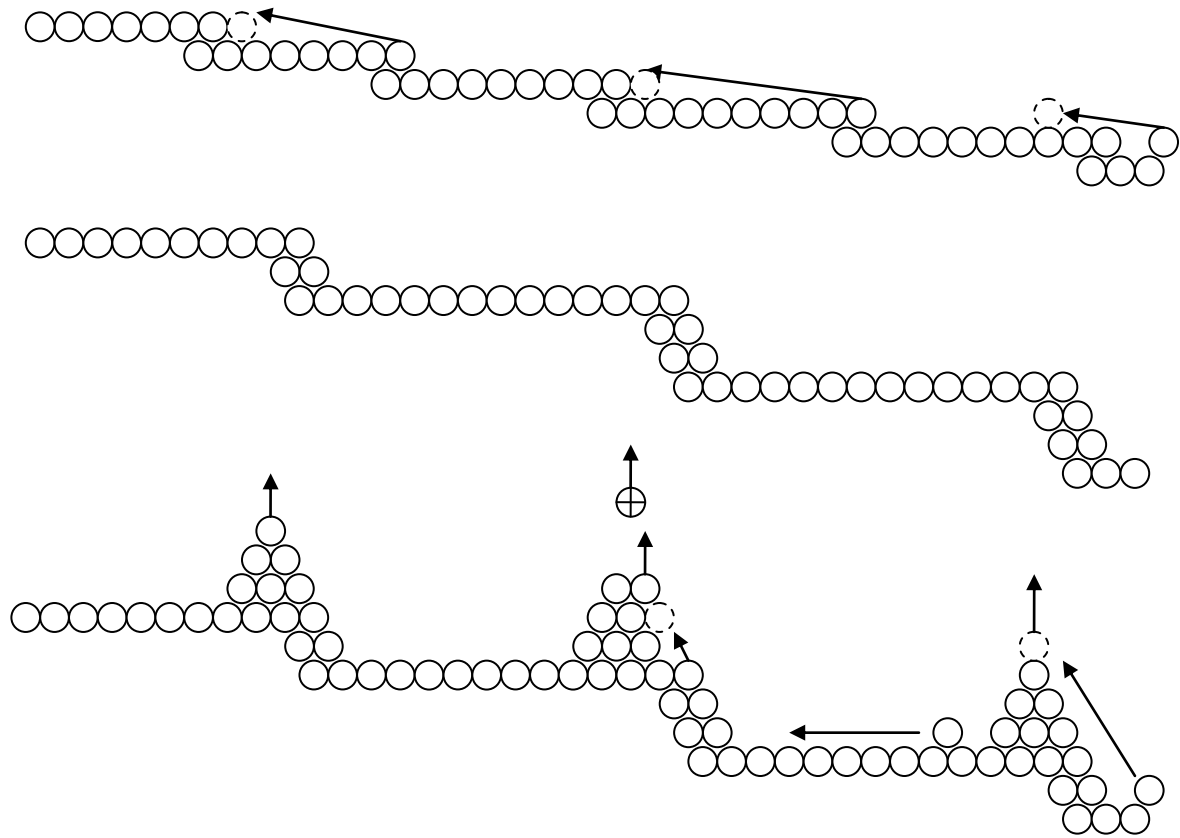


Рис. 35

Схема образования кристаллических ступеней и полевого испарения с микровыступов на их краях.

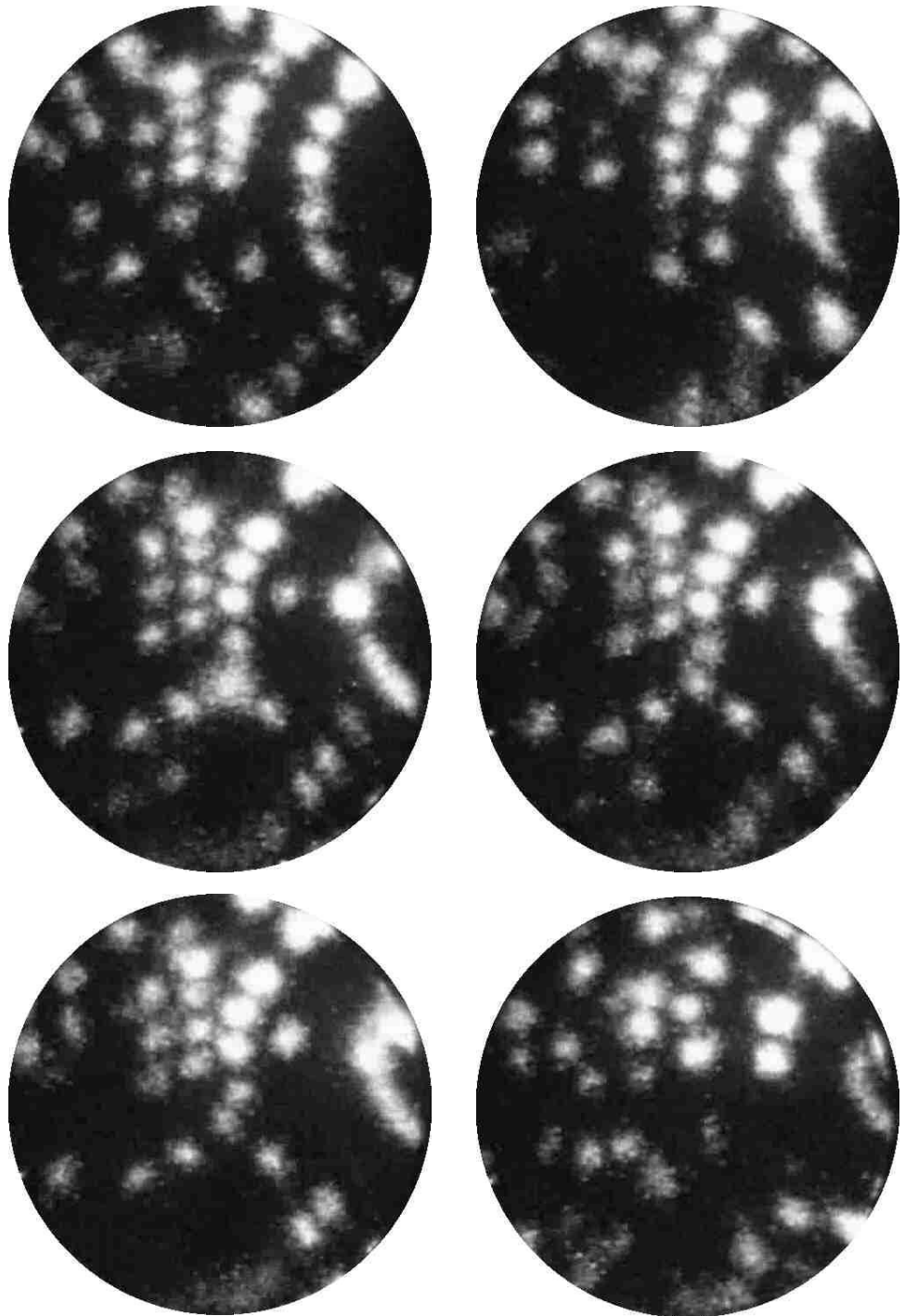


Рис. 36

"Схлопывание колец" – изменение изображений микроскопии высокотемпературного полевого испарения при растворении кристаллических ступеней.

4.5. Термополевые наросты

4.5.1. Обнаружение и изучение термополевых наростов методом полевой электронной микроскопии

Как уже говорилось в предыдущем разделе, микровыступы на перестроенном вольфрамовом острие вырастают в районе граней $\{001\}$ и $\{111\}$ исходного острия, т.е. вблизи четырехгранных улов $\langle 001 \rangle$ и трехгранных – $\langle 111 \rangle$ перестроенной в ромбододекаэдр вершины острия. Однако в ряде случаев микровыступы появлялись и на других участках поверхности или покрывали практически всю поверхность вершины острия.

На рис. 37, а2 представлен пример полевого электронного изображения вольфрамового острия непосредственно после термополевой обработки. Картина представляет собой набор светлых пятен, которые являются изображениями термополевых микровыступов. Эти микровыступы, как показывает анализ полевых электронных и ионных, а также полевых десорбционных изображений, являются такими же образованиями размером $1 \div 10$ nm, как и на перестроенном острие.

Микровыступы значительно усиливают локальное электрическое поле сравнительно с окружающей поверхностью, и эмиссия электронов и ионов практически идет только с них. На полевых электронных и ионных изображениях видны только они. Микровыступы составляют только очень малую часть поверхности, но при этом маскируют (не дают наблюдать) остальную поверхность.

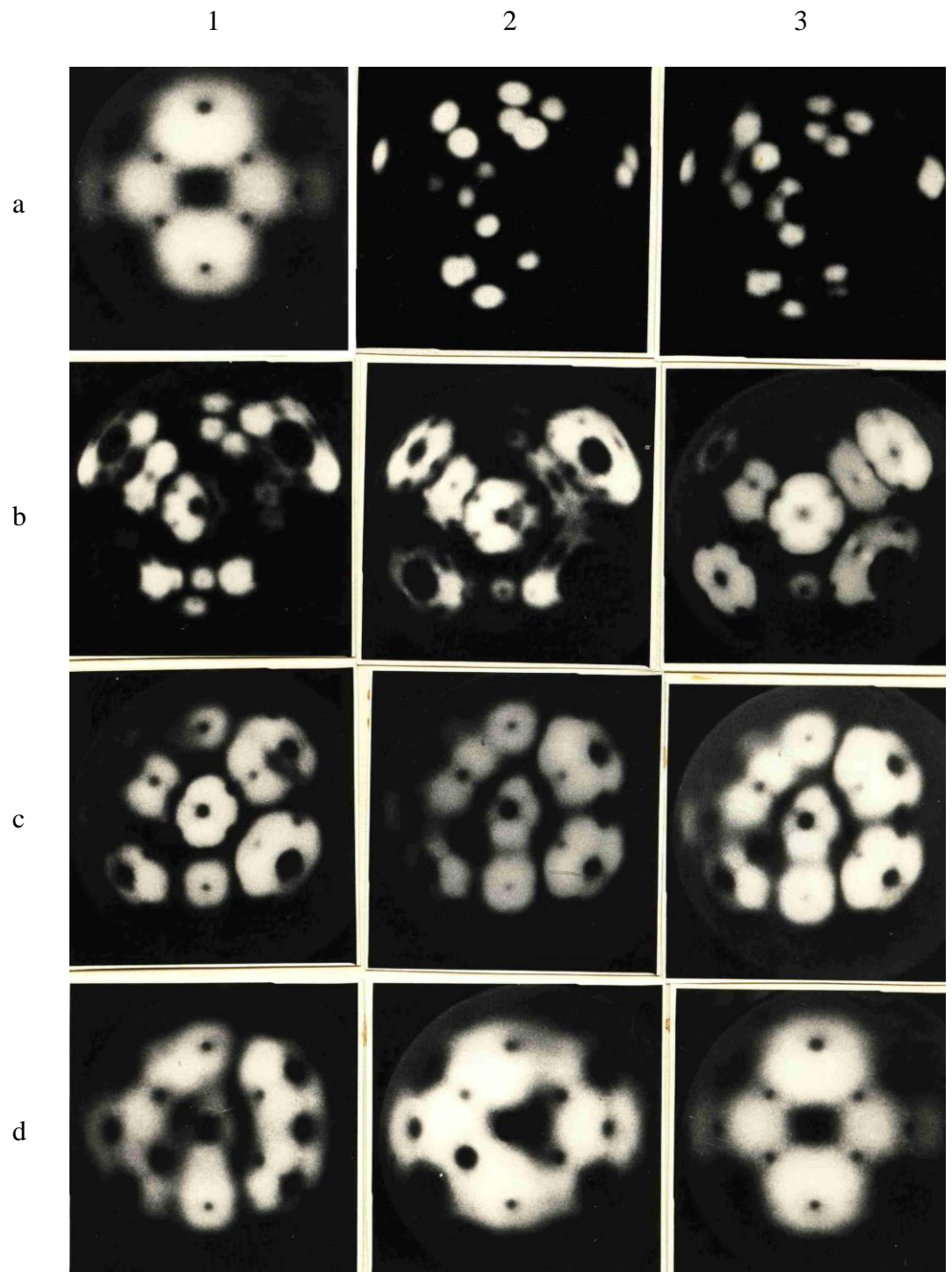


Рис. 37

Сглаживание микровыступов прогревом. Полевые электронные изображения: a1 – исходная (до термополевой обработки) и d3 – конечная (после сглаживания) формы отжига; a2 – после термополевой обработки; a3 – d2 – в процессе сглаживания.

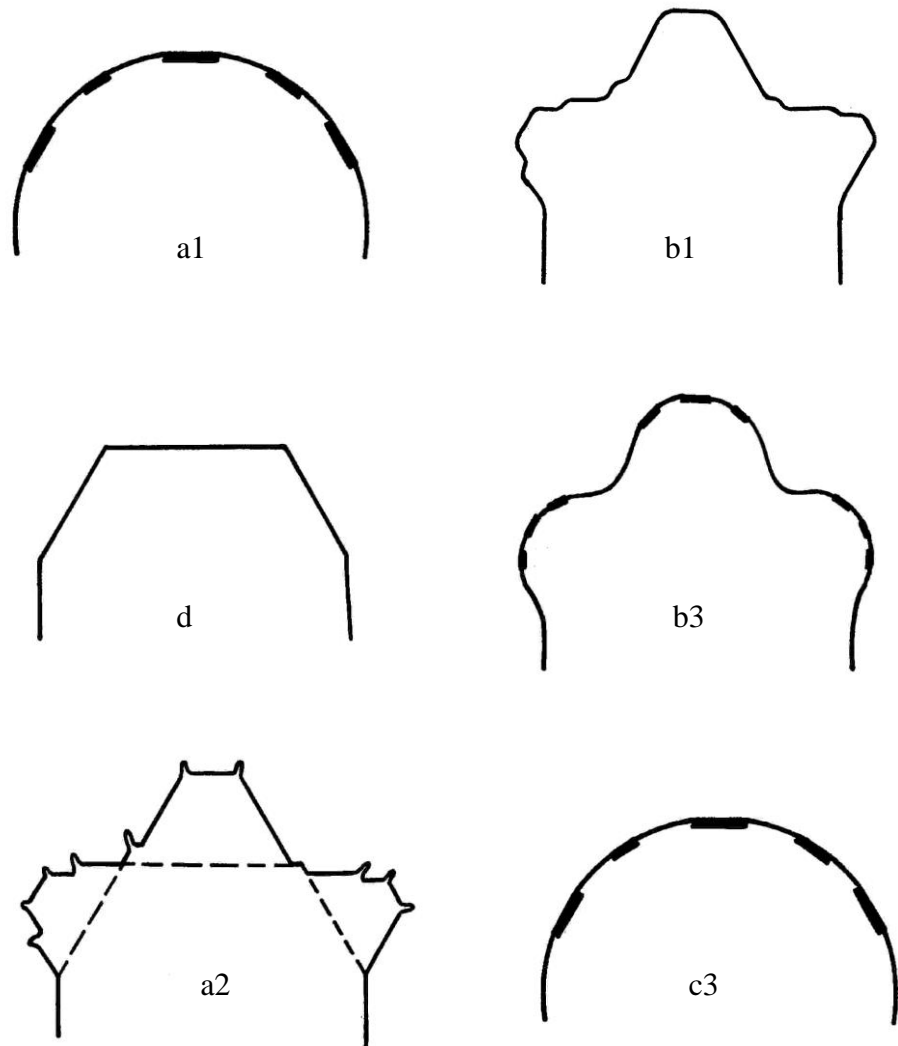


Рис. 38

Схемы, поясняющие процессы образования (левый столбец: a1-d-a2) и сглаживания прогревом (правый столбец: b1-b3-c3) микровыступов и макронаростов. Схемы соответствуют полевым электронным изображениям на рис. 37, с теми же обозначениями.

Для того, чтобы изучить форму и структуру поверхности под микровыступами были использованы 3 способа: (1) – удаление (сглаживание, затупление) микровыступов прогревом [183], (2) – удаление микровыступов низкотемпературным полевым испарением [152, 184-187] и (3) – наблюдение поверхности (без удаления микровыступов) методом полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия [188, 189].

Кроме того, сведения о форме острия непосредственно во время термополевой обработки получались из наблюдения микровыступов и их перемещений методом микроскопии высокотемпературного полевого испарения [135].

Рис. 37 иллюстрирует пример использования первого способа – термического сглаживания микровыступов. На рис. 38 приведены схемы, поясняющие форму поверхности, полученную при термополевой обработке, и процесс сглаживания этой поверхности прогревом. Фотографии на рис. 37 и соответствующие им схемы рис. 38 обозначены одинаковыми символами.

Термополевая обработка в данном примере проводилась в течение 2 минут при $T=2750$ К, $V=8.2$ кВ. Начальная напряженность поля (для исходного острия формы отжига), вычисленная из характеристики Фаулера-Нордгейма, составляла $F=2.7 \cdot 10^7$ В/см. Режимы термополевой обработки и прогрева без поля для удаления микровыступов и сглаживания поверхности (перед получением соответствующих изображений) приведены в таблице 3

| | T, K | V, kV | F, 10 ⁷ V/cm | T,, s | V _{im} , kV | I _{im} , μA |
|----|---------|----------|----------------------------|----------|-------------------------|-------------------------|
| a1 | 2900 | 0 | 0 | 1200 | 9.0 | 0.5 |
| A2 | 2750 | 8.2 | 2.7 | 120 | <3 | 2 |
| A3 | 950 | 0 | 0 | 30 | <3 | 0.5 |
| B1 | 1400 | 300 | 0 | 0 | 3.2 | 1.1 |
| B2 | 1650 | 30 | 0 | 0 | 3.7 | 1.8 |
| B3 | 1800 | 30 | 0 | 0 | 4.55 | 1.8 |
| C1 | 1900 | 30 | 0 | 0 | 7.7 | 1.4 |
| C2 | 2100 | 30 | 0 | 0 | 8.2 | 0.5 |
| C3 | 2100 | 30 | 0 | 0 | 8.7 | 2.2 |
| D1 | 2100 | 120 | 0 | 0 | 8.75 | 2.8 |
| D2 | 2100 | 180 | 0 | 0 | 9.2 | 1.1 |
| D3 | 2900 | 60 | 0 | 0 | 9.0 | 0.5 |

Таблица 3

Режимы обработки острия, предшествовавших получению изображений рис. 37

Непосредственно после термополевой обработки полевое электронное изображение состоит из ярких пятен – изображений микровыступов, разбросанных практически по всему изображаемому полю (рис.37 а2). Постепенное увеличение температуры острия и времени прогрева приводит к затуплению микровыступов и их полному сглаживанию (рис.37 а3-б1). Исчезновение микровыступов позволяет наблюдать форму поверхности (рис. 37 б1-с2). Она сложнее, чем у перестроенного в многогранник острия.

На поверхности острия имеются наросты (выступы), размеры которых (~100 нм) намного превышают размеры термополевых микровыступов. В связи с этим первоначально они получили название – макронаросты [155]. Наросты находятся на тех участках поверхности, где были плотноупакованные грани перестроенного острия (рис. 38 d).

В данной работе для обозначения выступов (макронаростов), размеры которых соизмеримы с радиусом острия, будет использоваться термин наросты, а для термополевых образований с размерами $1\div 10$ нм – термин «микровыступы». В последнее время в литературе встречаются другие названия этих объектов. Наросты называются микронаростами, микровыступами, большими микровыступами, а микровыступы – малыми микровыступами, нановыступами [6, с. 259-272].

При более интенсивном прогреве поверхность наростов скругляется, изображение каждого нароста приобретает вид, близкий к полемому электронному изображению исходного острия формы отжига (рис.37 б3, с1). Дальнейший прогрев возвращает острие к исходной форме, наросты затупляются вплоть до полного исчезновения (рис. 37 с3-d3).

В работах Г.Н. Фурсея и его сотрудников наряду с методикой полевой электронной микроскопии использовались просвечивающая (теневая) и растровая электронные микроскопии [190-193]. При использовании просвечивающей электронной микроскопии наблюдался профиль острия – его тень в электронных лучах. В этом случае на теневых картинах термополевые наросты видны в виде трапеций. Эти наблюдения подтвердили, что наросты имеют форму усеченных пирамид. Размеры наростов, как по высоте, так и по ширине составляли десятые доли микрона.

Эксперименты, в которых термополевые формоизменения острия осуществлялись в «прямом поле», т.е. при отрицательном потенциале острия и отборе тока полевой электронной эмиссии, показали, что и в этом случае образуются пирамидальные наросты на плотноупакованных гранях [192]. Эти эксперименты опровергли предлагавшийся в [191] механизм образования наблюдаемой формы острия за счет «выедания» углублений при полевом испарении материала острия, и подтвердили механизм, состоящий в автоэпитаксиальном кристаллическом росте на гранях острия из атомов, приходящих на вершину с его боковой поверхности за счет поверхностной самодиффузии в электрическом поле [155, 183, 185].

4.5.2. Исследование термополевых наростов методом полевой ионной микроскопии

Рис. 39 является примером удаления микровыступов низкотемпературным полевым испарением и изучения наростом методом полевой ионной микроскопии. Рис. 39 а представляет полевое электронное изображение острия после термополевой обработки вольфрамового острия. А рис. 39 б – ф– полевые ионные изображения в процессе постепенного полевого испарения при температуре жидкого азота. На рис. 40 приведена схема, поясняющая форму нароста на грани (011), полученную из расшифровки полевых ионных изображений.

В данном примере термополевая обработка проводилась в течение 2 минут при $T=2200$ К, $V=8$ кV. Начальная напряженность электрического поля на острие формы отжига составляла $F=4.8 \cdot 10^7$ V/cm.

Полевое электронное изображение исходного острия наблюдалось при $V=5.2$ кV, $I=1$ мА. Изображающие напряжения приведенных на рис. 39 картин составляли: а – 2.4 кV, б – 27 кV, с – 31 кV, d – 37 кV, е – 50 кV, f – 46 кV. Из этой серии полевых ионных изображений видно, что на центральной грани (011) перестроенного в многогранник острия, находится нарост. Нарост состоит из усеченных пирамид, поставленных друг на друга. Верхние грани пирамид – плоскости {011} в форме шестиугольников, боковые – плоскости {011} и {001} в форме трапеций.

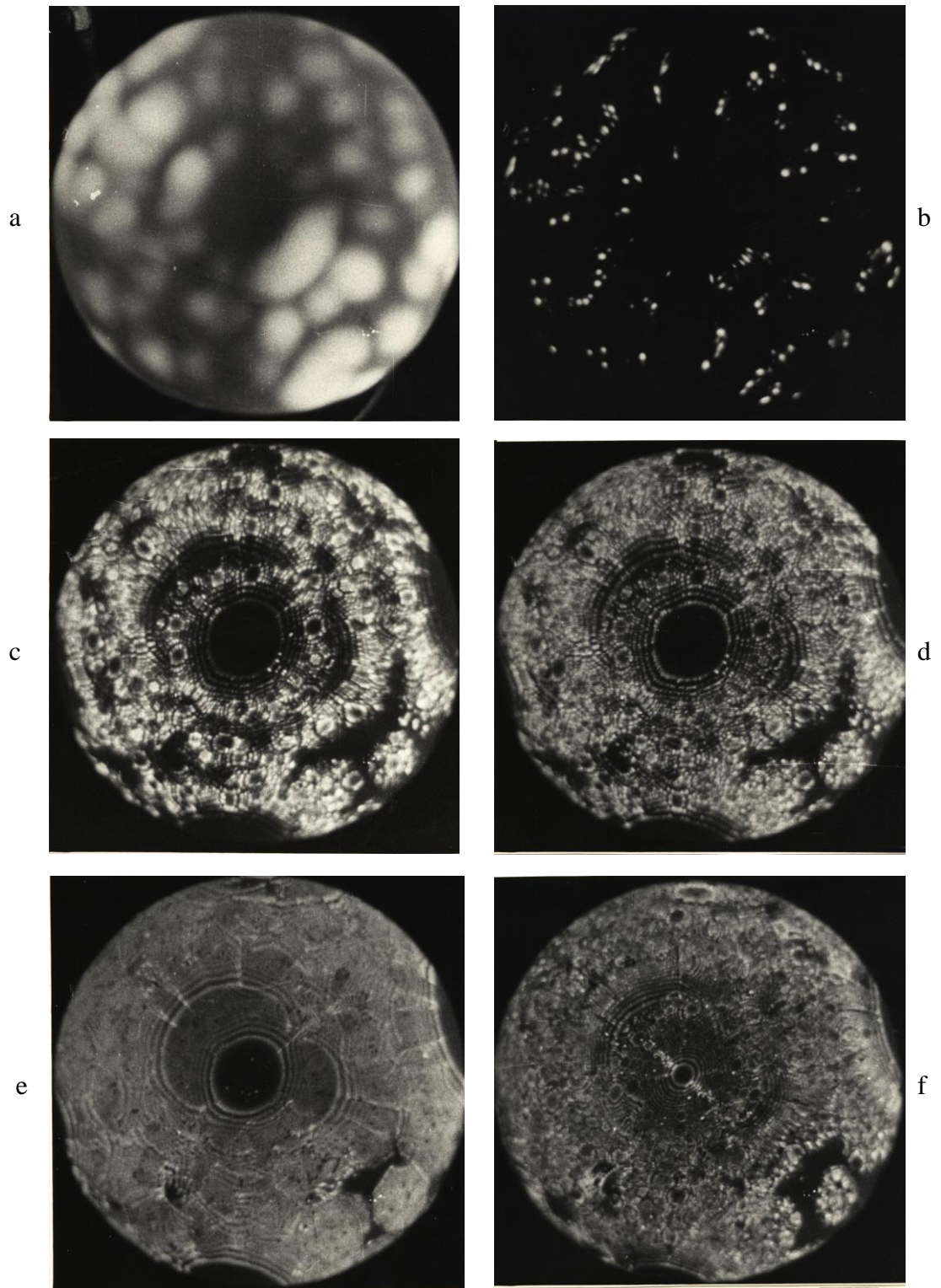


Рис. 39

Удаление микровыступов полевым испарением при температуре жидкого азота. Полевое электронное (a) и полевые ионные (b – f) с He в качестве изображающего газа изображения. Рис. a и b – после термополевой обработки, c – f – постепенное испарение полем.

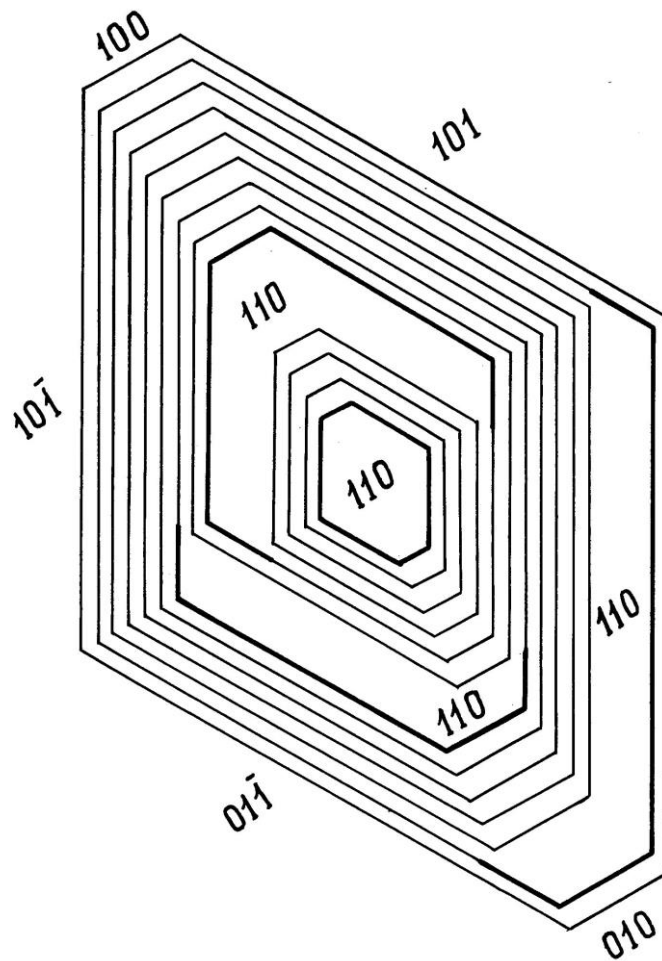


Рис. 40

Схема ступенчатого роста на грани (011) вольфрамового острия. Жирными линиями показаны ребра роста, видимые на рис. 39. Цифрами обозначены индексы Миллера граней ступеней роста.

Таким образом, расшифровка полученных после сглаживания микровыступов полевых электронных и ионных изображений, примеры которых приведены здесь, показала, что поверхность острия после термополевой обработки часто являлась совокупностью выступов в форме усеченных пирамид или ступенчатых усеченных пирамид. Выступы имеют размеры, сравнимые с радиусом острия. Их ориентация показывает, что они расположены на гранях перестроенного острия.

4.5.3. Изучение термополевых наростов методами полевой десорбционной микроскопии и микроскопии высокотемпературного полевого испарения

Полевые десорбционные изображения, полученные непосредственно после термополевой обработки, подтверждают, что в большинстве случаев наросты являются усеченными пирамидами или ступенчатыми усеченными пирамидами. Верхняя плоскость пирамиды представляет собой многоугольник. На краю ступени нароста находятся микровыступы.

Примененные методики микроскопии высокотемпературного полевого испарения и полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия позволили уточнить выводы о форме наростов и о механизмах их роста. Сравнение полевых электронных, полевых десорбционных изображений и изображений высокотемпературного полевого испарения позволило определить форму термополевых наростов, включая боковую поверхность вплоть до основания нароста. Кроме правильных усеченных пирамид или ступенчатых пирамид часто встречаются наросты форма, которых отличается от пирамидальной.

На рис. 41 – 42 приведены примеры полевых эмиссионных изображений наростов, выросших на грани (001) острия из вольфрама. Рис. 41 а – изображение, полученное с помощью видеозаписи процесса высокотемпературного полевого испарения непосредственно во время термополевой обработки ($T=2400\text{ K}$, $V=10\text{ kV}$, $F=3.2\cdot 10^7\text{ V/cm}$, $t=2\text{ min}$). Приведенный кадр предшествует моменту выключения нагрева острия – окончанию термополевой обработки. Рис. 41 б – полевое электронное изображение, полученное сразу после окончания термополевой обработки.

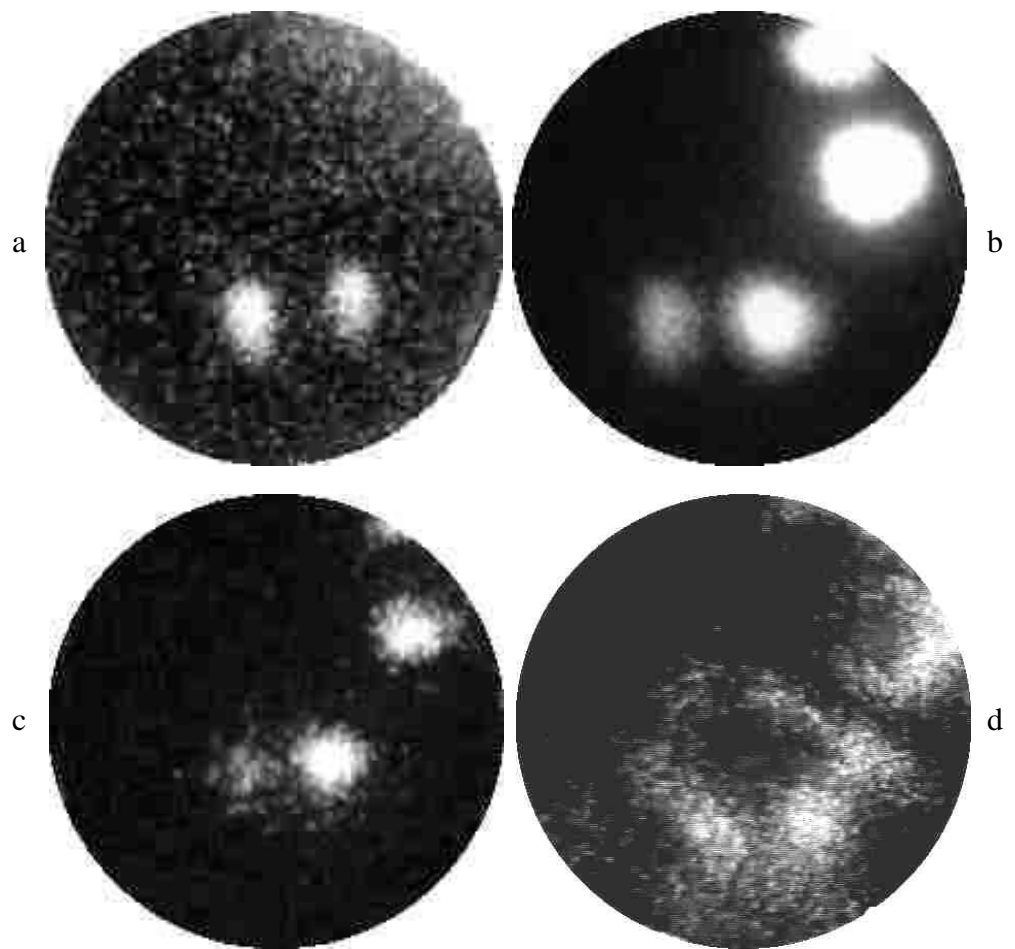


Рис. 41

Нарост на грани (001) вольфрамового острья (нижняя часть картинок):

а – полевое испарение во время термополевой обработки, б – полевое электронное изображение после ее окончания и охлаждения острья, с – д – десорбционные изображения

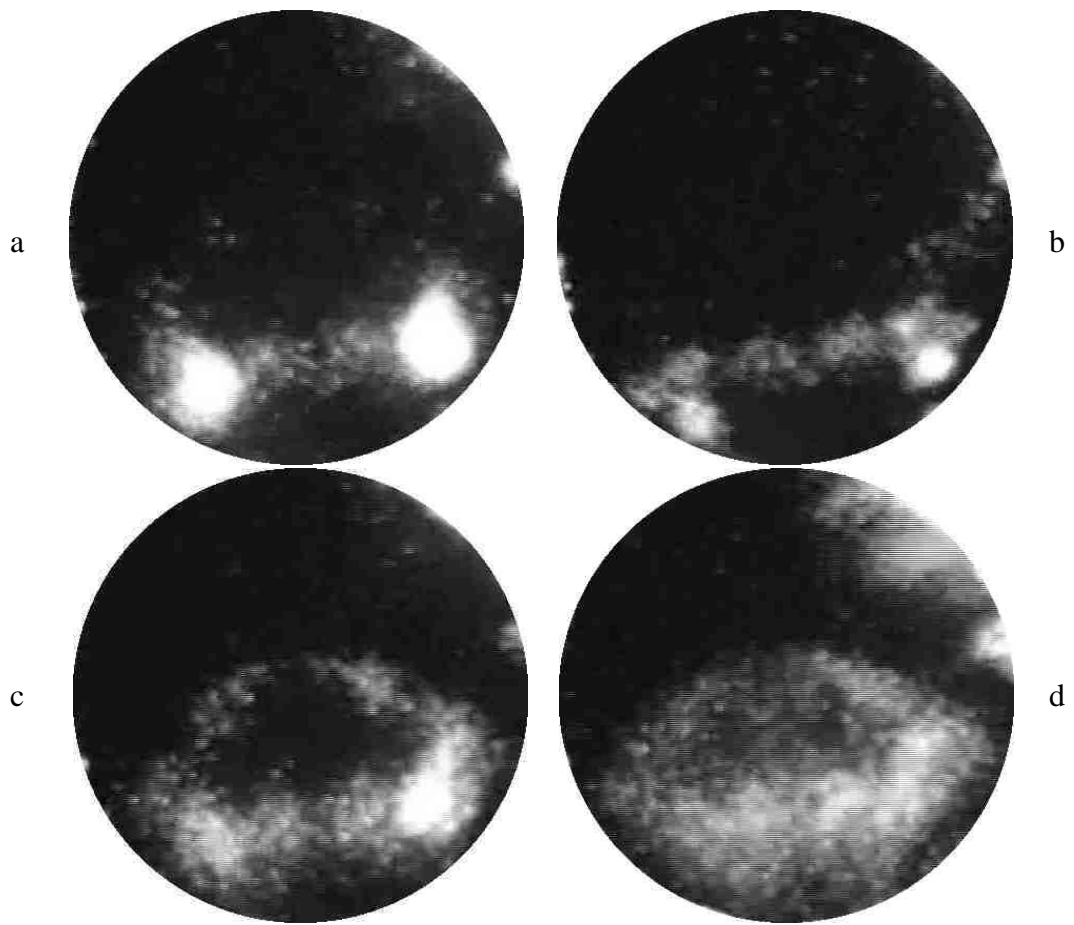


Рис. 42

Полевые десорбционные изображения термополевого нароста на грани (001) вольфрамового острья.

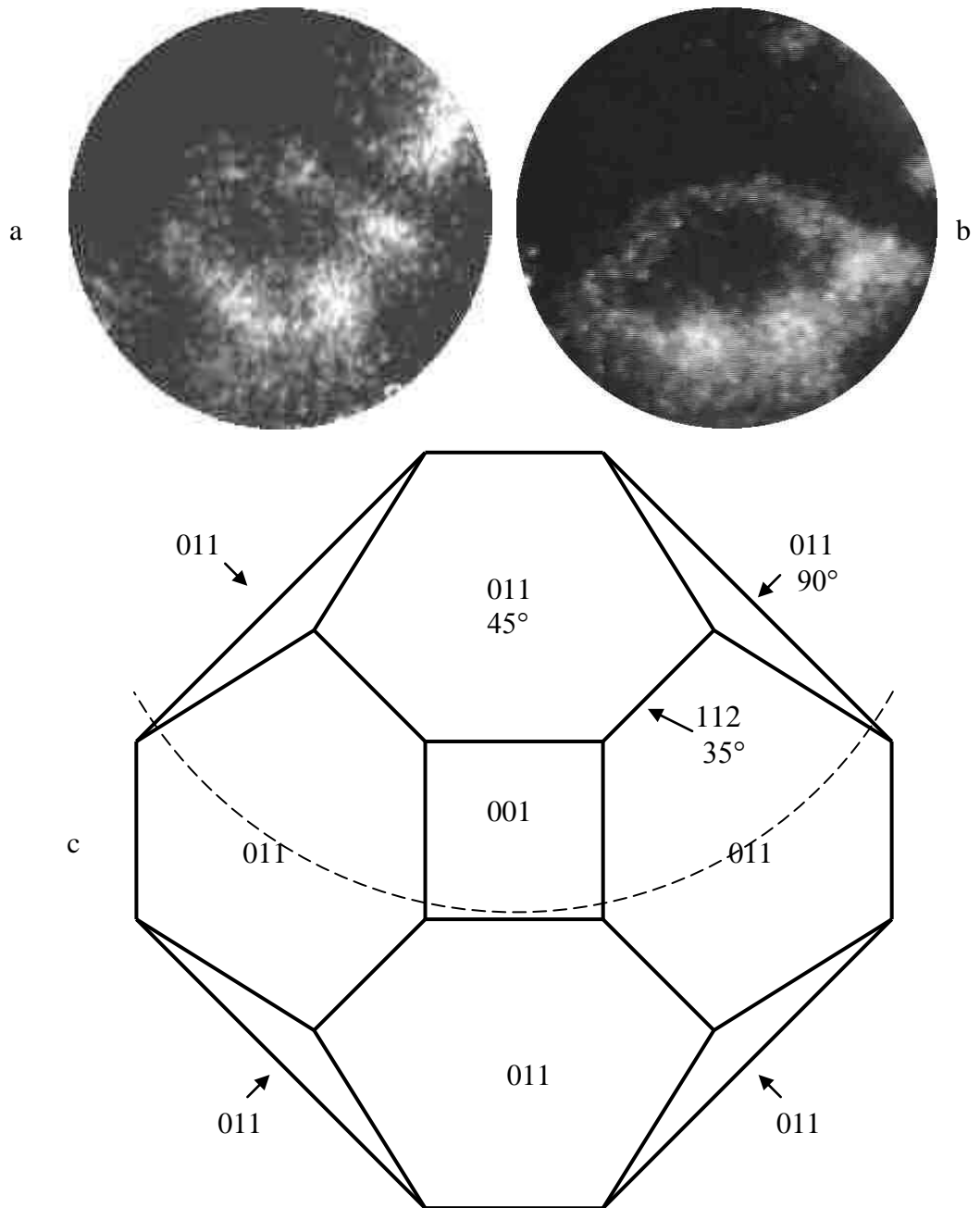


Рис. 43

Форма термополевого нароста на грани (001): а, б – полевые десорбционные изображения двух наростов, с – схематическое изображение формы нароста, цифрами обозначены кристаллографические плоскости и их наклон к плоскости рисунка, на полевые десорбционные изображения а и б попадает часть нароста выше штриховой линии.

На рис. 41 с, d и рис. 42 приведены только отдельные кадры видеосъемки процесса непрерывной полевой десорбции. При изменении приложенного к острию напряжения и его температуры изображение изменялось и выявляло различные участки поверхности. Сопоставление этих изменений позволило определить форму наростов. Схематическое изображение нароста представлено на рис. 43 с.

Форма наростов, примеры полевых эмиссионных изображений которых приведены рис. 41, 42 и 43 отличаются друг от друга. Эти отличия сводятся, в основном, к различию в размерах граней и ребер, но общие черты формы обоих наростов совпадают. Верхняя часть нароста является усеченной четырехгранной пирамидой, верхняя грань которой – плоскость $\{001\}$ в форме прямоугольника, а боковые грани – плоскости типа $\{011\}$ в форме трапеции. В нижней части нароста боковые ребра пирамиды «срезаны» плоскостями типа $\{011\}$. Боковая поверхность этой части нароста состоит из плоскостей типа $\{011\}$ в форме неправильных шестиугольников, под углом 45° к основанию нароста, и плоскостей типа $\{011\}$ в форме треугольников, перпендикулярных основанию.

Рассмотрим возможное объяснение наблюдаемой формы наростов. В работах [93, 94] процессы изменения формы кристалла при нагревании в электрическом поле рассматривались как результат воздействия двух противоположно направленных давлений: давления поверхностного натяжения на выпуклую поверхность, пропорционального кривизне поверхности, и отрицательного давления электрического поля на поверхность проводника, пропорционального квадрату напряженности поля. Этот подход позволяет определять направление и количественные характеристики поверхностной самодиффузии, объясняет основные процессы формоизменения металлического острия в электрическом поле. Он применим, если радиус кривизны поверхности много больше межатомного расстояния.

Для анализа формы поверхности нароста, которая состоит из плоских граней и моноатомных ребер этот подход представляется недостаточно оправданным.

В общем случае равновесная форма кристалла определяется минимумом поверхностной энергии. Для свободной поверхностной энергии нароста, приняв, что ее изменение в электрическом поле пропорционально давлению поля [93], можно записать:

$$E = \sum [\gamma_{hkl} s_{hkl} - \int a p_F(x, y)^2 dx dy] + E_e \quad (3.4.ф3)$$

$$E = \sum (\gamma_{hkl} - a F_{hkl}^2 / 8\pi) s_{hkl} + E_e, \quad (3.4.ф4)$$

где γ_{hkl} – удельная свободная поверхностная энергия кристаллографической плоскости с индексами Миллера $\{hkl\}$, s_{hkl} – площадь грани (hkl) , a – параметр с размерностью длины, F_{hkl} – среднее эффективное поле на этой грани, x и y – координаты в плоскости грани, E_e – энергия, вносимая ребрами и углами нароста. Суммирование ведется по всем граням поверхности нароста, а интегрирование по всей площади грани.

Возможна ситуация, когда при увеличении площади граней кристалла его поверхностная энергия не увеличивается. Например, если для плоскостей с наименьшей удельной поверхностной энергией (наиболее плотно упакованных) скобка в (3.4.ф4) равна нулю или имеет отрицательное значение:

$$a F_{hkl}^2 / 8\pi \geq \gamma_{hkl}, \quad (3.4.ф5)$$

В этом случае поверхностная энергия не ограничивает расширение плотно упакованных граней, и, даже наоборот, увеличение площади поверхности может приводить к уменьшению свободной поверхностной энергии. У кристалла нет минимума поверхностной энергии и равновесной формы.

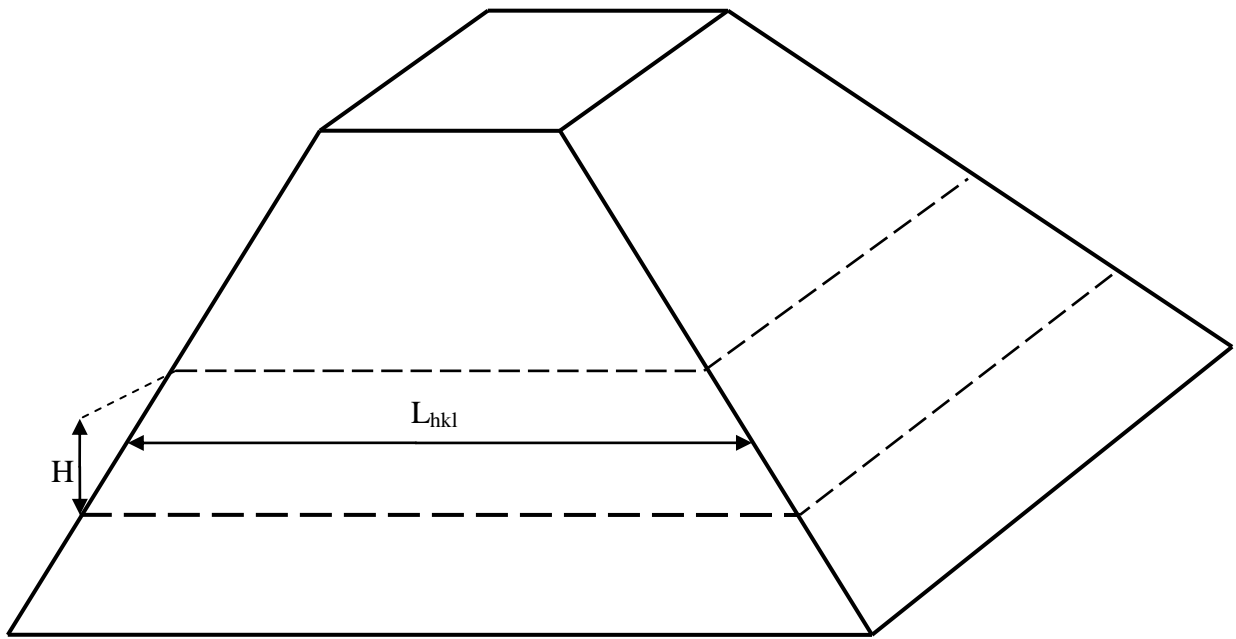


Рис. 44

Схема термополевого нароста.

В рассматриваемом случае форма кристалла определяется соотношением скоростей роста на различных гранях. Поскольку скорость роста меньше на плотно упакованных гранях, то при наличии поверхностной самодиффузии кристалл ограничивается этими наиболее плотно упакованными плоскостями. Этот случай реализуется при полевым кристаллическом росте и боковая поверхность растущих термополевых наростов вольфрама состоит из наиболее плотно упакованных плоскостей типа $\{011\}$, а затем его нижняя часть перестроилась.

По мере увеличения высоты нароста поле у его основания ослабляется и условие (3.4.ф5) перестает действовать. Вступает в силу уменьшение поверхностной энергии с уменьшением площади поверхности. Нарост стремится приобрести равновесную форму (минимизировать E) и в соответствии с (3.4.ф4) уменьшить площадь поверхности, на которой (3.4.ф5) не выполняется. Нижняя часть нароста перестраивается, и для уменьшения периметра его сечения появляются новые грани. Уменьшение площади поверхности при появлении новых граней может компенсировать увеличение числа ребер и углов, а также увеличение γ_{hkl} , если уменьшение площади обеспечивается появлением менее плотно упакованных плоскостей.

Рассмотрим пояс боковой поверхности высотой H у основания нароста (рис. 44). Поверхностную энергию пояса можно представить в виде:

$$E_b = \sum_{hkl} (\gamma_{hkl} - a F_{hkl}^2 / 8\pi) L_{hkl} H / \cos \theta_{hkl} + E_{eb} \quad (3.4.ф6)$$

где F_{hkl} – среднее поле на полосе грани (hkl) , L_{hkl} – длина полосы (hkl) , θ_{hkl} – угол наклона грани (hkl) к основанию нароста, E_{eb} – энергия ребер в пределах пояса.

При

$$aF_{hklb}^2/8\pi < \gamma_{hkl}, \quad (3.4.ф7)$$

уменьшение периметра пояса ($\sum L_{hkl}$), а также появление граней с θ_{hkl} , меньшими, чем у исходных граней, уменьшают E_b . Если величина этого уменьшения превышает рост E_b за счет большего γ_{hkl} новых граней, то появление этих граней становится энергетически выгодным.

Схема, приведенная на рис. 43, изображает симметричный нарост. Однако напряженность поля не обязательно будет одинаковой на одной и той же высоте, но с разных сторон нароста. Это может быть связано с расположением нароста относительно оси острия, влиянием соседних наростов, конфигурацией поля, создаваемой другими электродами. Нарушение условия (3.4.ф5) и изменение формы боковой поверхности может происходить на разной высоте с разных сторон нароста.

Таким образом, обнаруженное изменение формы термополевых наростов с высотой может объясняться уменьшением во время роста напряженности электрического поля на нижней части нароста. Вследствие чего изменяются условия, определяющие форму боковой поверхности нароста, и он перестраивается. Все сказанное относится и к наростам, создаваемым на плоской поверхности под острием сканирующего туннельного или силового микроскопов [194, 195].

4.6. Изучение микровыступов методами полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима и микроскопии высокотемпературного полевого испарения

Полевые десорбционные изображения термополевых микровыступов и схематические рисунки их формы представлены на рис. 45 и 46. При постепенном повышении десорбирующего напряжения сначала появляются яркие точки – изображения вершин микровыступов (рис. 43 а), потом изображения плавно или скачками расширяются (рис. 45 b, c), и на них проявляются грани и ребра микровыступов (рис. 45 d, e). Расширение изображений микровыступов в некоторых случаях идет симметрично во всех направлениях от вершины острия, в других – преимущественно в одну сторону. Иногда происходит раздвоение изображения вершины микровыступа (рис. 45 d, e).

Следует отметить, что полевые десорбционные изображения типа рис. 45 с-е получались достаточно редко. В большинстве случаев наблюдения ограничивались картинками типа 45 а, b. По-видимому, огранку микровыступа удастся наблюдать только при достаточно больших размерах микровыступа $h \geq 2$ nm. Отсюда можно сделать вывод, что в большинстве случаев микровыступы непосредственно после термополевой обработки имеют размеры ~ 1 nm или меньше. После появления микровыступа можно было, варьируя режимы термополевой обработки, но, не выходя за пределы существования микровыступа, существенно увеличить его размеры.

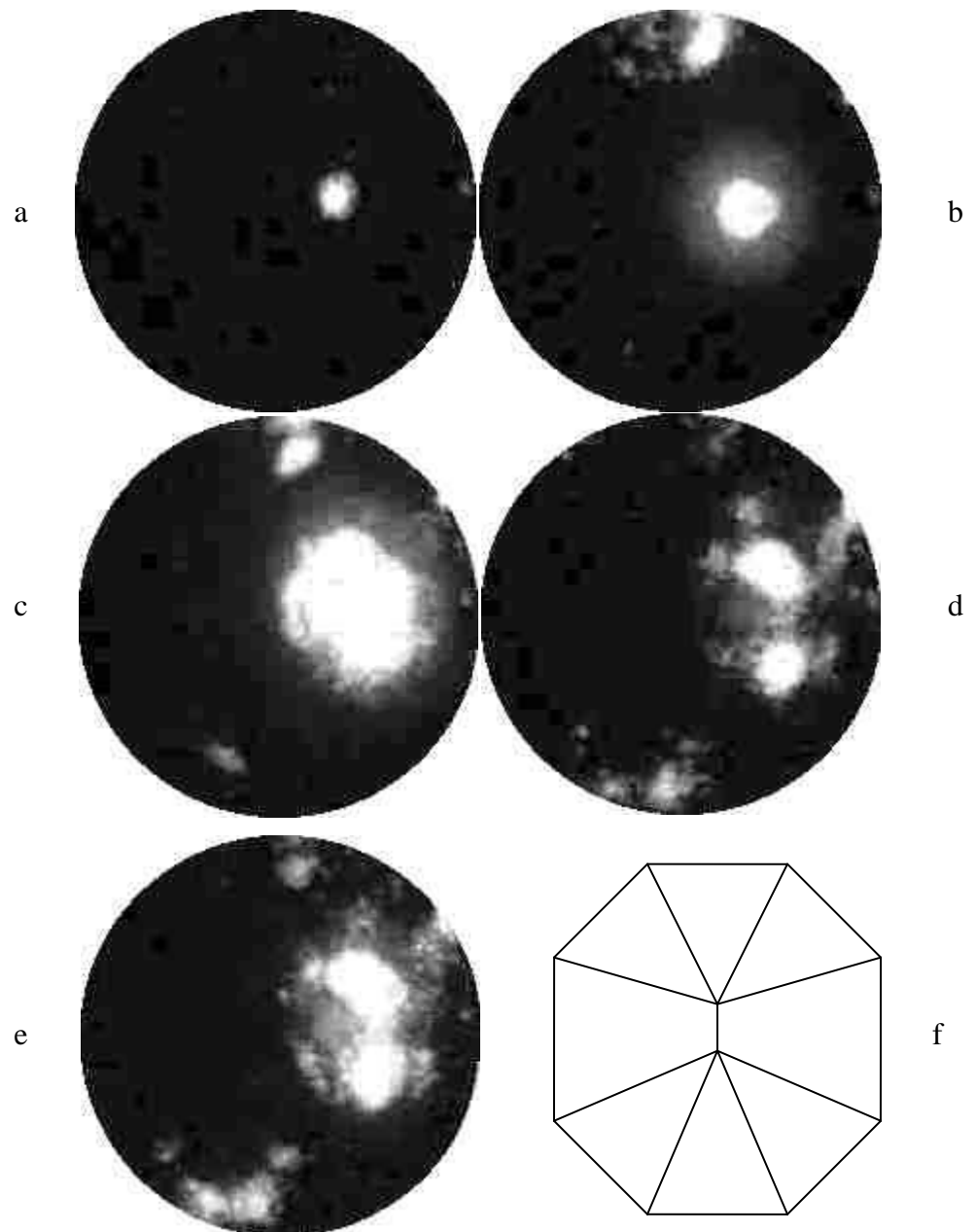


Рис. 45

Полевые десорбционные изображения термополевого микровыступа (от а к е десорбирующее напряжение повышается) и схематическое изображение (f) предполагаемой формы микровыступа.

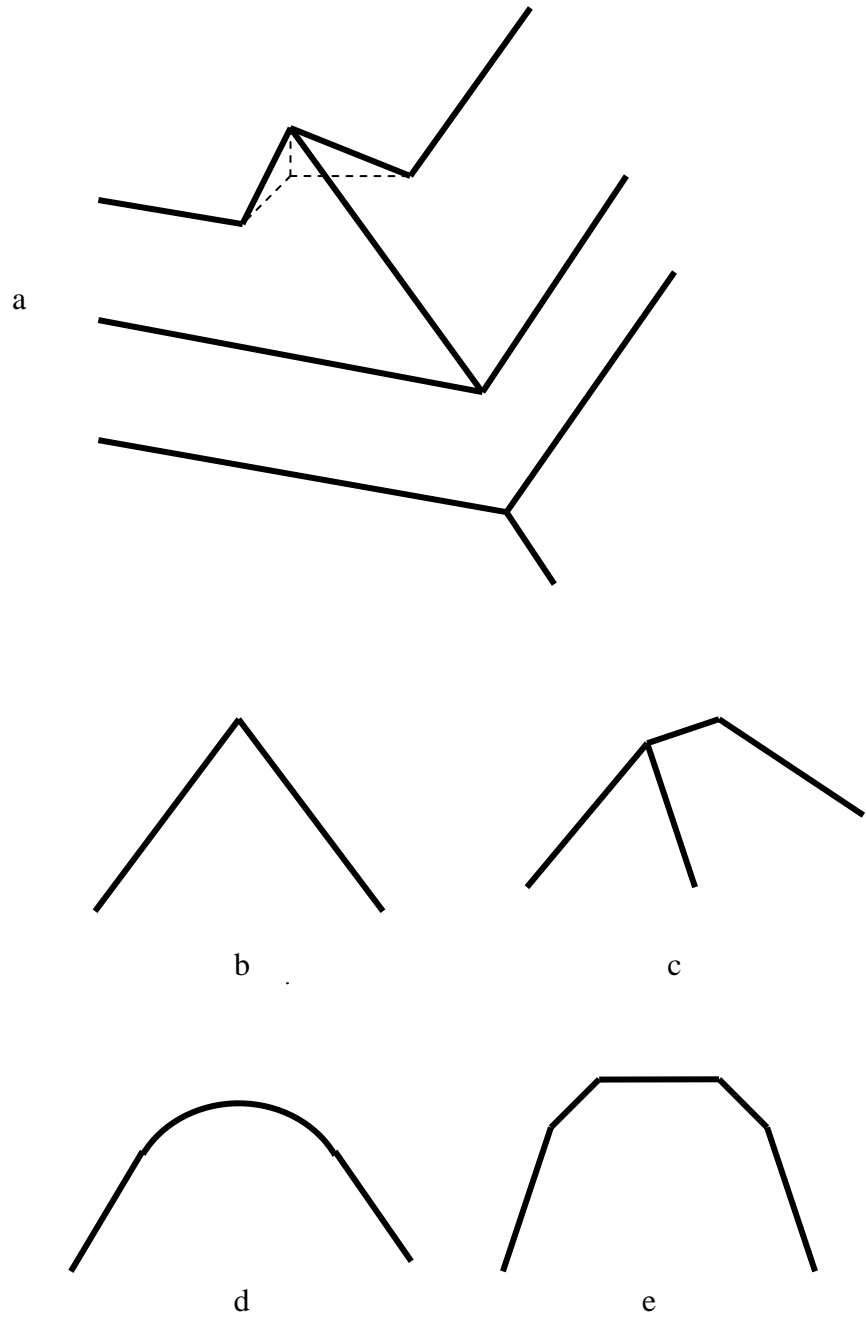


Рис. 46

Схематические изображения формы термополевых микровыступов:

a – c – микровыступы после окончания термополевой обработки и охлаждения острия, d, e – предполагаемые формы микровыступов во время термополевой обработки, а – микровыступ на краю ступени ступенчатого нароста на грани (001).

Наблюдавшиеся микровыступы всегда имели острые вершины, оканчивающиеся, по-видимому, одним атомом или моноатомным ребром. Однако наблюдение производилось после охлаждения острия. Из-за тепловой инерции охлаждение занимало некоторое время, в течение которого продолжались процессы поверхностной диффузии, кристаллического роста и полевого испарения. Если полевое испарение прекращалось раньше чем диффузия, то микровыступ, если его рост ограничивался полевым испарением, и вершина им была скруглена, мог достроиться до пирамиды. То есть непосредственно во время прогрева в поле, когда происходили формоизменения и полевое испарение с микровыступа, микровыступ мог иметь форму, отличную от пирамиды.

Таким образом, микровыступы во время их роста и термополевого испарения имеют форму пирамиды или клина, возможно, с усеченной или скругленной вершиной (рис. 46 d, e), а после охлаждения – форму правильной пирамиды или клина с острой вершиной в виде одного атома или моноатомного ребра (рис. 46 a, b, c).

На стадии термополевых формоизменений, когда происходило образование наростов, часто наблюдались колебания тока полевого испарения с микровыступа – изображение микровыступа на картине полевого испарения пропадало и через некоторое время снова появлялось на том же месте.

Другим интересным фактом является то, что полевое испарение с микровыступа (рис. 47) при неизменном приложенном напряжении может происходить в очень широком интервале температуры. При повышении F число микровыступов увеличивалось, их изображения на картинах полевого испарения передвигались. Острие при этом затуплялось. Увеличение радиуса острия определялось после сглаживания наростов прогревом. Возможные объяснения наблюдаемых процессов будут рассмотрены далее.

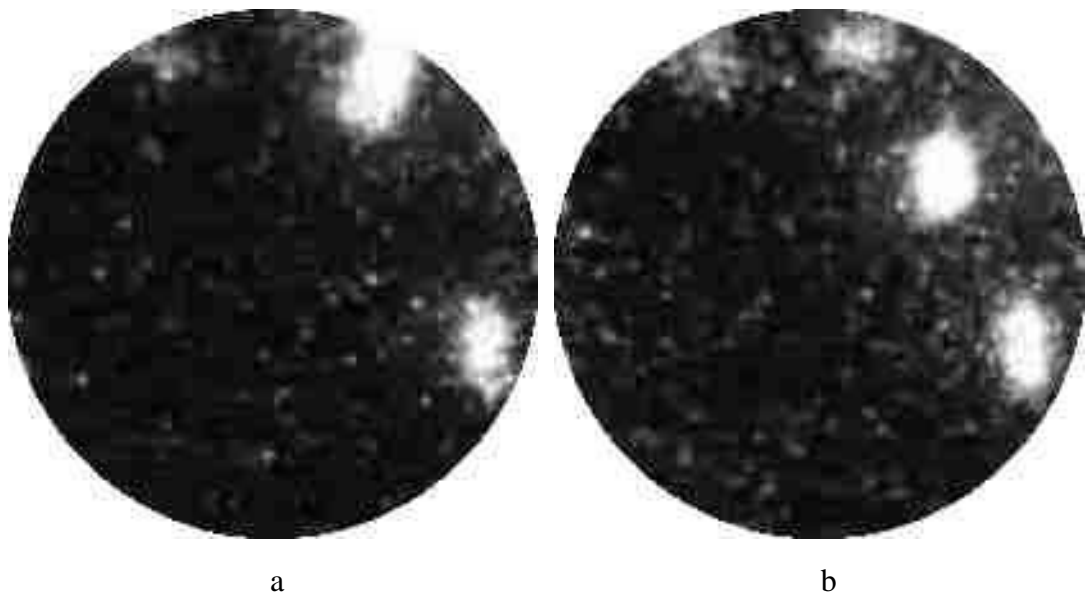


Рис. 47

Полевое испарение микровыступов на стадии образования наростов при одном и том же приложенном напряжении $V=10$ kV (соответствует полю на острие формы отжига $F=3.2 \cdot 10^7$ V/cm), но разных температурах: а – $T=1550$ К, б – $T=2400$ К.

4.7. Изменение радиуса острия при термополевой обработке

Предположение о возможном изменении радиуса острия при нагревании его в электрическом поле, а именно более интенсивное затупление, чем при нагревании без поля, следовало из работы [104, 105]. Возможность использования этого эффекта для изготовления полевых электронных эмиттеров (автокатодов), в том числе многоострийных, послужила одним из оснований для постановки данной работы.

Для проверки возможности изменения радиуса острия были проведены специальные эксперименты. Изменение радиуса острия определялось по изменению наклона вольтамперной характеристики Фаулера-Нордгейма или по изменению напряжения, необходимого для получения определенного значения тока эмиссии (контрольного напряжения). Изменения этих величин при неизменной геометрии прибора, небольших изменениях радиуса и неизменной форме острия пропорциональны изменению радиуса.

Процедура изучения влияния электрического поля на скорость изменения радиуса острия состояла в следующем. Измерялось увеличение контрольного напряжения или наклона характеристики Фаулера-Нордгейма при нагревании острия без поля при определенной температуре в течение заданного промежутка времени. В другом эксперименте острие прогревалось при той же температуре в течение того же времени в «обратном» поле (при приложении к острию положительного потенциала). После этого наблюдались полевые электронные изображения, и измерялась эмиссионная характеристика. Затем острие прогревалось без поля до возвращения к форме отжига.

Стадия формоизменения определялась по полевому электронному изображению после термополевой обработки и его изменению во время прогрева. После возвращения острия к форме отжига измерялось контрольное напряжение или снималась вольтамперная характеристика, и сравнивалось их изменения при прогреве в поле и без поля. Прогревы в поле и без поля при одной и той же температуре чередовались в произвольном порядке.

Если при предварительном длительном высокотемпературном прогреве острие приобрело стационарную форму (с «шейкой» между вершиной и боковой частью), то его радиус при прогреве без поля не изменялся. В этом случае выявление влияния поля на изменение радиуса острия сводилось к фиксации изменения контрольного напряжения или вольтамперной характеристики острия формы отжига до и после прогрева в поле и сглаживания прогревом без поля.

Погрешность измерения напряжения составляла 0,1 %, а эмиссионного тока – 0,5 %. Температура острия поддерживалась источником тока накала типа Б5-46 со стабилизацией тока и температуры в высокотемпературной области (выше 1800 К) на уровне 0,1 %.

Эксперименты показали, что при всех стадиях перестройки вершины острия в многогранник, в том числе при появлении микровыступов на перестроенном острие, электрическое поле не влияет на изменение радиуса острия. Отклонение контрольного напряжения после перестройки и сглаживания от исходного не превышало 0,5 %. Появление наростов и микровыступов в определенных условиях оказывало влияние на радиус острия. Такие изменения радиуса будут рассмотрены далее.

4.8. Общая схема термополевых формоизменений

В результате проведенных исследований сложилась следующая схема термополевых формоизменений, в которую включены как известные раньше, так и обнаруженные в ходе работы типы формоизменений. Далее будут перечислены процессы, происходящие по мере усиления поля и понижения температуры.

При высокой температуре, которая обеспечивает интенсивную поверхностную диффузию по всей вершине острия, происходит постепенная перестройка скругленной вершины острия в многогранник. При этом сначала расширяются вплоть до смыкания все имевшиеся на острие плоские грани, а скругленные участки поверхности исчезают. Затем происходит уменьшение размеров и исчезновение менее плотно упакованных плоскостей и расширение более плотно упакованных. Вершина острия ограничивается наиболее плотно упакованными плоскостями.

При увеличении напряженности поля или времени обработки происходит или образование микровыступов в районе углов острия-многогранника или рост наростов на его гранях. Чем выше температура, тем вероятнее второй процесс. Образующиеся наросты имеют форму усеченных пирамид или ступенчатых усеченных пирамид, и на их углах появляются микровыступы, аналогичные микровыступам на углах перестроенного острия. Форма нижней части нароста может отличаться от пирамиды. Верхние и боковые грани пирамид образуют плотноупакованные плоскости. Усиление поля на вершинах микровыступов создает условия для полевого испарения, которое существенным образом влияет на процессы роста, ограничивает рост микровыступов и наростов, затормаживает огранку острия при перестройке.

При более низкой температуре перестройка не доходит до огранки острия наиболее плотно упакованными плоскостями, при сравнительно слабых полях острие остается ограниченным большим набором плоскостей в течение практически любого времени обработки. При высоких напряженностях поля полевое испарение начинается на ранних стадиях перестройки и останавливает ее.

При еще более низких температурах поверхностная диффузия ограничивается небольшими участками острия и происходит образование ступеней. Причем, чем ниже температура и выше напряженность поля, тем больше число ступеней и меньше их размеры. Ступени имеют в плане форму многоугольника и на их углах могут появляться микровыступы. С углов и микровыступов происходит полевое испарение, которое и ограничивает рост ступеней в высоту и ширину, и препятствует переходу к огранке острия.

4.9. Влияние полевого испарения на полевой кристаллический рост

Послойный рост на плотноупакованных гранях не обязательно должен приводить к образованию наростов. Он может происходить и на стадии перестройки, когда изменения формы ограничиваются переходом от частично скругленной формы острия к многограннику. В таком случае непонятными остаются причины, по которым происходит переход от роста слоев с сохранением формы вершины острия в виде многогранника к образованию наростов.

Непонятен и широкий интервал температуры, в котором происходит полевое испарение микровыступов на начальной стадии роста наростов (см. рис. 47). Поскольку и полевое испарение и поверхностная самодиффузия, обеспечивающая возобновление испаряемого материала на вершине микровыступа, очень резко зависят от температуры, полевое испарение с вершины микровыступа должно было бы прекратиться при небольшом снижении температуры, независимо от того, чем ограничивается скорость полевого испарения – самим процессом полевого испарения или диффузионным подводом материала.

Другими необъясненными процессами являются происходящие при неизменных режимах прекращение полевого испарения микровыступа и его возобновление на том же месте через некоторое время. Попытки охладить острие в момент прекращения полевого испарения микровыступа и последующие наблюдения с помощью полевой электронной и десорбционной микроскопии показали, что микровыступ наблюдался во всех случаях, и не было замечено отличий свойств микровыступов от момента охлаждения (во время наличия полевого испарения или при его отсутствии).

Непонятными остаются и некоторые перемещения микровыступов во время термополевого воздействия. Только часть из этих перемещений связаны с изменением формы поверхности, на которой находятся микровыступы.

Для объяснения наблюдаемых эффектов можно составить схему процессов, происходящих при высокотемпературном прогреве острия в электрическом поле, основанную на конкуренции между поверхностной диффузией, послойным кристаллическим ростом и полевым испарением. При построении данной схемы использованы идеи работ [93, 103, 196]

При высокой температуре на поверхности острия происходят: отрыв атома от ступени (плоской сетки) с переходом в поверхностно адсорбированное состояние (разрушение атомных слоев), поверхностная диффузия (миграция) адсорбированных атомов, присоединение атомов к ступеням (рост атомных слоев), зарождение новых атомных слоев. Результирующий перенос вещества определяется градиентом химического потенциала поверхностных атомов [93]. В отсутствие внешнего электрического поля градиент химического потенциала и перенос вещества направлены в сторону уменьшения кривизны поверхности, то есть от вершины острия на его боковую поверхность. Слои на вершине острия разрушаются, а на боковой поверхности растут. Происходит затупление острия и отступление его вершины. После длительного прогрева без поля острие приобретает квазиравновесную форму, и процессы разрушения и роста атомных слоев приходят в равновесие.

Электрическое поле нарушает равновесие. Оно вносит вклад пропорциональный $-F^2/8\pi$ в поверхностную энергию металла и химический потенциал поверхностных атомов [93]. Локальная напряженность поля на вершине острия и у краев плоских граней выше, чем на боковой поверхности острия и в центре плоских граней. Электрическое поле может компенсировать влияние кривизны, повернуть потоки переноса, прекратить затупление острия и привести к остротке острия

плотнупакованными плоскостями. Огранка происходит из-за большей скорости роста на рыхлых гранях и из-за трудности зарождения новых атомных слоев на плотнупакованных плоскостях.

Если происходит последовательный рост новых слоев, заполняющих всю грань, то вершина острия сохраняет свою форму многогранника. Пересыщение у края грани больше, чем в центре из-за большей напряженности поля и из-за того, что приток атомов происходит через край грани. Поэтому скорость зарождения и роста у края грани больше. Это напоминает условия, при которых происходит скелетный рост кристалла из раствора без его перемешивания [197].

Зарождение нового слоя может произойти до завершения роста предыдущего слоя (рис. 48, левый верхний угол). При этом рост (в ширину) нижележащего слоя замедляется из-за захвата части мигрирующих атомов новым слоем и из-за частичного экранирования поля. Одиночный атом, приставший к краю ступени, с большой вероятностью перейдет на верхнюю плоскость ступени (рис. 48, стрелка 3), прежде чем дождется следующих атомов и образует зародыш нового атомного ряда. Рост ступени в ширину замедлится или остановится. Начнется опережающий рост верхнего слоя.

Верхний слой может догнать нижний с образованием ступени удвоенной высоты. После этого последовательный рост новых слоев на верхней грани образовавшейся ступени приведет к росту пирамидального нароста, основание которого занимает только часть грани. На некотором этапе роста процесс зарождение верхнего слоя до завершения роста нижнего может повториться, что в конечном итоге приведет к образованию ступенчатого нароста, каждая ступень которого является усеченной пирамидой.

Этот же процесс (рост верхних слоев до окончания нижних) может привести к образованию микровыступа у края растущей ступени (рис. 48, правый верхний угол), если зарождение новых слоев значительно опережает их латеральный рост. Т.е. зарождение нового слоя происходит уже при очень малом расширении нижнего слоя. Процесс роста может принять лавинообразный характер из-за роста напряженности поля с увеличением высоты микровыступа. Часть подходящих к наросту с боковой поверхности острия атомов диффундируют на микровыступ и испаряются полем с его вершины (рис.48, стрелки 4, 6, 7, 8). Полевое испарение уменьшает концентрацию атомов на нижней плоскости и препятствует росту нового слоя нижней плоскости.

То есть предполагаются 2 механизма ограничения роста слоя до заполнения им всей грани перестроенного острия, и, тем самым, переход от огранки острия к образованию наростов. Первый – появление на грани ступеней более чем моноатомной высоты (из-за того, что верхние слои догоняют нижние) с плотноупакованными боковыми поверхностями и уменьшение вероятности зарождения новых атомных рядов на грани из-за оттока атомов на верхнюю плоскость ступени.

Второй – появление микровыступа на краю ступени и полевое испарение с его вершины атомов, которые при отсутствии испарения достроили бы ступень до края грани. Вероятно, работают оба механизма, но, так как в эксперименте появление наростов всегда сопровождалось появлением микровыступов на его ступенях, второй механизм представляется определяющим. Т.е. полевое испарение может определять переход от огранки острия к образованию наростов.

Рост микровыступа и полевое испарение с его вершины с одной стороны, и зарождение и рост атомных слоев с другой, являются конкурирующими процессами, так как оба они ведут к уменьшению концентрации атомов на поверхности граней перестроенного острия и наростов. Полевое испарение с микровыступа уменьшает скорости зарождения и роста атомного слоя, в тоже время растущий слой поглощает

часть атомов, поступающих на грань, и уменьшает поток полевого испарения с микровыступа (предполагается, что поток ограничен подводом атомов к микровыступу).

В рамках этой модели можно объяснить колебания тока полевого испарения и широкий интервал температуры, в котором, при прочих постоянных условиях, наблюдается полевое испарение с микровыступа. Если рост нового слоя не происходит, то диффузионный поток создает на грани большую концентрацию атомов, которые удаляются через полевое испарение с микровыступа. Когда произошло зарождение и идет рост нового атомного слоя, концентрация атомов уменьшается. Соответственно уменьшается и поток полевого испарения. После завершения слоя и до зарождения нового поток полевого испарения возобновляется. Происходит колебание тока полевого испарения. Колебание тока полевого испарения (меньшей амплитуды и с более высокой частотой) могут быть связаны и с зарождением и ростом новых атомных рядов на краю растущего слоя.

Снижение температуры приводит к уменьшению скорости зарождения атомных слоев, то есть конкурирующего с полевым испарением процесса, что, при определенных условиях, может привести к сохранению потока полевого испарения даже при значительном понижении температуры.

Повышение приложенного к острию потенциала может привести к тому, что из-за увеличения потока полевого испарения с микровыступов концентрация атомов на плоскости уменьшится ниже критической для зарождения новых атомных слоев, и рост нароста прекратится. При еще большем повышении напряженности поля испарение превысит диффузионный приток, динамическое равновесие рост-разрушение атомных слоев сместится в сторону разрушения, начнется разрушение (растворение) атомных слоев и удаление материала разрушающихся слоев через

полевое испарение с микровыступов. Вершина острия отступает, сохраняя форму многогранника со ступенчатыми наростами на гранях и микровыступами на углах.

Этот процесс сопровождается увеличением числа микровыступов, перемещением изображений микровыступов на картинах полевого испарения. Разрушение ступени нароста и постепенное уменьшение ширины разрушающейся ступени проявляется в эффекте схлопывания колец [139, 143] микровыступов на изображениях микроскопии высокотемпературного полевого испарения.

Некоторые вопросы, связанные с ростом микровыступов, остаются дискуссионными. Один из таких вопросов: может ли начавшийся рост микровыступа не дойти до полевого испарения с его вершины и быть остановлен поверхностным натяжением. Т.е. во время роста микровыступ придёт в такое состояние, при котором растягивающее давление электрического поля будет уравновешено давлением поверхностного натяжения. В.Н. Шредник [136, 149] предложил схему зависимости давлений электрического поля и поверхностного натяжения от кривизны поверхности вершины микровыступа, в которой имеются возможности установления уравновешивания полевого давления давлением поверхностного натяжения. Эксперименты с изменением режимов термополевой обработки [136-138, 141, 149] показали, что такое равновесие может быть достигнуто. Однако, нет никаких экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что при неизменных режимах термополевой обработки (температура и электрический потенциал острия) высота растущего микровыступа может быть ограничена поверхностным натяжением, а не полевым испарением. Поэтому можно предполагать, что рост микровыступа останавливается только при наступлении равенства между поверхностной диффузией на микровыступ и полевым испарением с его вершины.

4.10. Исследование термополевых формоизменений молибдена, тантала, ниобия, иридия и рения

Для проверки общности наблюдаемых на вольфраме явлений были проведены эксперименты с острьями из других металлов (Mo, Ta, Nb, Re, Ir). Для всех металлов наблюдались те же виды формоизменений острья, что и на вольфраме: перестройка в многогранник, образование наростов и микровыступов. Перестройка в многогранник и образование на нем микровыступов на некоторых из этих металлов исследовались и до нашей работы. Интерес представляло изучение возможности полевого кристаллического роста на плотноупакованных плоскостях и образования наростов. Эта возможность была подтверждена для всех исследованных металлов.

Отличия в наблюдаемых процессах и формах были связаны с различиями типов кристаллических решеток и таких параметров как температура плавления, энергии испарения и поверхностной диффузии. В качестве примера на рис. 49 представлены полевые электронные изображения острья из рения.

В отличие от объёмно-центрированной кубической кристаллической решетки вольфрама рений имеет гексагональную плотноупакованную решетку. На рис. 49 а представлено полевое электронное изображение острья формы отжига, а на рис. 49 б и с – перестроенного острья. Рис. 49 d – f иллюстрируют образование термополевых наростов на острие из рения. Непосредственно после термополевой обработки (рис. 49 d) поверхность острья покрыта микровыступами. Во время прогрева без поля микровыступы затупляются и исчезают. Проявляется картина, изображающая сглаженные прогревом наросты (рис. 49 e, f). После интенсивного прогрева острие возвращается к форме отжига (рис. 49 а).

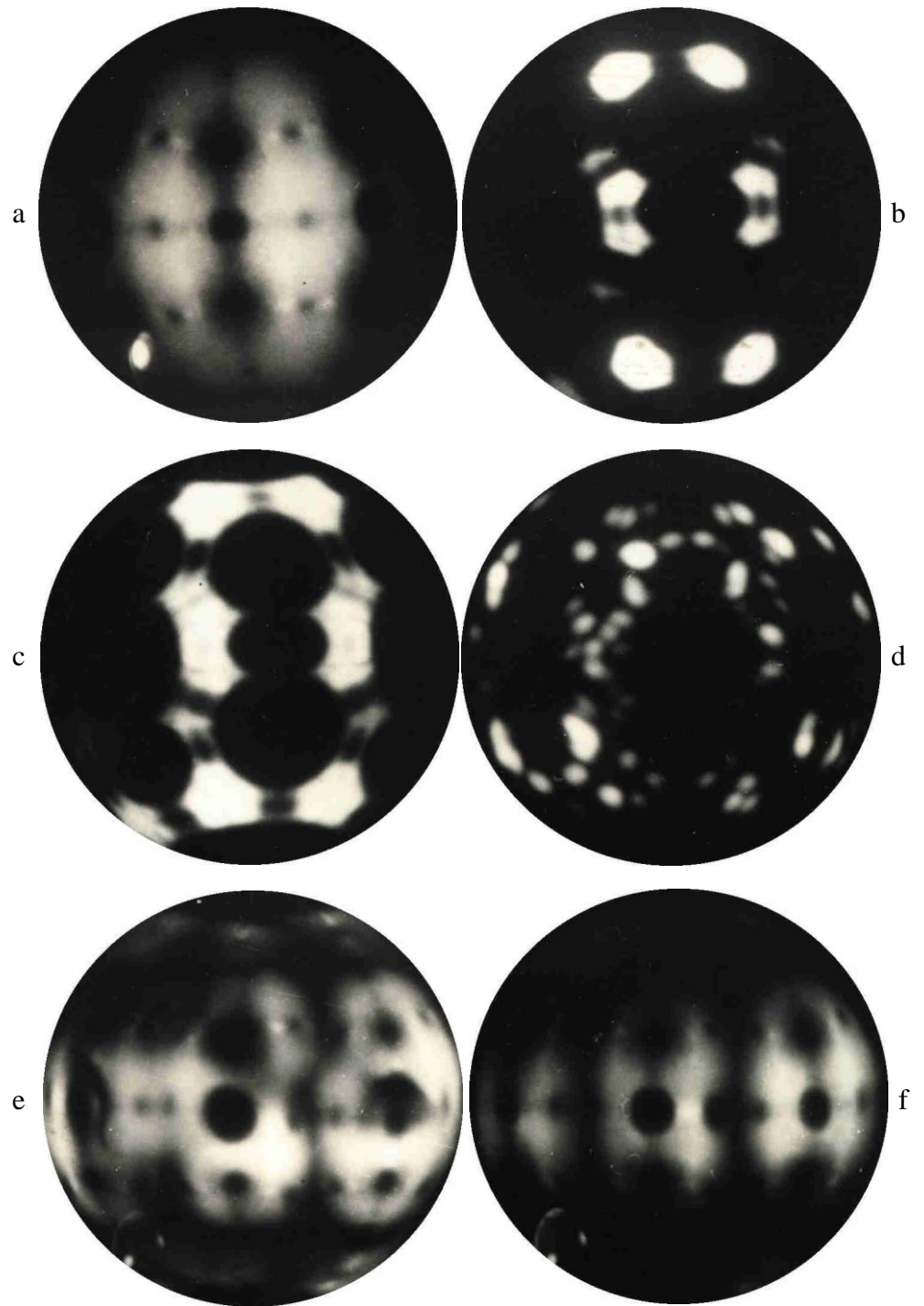


Рис. 49

Термополевые формоизменения острия из рения. Полевые электронные изображения: а – острия формы отжига, в и с – перестроенного в многогранник, d – микровыступы, е и f – сглаживание микровыступов прогревом без поля и выявление макронаростов.

4.11. Зависимость формоизменений от режимов термополевой обработки

Термополевые формоизменения зависят от нескольких параметров: температура, напряженность поля, время, материал, форма и размеры острия. Для определения режимов, при которых происходят различные формоизменения, были проведены специальные эксперименты. Наиболее подробно были изучены формоизменения вольфрамового острия. Чтобы исключить влияние формы и размеров острия, все измерения проводились на одном острие. Острие было прогрето при температуре 2800 К в течение нескольких часов, в результате чего оно приобрело стабильную форму с радиусом закругления вершины ~ 500 nm. Термополевая обработка проводилась в течение фиксированного промежутка времени 1 min.

После каждой термополевой обработки наблюдались полевое электронное изображение, и определялся тип происшедшего формоизменения. Если из-за появления микровыступов тип формоизменения определить было трудно, то производилось постепенное нагревание острия с наблюдением полевого электронного изображения. После определения типа формоизменения острие прогревалось при $T=2800$ К до возвращения к форме отжига. Для контроля возвращения острия в исходное состояние использовались полевые электронные изображения, характеристики Фаулера-Нордгейма и измерения контрольного напряжения, необходимого для получения эмиссионного тока $I=0.1$ μ А.

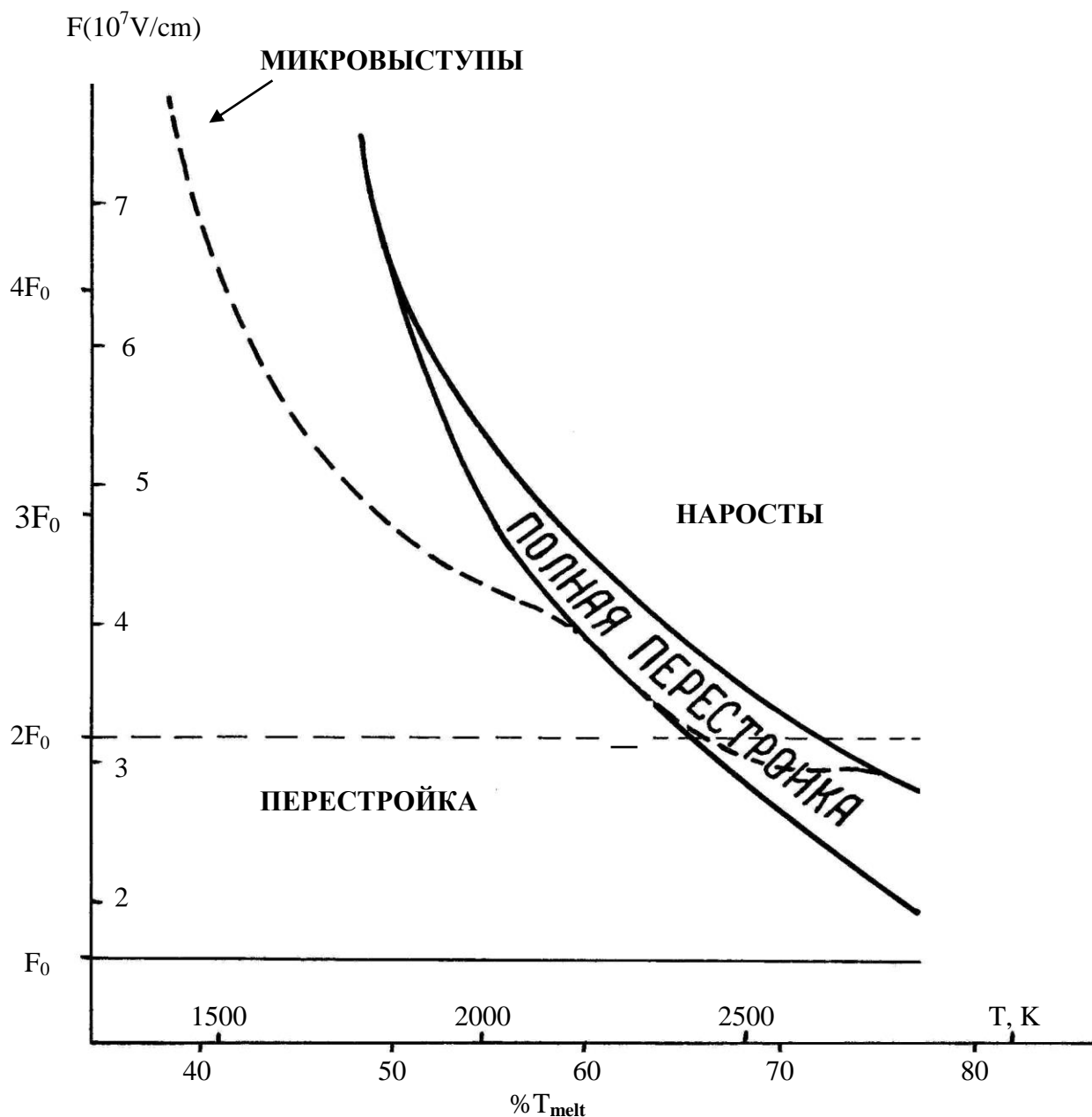


Рис. 50

Схема режимов термополевых формоизменений вольфрамового острия радиусом 0.5 мкм. F_0 – напряженность электрического поля, уравнивающего давление поверхностного натяжения. Нижняя шкала – температура термополевой обработки, выраженная в процентах от температуры плавления вольфрама. Пунктирная кривая – минимальная напряженность поля, при которой появляются микровыступы.

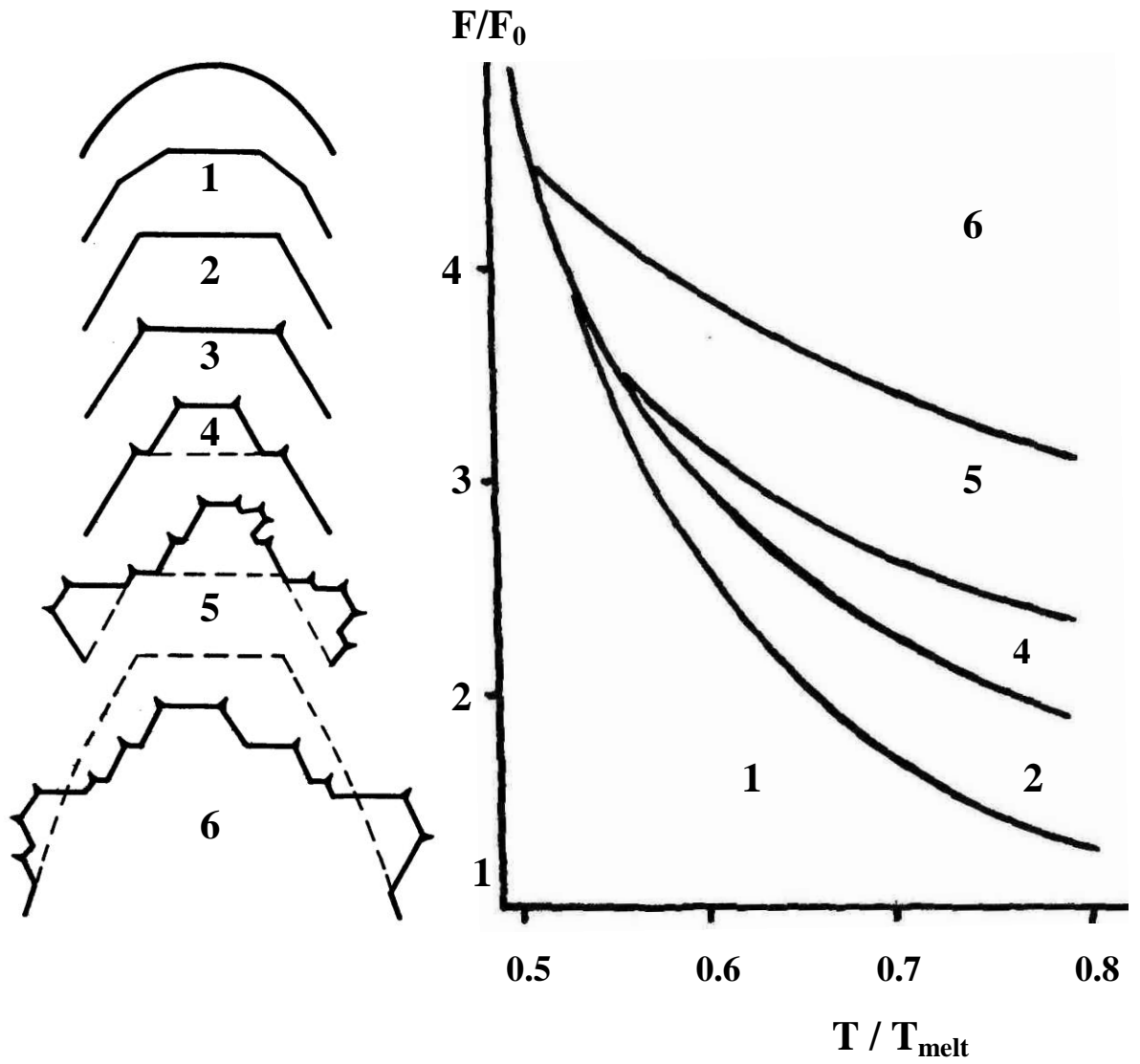


Рис. 51

Режимы термополевой обработки тугоплавких металлов.

F_0 – напряженность поля, уравнивающая поверхностное натяжение

острия формы отжига, T_{melt} – температура плавления.

На рис. 50 приведена полученная диаграмма режимов термополевой обработки вольфрамового острья. На основе этой диаграммы создана обобщенная безразмерная схема режимов термополевой обработки для тугоплавких металлов (рис. 51). Для получения этой схемы использованы результаты экспериментов с острьями из 6 металлов (W, Mo, Ta, Nb, Ir, Re). По оси абсцисс отложено отношение температуры острья при термополевой обработке к температуре плавления металла, по оси ординат – отношение начальной напряженности электрического поля на острие формы отжига к напряженности поля, давление которого уравнивает давление поверхностного натяжения на острие данного радиуса из данного металла [93, 94].

Схематические фигуры, обозначающие определенные типы формоизменений, обозначены теми же цифрами, что и области режимов в которых они наблюдаются:

- 1 – процессы перестройки острья в многогранник или образования ступеней
- 2 – полная перестройка – огранение вершины острья наиболее плотно упакованными плоскостями
- 3 – появление микровыступов на перестроенном острие или ступенях
- 4 – кристаллический рост преимущественно на вершине перестроенного острья
- 5 – рост наростов на гранях перестроенного острья
- 6 – превышение скорости полевого испарения с микровыступов над скоростью диффузионного притока с боковой поверхности острья, отступление вершины острья.

Конечно, по этой схеме нельзя точно определить режимы для получения определенного формоизменения конкретного острья. Особенно это относится к границам областей режимов. Однако схема помогает ориентироваться в термополевой обработке и находить примерные интервалы режимов.

5. НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

5.1. Термополевая обработка острийных эмиттеров

5.1.1. Введение

Металлические острия с радиусом закругления вершины порядка $1 \mu\text{m}$ и меньше используются в качестве эмиттеров электронов и ионов, а также зондов в сканирующем туннельном микроскопе. Механизмами эмиссии электронов являются полевая электронная (автоэлектронная) и взрывная эмиссии, а ионов – полевая ионизация (автоионизация), полевое испарение и полевая десорбция. Интенсивность эмиссии во всех этих механизмах сильно зависят от напряженности электрического поля у поверхности эмиттера. Поэтому важнейшим параметром эмиттера является так называемый фактор поля (полевой множитель) – коэффициент, связывающий напряженность электрического поля у поверхности эмиттера с напряжением, приложенным между эмиттером и другими электродами.

Фактор поля зависит от конфигурации электродов, но основную роль играют форма и размеры острия. Обычно напряженность поля неоднородна по поверхности вершины острия. Поэтому различают локальный фактор поля, определяющий напряженность поля в данной точке поверхности, и средний фактор поля острия. Последняя величина характеризует среднюю по эмиссии напряженность поля для участка поверхности, дающей основной вклад в эмиссию. Т.е. это напряженность поля, при которой тот же эмиссионный ток с такой же эмитирующей площади получался бы при однородном распределении напряженности поля по этой площади.

Для различных применений эмиттеров важны разные факторы поля. Если нужно получить просто поток электронов или ионов, а его распределение в пространстве имеет второстепенное значение, то большее значение придается среднему фактору поля. Если необходим узкий, локализованный в малом телесном угле пучок, то более важен локальный фактор поля.

Для получения больших эмиссионных токов применяются многоострийные системы [198-200, 6, с. 160-173]. В этом случае важнейшей задачей является получение одинаковых факторов поля для каждого острия – выравнивание многоострийного эмиттера по фактору поля. Отдельной задачей является получение острия-зонда для сканирующего туннельного микроскопа. В этом случае идеальной формой было бы острие в виде конуса или пирамиды с одним атомом на вершине. Для решения всех перечисленных задач можно попытаться использовать изучаемую в данной работе термополевую обработку острия – нагревание острия в электрическом поле для активации процессов поверхностной диффузии и полевого испарения.

Основными способами обработки острия в вакууме до начала данной работы были прогрев острия [23, 24, 117, 198-201] и холодное испарение полем [10, 12, 16]. Они использовались для очистки острия от загрязнений, сглаживания неоднородностей поверхности и увеличения радиуса острия. Кроме того, иногда применяются и другие методы, такие как ионная бомбардировка поверхности острия, холодное поленое испарение в среде химически активных газов, использование химически активных газов или адсорбатов, с последующим удалением продуктов реакции [107, 110, 202-205]. Термополевая обработка использовалась в форме перестройки вершины острия в многогранник для локализации эмиссии в узком телесном угле [112-117].

Проведенное подробное исследование формоизменения металлического острья при нагревании в электрическом поле, обнаружение новых процессов позволили предложить и опробовать новые приемы обработки острийных эмиттеров. Изложению этих приемов помогут схемы режимов формоизменений, приведенные на рис. 50 и 51. На рисунках схематично изображены типы формоизменений и примерные области режимов термополевой обработки, при которых эти формоизменения происходят.

5.1.2. Заострение: уменьшение радиуса и увеличение фактора поля [205]

Для уменьшения радиуса острия непосредственно в приборе в вакууме можно использовать термополевою обработку в области режимов 4, рис 50. В этом случае на вершине острия на грани, перпендикулярной к оси острия или близкой к этому положению, создаются условия для кристаллического роста из атомов, диффундирующих с боковой поверхности острия. На вершине острия растет усеченная пирамида, продолжающая острие. Длина острия увеличивается, диаметр его конечной части уменьшается. Если после термополевой обработки прогреть острие без поля, то получится острие формы отжига с меньшим радиусом и бóльшим фактором поля.

Во время термополевой обработки, приводящей к удлинению острия и уменьшению его радиуса, напряженность поля при постоянном напряжении постепенно растет и режим термополевой обработки может перейти в область 5 или даже 6. Это может остановить процесс заострения. Чтобы этого не случилось необходимо по мере заострения понижать приложенное напряжение. Нахождению режимов термополевой обработки и необходимой скорости снижения напряжения помогает использование микроскопии высокотемпературного полевого испарения – наблюдение полевого испарения с микровыступов во время термополевой обработки.

Рис. 52 иллюстрирует пример заострения острия. На рис. 52 а представлены полевые электронные изображения вольфрамового острия до (1) и после термополевой обработки и последующего высокотемпературного прогрева без поля (2). Режимы термополевой обработки: $T=2500$ К, напряжение снижалось от 5500 В до 3800 В со скоростью 100 В/мин, прогрев без поля при $T=1900$ К в течение 10 мин. На рис. 52 б – соответствующие характеристики Фаулера-Нордгейма. Из изменения наклона характеристик видно, что произошло увеличение фактора поля в 2 раза.

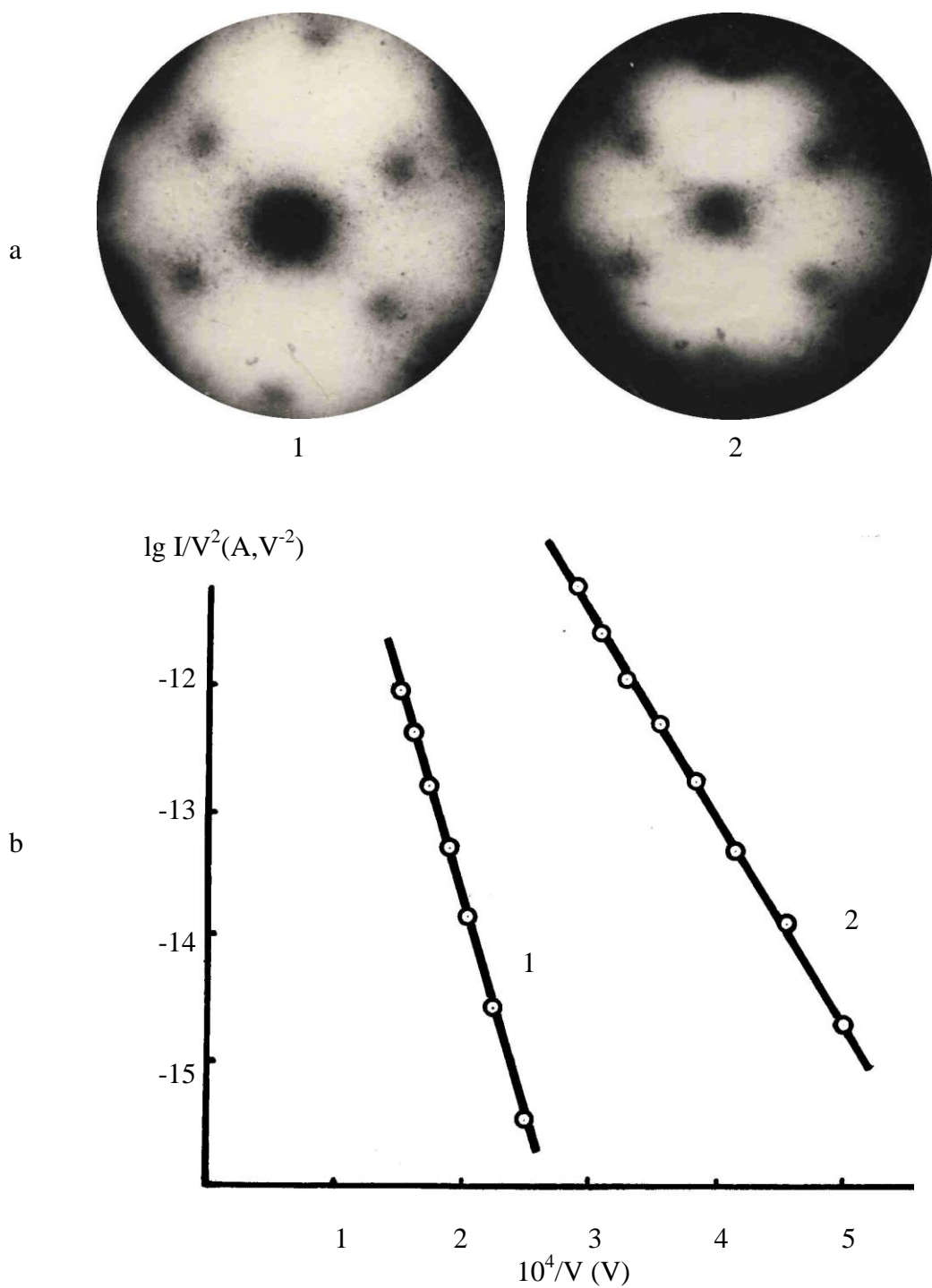


Рис. 52

Пример заострения вольфрамового острья при термополевой обработке.

а – полевые электронные изображения: б – характеристики Фаулера-Нордгейма.

1 – до обработки, 2 – после обработки ($T=2500$ К, $V=5500\div 3800$ В, (снижение V со скоростью 100 В/мин) и сглаживания прогревом ($T=1900$ К, 10 min).

5.1.3. Затупление [207]

Термополевая обработка в режимах области 6 приводит к затуплению острия, более интенсивному, чем при нагревании без поля. Значительное затупление происходит также при низких температурах и наиболее сильных полях из области режимов 1 (рис. 50). Радиус острия и его длина уменьшаются из-за превышения скорости полевого испарения с термополевых микровыступов над притоком атомов на вершину острия.

В области 6 микровыступы образуются на поверхности термополевых наростов. Если радиус острия и размеры наростов невелики, то после термополевой обработки можно высокотемпературным прогревом получить острие формы отжига с бóльшим радиусом и меньшим фактором поля.

Для тугоплавких металлов предельный радиус, до которого можно затупить острие прогревом без поля, составляет $1 \div 1.5 \text{ мкм}$. Термополевая обработка позволила продвинуть этот предел до $2 \div 3 \text{ мкм}$ для вольфрама и рения, и до $3 \div 4 \text{ мкм}$ для молибдена, тантала, ниобия и иридия. При бóльших радиусах полностью сгладить наросты не удается. Получается острие с "бугристой" поверхностью и со значительно бóльшим фактором поля, чем исходное острие.

Описанный способ является наиболее простым методом управляемого затупления острия (кроме простого прогрева без поля), не требует никаких дополнительных приспособлений. Необходима только возможность нагревания острия и подачи электрического напряжения необходимой величины между нагретым острием и другим электродом.

Термополевая обработка при низких температурах и сильных полях из области режимов 1 приводит к появлению микровыступов на перестроенном острие или на кристаллических ступенях и к полевому испарению с микровыступов. В этом случае также наблюдается отступление вершины острия и увеличение его радиуса.

При низких температурах для полевого испарения необходимы очень высокие напряженности поля. Применение таких полей приводит к большим механическим нагрузкам на острие, что может приводить к его разрушению. Вероятность разрушения тем больше, чем больше радиус острия. Этот факт ограничивает использование режимов области 1 для интенсивного затупления острия. Повышение температуры для снижения напряженности поля переводит режим в рассмотренную выше область 6.

5.1.4. Выравнивание фактора поля многоострийного эмиттера [208, 209]

Возможны 2 варианта выравнивания фактора поля: только термополевой обработкой и чередованием термополевой обработки и прогрева без поля.

В первом случае для выравнивания фактора поля необходимо нагреть все острия до одинаковой температуры и довести термополевую обработку многоострийного эмиттера до той стадии, при которой полевое испарение будет происходить с каждого острия. В этом случае в зависимости от области режимов (рис. 50, 51), в которое попадает острие, его радиус может увеличиваться или уменьшаться или оставаться неизменным, но поскольку при одной и той же температуре полевое испарение начинается и ограничивает рост микровыступов примерно при одинаковой напряженности поля, то и локальный фактор поля мест, с которых идет полевое испарение (термополевых микровыступов), окажется одним и тем же.

В результате описанной обработки получится многоострийный эмиттер, поверхность каждого острия в котором покрыта термополевыми микровыступами. Микровыступы на различных остриях могут находиться на перестроенном острие, ступенях или термополевых наростах. Недостатком такого эмиттера является его термическая нестабильность. При нагревании микровыступы будут затупляться, а фактор поля уменьшаться.

Однако, как показали эксперименты (см. далее), острия с термополевыми микровыступами могут быть достаточно стабильными полевыми источниками электронов и ионов. В последнем случае для получения ионных потоков могут использоваться явления полевой ионизации газов вблизи поверхности, непрерывной

полевой десорбции легко ионизируемых адсорбатов и высокотемпературного полевого испарения материала острия.

Стабильности эмиттера способствует тот факт, что используемое для эмиссии электрическое поле компенсирует сглаживающее действие поверхностного натяжения и стабилизирует микровыступы.

Второй вариант выравнивания сочетанием термополевой обработки и прогрева без поля позволяет получить термически стабильные острия формы отжига или близкой к ней. В стадии термополевой обработки острия необходимо нагреть до температуры, при которой возможно образование наростов. Выравнивание фактора поля происходит из-за того, что острия с разным фактором поля и, соответственно разной величиной напряженности поля, попадают в разные области режимов термополевой обработки. Если острия находятся при одинаковой температуре, то на диаграммах рис. 50 и 51 точки режимов попадут на вертикальную прямую. Острия с наименьшим фактором поля попадают в область заострения (4), их радиусы уменьшаются, а факторы поля возрастают. Острия со средним фактором поля попадают в область 5, их радиусы и факторы поля изменяются мало. Острия с наибольшими факторами поля подвергаются режимам из области 6, их радиусы увеличиваются, а факторы поля уменьшаются. Таким образом, различие в факторах поля уменьшается. Выравнивание с одновременным затуплением происходит и, если все острия попадают в область 6, поскольку, чем выше напряженность поля, тем интенсивнее полевое испарение и вызванное им затупление.

Следует отметить, что описанные способы приводят к выравниванию именно факторов поля, а не радиусов острия, как это происходит, например, при прогреве многоострийного эмиттера без поля. Фактор поля зависит не только от радиуса острия, но и от других параметров (формы и размеров каждого острия, их расположения относительно друг друга и других электродов).

Параллельно с нашими работами исследования и разработки способов затупления острия и выравнивания многоострийных полевых электронных катодов (автокатодов) проводились в группе Г.Н. Фурсея [210-212]. В этих работах использовались методики полевой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Были получены хорошие результаты выравнивания фактора поля многоострийного катода и получения примерно одинаковых токов полевой электронной эмиссии с каждого острия при применении последовательно термополевой обработки и высокотемпературного прогрева без поля [211].

В качестве механизма интенсивного затупления и, соответственно, выравнивания радиусов острия, была предложена следующая схема. Во время термополевой обработки при определенных режимах происходит "критическая перестройка" острия, приводящая к разрыхлению поверхности. При последующем нагревании без поля это приводит к усилению поверхностной диффузии и к интенсивному затуплению острия [211]. Однако, как показали наши эксперименты с использованием полевой ионной микроскопии, десорбционной микроскопии непрерывного действия и микроскопии высокотемпературного полевого испарения, затупление острия происходит уже непосредственно во время термополевой обработки и механизмом, приводящим к затуплению, является поленое испарение материала острия через термополевые микровыступы.

5.2. Формирование острия – зонда сканирующего туннельного микроскопа

Для работы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) требуется зонд в виде металлического острия с единичным атомом на вершине. В качестве зонда часто используется острие произвольной формы, случайно оканчивающееся одним атомом. Воспроизводимое изготовление такого острия представляет определенные технологические трудности, и были предложены различные достаточно изощренные приемы для производства таких зондов [162, 163].

Идеальным зондом для СТМ, на наш взгляд, было бы острие в форме конуса или пирамиды с одним атомом на вершине. В разделе 3.4.4 была показана возможность получения с помощью термополевой обработки острия, оканчивающегося многогранным углом с единичным атомом на вершине. Такое острие можно было бы изготавливать в отдельной вакуумной камере с последующим переносом в СТМ.

Но наилучшим способом приготовления острия была бы термополевая обработка непосредственно в камере СТМ. Для этого необходимо иметь возможность нагревать острие до температур, активирующих поверхностную диффузию, и подавать напряжение, создающее на поверхности острия поле, компенсирующее действие поверхностного натяжения ($\sim 10^7$ V/cm). В этом случае, кроме изготовления острия-зонда, можно было бы с помощью термополевой обработки восстанавливать острие, поврежденное, например, неудачным контактом с исследуемым объектом.

5.3. Локализация эмиссии и полевая электронная эмиссия перестроенного острья и термополевых микровыступов

Локализация эмиссии, т.е. уменьшение площади участка поверхности эмиттера, с которого идет эмиссия, и уменьшение телесного угла, в котором лежат траектории эмитированных частиц, является важным фактором для электронно-оптических приложений. Возможности локализации полевой электронной эмиссии неоднократно исследовались [113-117, 213-215]. В данной работе показано, что с использованием термополевой обработки острья в режиме перестройки, локализация может быть доведена до предела – эмиссии электронов и ионов с единичного атома на вершине многогранного угла.

Полевые эмиттеры электронов (автокатоды) обладают уникальными свойствами для получения и фокусировки электронных пучков с большой плотностью тока. Применение полевых электронных эмиттеров в электронной микроскопии и электронной литографии значительно улучшило характеристики приборов [114, 121-130, 216, 217]. Перестроенное в многогранник острье является эффективным источником электронов, обладающим рядом ценных для электронно-оптических применений свойств. К таким свойствам можно отнести: малый размер источника электронов, удобное для фокусировки радиальное расхождение электронных траекторий с малым разбросом тангенциальных составляющих скорости, очень большая электронная яркость (ток, деленный на эмиссионную площадь и объемный угол электронного пучка).

Еще одним преимуществом использования перестроенного острья в качестве эмиттера является его более высокая по сравнению с острьями другой формы устойчивость к разрушению при отборе больших эмиссионных токов. Нагревание

эмиттера, происходящее при больших токах полевой электронной эмиссии в стационарном режиме, активирует поверхностную самодиффузию. Форма эмиттера изменяется, что обычно приводит к усилению локальных напряженностей поля, лавинообразному росту эмиссионного тока и разрушению эмиттера. Перестроенное в электрическом поле острие полностью или частично лишено этого недостатка, поскольку оно уже подверглось обработке прогревом в поле и его форма может быть равновесной или стационарной в электрическом поле, и не изменяться при полевой поверхностной самодиффузии. Кроме того, при эмиссии с многогранного угла геометрия перестроенного острия обеспечивает в сравнении с эмиттерами другой формы меньший нагрев джоулевым теплом и лучший теплоотвод от эмитирующего участка поверхности.

Полевая электронная эмиссия перестроенного острия и возможности локализации эмиссионного тока в узком телесном угле до данной работы исследовались неоднократно [112-117]. Применявшиеся методы не позволяли детально изучить изменения формы острия, происходящие при отборе тока полевой электронной эмиссии. Кроме того, эксперименты ограничивались относительно малыми токами эмиссии. В данной работе для изучения возможности получения полевой электронной эмиссии предельно большой плотности тока с перестроенного острия и с термополевых микровыступов на перестроенном острие и для выявления причин ограничения тока проведены специальные эксперименты двух типов.

Первые эксперименты осуществлялись с использованием полевого электронного микроскопа (проектора) в виде отпаянной стеклянной колбы с нанесенной на внутреннюю поверхность пленки SnO в качестве анода (см. рис. 1). Эксперименты второго типа проводились с использованием металлической установки полевого эмиссионного микроскопа, приспособленной для исследования полевой электронной эмиссии при больших токах.

Перед началом работы острие прогревалось при $T=2600\div 2800$ К в течение нескольких часов для очистки и формирования равновесной скругленной вершины острия (формы отжига) с радиусом закругления $0.5\div 1$ μm . Термополевая обработка острия проводилась при $T=2200\div 2800$ К и $F>2\times 10^7$ V/cm в течение нескольких минут до получения формы перестроенной в многогранник вершины острия или перестроенного острия с микровыступами.

В экспериментах [218-220] с использованием отпаянного стеклянного полевого электронного микроскопа снимались вольтамперные характеристики Фаулера-Нордгейма и фотографировались полевые электронные изображения острия. Характеристики и изображения регистрировались при повышении напряжения и тока полевой электронной эмиссии до определенных значений (восходящая ветвь характеристики) и последующем понижении (нисходящая ветвь). Выводы о площади эмиссии, плотности тока и происходящих изменениях формы острия делались на основании сравнения наклонов прямолинейных участков характеристик и полевых электронных изображений на восходящей и нисходящей ветвях.

На рис. 53 представлены характеристики Фаулера-Нордгейма перестроенного острия с микровыступами для двух экспериментов. Перестройка в обоих случаях проводилась при $T=2300$ К, $V=6.2$ kV в течение 1.5 min. В одном случае образовалось 4 микровыступа в районе двух граней {001} (см. рис. 26 а), в другом – 2 микровыступа у одной из граней. В таблице 4 приведены значения полных эмиссионных токов с острия, плотностей тока, вычисленных на линейных участках характеристик, эмиссионных площадей, вычисленных с использованием этих значений плотности тока и площади эмиссии, приходящиеся на один микровыступ.

$\lg I/V^2$ (A, V⁻²)

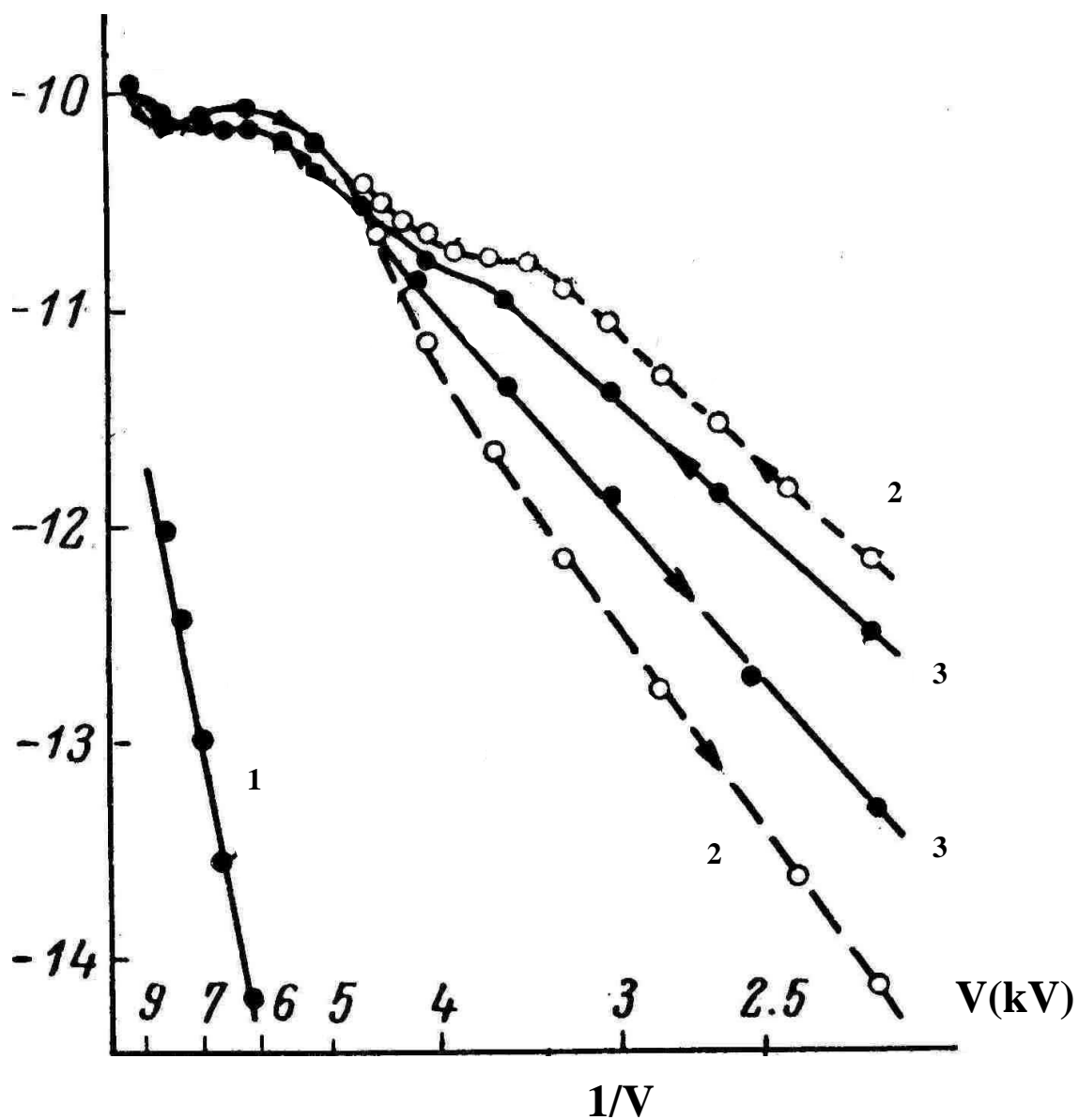


Рис. 53

Характеристики Фаулера-Нордгейма полевой электронной эмиссии перестроенного острья с микровыступами: прямая 1 – исходное острие формы отжига, штриховая кривая 2 – перестроенное острие с четырьмя микровыступами, сплошная 3 – с двумя микровыступами.

| Характеристика | Интервал напряже- ний (kV) | Интервал эмиссионных токов (A) | Интервал плотностей тока (A/cm ²) | Площадь эмиссии (cm ²) | Площадь на 1 микро- выступ |
|---|----------------------------------|--|---|--|-------------------------------------|
| Исходное острие формы отжига | 6 ÷ 8 | $2.4 \cdot 10^{-7} \div 6 \cdot 10^{-5}$ | $36 \div 1.2 \cdot 10^4$ | $5.5 \cdot 10^{-9}$ | |
| Восходящая ветвь 1, линейный участок | 2.2 – 3.2 | $3 \cdot 10^{-6} \div 1.2 \cdot 10^{-4}$ | $1.2 \cdot 10^7 \div 4.1 \cdot 10^8$ | $3 \cdot 10^{-13}$ | $7.5 \cdot 10^{-14}$ |
| Нисходящая ветвь 1, линейный участок | 4.6 – 2.2 | $8 \cdot 10^{-4} \div 1.2 \cdot 10^{-8}$ | $5 \cdot 10^8 \div 2 \cdot 10^4$ | $1.6 \cdot 10^{-12}$ | $4 \cdot 10^{-13}$ |
| Восходящая ветвь 2, линейный участок | 2.2 – 2.5 | $1.4 \cdot 10^{-6} \div 1.2 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^7 \div 7.5 \cdot 10^8$ | $1.5 \cdot 10^{-13}$ | $7.7 \cdot 10^{-14}$ |
| Нисходящая ветвь 2, линейный участок | 7.0 – 2.2 | $3.8 \cdot 10^{-3} \div 2.4 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^9 \div 5.8 \cdot 10^5$ | $4.5 \cdot 10^{-13}$ | $2.2 \cdot 10^{-13}$ |

Таблица 4

Эмиссионные параметры, полученные из характеристик рис. 53

Характеристики Фаулера-Нордгейма имеют линейные участки на обеих ветвях при токах $< \sim 100 \mu\text{A}$. При бóльших токах восходящая ветвь отклоняется от прямой в сторону малых токов и нисходящая ветвь после достижения таких токов проходит ниже восходящей и имеет больший наклон. Это говорит об уменьшении фактора поля эмитирующих участков поверхности и увеличении площади эмиссии. Т.е. острые эмитирующие участки поверхности острия сглаживаются (затупляются). О том же свидетельствуют и полевые электронные изображения.

Увеличение эмиссионного тока до $\sim 1 \text{ mA}$ с одного микровыступа приводит к исчезновению микровыступов. Эмитируют только трехгранные углы $\langle 111 \rangle$. Исчезновению микровыступов предшествует уменьшение наклона характеристики Фаулера-Нордгейма. Можно сделать вывод, что в этих условиях эмитирующие микровыступы и прилегающие участки нагрелись до температуры, достаточной для сглаживания микровыступов. Опыты по нагреванию вольфрамового острия с микровыступами показали, что их сглаживание начинается при $T \sim 1200 \text{ K}$.

После исчезновения микровыступов в интервале эмиссионных токов $5 \div 10 \text{ mA}$ происходит усиление эмиссии углов $\langle 111 \rangle$ и увеличение наклона характеристики Фаулера-Нордгейма. На полевых эмиссионных изображениях усиливается контраст изображений углов $\langle 111 \rangle$ по сравнению с окружающей поверхностью. Эмиссия с углов возрастает. Это может быть связано как с тепловым вкладом в эмиссию, так и с «вытягиванием», обострением углов и усилением локального электрического поля.

Максимальный ток полевой электронной эмиссии, полученный в этих экспериментах, составлял 20 mA . При этом токе поверхность вершины острия сгладилась, исчезли острые трехгранные углы $\langle 111 \rangle$. Отбор тока продолжался в течение 30 секунд. Опыт пришлось прекратить из-за разогрева стекла колбы полевого электронного микроскопа, которое под действием атмосферного давления начало вдавливаться внутрь.

Г.Н. Фурсей с сотрудниками провели аналогичные эксперименты [221, 222, 6, с. 100-164] с использованием более подходящей для таких измерений металлической вакуумной установки с зондовым отверстием в аноде и коллектором электронов. По расчетам авторов при токе полевой электронной эмиссии 6.2 mA с микровыступа плотность тока составляла $j=7.5 \times 10^{10}$ A/cm², а эмиссионная площадь – $s=1.8 \times 10^{-13}$ cm², что попадает в интервал измеренных нами эмиссионных площадей и эмиссионных токов одного микровыступа. Максимальная полученная плотность тока оценивается как $\sim 10^{11}$ A/cm² (величина эмиссионного тока не приводится).

Одним из факторов, ограничивающих величину тока полевой электронной эмиссии с острия, является омический нагрев участков эмиттера, через которые электрический ток подводится к эмиттирующему участку острия. Получение максимально больших эмиссионных токов возможно при особой форме острия. Для получения такой формы острия были разработаны специальные способы электролитического травления металлической проволоки [30, 31]. Применение этих способов позволяет получить острия, которые состоят из цилиндрической части диаметром равным (или немного меньше) диаметру исходной проволоки и короткой конической части. Длина конуса порядка диаметра проволоки. Описанные выше эксперименты проведены с остриями, изготовленными одним из этих способов [30].

Следует отметить, что напряжение, при котором происходят процессы, начиная с исчезновения микровыступов, превышает по величине противоположное по знаку напряжение, при котором происходила термополевая обработка острия, приведшая к получению этой формы перестроенного острия с микровыступами. Сглаживание микровыступов начинается при напряжении примерно равном напряжению термополевой обработки, а отбор максимального тока и сглаживание углов при напряжении в 1.5 раз превышающем его. Т.е., отрицательное давление электрического поля должно было быть достаточным для компенсации

сглаживающего действия поверхностного натяжения. Тем не менее, происходило затупление эмитирующих участков острия.

Появление полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия позволило провести исследования полевой электронной эмиссии большой плотностью тока с перестроенного острия на другом уровне [223]. На рис. 54 приведена схема металлической установки полевого эмиссионного микроскопа, применявшейся при исследовании полевой электронной эмиссии высокой плотности тока с перестроенного острия.

Полевые электронные и десорбционные изображения получались с помощью детектора из двух микроканальных пластин и люминесцентного экрана. Была предусмотрена возможность вращения держателя острия. Во время работы использовались три основных положения острия: центральное – для получения эмиссионных и десорбционных изображений, правое – для отбора интенсивных токов полевой электронной эмиссии и левое – для нанесения на острие изображающих адсорбатов.

Направление электронного потока в металлическую трубу было предназначено для защиты микроканальных пластин от разрушения большими токами и для уменьшения десорбции молекул и ионов с электродов и стенок камеры под воздействием потока электронов, и, соответственно, ослабления ионной бомбардировки и загрязнения поверхности эмиттера.

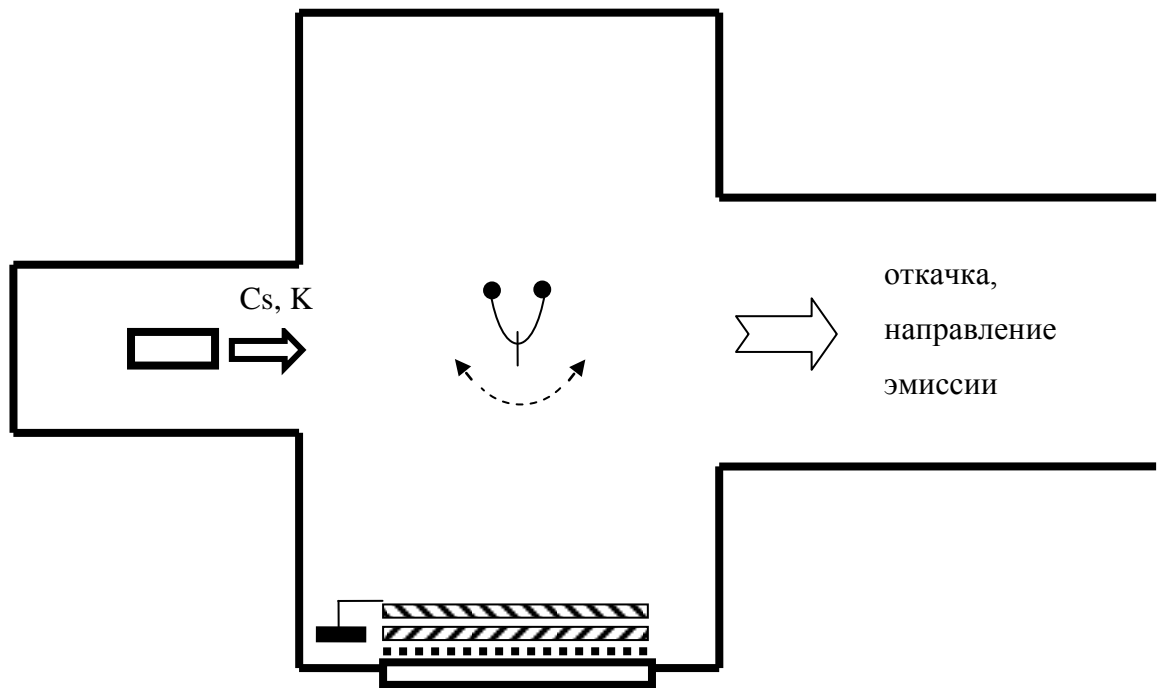


Рис. 54

Схема установки для изучения полевой электронной эмиссии при больших эмиссионных токах.

Для изучения изменений формы острия использовались методики полевой электронной микроскопии, полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима с цезием в качестве изображающего адсорбата, микроскопии высокотемпературного полевого испарения и вольтамперные эмиссионные характеристики Фаулера-Нордгейма, которые снимались на всех этапах эксперимента. Основные эксперименты проведены на острие с ориентацией оси, близкой к кристаллографическому направлению $\langle 111 \rangle$. После термополевой перестройки эмитировал только один угол $\langle 111 \rangle$.

Переход к изучению влияния отбора эмиссионных токов на форму перестроенного острия осуществлялся тремя способами. Первый – непосредственно после термополевой обработки и наблюдения полевых электронных изображений острие поворачивалось в положение отбора эмиссии, и производился отбор эмиссионного тока. Второй – переход к эмиссионным нагрузкам следовал за наблюдениями полевых десорбционных изображений непрерывного режима, на последней стадии которых острие нагревалось до $T \geq 500$ К и цезий с острия термически десорбировался. Третий – после термической десорбции цезия к острию прикладывался тот же потенциал, что был при термополевой обработке, и острие в течение 2 минут прогревалось при $T = 1000 \div 2600$ К. Последняя операция имела целью с уверенностью очистить острие от изображающего адсорбата и других возможных загрязнений, а также восстановить форму острия, которая могла измениться при адсорбции цезия и получении полевых десорбционных изображений.

Эмиссионные и десорбционные изображения, а также характеристики Фаулера-Нордгейма не выявили заметных отличий при использовании этих трех способов, что свидетельствует в пользу того, что нанесение цезия и его термическая и полевая десорбция не оказывают заметного влияния на структуру поверхности и форму перестроенного вольфрамового острия.

Использование полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия позволило изучить форму всей вершины перестроенного острия до и после отбора больших эмиссионных токов. Рисунки 55 – 57 иллюстрируют эксперимент, проведенный с острием, форма которого была наиболее приближена к идеальному трехгранному углу с вершиной угла в виде единичного атома. Режимы термополевой обработки: $V=9700$ V, $T= 2200$ K, $t=120$ s.

На рис. 55 a-d и 56 a показаны полевые электронные и десорбционные изображения вольфрамового острия после термополевой обработки, а на рис. 55 e – схема полученной формы вершины острия. Рис. 56 b-f представляют десорбционные изображения того же острия после отбора тока полевой электронной эмиссии 100 μ A в течение 5 минут. На рис. 57 приведены характеристики Фаулера-Нордгейма, эмиссионный ток (I) приведен в A, напряжение V в V.

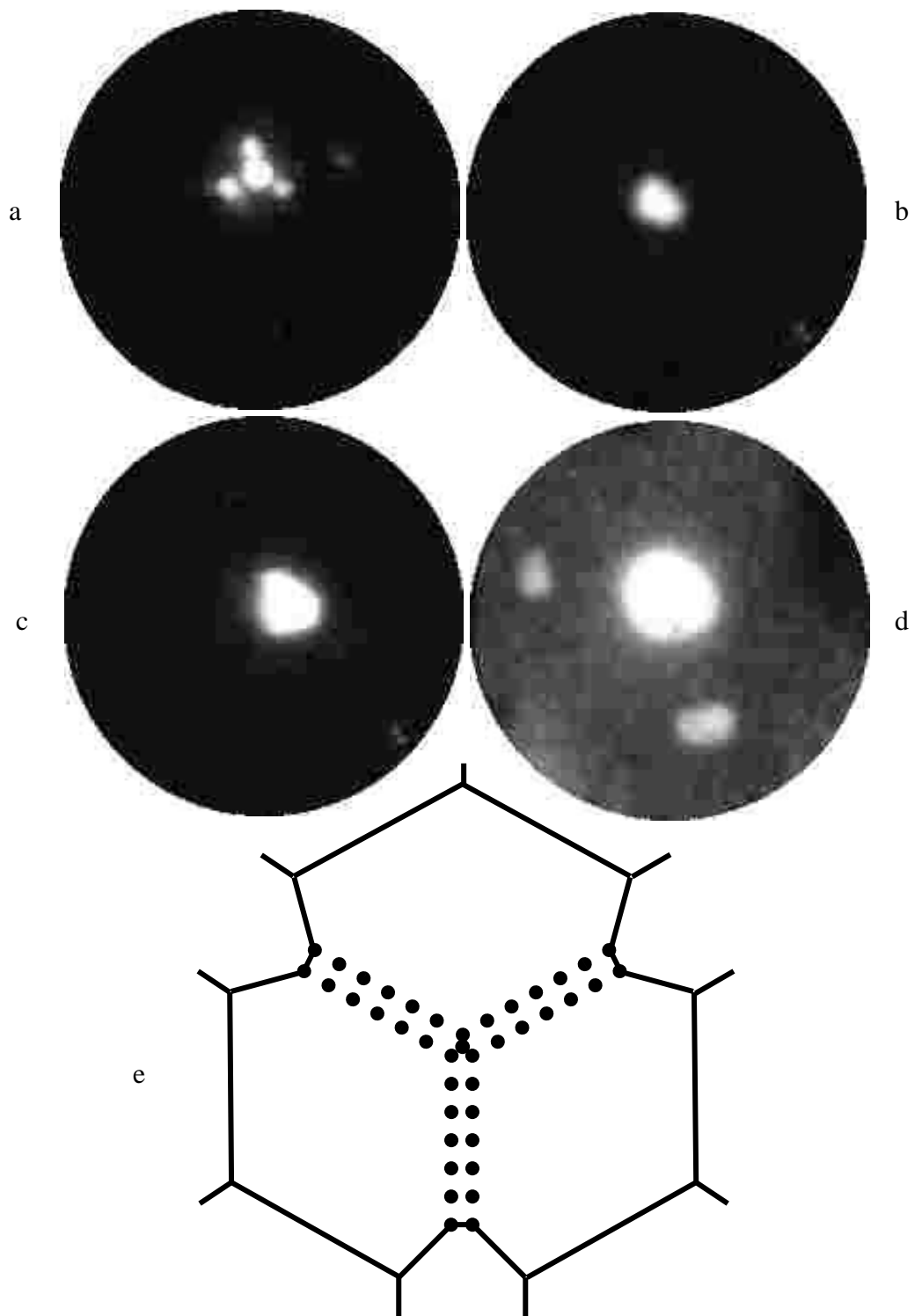


Рис. 55

Полевая электронная эмиссия трехгранного угла перестроенного вольфрамового острья: а – полевое десорбционное изображение, б – д – полевые электронные изображения, е – схема перестроенного острья. Эмиссионные токи: б – 1 нА, с – 10 нА, д – 1 мкА.

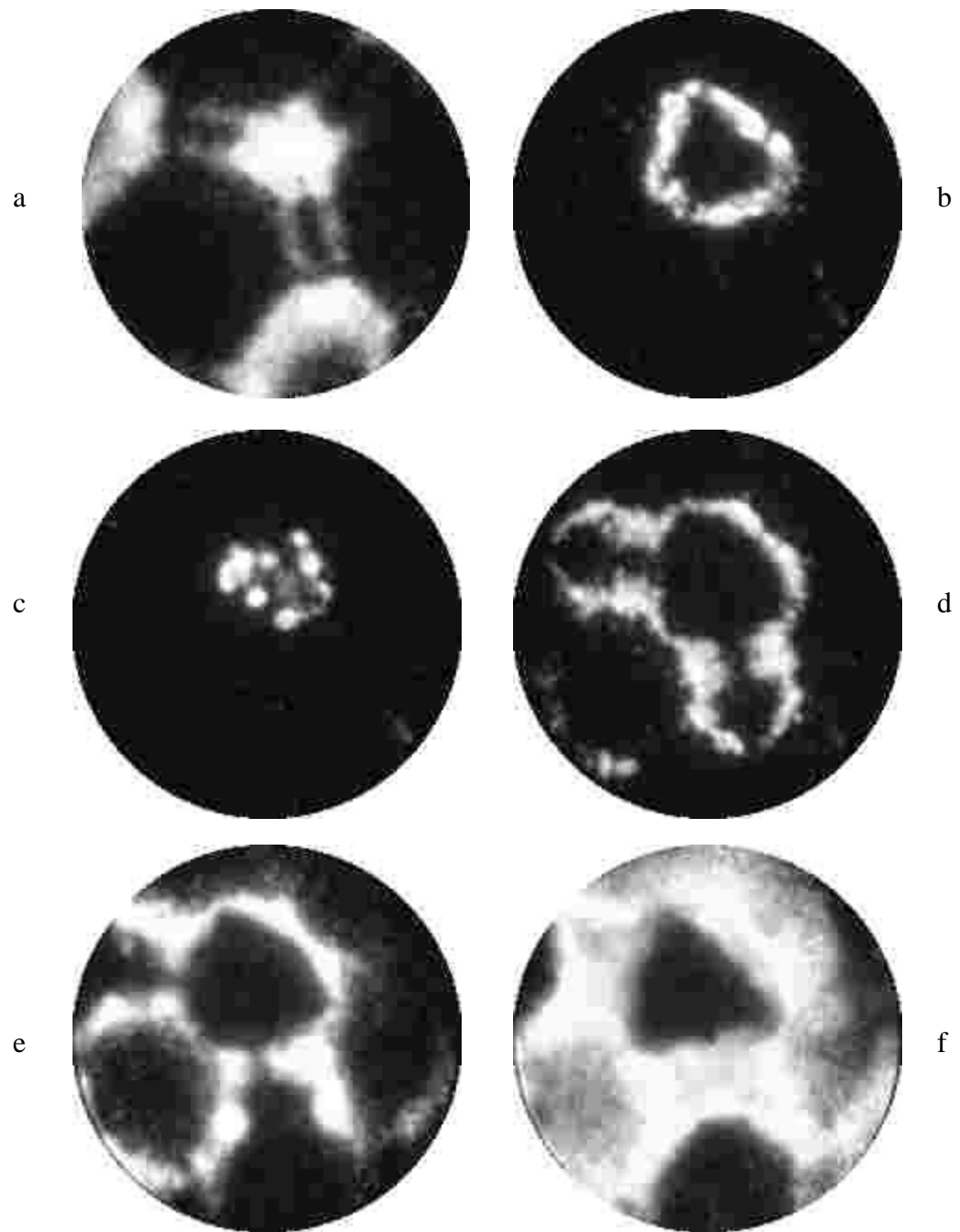


Рис. 56

Изменение формы трехгранного угла при токе полевой электронной эмиссии 100 μ A. Полевые десорбционные изображения: a – до отбора тока, b-f – после отбора тока.

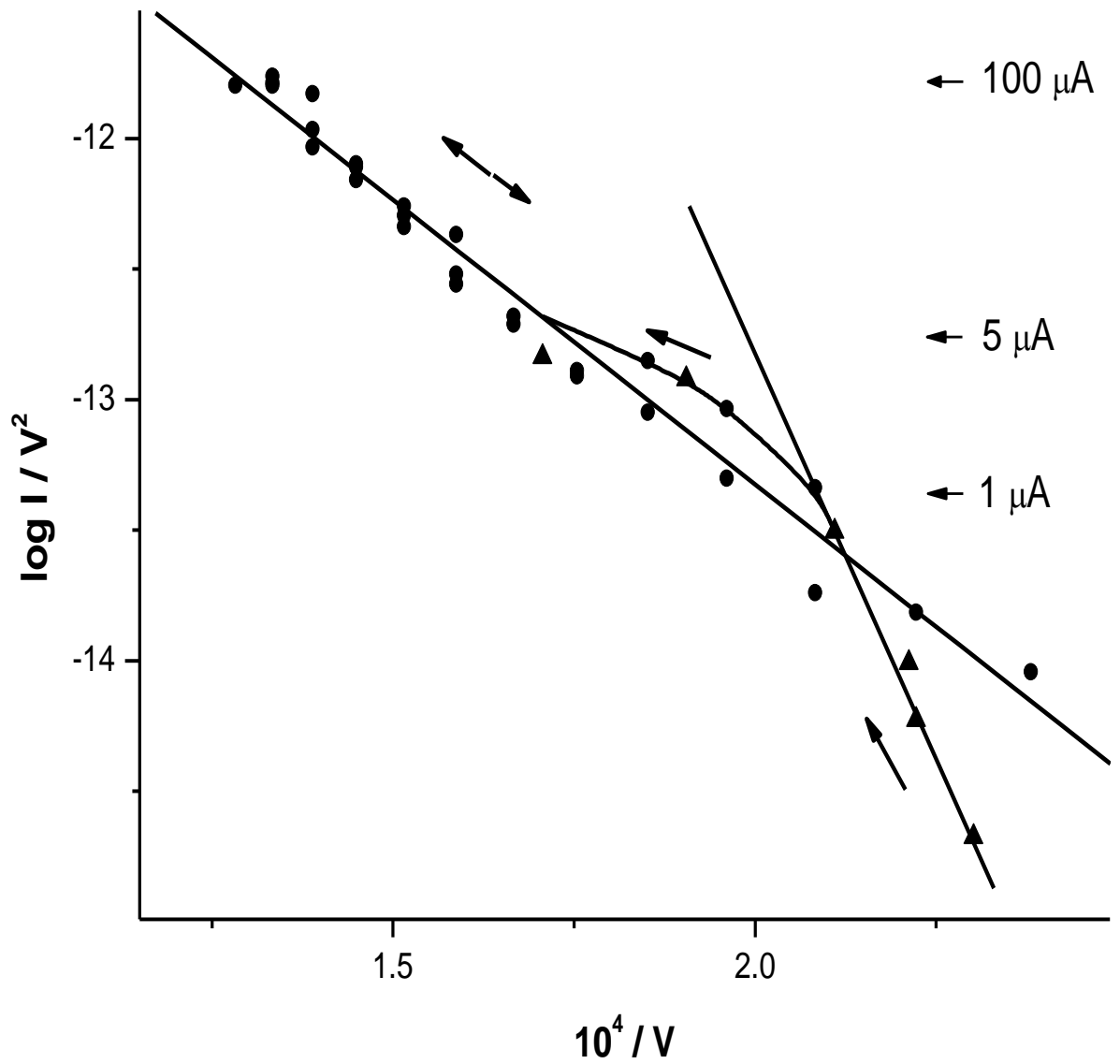


Рис. 57

Характеристики Фаулера-Нордгейма полевой электронной эмиссии перестроенного вольфрамового острья с монокристаллическим трехгранным углом $\langle 111 \rangle$ на вершине.

Непосредственно после перестройки острия ребра трехгранного угла состояли из длинных плоскостей $\{112\}$, каждая из которых состояла из двух плотноупакованных рядов атомов (рис. 55 а и 55 е), грань (111) отсутствует, а на вершине угла расположен единичный атом (рис. 55 а).

После отбора эмиссионного тока $100 \mu\text{A}$ огранка острия изменилась. Изменения произошли в наиболее острых участках поверхности – вершине трехгранного угла и его ребрах. На вершине угла появилась грань (111), перпендикулярная оси угла. То есть вершина угла «срезана» плоскостью (111). Грани $\{112\}$, образующие ребра угла, расширились и на ребрах появились ступени и новые грани, которых не было на острие до отбора тока.

Ребра угла из длинных и узких плоскостей $\{112\}$ (шириной в 2 атомных ряда) превратились в области, состоящие из плоскостей $\{112\}$ и $\{001\}$ и их ступеней. Плоские грани $\{011\}$ и $\{001\}$, которые были на острие до отбора тока, сохранились. Размеры граней $\{011\}$ уменьшились за счет расширения ребер и появления ступенчатых и скругленных переходных областей между плоскостями $\{011\}$, $\{001\}$ и $\{112\}$.

Характеристика Фаулера-Нордгейма, снятая при первоначальном подъеме эмиссионного тока (кривая 2, рис. 57), показывает, что изменения формы острия и эмиссионных характеристик начинаются при токе $\sim 100 \text{ nA}$, а основные изменения произошли в интервале токов $1 \div 5 \mu\text{A}$.

При дальнейшем увеличении тока до $100 \mu\text{A}$ эмиссионные характеристики острия изменялись мало. После выдержки при токе $100 \mu\text{A}$ в течение 5 минут форма острия стабилизировалась и не изменялась заметным образом при отборе эмиссионного тока вплоть до $150 \mu\text{A}$. Характеристика Фаулера-Нордгейма, снятая (в интервале токов $0 \div 150 \mu\text{A}$) после отбора тока $100 \mu\text{A}$ была прямой как при повышении напряжения, так и при понижении.

Плотности тока, при которых происходили изменения формы эмиттера, можно определить из характеристик Фаулера-Нордгейма и эмиссионных и десорбционных изображений. Сравнение изображений десорбционного изображения рис. 55 а и полевых электронных рис. 55 b-d показывает, что первоначальная площадь эмиссии в интервале токов $0,1 \div 1$ мкА составляла $\sim 10^{-14}$ см². Соответственно, изменения формы атомарно острого эмиттера начались при плотностях тока $10^7 \div 10^8$ А/см². При повышении тока до 100 мкА площадь эмиссии увеличилась до $\sim 10^{-13}$ см² и плотность тока составляла $\sim 10^9$ А/см².

Выводы о локальной плотности тока в данном случае сделаны на основании сравнения измеренных эмиссионных токов и эмиссионных площадей, определенных из полевых десорбционных изображений эмиттера, полученных в том же эксперименте. Т.е., эти значения плотности тока можно считать непосредственно измеренными. В других случаях максимально полученные плотности тока определялись из оценки эмиссионных площадей по полевым ионным изображениям типичных микровыступов [218, 219], полученных в других экспериментах на других остриях [155, 185, 186], и измеренных эмиссионных токов, или по теоретическим вычислениям [221, 222] последнем случае максимальные плотности тока оценивались как $10^{10} \div 10^{11}$ А/см².

Эти плотности тока можно сравнить с потоком электронов в металле, пересекающем плоскость. Т.е., эта та плотность эмиссионного тока, которая была бы, если бы все электроны зоны проводимости, имеющие нормальные составляющие импульса по направления к эмиссионной поверхности, свободно выходили бы в вакуум.

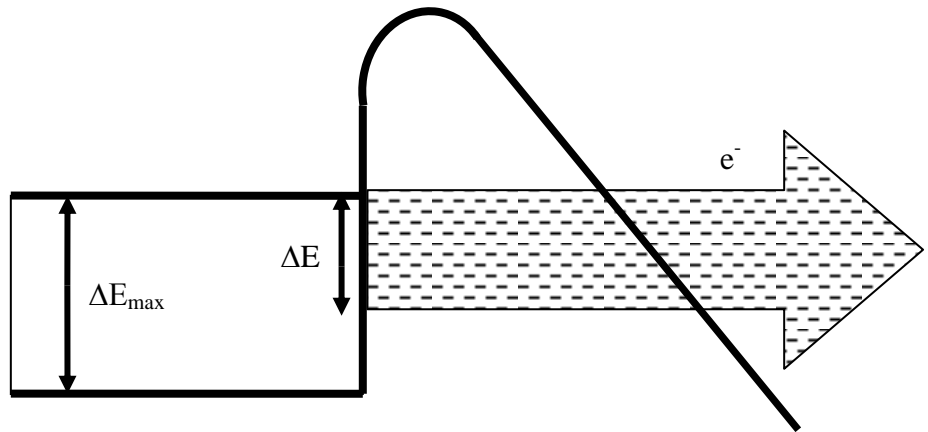


Рис. 58

Схема, поясняющая оценку максимальной плотности тока полевой электронной эмиссии

В приближении свободных электронов [224-226]:

$$j_{\max} = 4\pi e^2 m h^{-3} \Delta E^2 = 4.3 \cdot 10^9 \Delta E^2, \quad (4.3.ф1)$$

где ΔE – интервал энергий, с которого выходят в вакуум все электроны, отсчитанный вниз от уровня Ферми, j_{\max} – в A/cm^2 , ΔE – в eV (см. рис. 58).

Если предположить ΔE равным всей ширине зоны проводимости, т.е. ΔE_{\max} порядка 10 eV, то максимальная плотность эмиссионного тока составит $4.3 \cdot 10^{11} \text{ A/cm}^2$. У вольфрама $\Delta E_{\max} \approx 6 \text{ eV}$, тогда $j_{\max} = 1.5 \cdot 10^{11} \text{ A/cm}^2$.

Определение плотности эмиссионного тока с использованием характеристик Фаулера-Нордгейма дает хорошее совпадение с непосредственным измерением в случае сравнительно малых плотностей тока ($\leq 10^5 \text{ A/cm}^2$) и больших радиусах кривизны эмитирующей поверхности ($\geq 10^{-5} \text{ cm}$). В рассматриваемых примерах эти условия не выполняются. В условиях больших плотностей тока, и, следовательно, высоких напряженностях электрического поля, отличие формы барьера от модели, использованной при выводе формулы Фаулера-Нордгейма, приводит к заметным отклонениям от этой формулы [227].

Другим фактором, осложняющим вычисление плотности тока, является значительная неоднородность поля вблизи эмиттера с радиусом кривизны $\sim 10^{-7} \text{ cm}$ [228-230]. Проведенное в настоящей работе непосредственное измерение формы эмиттера и эмиссионной площади с атомным разрешением может быть полезным как для оценки максимально возможных плотностей эмиссионных токов, так и для проверки теории полевой электронной эмиссии.

Использовавшаяся форма эмиттера (перестроенное в электрическом поле острие) была равновесной в электрическом поле и не изменялась при нагревании в поле при положительном потенциале острия до $T=2600 \text{ K}$. Однако при приложении потенциала противоположного знака и отборе тока полевой электронной эмиссии

происходили заметные изменения формы острия. Это может быть связано с несколькими причинами.

Приложенное к острию напряжение при эмиссии отличается от величины напряжения при термополевой обработке. Обработка производилась при $V=9,7$ kV, а эмиссия отбиралась при $V=7$ kV. Однако изменение формы происходит и при напряжении, равном и превышающем напряжение термополевой обработки. Например, в описанных выше экспериментах термополевая обработка проходила при $V=6.2$ kV, а сглаживание микровыступов и углов во время отбора тока полевой электронной эмиссии происходило при напряжениях вплоть до $V=9.2$ kV, т.е. в 1.5 раза больше. Возможно, что существенную роль играет то, что при эмиссии поле на поверхности эмиттера ослаблено пространственным зарядом эмитированных электронов.

Вторая возможная причина – отличие распределения температуры по острию. В случае термополевой обработки нагревание вершины острия происходит за счет теплопроводности от его основания к вершине. При эмиссии тепло выделяется в эмиссионной области на вершине острия и распространяется в противоположном направлении от вершины острия к основанию. В нашем случае площадка эмиссии размером порядка 1 nm находится на вершине пирамиды со средним углом раствора примерно 120° . Геометрия эмиттера обеспечивает хороший теплоотвод от эмитирующей области, что создает при эмиссии большой перепад температуры на вершине острия. Таким образом, к движущим силам поверхностной диффузии, наряду с поверхностным натяжением и давлением электрического поля, добавляются градиент температуры вдоль поверхности острия от его вершины к основанию и неоднородное тепловое расширение.

Наличие данных факторов может быть причиной того, что при полевой электронной эмиссии большой плотности тока появляется особая форма острия, которая не совпадает с известными формами, получаемыми при термополевой обработке и последовательном сочетании термополевой обработки с прогревом без поля. Форма острия, полученная при эмиссии, отличается от перестроенного в поле острия только в областях, прилегающих к вершине угла. Другие участки поверхности острия при эмиссии не изменились.

Это связано, вероятно, с тем, что поле на участках поверхности с наибольшей кривизной (вблизи вершины угла) недостаточно для компенсации сглаживающего действия поверхностного натяжения из-за снижения напряженности поля пространственным зарядом эмитированных электронов. И в то же время температура, достаточная для активации поверхностной диффузии, имеется только там же в непосредственной близости от области эмиссии. Получаемая в результате отбора эмиссионного тока $>50 \mu\text{A}$ с угла перестроенного острия форма является стабильной при полевой электронной эмиссии и сохраняется при саморазогреве эмиттера эмиссионным током.

Важными для электронно-оптических приложений параметрами являются такие характеристики эмиттера, как эмиссионная площадь, плотность тока эмитированных электронов, телесный угол, в котором сосредоточены траектории большей части эмитированных электронов, и электронная яркость электронного источника.

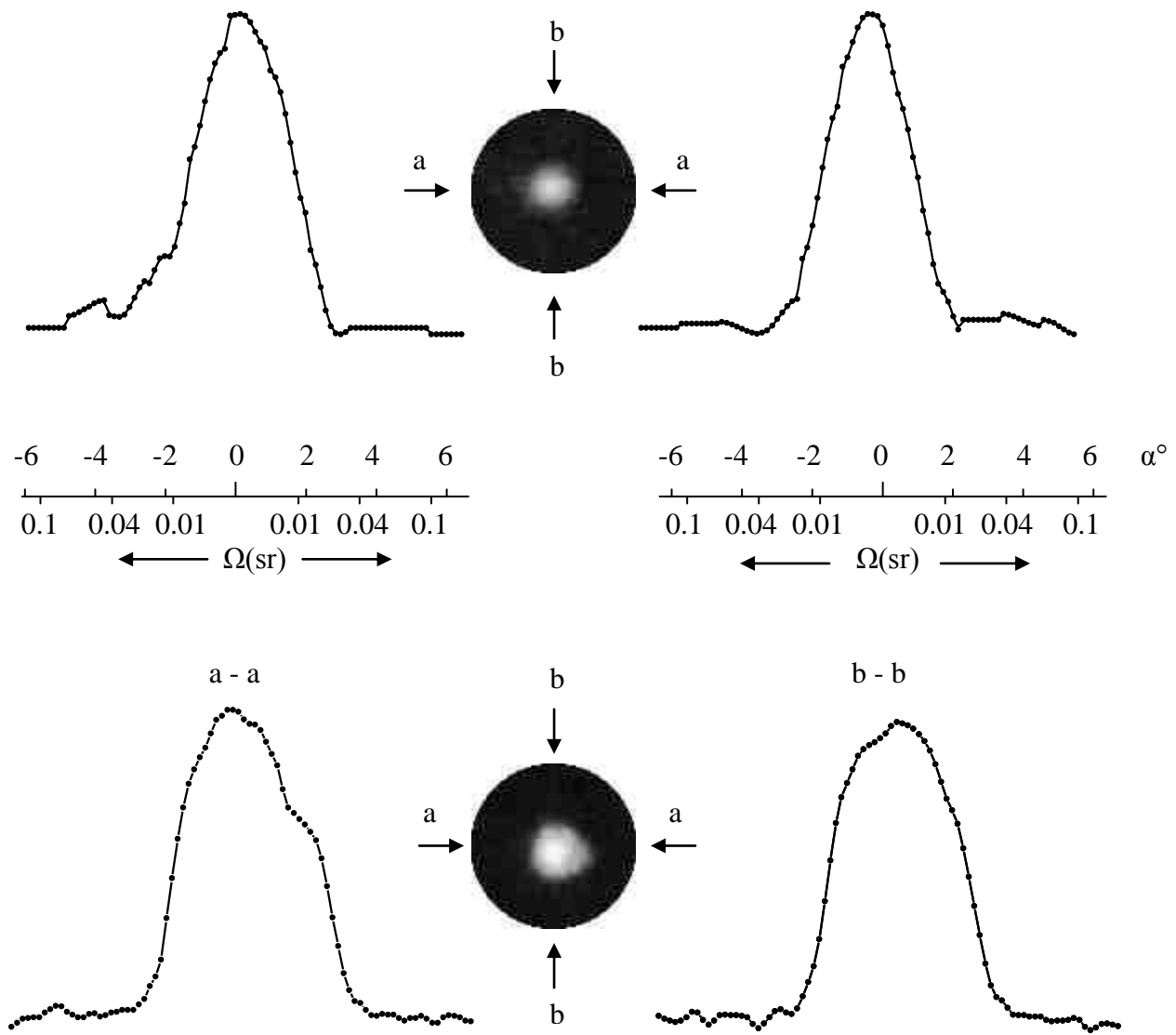


Рис 59.

Угловое распределение полевой электронной эмиссии с трехгранного угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного в электрическом поле вольфрамового острия.

| | Единицы измерения | Вольфрам | Lab ₆ | Эмиссия Шоттки | Полевая эмиссия | Данная работа |
|-----------------------------|-------------------|--------------------|------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Работа выхода | eV | 4.5 | 2.4 | 3.0 | 4.5 | 4.5 |
| Рабочая температура | К | 2700 | 1700 | 1700 | 300 | 300 |
| Плотность эмиссионного тока | A/cm ² | 5·10 ⁻⁴ | 10 ⁻² | 10 | 10 ² | 10 ⁹ |
| Размер кроссовера | nm | >10 ⁵ | 10 ⁴ | 15 | 3 | <1 |

Таблица 5

Электронно-оптические параметры электронных источников, используемых в электронных микроскопах [231], и полученные в данной работе.

На рис. 59 приведены примеры, иллюстрирующие электронно-оптические характеристики электронного эмиттера в форме перестроенного вольфрамового острия. Эмиссия идет с трехгранного угла $\langle 111 \rangle$. Графики углового распределения траекторий эмитированных электронов получены сканированием полевых эмиссионных изображений с использованием компьютерной программы «ImageJ».

В таблице 5 собраны сведения об основных электронно-оптических параметрах электронных источников, используемых в электронных микроскопах [231]. В последнем столбце таблицы приведены максимально возможные параметры источников, которые они могли бы иметь при использовании эмиттеров, полученных в данной работе.

Таким образом, отбор полевой электронной эмиссии большой плотности тока с трехгранного угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного вольфрамового острия вызывает изменения формы эмиттера. Эти изменения, в отличие от эмиттеров с более округлой поверхностью, не приводят к локальному усилению поля, лавинообразному росту эмиссионного тока и разрушению эмиттера.

Изменения формы сводятся к сглаживанию вершины угла с образованием (или расширением, если она была на исходном перестроенном острие) грани (111) и к расширению участков ребер угла, прилегающих к вершине с соответствующим уменьшением размеров плоскостей $\{011\}$, образующих грани угла. На расширенных участках ребер растут ступени плоскостей $\{112\}$ и $\{001\}$.

При эмиссионном токе $\sim 100 \mu\text{A}$ образуется новая стабильная в условиях эмиссии форма острия, которая не совпадает с известными формами перестроенного острия. Отличия связаны, по всей видимости, с характером нагрева и распределения температуры по острию при эмиссии и с влиянием пространственного заряда эмитированных электронов. Максимальный ток ($\sim 100 \text{ nA}$), который можно получить с

атомарно острого угла, ограничен происходящим при эмиссии затуплением угла, а не пространственным зарядом эмитированных электронов или другими причинами.

Выводы:

1. С острых участков перестроенного в электрическом поле острия (многогранных углов и микровыступов) можно получить более высокие плотности тока полевой электронной эмиссии без перехода к вакуумному пробое и разрушению эмиттера, чем с эмиттеров с гладкой поверхностью. Наибольшие токи (~ 10 мА) и плотности тока ($\sim 10^{10}$ А/см²) получены в режиме нагрева острия эмиссионным током до температур активации поверхностной диффузии и компенсации сглаживающего действия поверхностного натяжения отрицательным давлением электрического поля. Компенсация происходит при напряжениях более высоких, чем напряжения перестройки, возможно, из-за ослабления поля пространственным зарядом эмитированных электронов. Изменения свойств поверхности, происходящие за счет адсорбции газов и ионной бомбардировки, устраняются термической десорбцией и поверхностной самодиффузией.

2. С моноатомного угла перестроенного вольфрамового острия получены токи >100 нА и плотности тока $10^8 \div 10^9$ А/см² без изменения его формы. При бóльших токах происходит изменение формы острия, обусловленное меньшим напряжением при эмиссии, чем при перестройке, отличием распределения температуры по острию и влиянием пространственного заряда эмитированных электронов.

5.5. Влияние пространственного заряда эмитированных электронов на полевую электронную эмиссию и на изменение формы эмиттера

Измеренные в данной работе плотности эмиссионного тока превышают значения, при которых влияние пространственного (объемного) заряда эмитированных электронов считается решающим фактором, определяющим эмиссионные свойства катодов [232-246]. В связи с этим, представляется полезным рассмотреть вопрос о влиянии пространственного заряда, особенно, применительно к случаю эмиссии из объектов малого размера и малого радиуса кривизны эмитирующей поверхности ($\sim 1 \div 10$ nm). Такие объекты представляют дополнительный интерес в связи с тем, что их размеры и радиусы кривизны поверхности соизмеримы с шириной потенциального барьера полевой электронной эмиссии, и необходимо иметь возможность отделить возможный размерный эффект от влияния пространственного заряда.

В литературе по полевой электронной эмиссии утвердилось мнение, что ограничение эмиссионного тока пространственным зарядом эмитированных электронов происходит при плотности тока $j \geq 5 \cdot 10^6 \div 10^7$ A/cm² [235]. Этот факт считается установленным и теоретически и экспериментально. Им же объясняется отклонение вольтамперных характеристик эмиссии в координатах Фаулера-Нордгейма от прямой линии в сторону меньших токов при больших плотностях эмиссионного тока.

Полевая электронная эмиссия отличается от других видов эмиссии тем, что электрическое поле, в том числе и создаваемое пространственным зарядом, не только влияет на прохождение электронами вакуумного промежутка, но и определяет процесс выхода электронов из эмиттера. Применявшийся до сих пор подход к вопросу о влиянии пространственного заряда на полевую электронную эмиссию основан (во

многим по аналогии с термоэлектронной эмиссией) на вычислении напряженности электрического поля на границе зоны пространственного заряда с поверхностью эмиттера с использованием уравнения Пуассона для плоского или сферического диода или для более сложной геометрии электродов. В данной работе делается попытка показать, что для полевой электронной эмиссии такой подход некорректен и приводит к завышенным оценкам влияния пространственного заряда на эмиссию.

Первое рассмотрение [232], первое количественное решение задачи о влиянии пространственного заряда на полевую электронную эмиссию и сравнение с экспериментом [233, 234] были проведены с использованием модели плоского диода с бесконечными электродами. Задача решалась по аналогии с задачей о влиянии пространственного заряда на прохождение тока в плоском вакуумном диоде [247-249], когда использовались:

уравнение Пуассона

$$\Delta U = -4\pi\rho, \quad (4.5.\phi 1)$$

или в одномерном случае плоского диода:

$$d^2U/dx^2 = -4\pi\rho(x), \quad (4.5.\phi 2)$$

уравнение непрерывности

$$j = \rho v \quad (4.5.\phi 3)$$

и закон сохранения энергии

$$1/2mv^2 = Ue, \quad (4.5.\phi 4)$$

где U – электрический потенциал, ρ – плотность заряда, x – расстояние от катода, j – плотность тока, v – скорость электронов, m – масса и e – заряд электрона.

Условием ограничения тока в диоде, если принять $v(0)=0$ (начальные скорости электронов много меньше скоростей, приобретаемых при прохождении диода), является:

$$dU/dx(0)=0. \quad (4.5.\phi 5)$$

Решение системы (4.5.ф2 – 4.5.ф5) приводит к «закону трех вторых» (формула Чайлда-Лэнгмюра) [247, 248] – плотность тока, которую может пропустить диод, пропорциональна межэлектродной разности потенциалов (V) в степени три вторые:

$$j=AV^{3/2}/d^2, \quad (4.5.ф6)$$

где A – константа, d – расстояние между электродами.

Для решения задачи в случае полевой электронной эмиссии в систему уравнений были внесены следующие изменения [232-234]: отменено условие (4.5.ф5) и добавлена формула Фаулера-Нордгейма [3, 26, 27], связывающая плотность тока с полем у поверхности эмиттера:

$$j=e^3/8\pi h t^2(y)F^2/\varphi \cdot \exp[-8\pi\theta(y)(2m)^{1/2}/3he\cdot\varphi^{3/2}/F], \quad (4.5.ф7)$$

где F – поле на поверхности катода, h – постоянная Планка, t(y) и $\theta(y)$ – функции Нордгейма [26-28] от $y=(e^3F)^{1/2}/\varphi$, φ – работа выхода поверхности эмиттера.

На основе решения системы уравнений (4.5.ф2 – 4.5.ф4) и (4.5.ф7) выводилась связь между напряженностью поля на поверхности катода и разностью потенциалов между электродами плоского диода при наличии пространственного заряда. Для оценки влияния пространственного заряда на полевую электронную эмиссию исследовалась зависимость плотности тока от разности потенциалов. Плотность тока определялась подстановкой в (4.5.ф7) полученного значения F.

Такой подход – подстановка в формулу (4.5.ф7) значения напряженности поля на границе зоны пространственного заряда с эмиттером – использовался в дальнейшем при решении задачи о влиянии пространственного заряда эмитированных электронов на полевую электронную эмиссию в более сложных и более приближенных к реальности моделях, таких как: сложная, отличная от бесконечного плоского диода геометрия электродов [235, 238-243], учет релятивистских эффектов при рассмотрении движения электронов[244, 245].

Следует учесть, что формула Фаулера-Нордгейма (4.5.ф7) получена в предположении, что потенциальный барьер для электронов на поверхности эмиттера создается сложением потенциала сил изображения и потенциала однородного внешнего поля [26, 27]. В случае пространственного заряда должна быть другая связь между полем на поверхности и величиной барьера, и, следовательно, плотностью тока [250].

Вычисления и построение кривых, приведенные в этом разделе, выполнялись с использованием математической компьютерной программы «Maple». На рис. 60 представлена зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния в рассматриваемой в [234] модели: в плоском диоде поверхность эмиттера покидает поток электронов с нулевой начальной скоростью. В качестве примера выбрана плотность тока, при которой пространственный заряд снижает напряженность поля на поверхности эмиттера в 2 раза. Сплошная кривая 2 представляет зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния, вычисленную с учетом движения электронов в поле, создаваемом разностью потенциалов между электродами и объемным зарядом электронов.

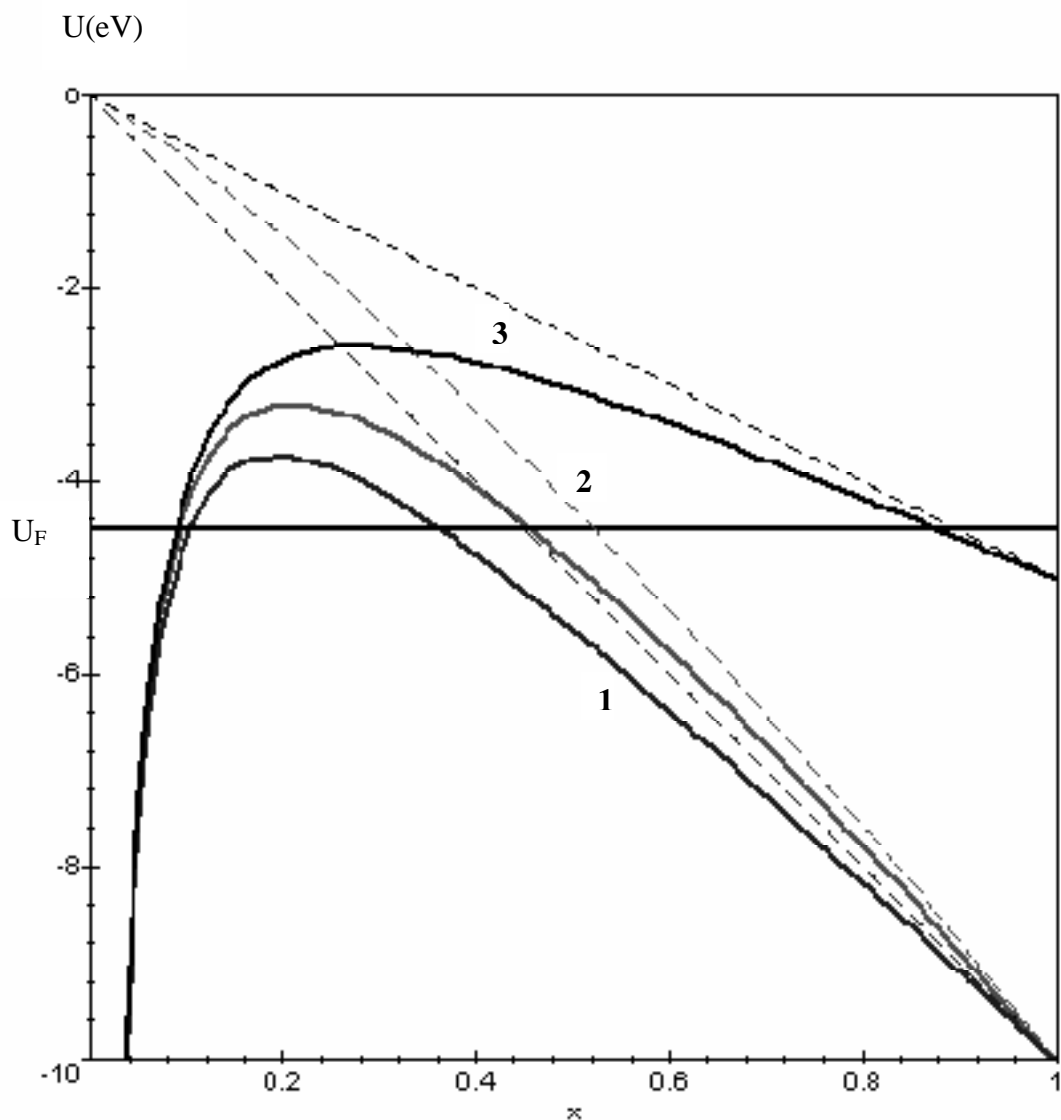


Рис. 60

Зависимости электрического потенциала (пунктир) и потенциальной энергии электрона (сплошные линии) от расстояния до поверхности металла в модели плоского диода: нижние кривые (1) – без учета пространственного заряда эмитированных электронов, средние (2) – с учетом пространственного заряда, верхние (3) – соответствует подстановке в формулу Фаулера-Нордгейма напряженности поля на границе пространственного заряда с поверхностью эмиттера (наклон касательной к средней пунктирной кривой в точке $x=0$). Сплошная горизонтальная прямая – уровень Ферми металла.

Барьер для электронов, уходящих с уровня Ферми, представляет собой площадь между кривой зависимости энергии электрона и прямой – уровнем Ферми. Подстановка в формулу Фаулера-Нордгейма значения напряженности поля на поверхности, полученного из решения задачи (наклон касательной к потенциальной кривой 2), эквивалентна предположению, что потенциальный барьер для электронов имеет вид сплошной кривой 3, т.е. значительно больше реального в данной модели барьера (сплошная кривая 2).

Таким образом, вычисление напряженности поля на границе зоны пространственного заряда с поверхностью эмиттера и подстановка его в формулу Фаулера-Нордгейма, что является основным методом в опубликованных работах по оценке влияния пространственного заряда на полевую электронную эмиссию, сильно преувеличивает это влияние. Это связано с принципиальной кривизной потенциальной функции электрического поля в области пространственного заряда. Кроме того, эта кривизна (неоднородность поля) увеличивается при приближении к поверхности эмиттера и растет с увеличением плотности тока, чем случай пространственного заряда принципиально отличается от неоднородности поля, связанной с геометрией электродов.

В использовавшихся ранее моделях предполагалось, что электроны начинают свое движение в вакууме от поверхности эмиттера с нулевыми начальными скоростями. Это соответствует случаю «надбарьерной» эмиссии, например, термоэлектронной. При полевой электронной эмиссии электроны имеют нулевые скорости на расстоянии от поверхности равном ширине барьера и движутся далее по тем же законам, что и в рассматриваемой выше модели, если принять за поверхность эмиссии плоскость выхода электронов из-под барьера. Т.е. область пространственного заряда сдвинута от поверхности эмиттера на ширину барьера.

Приняв, что в области отрицательных кинетических энергий электронов (под барьером) электрических зарядов нет (точнее говоря, что эмиссия электронов не создает в этой области дополнительный к имеющемуся у поверхности заряд) и, учтя наличие экранирующего поле пространственного заряда в металле поверхностных зарядов, можно свести задачу к плоскому конденсатору, образованному поверхностью эмиттера и плоскостью выхода электронов из-под барьера (начало области пространственного заряда). При фиксированных зарядах поле в плоском конденсаторе не зависит от расстояния между обкладками и поэтому задача сводится к вычислению мгновенного суммарного заряда эмитированных электронов. Дополнительное поле пространственного заряда F_q создается пространственным зарядом и равным ему наведенным положительным зарядом на поверхности металла (эмиттера).

Следует только учесть, что, поскольку плотность пространственного заряда зависит от скорости электронов, то при вычислении суммарного пространственного заряда необходимо рассматривать движение электронов в реальном поле с учетом внешнего поля, поля пространственного заряда и сил зеркального изображения. Облегчает решение то, что поле бесконечного плоского слоя (и поле в плоском конденсаторе) однородно и, следовательно, барьер на поверхности эмиттера полностью аналогичен барьеру в теории Фаулера-Нордгейма [26, 27].

Примем, что все эмитированные электроны имеют одинаковые энергии (туннелируют с уровня Ферми). Задачу можно выразить системой уравнений (4.5.ф8 – 4.5.ф11):

$$F = F_g - 2\pi\sigma = F_g - 2\pi \int_a^d \rho(x) dx \quad (4.5.ф8)$$

$$\rho(x) = j/v(x) = j \{ 2m/e [U(x) - U(a)] \}^{1/2} \quad (4.5.ф9)$$

$$U(0) = 0; U(a) = Fa; U(d) = V; F_g = V/d \quad (4.5.ф10)$$

$$a = (\varphi^2 - e^3 F)^{1/2} / eF, \quad (4.5.ф11)$$

где F – напряженность поля у поверхности эмиттера с учетом пространственного заряда эмитированных электронов, V – разность потенциалов и d – расстояние между эмиттером и анодом в модельном плоском диоде, a – расстояние между поверхностью катода и местом выхода электронов из-под барьера (ширина барьера), F_g («геометрическое поле») – поле у поверхности катода в отсутствие пространственного заряда при данной разности потенциалов V , σ – поверхностная плотность зарядов, наведенных эмитированными электронами на поверхности эмиттера.

Точное аналитическое решение этой задачи, по-видимому, невозможно, необходимо применять численные методы. Несколько упростив условия задачи, можно сделать оценки влияния пространственного заряда на полевую электронную эмиссию. Для этого надо вычислить интеграл в уравнении (4.5.ф8). Это можно сделать, задавшись определенным значением плотности тока и определенным распределением электрического потенциала в области пространственного заряда. Вычисление интеграла в уравнении (4.5.ф8) дает следующие значения поля у поверхности эмиттера:

$$F = F_g - 2\pi\sigma = F_g - 4\pi(m/2e)sjdV^{-1/2} = F_g - 1.9 \cdot 10^5 sjd^{1/2} F_g^{-1/2}, \quad (4.5.ф12)$$

где j – плотность эмиссионного тока в A/cm^2 , d в cm , V в V , F и F_g – в V/cm , s – коэффициент равный 1 для кривой (1) и 1.5 для кривой (3) на рис. 58. Формула (4.5.ф12) дает абсолютное значение уменьшения поля под действием пространственного заряда эмитированных электронов.

Введенный в формулы коэффициент s ($1 < s < 1.5$) характеризует отклонение распределения плотности заряда, связанного с отличием движения электронов от равномерно ускоренного. Он растет с ростом j , $s=1$ соответствует отсутствию влияния пространственного заряда на движение электронов, $s=1.5$ соответствует запирающему диода барьером, создаваемым пространственным зарядом в межэлектродном пространстве. Это барьер, дополнительный к рассматриваемому барьеру на

поверхности эмиттера, имеет по сравнению с ним макроскопические размеры и может считаться непрозрачным.

В этих двух крайних случаях распределение плотности зарядов в межэлектродном пространстве известно [247-249]. Отношение вычисленных для этих случаев интегралов, входящих в (4.5.ф8), равно 1,5. Если принять $s=1.3$, что приемлемо для больших плотностей тока, то получим удобную для дальнейшего рассмотрения формулу:

$$F=F_g - 2.5 \cdot 10^5 j d^{1/2} F_g^{-1/2}. \quad (4.5.ф13)$$

Введя коэффициент ослабления поля объемным зарядом:

$$k=F/F_g,$$

и подставив в (4.5.ф13) $F_g=F/k$, получим уравнение для k :

$$2.5 \cdot 10^5 j d^{1/2} F^{-3/2} k^{3/2} + k - 1 = 0 \quad (4.5.ф14)$$

Подставив в (4.5.ф14) определенное значение F , вычисленное для этого F по формуле Фаулера-Нордгейма (4.5.ф7) значение j , получим уравнение для k . Оно имеет единственный действительный корень. Результаты вычислений для двух значений работы выхода (4,5 и 2 эВ) и нескольких значений d в интервале $10^{-7} - 10^{-4}$ см приведены на рис б1.

Оценки влияния пространственного заряда на полевую электронную эмиссию показывают, что для эмиттеров с радиусом кривизны эмитирующей поверхности $\leq 10^{-6}$ см (куда относятся и термополевые микровыступы и углы перестроенного острия) пространственный заряд не препятствует получению плотностей тока полевой электронной эмиссии $10^9 \div 10^{10}$ А/см², и для получения таких плотностей тока не требуется повышения приложенного напряжения более чем в 2 раза, по сравнению со случаем отсутствия влияния пространственного заряда.

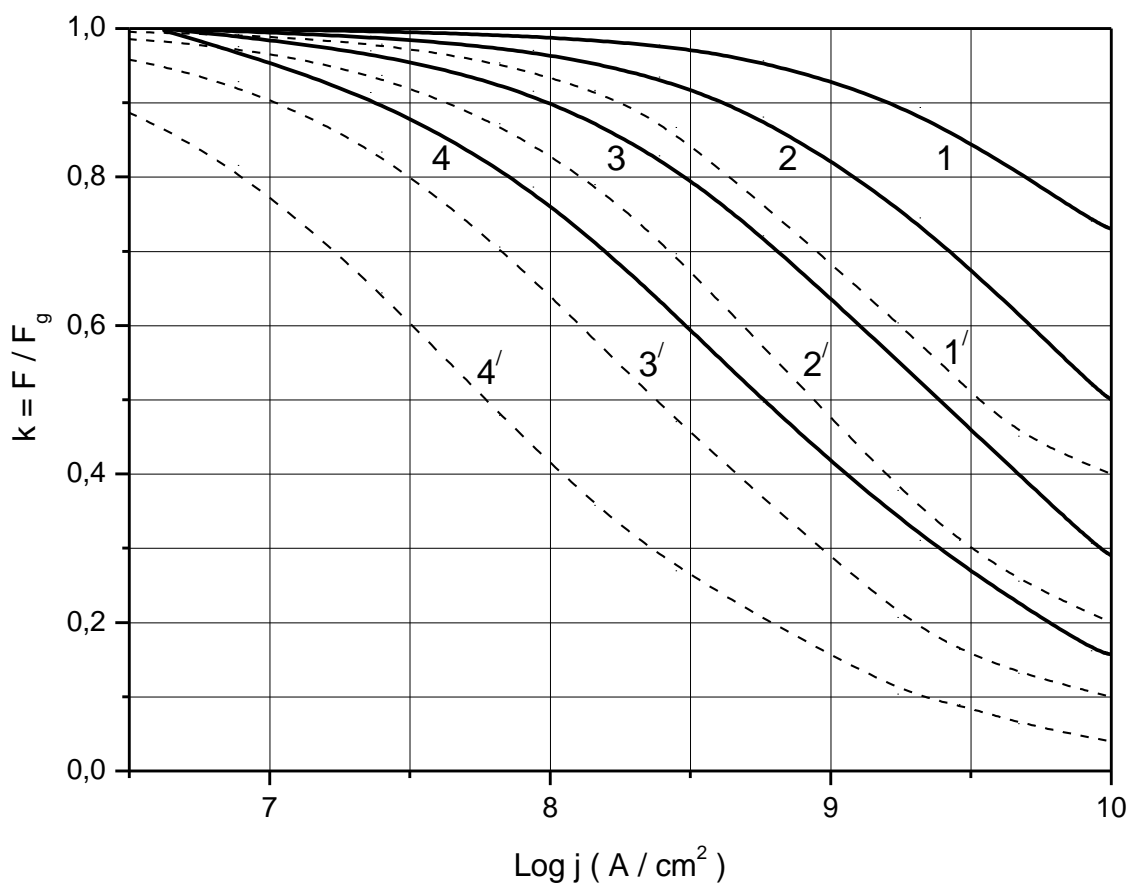


Рис. 61

Коэффициент ослабления поля k пространственным зарядом эмитированных электронов в зависимости от плотности эмиссионного тока j и расстояния между электродами моделирующего диода d :
 $1 - d = 10^{-7}$ см, $2 - d = 10^{-6}$ см, $3 - d = 10^{-5}$ см, $4 - d = 10^{-4}$ см.
Сплошные линии – работа выхода $\phi = 4,5$ eV, штриховые – $\phi = 2,0$ eV.

Полученные закономерности влияния пространственного заряда на полевую электронную эмиссию показывают, что результаты сильно зависят от принятого межэлектродного расстояния в моделирующем диоде. В экспериментальных исследованиях и практических приложениях полевой электронной эмиссии используются эмиттеры в форме острия. Сглаженные (затупленные) высокотемпературным прогревом металлические острия имеют радиус закругления вершины в интервале $10^{-5} - 10^{-4}$ см. Естественные и искусственные микровыступы на поверхности, углы перестроенного острия, непрогретые (слабо прогретые) острия, катоды Спиндта [251, 252], нитевидные кристаллы, углеродные нанотрубки и т.п. могут иметь радиусы кривизны $10^{-7} - 10^{-6}$ см.

Применимость модели плоского диода к рассмотрению вопроса о влиянии пространственного заряда на полевую электронную эмиссию [232-234] основана на том, что при эмиссии из острия плотность заряда быстро падает при удалении от поверхности за счет радиального расхождения траекторий и увеличения скорости электронов, и поэтому можно пренебречь зарядом, расположенным на расстоянии большим некоторого d . В то же время, переход от сферической геометрии радиально расходящихся траекторий к параллельным траекториям в модели плоского диода увеличивает плотность заряда в $[(R+x)/R]^2$ раз (R – радиус острия, x – расстояние от поверхности острия), что компенсирует пренебрежение далеким от поверхности зарядом.

При некотором значении d эта компенсация будет полной, и влияние пространственного заряда на полевую электронную эмиссию в модели плоского диода будет эквивалентно реальному влиянию пространственного заряда на вершине острия. Эквивалентный плоский диод должен иметь межэлектродное расстояние в интервале

$$0.1R < d < R, \quad (4.5.\phi 15)$$

поскольку при $d=R$ плотность заряда на аноде модельного плоского диода (только за счет расхождения траекторий) в 4 раза больше реальной. В [234] предполагалось $d=20 \text{ nm}$ при $R=200 \text{ nm}$, т.е. $d=0,1R$.

Можно попытаться более точно рассчитать толщину бесконечного плоского слоя пространственного заряда создающего такое же поле на вершине острия, что и конус эмитированных острием электронов. Напряженность поля пространственного заряда на вершине острия можно выразить:

$$F = 2\pi j_0 \int_0^\infty dx \int_0^{(x+R)\operatorname{tg}\alpha} x^{3/2} y [(x+R)^2 + y^2]^{-1} (x^2 + y^2)^{-2} v^{-1}(x,y) dy, \quad (4.5.\text{ф}16)$$

где j_0 – плотность тока эмиссии, R – радиус острия, x – расстояние от вершины острия вдоль оси конуса эмиссии, y – координата в плоскости перпендикулярной оси конуса, α – угол полураствора конуса, $v(x,y)$ – скорость электронов в точке с координатами (x,y) .

Численная оценка (4.5.ф16), сделанная в предположении равноускоренного движения электронов, показывает, что в интервале $15^\circ < \alpha < 85^\circ$ толщина бесконечного плоского слоя пространственного заряда, эквивалентного бесконечному конусу эмиссии, лежит в интервале $0,25R < d < 0,6R$. То есть подтверждается условие (4.5.ф15). В реальной геометрии электродов траектории электронов не являются точно радиально расходящимися. Возможно как сжатие траекторий (острый катод), так и расхождение (катоды Спиндта с выступающим эмиттером). Но можно предполагать, что это редко когда приведет к выходу за пределы неравенства (4.5.ф15).

Учитывая сказанное выше, можно сделать вывод, что разброс данных при учете всех сделанные упрощений и предположений, а также возможных различий в геометрии не превышает расстояния между соседними кривыми на рис. 59. Нельзя говорить, что действие пространственного заряда проявляется при какой-то определенной плотности тока. Имеется очень сильная зависимость от радиуса кривизны эмиттера.

Данный подход позволяет сделать вывод о том, в каких случаях можно не учитывать влияние пространственного заряда на полевою электронную эмиссию, а также оценить порядок величины плотности тока, при которой пространственный заряд заметно или значительно влияет на полевою электронную эмиссию.

Из рис. 61 и условия (4.5.ф15) можно сделать вывод, что для типичного, затупленного высокотемпературным прогревом металлического острия ($R=10^{-5} \div 10^{-4}$ см и $\phi=4,5$ eV) заметное влияние (изменение F на 1-10%) начинается при $j \geq 5 \cdot 10^7 \div 10^8$ А/см² и значительное влияние (~50%, т.е. для получения таких j надо увеличивать напряжение в 2 и более раз по сравнению с расчетным) при $j \geq 10^9$ А/см². Для объектов с $R=10^{-7}-10^{-6}$ см (например, термополевых микровыступов, углеродных нанотрубок) заметное влияние начинается при $j \sim 10^9$ А/см², а значительное – при $j \geq 10^{10}$ А/см².

Сравнение этих величин с экспериментально измеряемыми плотностями тока показывает, что плотности тока, при которых пространственный заряд влияет на эмиссию, практически никогда не достигаются. Это относится и к случаям, когда наблюдаются отклонения от зависимости Фаулера-Нордгейма. Вероятно, эти отклонения связаны не с пространственным зарядом, а, например, с отличием формы барьера от модели Фаулера-Нордгейма, проявляющимся при высоких напряженностях поля [253-255].

Влияние пространственного заряда можно ожидать при переходе полевой электронной эмиссии во взрывную электронную эмиссию [7-9]. Если бы влияние пространственного заряда было сильным, как следовало из прежних рассмотрений, то можно было предполагать, что пространственный заряд затормозит переход полевой электронной эмиссии во взрывную эмиссию, и для этого перехода необходимо будет значительно повышать прикладываемое напряжение. Однако в экспериментах это не наблюдается и, по-видимому, подавление эмиссии (выхода электронов с поверхности

эмиттера) пространственным зарядом не происходит и в этом случае. В случае взрывной эмиссии пространственный заряд влияет только на прохождение электронов через вакуумный диод, образуемый поверхностью разлетающейся плазмы и анодом.

Электрическое поле, создаваемое пространственным зарядом эмитированных электронов, влияет не только на величину эмиссионного тока, но и на изменение формы эмиттера. И это влияние количественно отличается от влияния на эмиссию. На изменение формы влияет давление электрического поля на поверхность проводника, а оно пропорционально квадрату напряженности поля на поверхности. Изменение электрического потенциала в пространстве и величина барьера в данном случае не имеют значения. Таким образом, пространственный заряд понижает давление электрического поля в большей степени, чем эмиссию электронов.

В приведенном на рис. 60 примере поле на поверхности ослаблено пространственным зарядом в 2 раза (давление поля соответственно в 4 раза), в то время как эффективная напряженность поля для полевой электронной эмиссии уменьшилась только на 25%. Для данного примера это значит, при одной и той же плотности эмиссионного тока отрицательное (растягивающее эмиттер) давление при учете действия пространственного заряда в 4 раза меньше, чем было бы без действия пространственного заряда.

В приведенных выше примерах отрицательное давление электрического поля удерживает форму эмиттера – перестроенного острия, компенсируя сглаживающее (затупляющее) действие поверхностного натяжения. Понижение напряженности поля пространственным зарядом ослабляет эту компенсацию, что приводит к затуплению эмитирующих участков поверхности при таких напряжениях (и даже более высоких), при которых эти участки в обратном поле (в отсутствии эмиссии и пространственного заряда) были стабильны. Например, исчезновение микровыступов и затупление углов перестроенного острия при эмиссии (см. § 5.3) можно объяснить действием

пространственного заряда и различием его влияния на эмиссию и на давление электрического поля.

Пространственный заряд изменяет не только величину давления, но и распределение давления по поверхности эмиттера. Над эмитирующими участками давление уменьшается, соответственно уменьшается и разность давлений между эмитирующими участками – участками с наибольшей напряженностью поля и остальной поверхностью. Этот факт может служить одной из причин получения новой формы острия при эмиссии из трехгранного угла. Причем эта форма стабильна именно в условиях эмиссии с большой плотностью тока.

5.7. Эмиссия ионов при высокотемпературном полевым испарении и непрерывной полевой десорбции [256-258]

Обнаруженные и исследованные в данной работе процессы непрерывной полевой десорбции и высокотемпературного полевого испарения микровыступов могут быть использованы для получения ионных пучков. Полевая десорбция – для получения ионов щелочных, щелочноземельных металлов и других легко ионизируемых веществ. Полевое испарение – для получения ионов тугоплавких металлов и других проводящих материалов. Использование узких ионных пучков является перспективным методом современных технологий [259-265].

Полевые эмиттеры ионов являются перспективными с точки зрения получения ионных пучков с большой плотностью тока. В качестве полевых ионных эмиттеров используются жидкометаллические ионные источники [266-272]. Широкого распространения они не получили из-за некоторых технологических трудностей. Были попытки получить ионные потоки из микрокапель расплавленного легкоплавкого металла на поверхности острия из более тугоплавкого металла [118].

Получение ионных потоков из твердотельных острийных источников возможно при использовании явлений полевой десорбции и полевого испарения [12]. Возможность непрерывной (не импульсной) эмиссии ионов появилась после описанного выше обнаружения непрерывной полевой десорбции щелочных и щелочноземельных металлов и высокотемпературного полевого испарения при термополевым воздействием на металлическое острие [49-51, 53-55, 135, 140, 145, 273-277].

Полевая десорбция и полевое испарение и раньше применялись для получения ионов в режиме коротких (наносекундных) импульсов [12], Импульсы ионного тока

получались не только при подаче импульсов напряжения, но и при стационарном напряжении. Это связано с особенностями механизмов полевой десорбции и полевого испарения.

Интенсивность полевой десорбции возрастает при увеличении работы выхода поверхности. При полевой десорбции вещества, понижающего работу выхода подложки, скорость десорбции увеличивается при удалении адсорбата с поверхности из-за повышения работы выхода. Как только происходит десорбция первой порции адсорбата, скорость десорбции начинает лавинообразно увеличиваться, и за короткий промежуток времени десорбируется весь адсорбат с области поверхности, на которой напряженность поля достаточна для десорбции при малых (а значит и любых) покрытиях.

Импульсный характер ионной эмиссии при использовании полевого испарения обусловлен другой причиной. Испарение верхнего слоя эмиттера уменьшает его длину и увеличивает радиус острия. Вызванное этим уменьшение фактора поля и снижение напряженности поля на поверхности эмиттера останавливает полевое испарение.

Полевое испарение можно продолжить, повышая напряжение. Но и в этом случае эмиссия ионов происходит в форме импульсов ионного тока. Обусловлено это эффектом так называемого "схлопывания колец" при полевом испарении. При подаче на острие испаряющего поля сначала удаляются все выступы, неровности на вершине острия и оно приобретает так называемую "конечную форму испарения полем". Напряженность поля на поверхности острия выравнивается. В дальнейшем, испарение происходит при локальном усилении поля на краю моноатомной ступеньки. Испаряющаяся ступень уменьшается в размере, пока не испарится моноатомный слой. При уменьшении размера ступени напряженность поля на краю ступени и, соответственно, скорость полевого испарения растет. После испарения ступени

начинается испарение следующего слоя, и процесс повторяется. Полевое испарение каждой ступени создает импульс ионного тока.

При нагревании острия в электрическом поле происходит преобразование гладкой вершины острия в многогранник и образование на поверхности острия наростов и микровыступов. Приходящие с боковой поверхности острия за счет поверхностной самодиффузии в электрическом поле атомы материала острия испаряются в виде ионов с вершины многогранного угла или микровыступа.

Таким образом, при высокотемпературном полевом испарении образуется стационарный пучок ионов исходящий с небольшой (размером в несколько или даже в один атом) площади и локализованный в узком, порядка одного градуса, телесном угле (рис. 62 а, b, c). При других режимах возможна эмиссия ионов с большей площади, со всей вершины острия. Это происходит при полевом испарении с большого количества микровыступов или ступеней (рис. 62 d).

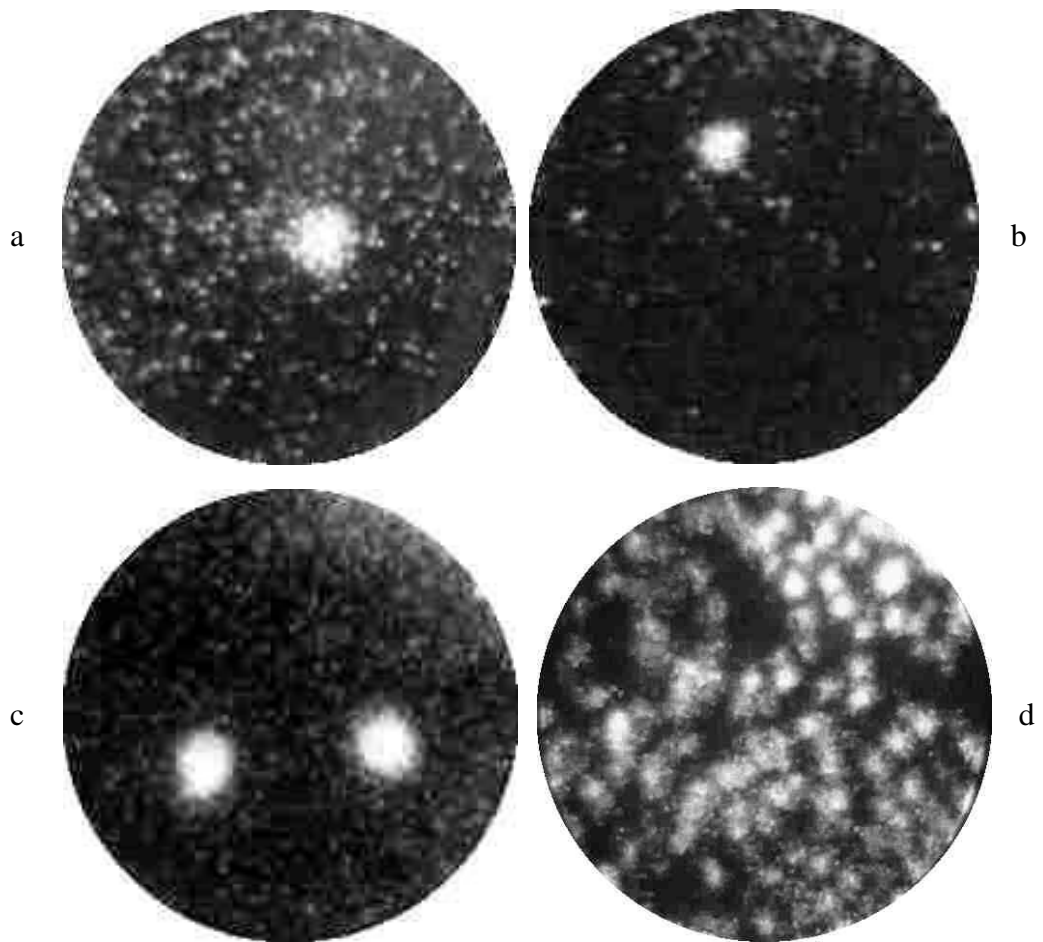


Рис. 62

Эмиссия ионов вольфрама при высокотемпературном полевом испарении вольфрамового острия: а – с трехгранного угла $\langle 111 \rangle$, б – с единичного микровыступа, в – с двух микровыступов на вершине нароста на грани (001), д – с термополевых микровыступов на краях ступеней, передвигающихся по поверхности острия

Максимальный ионный ток с острия, зарегистрированный в наших экспериментах с высокотемпературным полевым испарением, составлял порядка 10^{12} А. Отбор ионного тока мог продолжаться несколько часов.

Для получения непрерывной полевой десорбции на поверхность острия наносится адсорбат. Он должен обладать определенными свойствами: относительно слабое взаимодействие с поверхностью подложки, низкая энергия активации поверхностной диффузии, малый потенциал ионизации. Всеми этими свойствами обладают атомы щелочных и щелочноземельных металлов на поверхности тугоплавких металлов.

При нагревании острия в электрическом поле (острие при положительном потенциале) атомы адсорбата диффундируют по поверхности к вершине острия и десорбируются с нее в виде положительных ионов. Эмиссия ионов может идти или со всей вершины острия (рис. 63 f) или с небольшого участка поверхности, например с плоскости (011) на вершине вольфрамового острия (рис. 63 e).

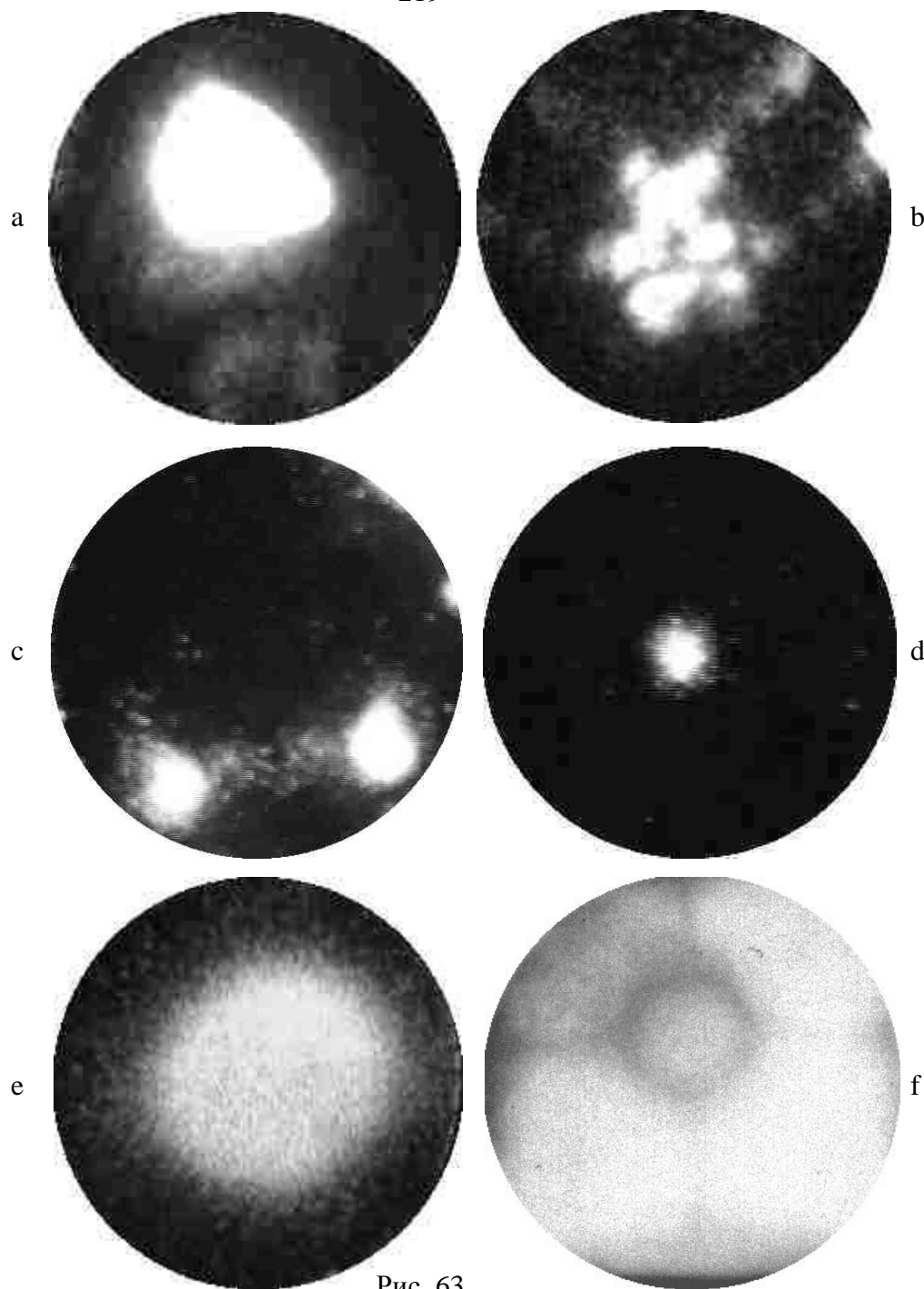


Рис. 63

Полевая эмиссия ионов щелочных металлов при непрерывной полевой десорбции: а Cs^+ с плоскости (111) вольфрамового острия после перестройки и отбора тока полевой электронной эмиссии $100 \mu\text{A}$, б – K^+ с плоскости (111) перестроенного вольфрамового острия, с – Cs^+ с микровыступов на макронаросте, д – Cs^+ с единичного микровыступа, е – Cs^+ с грани (011) вольфрамового острия формы отжига, ф – Cs^+ с иридиевого острия.

В еще большей степени эмиссионную площадь можно уменьшить термополевой обработкой острия (рис. 63 a-d и рис. 64). На рис. 64 показаны изображения, полученные на экране полевого эмиссионного микроскопа при непрерывной полевой десорбции цезия с трехгранного угла $\langle 111 \rangle$. Вершину острия составляет один атом. Полевая десорбция в зависимости от режимов (температура, напряженность поля, поверхностная концентрация адсорбата и его распределение по поверхности) может идти или только с единичного атома на вершине или с более широкой площадки.

Непрерывная полевая десорбция позволяет получить узкие ионные пучки, сосредоточенные в малом телесном угле. На рис. 65 показаны угловые распределения траекторий ионов, эмитированных с моноатомного угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного в электрическом поле вольфрамового острия.

При постоянных режимах стабильная непрерывная полевая десорбция продолжается в течение нескольких часов без дополнительного напыления адсорбата. При полевой десорбции калия и цезия не наблюдались изменения поверхности вольфрамового острия во всем температурном интервале непрерывной полевой десорбции вплоть до термической десорбции всего адсорбата.

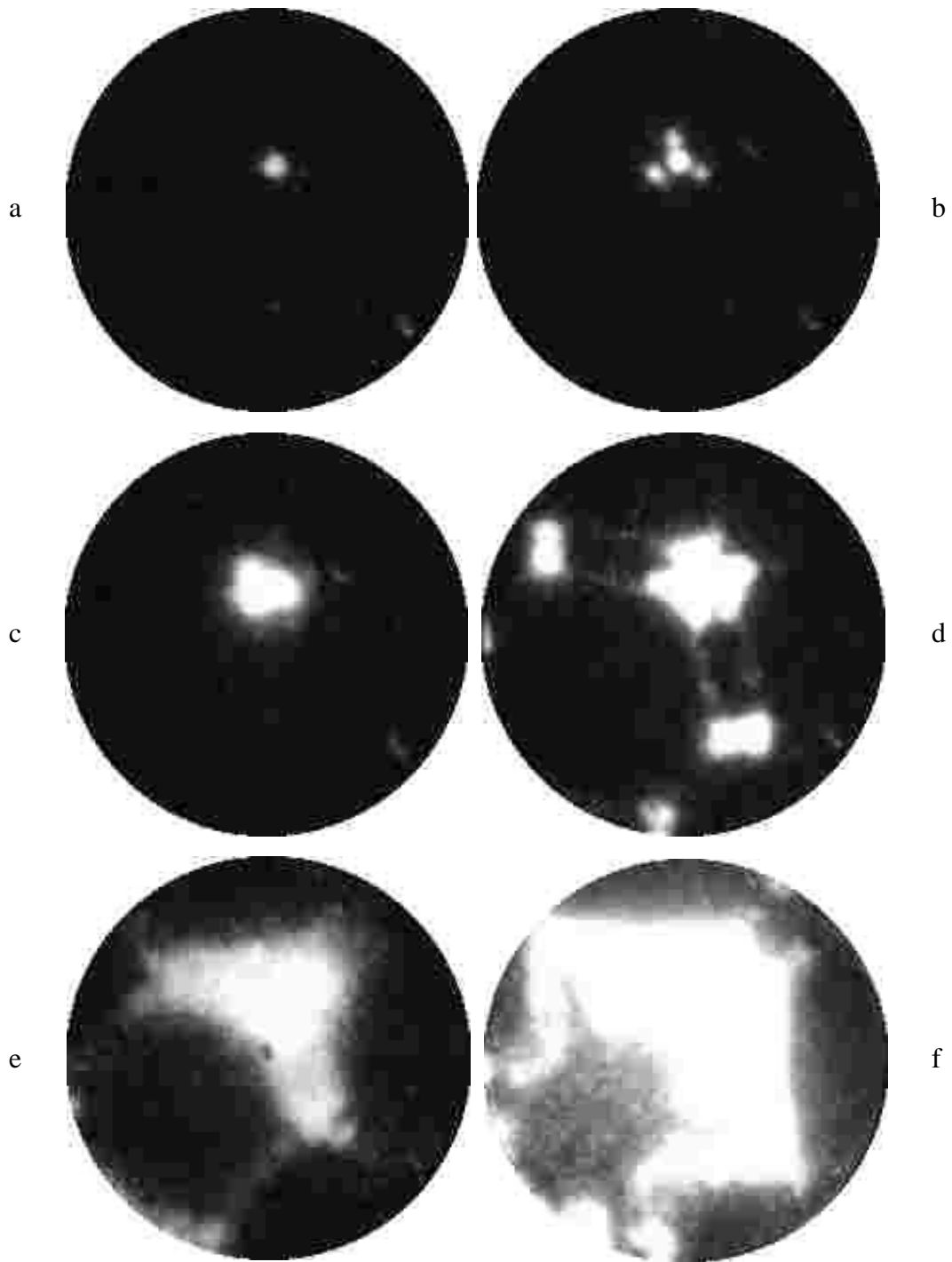


Рис. 64

Эмиссия ионов цезия при непрерывной полевой десорбции с моноатомного угла $\langle 111 \rangle$ вольфрамового острья.

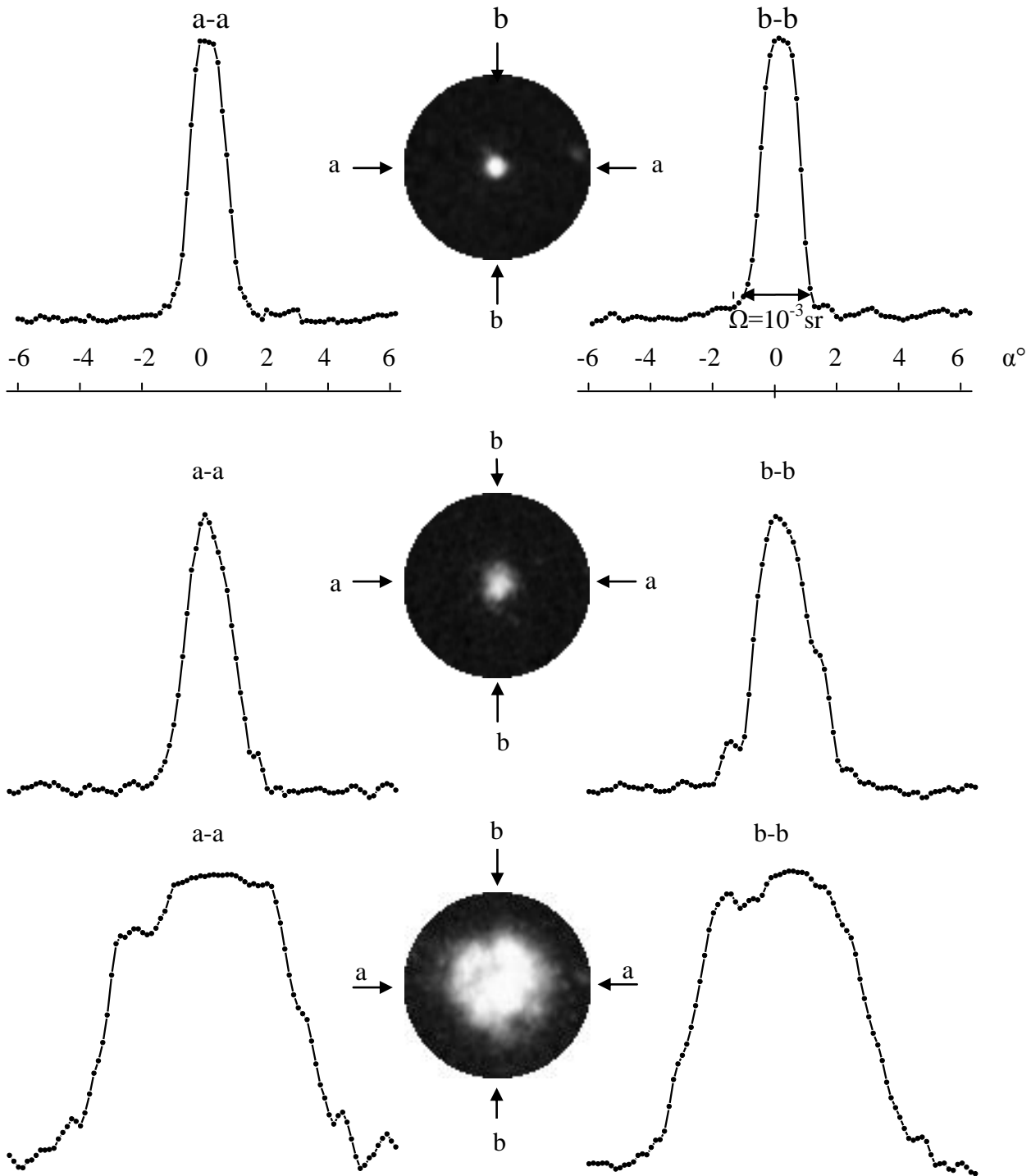


Рис. 65

Распределения ионного тока при непрерывной полевой десорбции цезия с моноатомного трехгранного угла $\langle 111 \rangle$ перестроенного вольфрамового острия: диаметр экрана 2.2 см, расстояние острие-экран 10 см, раствор 12.6° , телесный угол 0.15 sr. Верхний пучок – 0.24 см, 1.4° , $5.3 \cdot 10^{-2}$ sr; нижний – 0.13 см, 7.4° , $1.8 \cdot 10^{-3}$ sr.

6. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые исследована полевая десорбция с использованием прямой регистрации десорбируемых ионов. При изучении полевой десорбции Na, K, Cs и Ba с W и Ir обнаружена немонотонная зависимость десорбирующего поля от степени покрытия с максимумом вблизи покрытия, соответствующего минимуму работы выхода. Обнаружен эффект непрерывной полевой десорбции в условиях, когда десорбция и поверхностная диффузия десорбируемого адсорбата протекают одновременно. На основе обнаруженного эффекта предложена новая методика полевой эмиссионной микроскопии – полевая десорбционная микроскопия непрерывного действия.

2. Впервые зарегистрированы потоки ионов, образующиеся при высокотемпературном полевом испарении термополевых микровыступов, и создана новая методика – микроскопия высокотемпературного полевого испарения.

3. Комплексом методов, включающем полевую электронную и полевую ионную микроскопии, а также оригинальные методики полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия и микроскопии высокотемпературного полевого испарения, изучены изменения формы металлических кристаллов в форме острия при нагревании в электрическом поле. Обнаружен процесс полевого кристаллического роста, проявляющийся в образовании наростов на плотноупакованных гранях или в удлинении и обострении острия. На атомном уровне прослежены процессы образования ребер и углов при перестройке вершины острия в многогранник, продемонстрирована возможность получения многогранных углов с моноатомной вершиной. Разработана общая схема термополевых формоизменений, найдены режимы образования различных форм и созданы теоретические модели процессов.

4. Изучена полевая электронная эмиссия с перестроенного в электрическом поле острия, в том числе с моноатомного трехгранного угла. Получены рекордные локальные плотности тока (до $10^9 \div 10^{10}$ А/см²) полевой электронной эмиссии в стационарном режиме. Изучены происходящие при отборе тока изменения формы эмиттера и обнаружено появление новой формы острия, стабильной в условиях больших эмиссионных токов. Теоретическое рассмотрение влияния пространственного заряда эмитированных электронов на полевую электронную эмиссию и на происходящие при эмиссии изменения формы показало, что влияние в этих случаях различается количественно. Различие связано с тем, что на изменение формы влияет напряженность поля на поверхности, а на эмиссию – поле в промежутке, соответствующем ширине барьера. Напряженность поля пространственного заряда быстро падает с отходом от поверхности из-за уменьшения его плотности вследствие ускоренного движения электронов и расхождения траекторий. Поэтому, ослабление поля влияет на изменение формы сильнее, чем на эмиссию. Влияние пространственного заряда на эмиссию в предыдущих работах было переоценено, т.к. учитывалась напряженность поля на поверхности эмиттера. Ослабление эмиссии пространственным зарядом происходит при плотностях тока на $1 \div 2$ порядка более высоких, чем полагалось ранее.

5. На основе результатов изучения термополевых формоизменений предложены новые способы обработки острых эмиттеров, позволяющие уменьшать или интенсивно увеличивать радиус острия, а также выравнивать фактор поля многоострийного эмиттера. Предложены острийные твердотельные источники ионов металлов, использующие обнаруженные эффекты непрерывной полевой десорбции щелочных и щелочноземельных металлов и высокотемпературного полевого испарения тугоплавких металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение я хочу с благодарностью почтить память моего учителя Владимира Николаевича Шредника и моего друга Анатолия Айзиковича Рабиновича, в соавторстве с которыми был начат цикл работ, лёгший в основу диссертации.

Я благодарен Владимиру Николаевичу Агееву, руководившему лабораторией, в которой была выполнена большая часть работы, за помощь, поддержку и ценные советы. Также я выражаю благодарность руководителям и сотрудникам лабораторий физики адсорбционно-десорбционных процессов (Н.Р. Галля), физики элементарных структур на поверхности (О.Л. Голубева) и масс-спектрометрии (Н.Н. Аруева) ФТИ им. А.Ф. Иоффе., и в особенности моим соавторам Д.П. Бернацкому и Ю.А. Власову за помощь в работе и полезные обсуждения полученных результатов и выводов..

ЛИТЕРАТУРА

1. Gomer R. Field emission and field ionization. Cambridge, Massachusetts: Harvard Univ. Press. 1961. 385 p.
2. Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. М.: «Физматгиз». 1958. 272 с.
3. Шредник В.Н. Теория автоэлектронной эмиссии // Ненакаливаемые катоды. Под ред. М.И. Елинсона. М.: «Сов. Радио», 1974. С. 165-207.
4. Fursey G.N. Field emission in vacuum microelectronics // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 215. P. 113-134.
5. Егоров Н.В., Шешин Е.П. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. Учебник-монография. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект». 2011. 704 с.
6. Фурсей Г.Н. Автоэлектронная эмиссия. СПб: Из-во «Лань». 2012. 320 с.
7. Месяц Г.А., Фурсей Г.Н. Взрывная электронная эмиссия начальных стадий вакуумных разрядов // Ненакаливаемые катоды. Под ред. М.И. Елинсона. М.: «Сов. Радио», 1974. С. 269-303.
8. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И., Литвинов Е.А., Бугаев С.П. Взрывная эмиссия электронов // УФН. 1975. Т. 115, в. 1. С. 101-120.
9. Месяц Г.А. Эктоны. Часть 1. Взрывная эмиссия электронов. Екатеринбург: Наука. 1993. 184 с.
10. Мюллер Э.В. Автоионизация и автоионная микроскопия (перевод с англ.) // УФН, 1962. Т. 77, № 3. С. 481-552.

11. Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Автоионная микроскопия (принципы и приложение) (перевод с англ.). М.: «Металлургия». 1972. 360 с.
12. Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М.: "Наука", 1980. 224 с.
13. Суворов А.Л. Структура и свойства поверхностных атомных слоев металлов. М.: «Энергоатомиздат». 1990. ISBN 5-283-03731-2. С. 8-57.
14. Tsong T.T. Atom-probe field ion microscopy. Field ion emission and surfaces and interfaces at atomic resolution, Cambridge University Press. 1990. 387 p.
15. Gomer R. Field desorption // J. Chem. Phys. 1959. V. 11, № 11. P. 341-345.
16. Брэндон Д. Испарение полем // Автоионная микроскопия (перевод с англ.). Ред.: Рен Дж. и Ранганатан С.М. М.: «МИР». 1971. С. 34-58.
17. Müller E.W. Elektronenmikroskopische Beobachtungen von Feldkathoden // Z. f. Physik. 1937. Bd. 106. S. 541-550.
18. Müller E.W. Das Feldionenmikroskop // Z. f. Physik. 1951. Bd. 131. S. 136-142.
19. Müller E.W. Atom-probe field-ion microscopes // Laboratory Practice. 1973. V. 22. P. 408-415.
20. Миллер М., Смит Г. Зондовый анализ в автоионной микроскопии (перевод с англ.). М.: «Мир». 1993. 304 с.
21. Шредник В.Н. Электронный проектор // Природа. 1968. № 9. С. 10.
22. Miller M.K., Cerezo A., Heatherington M.G., Smith G.D.W. Atom probe field ion microscopy, Oxford. University Press, 1996.
23. Boling J.L., Dolan W.W. Blunting of tungsten needles by surface diffusion // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 556-559.

24. Dyke W.P., Trolan J.K., Dolan W.W., Barnes G. The field emitter: fabrication, electron microscopy, and electric field calculations // J. Appl. Phys. 1953. V. 24. № 5. P. 570-578.
25. Фурсей Г.Н. Мощные импульсные источники электронов на основе АЭЭ // Ненакаливаемые катоды. Под ред. М.И. Елинсона. М.: «Сов.Радио», 1974. С. 241-269.
26. Fowler R.H., Nordheim L. Electron emission in intense electric field // Proc. Roy. Soc. A. 1928. V. 119, № 781. P 173-181.
27. Nordheim L. Die Theorie der Elektronenemission der Metalle // Physikalische Zeitschrift. 1929. Bd. 30, № 7. S. 117-196.
28. Burgers R.E., Kroemer H., Houston J.M. Corrected values of Fowler-Nordheim field emission functions $\theta(y)$ and $S(y)$ // Phys. Rev. 1953. V. 90, № 4. P. 515-518.
29. Шредник В.Н. Теория автоэлектронной эмиссии металлов // Ненакаливаемые катоды. Под ред. М.И.Елинсона. М.: «Сов.Радио», 1974. С. 168-169.
30. Комяк Н.И., Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. Способ изготовления игольчатых холодных эмиттеров. Авторское свидетельство № 286793. БИ. 1975. № 32.
31. Комяк Н.И., Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. Способ изготовления игольчатых холодных эмиттеров. Авторское свидетельство № 293515. БИ. 1975. № 32.
32. Гарбер Р.И.-Г., Дранова Ж.И., Михайловский И.М. Способ изготовления игольчатых автоэлектронных эмиттеров. Авторское свидетельство № 171929. БИ. 1965. № 12.
33. Müller E.W. // Naturwissen. 1941. Bd. 29. S. 533.

34. Müller E.W. Field desorption // Phys. Rev. 1956. V. 102. P. 618-624.
35. Drechsler M. Erwin Muller and the early development of field emission microscopy // Surf. Sci. 1978. V. 70. P. 1-18.
36. Müller E.W. Feldemission // Erg. D. Ex. Naturwissen. 1953. Bd. 27, S 290-360
37. Utzugi H., Gomer R. Field desorption of barium from tungsten // J. Chem. Phys. 1962. V. 37, № 8. P. 1706-1719.
38. Наумовец А.Г. Десорбция калия с вольфрама в электрическом поле // ФТТ. 1963. Т. 5, в. 8. С. 2294-2302.
39. Шредник В.Н., Снежко Е.В. Автоэлектронная микроскопия Na на W в условиях миграционного равновесия // ФТТ. 1964. Т. 6, в. 11. С. 3409-3422.
40. Овчинников А.П., Царев Б.М. Адсорбция цезия на гранях монокристалла вольфрама // ФТТ. 1966. Т. 8, в. 5. С. 1493-1497.
41. Sama N. Field desorption of cesium ions // J. Appl. Phys. 1968. V. 39, № 8. P. 3870-3878.
42. Todd C.J., Rhodin T.N. Adsorption of single alkali atoms on tungsten using field emission and field desorption // Surf. Sci. 1974. V. 42. P. 109-138.
43. Suchorski Yu., Medvedev V.K., Block J.H. Absolute appearance energy of Li^+ ions field-desorbed from W(111) // Phys. Rev. B. 1995. V.51. N 7. P. 4734-4737.
44. Suchorski Yu., Medvedev V.K., Block J.H., Wang R.L.C., Kreuzer H.J. Field desorption of lithium // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. № 7. P. 4109-4116.
45. Владимиров Г.Г. и Кучкаров Х.О. Десорбция атомов Ba с (121) W в сильных электрических полях // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 1466-1468.
46. Владимиров Г.Г. и Кучкаров Х.О. Концентрационная зависимость десорбирующего поля для атомов Ba с W(011) // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 1813-1818.

47. Sendeck K., Menclewski R. Field desorption of potassium from (001), (011) and (112) tungsten planes // Surf. Sci. 1978. V. 70. P. 255-264.
48. Власов Ю.А., Павлов В.Г. Полевой ионный микроскоп для исследования поверхности // Тезисы оригинальных докладов Всесоюзной школы «Физика поверхности». Черногловка: ИФТТ АН СССР. 1983.
49. Бернацкий Д.П., Власов Ю.А., Павлов В.Г. Полевая десорбция и ионизация Cs на вольфраме // Тезисы докладов 19-й Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Ташкент: Изд-во ТашГУ. 1984. Т. 2. С. 53.
50. Бернацкий Д.П., Власов Ю.А., Павлов В.Г. Многоатомные ионы цезия при полевой десорбции // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12, в. 13. С. 806-808.
51. Бернацкий Д.П., Власов Ю.А., Павлов В.Г. Зависимость полевой десорбции цезия с вольфрама от поверхностной концентрации цезия // ЖТФ. 1987. Т. 57. С. 2257-2261.
52. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. // Киев: «Наукова Думка», 1981. С. 275.
53. Bernatskii D.P., Pavlov V.G. Study of field desorption and adatom diffusion by means of direct field desorption imaging. // Proc. 9th Int. Vac. Microelectron. Conf., St Petersburg, Russia. Bonch-Bruевич University of Telecommunications (ISBN 5-86072-081-5). 1996. P. 47-50.
54. Bernatskii D.P., Pavlov V.G. Field desorption of Na, Cs and Ba from Ir and W. // 43rd International Field Emission Symposium. Abstracts. Moscow, Russia. 1996. P. 54.
55. Bernatskii D.P., Pavlov V.G. Field desorption of sodium. // Physics of low-dimensional structures. 1997. № 7. P. 93-97.

56. Гаврилюк В.М., Наумовец А.Г. Поверхностная диффузия адсорбированных атомов в электрическом поле // ФТТ. 1963. Т. 5. № 10. С. 2792-2798.
57. Swanson L.W., Crouser L.C., Charbonnier F.M. The effect of electric field on adsorbed layers of cesium on various refractory metals // Surf. Sci. 1964. V. 2. S. 177-187.
58. Клименко Е.В. Электронные свойства щелочных и щелочноземельных атомов, адсорбированных на вольфраме // Диссертация на соискание уч. степени кандидата физ.-мат. наук. Институт физики Академии Наук УССР. Киев. 1974.
59. Агеев В.Н., Бернацкий Д.П., Власов Ю.А., Михайлов С.Н., Павлов В.Г., Тонтегоде А.Я. Исследование физических причин нестабильности работы изделий 3000 (шифр - "Ионы"). Отчет о НИР. ФТИ АН СССР. Ленинград. О-543. 1982.
60. Агеев В.Н., Бернацкий Д.П., Власов Ю.А., Михайлов С.Н., Павлов В.Г., Тонтегоде А.Я., Мечетин А.М. Способ анализа шумов фотоэлектронного прибора. Авторское свидетельство № 1259879, 1982.
61. Агеев В.Н., Бернацкий Д.П., Власов Ю.А., Павлов В.Г., Тонтегоде А.Я. Изучение темнового тока в вакуумных фотоэлектронных приборах. Отчет о НИР. ФТИ АН СССР. Ленинград. Ф.3, о.5, д.569. 1983.
62. Агеев В.Н., Бернацкий Д.П., Власов Ю.А., Мечетин А.М., Павлов В.Г., Тонтегоде А.Я. Способ анализа шумов фотоэлектронного прибора. Авторское свидетельство № 1378700. 1987.
63. Агеев В.Н., Бернацкий Д.П., Мечетин А.М., Павлов В.Г. К вопросу о многоэлектронных сцинтилляциях в электронно-оптических преобразователях // ЖТФ. 1987. Т. 57, в. 6. С. 1121-1126.

64. Агеев В.Н., Бернацкий Д.П., Мечетин А.М., Павлов В.Г. Роль полевой десорбции ионов щелочных металлов в многоэлектронных шумах электронно-оптических преобразователей // Тезисы докладов 20-й Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике. Киев. 1987. Т. 1. С. 210.
65. Бернацкий Д.П., Мечетин А.М., Павлов В.Г., Тонтегоде А.Я. Упругость паров цезия и давление остаточных газов в фотоэлектронных приборах // ЖТФ. 1988. Т. 58, в. 3. С. 613-615.
66. Бернацкий Д.П. Исследование механизмов образования многоэлектронных сцинтилляций в электронно-оптических преобразователях // Диссертация на соискание уч. степени кандидата физ.-мат. наук. ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР. Ленинград. 1988.
67. Агеев В.Н., Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Исследование влияния физических процессов на поверхности электродов на уровень шума электронно-оптических преобразователей. Отчет о НИР. ФТИ АН СССР. Ленинград. 1990.
68. Агеев В.Н., Власов Ю.А., Павлов В.Г., Тонтегоде А.Я., Якшинский Б.В. Разработка технологии изготовления электронно-оптических преобразователей (ЭОП) с повышенной стабильностью (шифр "Шум"). Отчет о НИР. ФТИ им. Иоффе. АН СССР. Ленинград. О-483. 1980.
69. Агеев В.Н., Гуторенко А.И. Красовский Е.А. Мечетин А.М., Павлов В.Г., Тонтегоде А.Я. Якшинский Б.В. Способ тренировки фотоэлектронного прибора. Авторское свидетельство № 953683. 1982.
70. Агеев В.Н., Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Способ изготовления фотоэлектронного прибора. Авторское свидетельство № 1582912. 1988.
71. Агеев В.Н., Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Фотоэлектронный прибор. Авторское свидетельство № 1644679. 1991.

72. Гаврилюк В.М., Медведев В.К. Десорбционный ионный литиевый проектор // ЖТФ. 1966. Т. 36. С. 172-177.
73. Walko R., Müller E.W. Self-imaging of a surface by field desorption // Phys. Stat. Sol. (a), 1972. V. 9. P. K9-K10.
74. Шредник В.Н. Полевой десорбционный микроскоп // Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М.: "Наука", 1980. Дополнение. С. 193-195.
75. Бернацкий Д.П., Чернышев А.В., Иванов-Омский В.И., Павлов В.Г., Звонарева Т.К. Начальные стадии полевой эмиссии электронов с поверхности аморфного углерода // Тезисы докладов 2-й Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники". Санкт-Петербург: Изд.СПбГТУ. 2000.
76. Bernatskii D.P., Chernyshev A.V., Ivanov-Omskii V.I. Study of emission centers in amorphous carbon (a-C:H) by field electron and field desorption microscopy // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 215. P. 222-227.
77. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Полевой электронный эмиттер на основе пленки химического соединения цезия с золотом // Письма в ЖТФ. 2006. Т 32, в. 13. С. 52-56.
78. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Исследование взаимодействия адсорбированных атомов золота и щелочных металлов // Автоионная и автоэлектронная микроскопии и спектроскопия: история, достижения, современное состояние, перспективы. Под ред. А.Л. Суворова. М. Академпринт, 2003. С. 340-343.
79. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Полевая десорбция пленки калий-золото на вольфраме // ФТТ. 2004. Т. 46, в. 8. С. 1494-1497.

80. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Полевая эмиссионная микроскопия графена на иридиевом эмиттере // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, в. 24. С. 35-41.
81. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Импульсы ионного тока при полевой десорбции цезия с графена на иридии // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, в. 21. С. 7-12.
82. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Полевая электронная эмиссия и полевая десорбция цезия с графена // ЖТФ. 2013. Т. 83, в. 6. С. 33-37.
83. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Автоколебательные эффекты при полевой десорбции щелочных металлов // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26, в. 6. С. 22-26.
84. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г., Палеев В.И. Нестационарные процессы в электрическом поле при совместной адсорбции атомов золота и щелочных металлов на вольфраме // ФТТ. 2007. Т. 49, в. 7. С. 1321-1325.
85. Medvedev V.K., Suchorski Yu., Block J.H. Lithium field desorption microscope: a new tool for surface investigations // Ultramicroscopy. 1994. V. 53. p. 27-35.
86. Benjamin M., Jenkins R.O. The distribution of autoelectronic emission from single crystal metal points. I. Tungsten, molybdenum, nickel in the clean state // Proc. Roy. Soc. A (London). 1940. V. 176. P. 262-279.
87. Müller E.W. Weitere Beobachtungen mit dem Feldelektronmikroskop // Z. f. Physik. 1938. Bd. 108. S. 668-680.
88. Jenkins R.O. Field emission of electrons // Rep. Progr. Phys. 1943. V. 9. P. 177-197.
89. Bettler P.C., Charbonnier F.M. Activation energy for the surface migration of tungsten in the presence of a high-electric field // Phys. Rev. 1960. V. 119. P. 85-93.
90. Herring C. Effect of charge of scale on sintering phenomena // J. Apl. Phys. 1950. V. 21. P. 301-303.

91. Herring C. Some theorems on the free energies of crystal surfaces // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 87-93.
92. Herring C. The atomistic theory of metallic surfaces // «Metal interfaces». Cleveland: American Society for Metals. 1951.
93. Herring C. The use of classical macroscopic concepts in surface-energy problems // Structure and properties of solid surfaces. Chicago: Univ. Chicago Press. 1953. P. 5-81.
94. Dyke W.P., Charbonnier F.M., Straver R.W., Floyd R.L., Barbour J.P., Trolan J.K. Electrical stability and life of heated field emission cathode // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 5. P. 790-805.
95. Barbour J.P., Charbonnier F.M., Dolan W.W., Dyke W.P., Martin E.E., Trolan J.K. Determination of the surface tension and surface migration constants for tungsten // Phys. Rev. 1960. V. 117, № 6. P. 1452-1459.
96. Martin E.E., Trolan J.K., Dyke W.P. Electron emission from a lattice step of clean tungsten // Phys. Rev. 1955. V. 100, Iss. 6. P. 1646–1649.
97. Burton W.K., Cabrera N., Frank F.C. The Growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A. 1951. V. 243. P 299. (цит. по: Бартон В., Кабрера Н., Франк Ф. Рост кристаллов и равновесная структура их поверхности // Элементарные процессы роста кристаллов. М.: Из-во иностр. лит. 1959. С. 11-109).
98. Becker I.A. The use of the field emission electron microscope in adsorption studies of W on W and Ba in W // Bell. System Techn. J. 1951. V. 30. P. 907-932.
99. Becker I.A. // Migration of W atoms on the surface of a W single crystal as a function of temperature and electric field strength // Phys.Rev. 1951. V. 82. P. 574-575.

100. Горбатый Н.А., Шуппе Г.Н. Зависимость адсорбционных связей на кристаллической поверхности металла // ЖТФ. 1955. Т. 24, в. 8. С. 1364-1375.
101. Сокольская И.Л. Поверхностная миграция атомов вольфрама в электрическом поле // ЖТФ. 1956. Т. 26, в. 6. С. 1177-1184.
102. Сокольская И.Л. Применение автоэмиссионного микроскопа для изучения поверхностной диффузии и самодиффузии // В сб.: «Поверхностная диффузия и растекание». Под ред. Гегузина Я.Е. М.: «Наука». 1969. С. 108-148.
103. Drechsler M. Kristallstufen von 1 bis 1000 Å (Herstellung der Stufen in Feldemissionmikroskop durch elektrische Felder. Messung der Stufenhohen. Eine Feldbindungsenergie. Theorie der Entstehung der Stufenform und Versetzungen) // Zs. f. Elektrochemie. 1957. Bd. 61, S 48-55.
104. Комар А.П., Савченко В.П. Размеры и форма поперечного сечения образований, обуславливающих автоэлектронную эмиссию органических полупроводников. // ДАН. 1964. Т. 158, № 6. С. 1310-1313.
105. Савченко В.П. // Диссертация на соискание уч. степени кандидата физ.-мат. наук. ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Ленинград. 1966. С. 87.
106. Фурсей Г.Н., Карцев Г.К. Стабильность автоэлектронной эмиссии и миграционные процессы, подготавливающие развитие вакуумной дуги // ЖТФ. 1970. Т. 40, в. 2. С. 310-319.
107. Jensen K.L., Johnson J.P. The sharpening of field emitter tips by ion sputtering // J.Phys. D. 1971. V. 4. P. 118.
108. Wengelnik H., Neddermeyer H. Oxygen-induced sharpening process of W(111) tips for scanning tunneling microscope use // J. Vac. Sci. Techn. A. 1990. V. 8, № 1. P. 438-440.

109. Yu M.L., Hussey B.W., Kim H.-S., Chang T.H.P. Emission characteristics of ultrasharp cold field emitters // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1994. V. 12, Iss. 6. P. 3431-3435.
110. Rezeg M., Pitter J., Wolkow R. Tungsten nanotip fabrication by spatially controlled field-assisted reaction with nitrogen // *J. Chem. Phys.* 2006. V 124. P 204716.
111. Bettler P.C., Bennum D.H., Case C.M. Effect of impurities on surface self-diffusion and surface structure // *Surf. Sci.* 1974. V. 44, iss. 2. P. 360-376.
112. Nagai M., Tomitori M., Nishikaw O. Sharpening process of scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy tips by thermal field treatment // *Japanese J. Appl. Phys.* 1997. V. 36, iss. 6B. P. 3844-3849.
113. Swanson L.W., Crouser L.C. Angular confinement of field electron and ion emission // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40, № 12. P. 4741-1249.
114. Crewe. V., Eggenberger D.N., Wall J., Welter L.M. Electron gun using a field emission source // *Rev. Sci. Instrum.* 1968. V. 39, № 4. P. 576-583.
115. Паутов Д.М., Сокольская И.Л. Уменьшение угловой расходимости пучка электронов, эмитируемых автокатодом. // *ЖТФ.* 1971. Т. 41, в. 9. С. 1999-2001.
116. Mun D., Sugata E. Build-up phenomenon of tungsten cathode for field electron microscope // *Jap. J. Appl. Phys.* 1971. V. 10, № 9. P. 1163-1170.
117. Шредник В.Н., Кудинцева Г.А., Фурсей Г.Н. Ненакаливаемые катоды на основе автоэлектронной эмиссии // *Ненакаливаемые катоды.* Под ред. М.И.Елинсона. М.: «Сов.Радио», 1974. С 207-269.
118. Purcell S.T., Binh VT. Characterization of atomic-size metal ion sources // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2001. V. 19, № 1. P. 79-86.
119. Urban R., Pitters J.L., Wolkow R.A. Gas field ion source current stability for trimer and single atom terminated W(111) tips // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 263105.

120. Cho B., Shigeru K., Oshima C. W(310) cold-field emission characteristics reflecting the vacuum states of an extreme high vacuum electron gun // *Rev. Sci. Instrum.* 2013. V. 84. P. 013305.
121. Crewe A.V., Wall J., Welter L.M. A high-resolution scanning transmission electron microscope // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39, № 12. P. 5861-5868.
122. Crewe A.V., Wall J., Langmore J. Visibility of single atoms. // *Science.* 1970. V. 168, № 3937. P. 1338-1340.
123. Kazumori H., Honda K., Matsuya M., Date M., Nielsen . Field emission SEM with a spherical and chromatic aberration corrector // *Microsc. Microanal.* 2004. V. 10. Suppl. 2. P. 1370-1371.
124. Eastham D.A., Edmondson P., Greene S., Donnelly S., Olsson E., Svensson K., Bleloch A. A design for a subminiature, low energy scanning electron microscope with atomic resolution // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 014702.
125. Edgcombe C.J., Valdre U. *Microscopy and microanalysis.* // Cambridge University Press. 2000. P. 380-387.
126. Reichelt R. *Scanning electron microscopy.* // *Science of Microscopy.* Hawkes P.W., Spence J.C.H. (Eds). Springer. 2007. ISBN: 0-387-25296-7. P. 133-272.
127. Williams D.B., Carter C.B. *Transmission electron microscopy. A textbook for materials science.* ISBN 978-0-387-76500-6. Springer. 2012. P. 73-91.
128. Hawkes P.W., Spence J.C.H. (Eds). *Science of Microscopy* // Springer. 2006. ISBN: 0-387-25296-7. 1300 p.
129. Alyamani A., Lemine O.M. FE-SEM characterization of some nanomaterial // *Scanning electron microscopy.* Kazmiruk V. (Ed.). InTech. 2012. ISBN: 978-953-51-0092-8. P. 463-472.

130. Tomita T., Tanishiro Y., Miata T., Sawada H., Hosokawa F., Kaneyama T., Kondo Y., Tanaka T., Ohshima Y., Yamamoto N., Takayanagi K. Highly stable 300 kV cold field emission gun for 50 pm resolution electron microscopy // *Microscopy and Microanalysis*. 2009. V. 15, suppl. 2. P. 1084-1085.
131. Сокольская И.Л. Поверхностная миграция в электрическом поле и энергия связи атомов вольфрама // *Изв. АН СССР*. 1956. Т. 20. С. 1151.
132. Binh Y.T., Garcia N. On the electron and metallic ion emission from field-surface-melting technique: experiments with W and Au tips // *Ultramicroscopy*. 1992. V. 42-44. P. 80-90.
133. Binh V.T., Purcell S.T. Field emission from nanotips // *Appl. Surf. Sci.* 1997. V. 111. P. 157-164.
134. Fujita S., Shimoyama H. Mechanism of surface-tension reduction by electric field application: Shape changes in single crystal field emitters under thermal-field treatment // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 235431.
135. Власов Ю.А., Павлов В.Г., Шредник В.Н. Высокотемпературное полевое испарение термополевых микровыступов // *Письма в ЖТФ*, 1986. Т. 12, в. 9. С. 548-552.
136. Власов Ю.А., О.Л. Голубев, Шредник В.Н. Изменение формы металлического острия при конкуренции электростатических и "капиллярных" сил // *Изв. АН СССР. Сер. физич.* 1988. Т. 52, № 6. С. 1538-1543.
137. Vlasov J.A., Golubev O.L., Shrednik V.N. Progress in the study of thermo-field phenomena // *Journal De Physique*. 1988. Coll. C6, suppl. 11. V. 49. P. 131-136

138. Власов Ю.А., Голубев О.Л., Шредник В.Н. Равновесные и стационарные формы нагретых металлических кристаллов в сильном электрическом поле // В сб.: Рост кристаллов. М., Наука. 1991. Т. 19. С. 5-21.
139. Бутенко В.Г., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. Эффект схлопывания колец при горячем полевом испарении иридия // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18, в. 8. С. 86-91.
140. Butenko V.G., Vlasov Yu.A., Golubev O.L., Shrednik V.N. Point sources of electrons and ions using microprotrusion on the top of a tip // Surf. Sci. 1992. V. 226. P. 165-169.
141. Власов Ю.А. Закономерности формирования термополевых микровыступов, изучаемые полевыми эмиссионными методами. // Диссертация на соискание уч. степени кандидата физ.-мат наук. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Санкт-Петербург. 1992.
142. Бутенко В.Г. Влияние сильного электрического поля на диффузионные и эмиссионные процессы, исследованные в случаях монокристаллов Ir, Pt, Ta и пленок Si и W // Диссертация на соискание уч. степени кандидата физ.-мат. наук. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Санкт-Петербург. 1992.
143. Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. Термополевые формоизменения и высокотемпературное полевое испарение платины // ЖТФ. 1996. Т. 66, в. 3. С. 97-106.
144. Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. Влияние электрического поля на реконструкцию поверхности // ЖТФ, 1996. Т. 66, в. 3. С. 88-96.
145. Шредник В.Н. Точечные источники электронов и ионов на основе термополевых формообразований // Микроэлектроника. 1997. Т. 26, № 2. С. 97-101.

146. Голубев О.Л. Микроскопика поверхности проводящих кристаллов в сильном электрическом поле // Диссертация на соискание уч. степени доктора физ.-мат. наук. Санкт-Петербург. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. 1999.
147. Конторович Е.Л. Закономерности полевого испарения проводников различных типов // Диссертация на соискание уч. степени кандидата физ.-мат. наук. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Санкт-Петербург. 2000.
148. Голубев О.Л., Шредник В.Н. Высокотемпературное полево испарение рения // ЖТФ. 2002. Т. 72, В. 9. С. 109-115.
149. Шредник В.Н., Глазанов Д.В., Конторович Е.Л. К теории динамических изменений поверхности во время высокотемпературного полевого испарения // ЖТФ. 2003. Т. 73, в. 9. С. 120-125.
150. Голубев О.Л., Шредник В.Н. Приравновесные термополевые микровыступы как эффективные полевые точечные источники электронов и ионов // ЖТФ. 2005. Т. 75, в. 9. С. 111-116.
151. Голубев О.Л., Ивченко В.А. Регулирование количества локальных эмитирующих нановыступов на поверхности полевого эмиттера // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, в. 20. С. 63-68.
152. Вентова И.Д., Фурсей Г.Н. Особенности процесса поверхностной самодиффузии в условиях критической перестройки. // ЖТФ. 1973. Т. 43, в. 11 С. 2432-2441
153. Вентова И.Д., Фурсей Г.Н. Перестройка вершины острых микрокристаллов в многогранник. I // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 4. С. 844-848.
154. Bettler P.C., Barnes G. Field emission studies of surface migration for tungsten, rhenium, iridium and rhodium // Surf.Sci. 1968. V. 10. P. 165-170.

155. Шредник В.Н., Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шайхин Б.М. Воздействие сильного электрического поля и нагрева на металлические острия. // Изв. АН СССР (серия физич.). 1974. Т. 38, в. 2. С. 296-301.
156. Catler P.H., He J., Miller J., Miskovski N.M., Weis ., Sullivan T.E. Theory of electron emission in high fields from atomically sharp emitters: validity of the Fowler-Nordheim equation // Progr. Surs. Sci. 1993. V. 42. P. 169-185.
157. Purcell S.T., Binh VT. Characterization of atomic-size metal ion sources // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19, № 1. P. 79-86.
158. Pan L., Peridier V.J., Sullivan T.E. Quantum filtering of electron emission from ultrasharp tips // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 035345.
159. Binh V.T., Purcell S.T., Garcia N., Doglioni J. Field-emission electron spectroscopy of single-atom tips // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 2527-2530.
160. Forbes R.G. The electron energy distribution from very sharp field emitters// 9th Int. Microelectronics Conf. Technical Digest (ISBN 5-86072-081-5). St Petersburg: Bonch-Bruevich University of Telecommunications, 1996. P. 58-64.
161. Gohda Y., Watanabe S. Theoretical analysis of field emission from atomically sharp aluminum tips // Surf. Sci. 2002. V 516. P. 265–271.
162. Hagedorn T., Ouali M.E., Paul W., Oliver D., Miyahara Y., Grütter P. Refined tip preparation by electrochemical etching and ultrahigh vacuum treatment to obtain atomically sharp tips for scanning tunneling microscope and atomic force microscope // Rev. Sci. Instrum. 2011. V. 82. P. 113903.
163. Fink H.-W. Mono-atomic tips for scanning tunneling microscopy // IBM J. Res. Develop. 1986. V. 30, № 5. P. 460-465.

164. Cross G., Schirmeisen A., Stalder A., Grütter P., Tschudy M., Dürig U. Adhesion interaction between atomically defined tip and sample // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80, № 21. P. 4685-4688.
165. Fink H.-W. Point source for ions and electrons // *Phys. Scr.* 1988. V. 38. P. 260-263.
166. Purcell S.T., Binh VT. Realization of an axially aligned Au-ion source of atomic size // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. P. 1332-1335.
167. Qian W., Scheinfein M.R., Spence J.C.H. Brightness measurements of nanometer-sized field-emission-electron sources // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73, № 11. P. 7041-7045.
168. Ishikawa T., Urata T., Cho B., Rokuta E., Oshima C., Terui Y., Saito H., Yonezawa A., Tsong T.T. Highly efficient electron gun with a single-atom electron source // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90, P. 143120.
169. Yu M.L., Chang T.H P. Properties and stability of single-atom field emitters // *App. Surf. Sci.* 1999. V. 146, Iss. 1-4. P. 334-340.
170. Rokuta E., Itagaki T., Ishikawa T., Cho B.-L., Kuo H.-S., Tsong T.T., Oshima C. Single-atom coherent field electron emitters for practical applications to electron microscopy: Buildup controllability, self-repairing function and demountable characteristics // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. P. 3686-3691.
171. Sun K., Lee J.Y., Li B., Liu W., Miao C., Xie Y.-H. Wei X., Russell T.P. Fabrication and field emission study of atomically sharp high-density tungsten nanotip arrays // *J.Appl.Phys.* 2010. V. 108, P. 036102.
172. Gabor D.A. A new microscopic principle // *Nature.* 1948. V. 161 P. 777-778.
173. Fink H.-W., Stocker W., Schmid H. Holography with low-energy electrons // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65, № 10. P. 1204-1206.

174. Frabboni S., Frigeri C., Gazzadi G.C., Pozzi G. Two and three slit electron interference and diffraction experiments // *Am. J. Phys.* 2011. V. 79, iss. 6. P. 615.
175. Ильинский А.В., Давыдов В.Ю., Кастро Р.А., Квашенкина О.Е., Пашкевич М.Э., Шадрин Е.Б. Электронно-лучевая модификация параметров фазового перехода изолятор-металл в пленках диоксида ванадия // *Письма в ЖТФ.* 2013. Т. 39, в. 15. С. 78-85.
176. Fu T.-Y., Cheng L.-C., Nien C.-H., Tsong T.T. Method of creating a Pd-covered single-atom sharp W pyramidal tip: Mechanism and energetics of its formation // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 113401.
177. Nien C.-H., Madey T.E., Tai Y.W., Leung T.C., Che J.G., Chan C.T. Coexistence of {011} facets with {112} facets on W{111} induced by ultrathin films of Pd // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59, № 15. P. 10335-10340.
178. Nagaoka K., Fujii H., Matsuda K., Komaki M., Murata Y., Oshima C., Sakurai T. Field emission spectroscopy from field-enhanced diffusion-growth nano-tips // *Appl. Surf. Sci.* 2001. V. 182. P. 12-18.
179. Szczepkowicz A., Bryl R. Observation of vertex-rounding transition for a crystal in equilibrium: Oxygen-covered tungsten // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 113416.
180. Sendeci S., Barwinski B. A point field emission tungsten cathode obtained by faceting of the tungsten surface induced by ultrathin gold film. Observations by means of scanning field emission microscope (SFEM) // *Appl. Surf. Sci.* 1998. V. 134, Iss. 1-4. P. 243-246
181. Unger J., Vlasov Yu.A., Ernst N. Probe hole field electron/field ion microscopy and energy spectroscopy of ultrasharp <111> oriented tungsten tips // *Appl. Surf. Sci.* 1995. V. 87/88. P. 45-52.

182. Morin R., Fink H.-W. Highly monochromatic electron point-source beams // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65, iss. 18. P. 2362-2364.
183. Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. Обнаружение вытягивания острий электрическим полем // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17, в. 5. С. 247-250.
184. Pavlov V.G., Rabinovich A.A., Shaikhin B.M., Shrednik V.N. Growth of tips in the directions normal to close-packed faces by heating in the presence of an electric field // 20th Field Emission Symposium. Abstracts. University Park, Pens., USA, 1973. P. 56.
185. Shrednik V.N., Pavlov V.G., Rabinovich A.A., Shaikhin B.M. Growth of tips in the directions normal to close-packed faces by heating in the presence of an electric field // Phys. Stat, Sol. (a). 1974. V. 23, № 2. P. 373-381.
186. Голубев О.Л., Шайхин Б.М., Шредник В.Н. Кристаллические наросты на остриях – объектах электронного и ионного проекторов // Рост кристаллов. 1975. Т. 11. С. 103-110.
187. Шредник В.Н. Термополевые и конденсационные формы роста кристаллов-острий, изучаемые методами автоэмиссионной микроскопии // Рост кристаллов. Т. 13. М.: «Наука». 1980. С. 68-79.
188. Павлов В.Г. Полевая десорбционная микроскопия. // В сб.: Автоионная и автоэлектронная микроскопия и спектроскопия: история, достижения, современное состояние, перспективы. Под ред. А.Л. Суворова. М.: Академпринт. 2003. С. 315-319.
189. Павлов В.Г. Полевая десорбционная микроскопия термополевых формоизменений // ФТТ. 2005. Т. 47, в. 11. С. 2091-2096.

190. Вентова И.Д., Фурсей Г.Н., Полежаев С.А. Образование микровыступов на вершине металлических острий в сильном электрическом поле. «Критическая перестройка». II // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 4. С. 849-856.
191. Жуков В.М., Полежаев С.А. Эволюция поверхности монокристалла на вершине острейного эмиттера при термополевоом воздействии // ЖТФ. 1987. Т. 57. С. 1133-1136.
192. . Птицын В.Э., Фурсей Г.Н. Формоизменение поверхности вершины острейного микрокристалла в условиях протекания тока автоэлектронной эмиссии // Изв. АН СССР (серия физич.). 1988. Т. 52, в. 8. С. 1513-1517.
193. Фурсей Г.Н., Мовчан Б.Н., Шваркунов В.А. Прямое электронно-микроскопическое наблюдение образования микровыступов на плотноупакованных гранях монокристалла вольфрама в сильном электрическом поле // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16, в. 20. С. 42-46.
194. Park K.-H., Kim J., Ha J.S., Song K.B. Field emission induced fabrication of nanostructures on Au thin films using a noncontact mode atomic force microscope // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. V. 21, № 4. P. 1357-1360.
195. Houel A., Tonneau D., Bonnail N., Dallaporta H., Safarov V. I. Direct patterning of nanostructures by field-induced deposition from a scanning tunneling microscope tip // J. Vac. Sci. Technol. B. 2002. V. 20, Iss. 6, P. 2337-2345.
196. Френкель Я.И. О поверхностном ползании частиц у кристаллов и естественной шероховатости кристаллических граней // Я.И. Френкель. Собрание избранных трудов. Т. 2. Научные статьи. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1953. С. 397-411, (опубликована: ЖЭТФ. 1946. Т. 16. С. 39).
197. Чернов А.А. Кристаллизация // Физический энциклопедический словарь. М.: «Советская энциклопедия». 1983. С. 319-322.

198. Dyke W.P., Dolan .W.W. Field emission // *Advances in Electronics and Electron Physics*. 1956. V. 8. P. 89-185.
199. Dyke W.P. *Advances in field emission* // *Scientific American*. 1964. V. 210, № 1. P. 108-118.
200. Фурсей Г.Н. Мощные импульсные источники электронов, формируемые на основе АЭЭ // *Ненакаливаемые катоды*. Под ред. М.И. Елинсона. М.: «Сов.Радио», 1974. С 241-269.
201. Müller E.W. Oberflächenwanderung von Wolfram auf dem eigenen Kristallgitter // *Z. f. Physik*. 1949. Bd. 126, № 7-9. S. 642-665.
202. Janssen A.P., Jones J.P. The sharpening of field emitter tips by ion sputtering // *J. Phys. D*. 1972. V. 4. P. 118-123.
203. Jarupoonphol W., Murakami K., Sakata K. M. Takai, Hosono A., Okuda S. Optimization of Pt tip field emitter array fabricated using focused ion and electron beams // *J. Vac. Sci. Technol B*. 2003. V. 21. P. 1598-1601.
204. Johnson S., Zulicke U., Markwitz A. Universal characteristics of resonant-tunnelling field emission from nanostructured surfaces // *J. Appl. Phys*. 2007. V. 101. P. 123712.
205. Мазилев А.А. Высокополевое формирование игольчатых наноэмиттеров при низких температурах // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины. Харьков. 2012.
206. Шредник В.Н., Павлов В.Г., Рабинович А.А. Способ изготовления автоэлектронных острых катодов. Авторское свидетельство № 464238. БИ 1975. № 35. С. 179.

207. Павлов В.Г., Рабинович А.А., Савченко В.П., Шредник В.Н. Способ затупления острых катодов. Авторское свидетельство № 493834. БИ. 1975. № 44. С. 130.
208. Шредник В.Н., Савченко В.П., Павлов В.Г., Комяк Н.И., Рабинович А.А. Способ изготовления автоэмиссионных приборов. Авторское свидетельство № 425239. БИ. 1974. № 15. С. 166.
209. Рабинович А.А., Шредник В.Н., Савченко В.П., Павлов В.Г. Новый способ обработки автокатодов. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1974. В. 13. С. 256-258.
210. Фурсей Г.Н., Вентова И.Д., Валуева Л.Я., Жуков В.М. Исследование условий формирования эффективных сильноточных автоэмиссионных катодов на основе тугоплавких металлов // ЖТФ. 1972. Т. 42. В. 5. С 1056-1060.
211. Вентова И.Д., Фурсей Г.Н. Термическое сглаживание после критической перестройки. III // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 4. С. 857-859.
212. Фурсей Г.Н. Проблема эффективности многоэмиттерных автоэмиссионных систем // Ненакаливаемые катоды. Под ред. М.И.Елинсона. М.: «Сов.Радио», 1974. С. 247-255.
213. Dou J., Shang W., Chen Z. Formation processes of fine structures induced by high electric fields // J. Vac. Sci. Tech. B. 2004. V. 22. № 2. P. 597-601.
214. Фурсей Г.Н., Шакирова С.А. К вопросу о возможности локализации автоэмиссии в малых телесных углах // ЖТФ. 1966. Т. 36, в. 6. С. 1125-1131.
215. Мазилова Т.И., Котречко С.А., Мазиллов А.А., Маслов Н.И., Саданов Е.В., Михайловский И.М. Высокополевое формирование многоигольчатых полевых эмиттеров // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 78, в. 7. С. 81-88.

216. He J., Tang S. H., Qin Y.Q., Dong P., Zhang H.Z., Kang C.H., Sun W.X., Shen Z.X. Two-dimensional structures of ferroelectric domain inversion in LiNbO₃ by direct electron beam lithography // J. Appl. Phys. 2003. V.93, No. 12. P. 9943-9946.
217. Емелин Е.В., Ильин А.И., Коханчик Л.С. Запись доменов электронным лучом на поверхности +Z-срезов ниобата лития // ФТТ. 2013. Т. 55, в. 3. С. 489-495.
218. Pavlov V.G., Rabinovich A.A., Shrednik V.N. High local DC field electron emission current densities // 21 International Field Emission Symposium, Marseille, France. Abstracts. 1974.
219. Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. Высокие локальные плотности тока автоэлектронной эмиссии в стационарном режиме // ЖТФ. 1975. Т. 45, в. 10. С. 2126- 2134.
220. Pavlov V.G., Shrednik V.N. One of the ways to obtain the highest possible field emission current density // 7th International symposium on discharges and electrical insulation in vacuum. Novosibirsk. 1976. Proceedings. P. 213-216.
221. Fursey G.N., Glazanov D.V. Deviations from the Fowler–Nordheim theory and peculiarities of field electron emission from small-scale objects (Review) // J. Vac. Sci. Technol. B. 1998 V. 16. P. 910-915.
222. Fursey G.N., Baskin L.M., Glasanov D.V. Yevgen'ev A.O., Kotcheryzhenkov A.V., Polezhaev S.A. Specific features of field emission from submicron cathode surface areas at high current densities // J. Vac. Sci. Technol. B. 1998. V. 16. P. 232-237.
223. Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. Изменение поверхности эмиттера при полевой электронной эмиссии большой плотности тока с трехгранного угла <111> перестроенного вольфрамового острия // ЖТФ. 2007. Т. 77, в. 12. С. 61-65

224. Литвинов Е.А., Старобинец А.А. Предельные токи автоэлектронной эмиссии // ЖТФ. 1977. Т. 47, в. 10. С. 2092-2094.
225. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М: «Наука», 1966. С. 403.
226. Forbes R.G. Simple derivation of the formula for Sommerfeld supply density used in electron-emission physics and limitations on its use // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. V. 28, Iss. 6. P. 1326.
227. Lewis C.D. Theoretical interpretation of field emission experiments// Phys. Rev. 1956. V. 101. № 6. P. 1694-1698.
228. Rabinovich A. Estimation of the field emission current density drawn from ultra sharp field emitters // Surf. Sci. 1978. V. 70. P. 181-185.
229. Шредник В.Н. Особенности поведения автоэлектронной эмиссии в области сильных полей и высоких плотностей тока // Ненакаливаемые катоды. Под ред. М.И.Елинсона. М.: «Сов.Радио», 1974. С. 178-190.
230. Sun S., Ang L.K. Onset of space charge limited current for field emission from a single sharp tip // Phys. Plasmas. 2012. V. 19. P. 033107.
231. Williams D.B., Carter C.B. Emission sources // Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. NY. USA. Springer Science+Business Media. 2009. P. 74.
232. Stern T.E., Gossling B.S., Fowler R.H. Further studies in the emission of electrons from cold metals // Roy. Soc. Proc. A. 1929. V. 124. P. 699-723.
233. Dyke W.P., Trolan J.K. Field emission: large current densities, space charge and vacuum arc // Phys. Rev. 1953. V .89, № 4. P. 799-807.

234. Barbour J.P., Dolan W.W., Trolan J.K., Martin E.E., Dyke W.P. Space-charge effects in field emission // *Phys. Rev.* 1953. V. 92, № 1. P. 45-51.
235. Батраков А.В., Пегель И.В., Проскуровский Д.И. Ограничение плотности тока автоэлектронной эмиссии пространственным зарядом эмитированных электронов // *Письма в ЖТФ.* 1999. Т. 25, в. 11. С. 78-82.
236. Forbes R.G. Exact analysis of surface field reduction due to field-emitted vacuum space charge, in parallel-plane geometry, using simple dimensionless equations // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 084303.
237. Brimley S., Miller M.S., Hagmann M.J. Field emission in air and space-charge-limited currents from iridium-iridium oxide tips with gaps below 100 nm // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 094510.
238. Sun S., K. Ang L. Onset of space charge limited current for field emission from a single sharp tip // *Phys. Plasmas.* 2012. V. 19. P. 033107.
239. Anderson W.A. Role of space charge in field emission cathodes // *J Vac. Sci. Technol. B.* 1993. V. 11. P. 383-386.
240. Айзенберг Н.Б. О роли объемного заряда в сферических электронных проекторах // *ЖТФ.* 1954. Т. 24. в. 11. С. 2079-2082.
241. Hartman R. L., Mackie W.A., Davis P.R. Use of boundary element methods in field emission computations // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1994. V. 12, № 2, P 754-758.
242. van Veen G.N.A. Space-charge effects in Spindt-type field emission cathodes // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1994. V. 12, № 2. P. 655-661.
243. Hartman R. L., Mackie W.A., Davis P.R. Three dimensional axisymmetric space charge simulation via boundary elements and emitted particles // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1996. V. 14, Iss. 3. P 1952-1957.

244. Годяк В.А., Дубовой Л.В., Заблотская Л.В. Расчет автоэмиссионного тока релятивистских электронов, ограниченного пространственным зарядом // ЖЭТФ. 1969. Т. 57, № 11. С. 1795-1798.
245. Баскин Л.М., Годяк В.А., Львов О.И., Фурсей Г.Н., Широчин Л.А. Влияние пространственного заряда релятивистских электронов на автоэлектронную эмиссию // ЖТФ. 1972. Т. 42, в. 6. С. 1282-1287.
246. Liu S., Dougal R.A. Initial velocity effect on space-charge-limited currents // J. Appl. Phys. 1995. V. 78, № 10. P. 5919-5925.
247. Child C.D. Discharge from hot CaO // Phys. Rev. 1911. V. 31. P. 492-511.
248. Langmuir I. The effect of space charge and residual gases on thermionic currents in high vacuum // Phys. Rev. 1913. V. 2. P. 450-486.
249. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника // М: «Наука», 1966. С. 76-108.
250. Павлов В.Г. Влияние объемного заряда эмитированных электронов на полевую электронную эмиссию // ЖТФ. 2004. Т. 74, в. 12. С. 72-79.
251. Spindt C.A. A thin-film field-emission cathode // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3504-3505.
252. Spindt C.A. Microfabricated field emitter arrays for electron and ion emission // Microscopy and Microanalysis. 2008. V. 14, suppl. 2. P. 1228-1229.
253. Lewis C.D. Theoretical interpretation of field emission experiments // Phys. Rev. 1956. V. 101. № 6. P. 1694-1698.
254. Васильев Г.Ф. Влияние формы потенциального барьера на границе «эмиттер – вакуум» и распределения электрического поля по поверхности эмиттера на вид

- вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии // Радиотехника и электроника. 1960. Т. 5, в. 11. С. 1857-1861.
255. Cutler P.H., Nagy D. The use of a new potential barrier model in the Fowler-Nordheim theory of field emission // Surf. Sci. 1964. V. 3. P. 71-94.
256. Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. Способ получения ионного пучка. Авторское свидетельство № 1529993. БИ 1989. № 46. С. 276.
257. Бернацкий Д.П., Власов Ю.А., Павлов В.Г. Способ получения пучка ионов цезия. Авторское свидетельство № 1412516. БИ. 1996. № 48.
258. Бернацкий Д.П., Власов Ю.А., Павлов В.Г. Способ получения пучка ионов цезия. Авторское свидетельство № 1485928. БИ. 1989. № 21. С. 306.
259. Medvedev V.K., Suchorski Yu., Block J.H. Lithium nanostructures on platinum: transfer of Li atoms from a STM tip // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. V. 13. P. 621-625.
260. Avasthi D.K., Mehta G.K. Swift heavy ions for materials engineering and nanostructuring // Springer Series in Materials Science. 2011. V. 145. ISBN 978-94-007-1228-7. 280 p.
261. Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Лунин Л.С., Ирха В.А. Особенности формирования многослойных наноструктур Ge/Si при ионно-лучевой кристаллизации // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39, в. 16. С. 30-37.
262. Gao Y. A new secondary ion mass spectrometry technique for III-V semiconductor compounds using the molecular ions CsM⁺ // J. Appl. Phys. 1988. V. 64, N 7. P. 3760-3762.
263. Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Полковников В.Н., Стариков С.Д., Юнин П.А. Новая альтернатива вторичным ионам CsM⁺ для послойного анализа

- многослойных металлических структур методом вторично-ионной масс-спектрометрии // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, в. 24. С. 75-85.
264. Халитов Н.И., Лядов Н.М., Валеев В.Ф., Хайбуллин Р.И., Файзрахманов И.А., Дулов Е.Н., Тагиров Л.Р., Ибрагимов Ш.З., Приходько К.Е., Роддатис В.В., Maksutoglu M., Kazan S., Mikailzade F.A. Ионно-лучевой синтез и исследование нанокompозитных мультиферроиков на основе титаната бария с наночастицами 3d-металлов // ФТТ. 2013. Т. 55, в. 6. С. 1187-1195.
265. Кудрявцев Ю., Asomoza R., Mansurova M., Perez L.A., Король В.М. Распыление поверхности мишени ионами Cs⁺: стационарная концентрация имплантированного цезия и эмиссия кластеров CsM⁺ // ЖТФ. 2013. Т. 83, в. 5. С. 115-124.
266. Mitterauer J. Pilot experiments on microstructured liquid metal ion and electron sources // J. Vac. Sci. Technol. B. 1995. V. 13. P. 625-630.
267. Thompson S.D., Prewett P.D. The dynamic of liquid metal ion sources // J.Phys. D: Appl.Phys. 1984. V. 17, № 11. P. 2305-3221.
268. Kalbitzera S., Knoblauch A. Multipurpose nanobeam source with supertip emitter // J. Vac. Sci. Technol. B. 1998. V. 16. P. 2455.
269. Kalbitzera S., Knoblauch A. High-brightness source for ion and electron beams (invited) // Rev. Sci. Instrum. 1998. V. 69, N. 2. P. 1026- 1031.
270. Uchigasaki M., Kamioka T., Hirata T., Shimizu T., Lin F., Shinada T., Ohdomari I. Development of liquid-metal-ion source low-energy ion gun/high-temperature ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope combined system // Rev. Sci. Instrum. 2005 . V, 76. P. 126109.

271. Pikin A., Alessi J.G., Beebe E.N., Kponou A., Prelec K. Study of a liquid metal ion source for external ion injection into electron-beam ion source // *Rev. Sci. Instrum.* 2006. V. 77. P. 03A909.
272. Tajmar M., Plesescu F. Towards liquid metal ion source chips: Indium liquid metal ion source with glass microcapillaries // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 023115.
273. Bernatskii D.P., Pavlov V.G. Field desorption point source of alkali and alkaline-earth metal ions // *Proc. 9th Int. Vac. Microelectron. Conf. S.-Petersburg.* 1996. (ISBN 5-86072-081-5). P. 484-486.
274. Medvedev V.K., Suchorski Yu., Block J.H. New type of metal ion source: Surface diffusion Li^+ ion source // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1995. V. 13, iss. 2. 621-625.
275. Голубев О.Л., Шредник В.Н. Приравновесные термополевые микровыступы как эффективные полевые точечные источники электронов и ионов // *ЖТФ.* 2005. Т. 75, в. 9. С. 111-116.
276. Голубев О.Л., Логинов М.В. Изменения состава ионного тока при полевом испарении некоторых бинарных и тройных соединений // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37, в. 6. С. 56-62.
277. Голубев О.Л. Модификация поверхностей полевых эмиттеров из карбида вольфрама для локализации эмиссии электронов и ионов // *ЖТФ.* 2011. Т. 81, в. 6. С. 113-119