

АВТОИОНИЗАЦИЯ И АВТОИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ *)

Эрвин В. Мюллер

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	481
II. Автоионизация свободных атомов	482
А. Теория автоионизации	482
Б. Наблюдение автоионизации	484
III. Автоионизация вблизи поверхности металла	484
А. Теоретическое рассмотрение	484
Б. Экспериментальные исследования	487
IV. Эмиссия ионов в электрическом поле с поверхности металла	494
А. Теория десорбции и испарения полем	494
Б. Результаты экспериментов по десорбции полем	498
V. Автоионная микроскопия	505
А. Теория ионного проектора	505
Б. Экспериментальная техника	512
В. Наблюдение атомной решетки в идеальных кристаллах	527
Г. Дефекты кристаллов	534
Д. Искаженные кристаллические структуры	542
Е. Явления на поверхности	548
Цитируемая литература	551

I. ВВЕДЕНИЕ

Автоионизацией называют ионизацию свободного атома в сильном электрическом поле путем туннельного эффекта. На этот процесс обратил внимание Оппенгеймер¹, использовавший новые в то время идеи волновой механики, чтобы показать, что электрон атома водорода в электрическом поле имеет конечное время пребывания в атоме. Оказалось, что в поле 1 в/см это время крайне продолжительно: примерно 10^{10} сек . С другой стороны, из его оценок следовало, что поле, необходимое для ионизации в пределах разумного времени, должно быть порядка нескольких сотен Мв/см , ионизация такого рода была недоступна для наблюдения с помощью средств эксперимента, известных 30 лет назад. Тем не менее некоторые экспериментальные доказательства автоионизации в высоколежащих возбужденных состояниях атома водорода были обнаружены в гашении линий при эффекте Штарка. Этот эффект наблюдал Рауш фон Траубенберг² и рассчитал Ланчос³. Так наиболее длинноволновая из линий H_{γ} , возникающая при переходе с уровня $n=5$, исчезает в поле $0,7 \text{ Мв/см}$. Дальнейшего существенного продвижения в теоретическом изучении автоионизации достигнуто не было, что связано с трудностью задачи. Современные знания в этой области основываются почти всецело на эмпирических результатах, которые стали осуществимы после того, как в распоряжении экспериментатора оказались крайне сильные управляемые поля.

*) E r w i n W. M ü l l e r, Field Ionization and Field Ion Microscopy, Advances in Electronics and Electron Physics (New York) 13, 83 (1960). Перевод В. Н. Шредника, под редакцией А. П. Комара.

Сильные электрические поля стали доступными для количественной работы в результате использования иглообразных, сглаженных поверхностной миграцией автоэлектронных эмиттеров⁴ и изобретения автоэлектронного проектора⁵. В случае отрицательно заряженного эмиттера максимальная напряженность поля, разумеется, ограничена сильной электронной эмиссией и связанным с нею сильным разогревом кончика острия. Предельное поле для вольфрама соответствует приблизительно 80 Мв/см , оно может поддерживаться только в течение микросекунд, так как плотность электронного тока при этом согласно Дайку и Долану⁶ составляет 10^8 а/см^2 .

Со значительно более сильными полями можно работать при положительно заряженном острие. Сначала это привело к открытию нового эффекта — десорбции электрическим полем⁷. Позднее в автоэмиссионном проекторе, действовавшем на ионах водорода⁸, наблюдалось, что в полях выше 290 Мв/см возникает автоионизация газа в пространстве около острия. Однако главная цель использования ионного проектора была связана с перспективой получить увеличение разрешения. По мере усовершенствования проектора чрезвычайно эффективной в этом смысле оказалась автоионизация гелия у поверхности острия — эмиттера⁹, охлаждаемого жидким водородом при напряженности поля около 450 Мв/см . В настоящее время ионный проектор — наиболее сильный эмиссионный микроскоп, позволяющий увидеть отдельные атомы, составляющие кристаллическую решетку металла острия, при полном разрешении атомов плоских сеток с высокими индексами, т. е. атомов, находящихся на расстояниях до $2,3 \text{ \AA}$. При таких возможностях ионный проектор представляется многообещающим прибором для фундаментальных исследований в области физики твердого тела, а также в некоторых более практических направлениях физической металлургии. Ко времени написания данной статьи большая часть работ с низкотемпературным ионным проектором была проведена в лаборатории автора при ее весьма ограниченных возможностях, и можно надеяться, что настоящий обзор будет стимулировать более эффективное использование этого нового прибора другими исследователями*). Кроме автоионной микроскопии***) имеются некоторые другие аспекты автоионизации, делающие привлекательной физику этого явления, ибо теперь стало возможным управлять электрическими полями, соизмеримыми с теми, которые действуют между электронными зарядами на атомных расстояниях. В таких полях все металлы могут быть испарены в форме ионов при температурах, близких к абсолютному нулю; между металлами и газами могут происходить необычные низкотемпературные химические реакции. Немаловажными могут оказаться также некоторые практические аспекты автоионизации, например, использование ее в масс-спектрологии и, возможно, в ионных двигательных установках.

II. АВТОИОНИЗАЦИЯ СВОБОДНЫХ АТОМОВ

А. Теория автоионизации

Свободный атом можно рассматривать как потенциальную яму, в которой валентный электрон удерживается на глубине, равной энергии ионизации $V_{\text{и}}$ (рис. 1). В электрическом поле потенциал со стороны анода оказывается ниже, чем в атоме, и согласно в волновой механике ионизация

*) В СССР автоионная микроскопия успешно развивается в Институте физики АН УССР в Киеве, в ФТИ АН СССР им. А. Ф. Иоффе в Ленинграде. (Прим. ред.)

**) Коль скоро термин автоионизация (англ. Field Ionization) стал общепринятым, нами принят краткий термин «автоионная микроскопия» (англ. Field Ion Microscopy) вместо возможных: «полевая ионная микроскопия» или же «микроскопия, использующая ионный проектор». (Прим. перев.)

становится возможной путем проникновения электрона сквозь потенциальный барьер. Строгое рассмотрение этой задачи было проведено Ланчосом, а упрощенный вывод для случая атома водорода может быть получен с использованием метода Вентцеля, Крамерса и Бриллюэна (см., например, Бете и Салпетер¹⁰ или Гуд и Мюллер¹¹).

В случае одномерной задачи вероятность проникновения сквозь барьер может быть записана как

$$D = \exp \left(- \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{8m}{\hbar^2} (V - E)} dx \right), \quad (1)$$

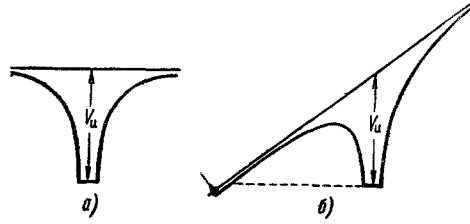


Рис. 1. а) Потенциальная яма, описывающая свободный атом с энергией ионизации $V_{и}$ и б) такой же атом в сильном электрическом поле.

где m — масса электрона, \hbar — постоянная Планка, поделенная на 2π , V — потенциальная энергия и E — полная энергия электрона. Интегрирование следует проводить по всей ширине барьера.

Численное значение вероятности проникновения сквозь барьер равно

$$D = \exp \left(- 6,83 \cdot 10^7 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V - E} dx \right). \quad (2)$$

В этой формуле потенциальная (V) и полная (E) энергии выражены в электронвольтах, а ширина барьера в сантиметрах. За исключением случая водородного атома, потенциальная энергия (V) не может быть описана простым выражением, но в некоторых случаях достаточным приближением для V может быть кулоновский потенциал, так что в поле F потенциал будет

Т а б л и ц а I

Время ионизации водородного атома

$F, \text{ Мв/см}$	$\tau, \text{ сек}$
50	$1,3 \cdot 10^{-1}$
100	$1,6 \cdot 10^{-10}$
150	$1,6 \cdot 10^{-13}$
200	$1,7 \cdot 10^{-14}$
250	$2,0 \cdot 10^{-16}$

$$-\mathcal{V} = -\frac{e}{r} + Fx. \quad (3)$$

Время τ , необходимое для ионизации атома, зависит также от частоты ν , с которой электрон внутри атома наталкивается на барьер

$$\tau = \frac{1}{\nu D}, \quad (4)$$

где ν может быть рассчитано для водорода по теории Бора, а для других атомов в рамках модели боровских орбит с использованием, например, значений для эффективного заряда ядра по

Финкельбургу¹². Обычно полагают $\nu = 4,1 \cdot 10^{16} \text{ сек}^{-1}$ для H, $2,4 \cdot 10^{16} \text{ сек}^{-1}$ для He, $1,5 \cdot 10^{16} \text{ сек}^{-1}$ для Ag.

Табл. I, заимствованная у Ингрэма и Гомера¹³, дает времена ионизации свободного водородного атома при обычно используемых полях.

Для грубой оценки времени ионизации атома в поле можно заменить скругленный потенциальный барьер рис. 1,б треугольным с высотой $V_{и}$ и основанием $V_{и}/F$ и подставить эту функцию в интеграл (2). С учетом (4) при средних ν получим

$$\tau = 10^{-16} \cdot \exp \left(\frac{0,68V_{и}^{3/2}}{F} \right), \quad (5)$$

где $V_{\text{и}}$ измеряется в электронвольтах, а F на этот раз в вольтах на ангстрем. Фактически время жизни будет несколько короче, так как сужение «потенциальной воронки» уменьшает показатель экспоненты формулы (5) на 10—20%, однако формула (5) вполне пригодна для сравнения эквивалентных напряженностей поля для газов с различными энергиями ионизации.

Б. Наблюдение автоионизации

Первое наблюдение автоионизации свободных атомов было проведено Мюллером⁸, когда у него возникла мысль использовать наполненный газом автоэмиссионный проектор с обратной полярностью острия для того, чтобы отобразить детали его поверхности с помощью десорбированных полей ионов вместо электронов. Более важный процесс ионизации вблизи металлической поверхности, обуславливающий образование изображения, будет рассмотрен ниже. Однако оказалось, что, когда поле у острия достигало более чем 290 Мв/см , совершенно неожиданно ионное изображение на экране становилось размытым. Был сделан вывод, что при указанной выше напряженности поля в свободном пространстве перед поверхностью острия происходила ионизация молекул водорода, поступающих к острию. Наблюдавшаяся напряженность поля, необходимая для начала ионизации свободных молекул, находится в хорошем количественном согласии со значениями, полученными на основании предыдущих теоретических рассуждений. Дальнейших исследований автоионизации к настоящему времени проведено не было, и, как нам кажется, сейчас нет работ, посвященных чистой автоионизации. Было проделано много наблюдений в связи с исследованиями автоионизации вблизи металлических поверхностей, которые будут обсуждены ниже. Здесь только можно упомянуть, что размытие изображения в ионах гелия наступает при поле около 500 Мв/см . Отношение этой напряженности поля к таковой для молекул водорода в точности равно отношению соответствующих ионизационных потенциалов в степени $3/2$, как это и предсказывается формулой (5).

III. АВТОИОНИЗАЦИЯ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ [МЕТАЛЛА]

А. Теоретическое рассмотрение

Если автоионизация происходит в непосредственной близости от положительно заряженной металлической поверхности, условия становятся несколько более усложненными из-за электрического взаимодействия с металлом. Туннельное проникновение электронов из атома вблизи поверхности в положительных и отрицательных полях было впервые предложено Кирхнером¹⁴, а значительное увеличение прозрачности барьера благодаря силам изображения было затем отмечено Ингрэмом и Гомером¹⁵. Если положительный ион находится на расстоянии d от поверхности, полный эффективный потенциал электрона на расстоянии x от поверхности будет

$$\mathcal{V}(x) = -\frac{e}{|d-x|} + Fx - \frac{e}{4x} + \frac{e}{d+x}. \quad (6)$$

Здесь первый член выражает кулоновский потенциал иона, третий член обусловлен притяжением электрона к его изображению в металле, а четвертый связан с отталкиванием электрона от изображения иона в металле. Принцип Паули налагает ограничение на наименьшее расстояние от поверхности $d=x_{\text{кр}}$, на котором может происходить автоионизация. Так как

все состояния ниже уровня Ферми внутри металла заняты, туннельно проходящий электрон может быть принят только на уровень, лежащий выше уровня Ферми. Это условие может быть записано так:

$$eFx_{кр} \geq V_{и} - \phi - \frac{e^2}{4x} + \frac{1}{2}F^2(\alpha_a - \alpha_{и}), \quad (7)$$

где $V_{и}$ — энергия ионизации, ϕ — работа выхода, α_a и $\alpha_{и}$ — поляризуемости атома и иона соответственно. Последний член представляет собой разность энергий поляризации до и после ионизации. Хотя эта величина, за исключением случая водорода, точно не известна, вероятно, она не больше 0,1 эв.

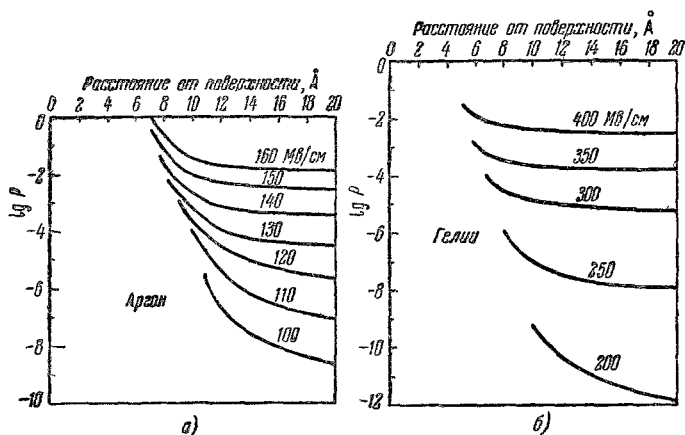


Рис. 2. Логарифм вероятности ионизации путем туннельного эффекта для атома аргона (а) и атома гелия (б) при прохождении ими расстояния $dx=1 \text{ \AA}$ по направлению к поверхности со скоростью, определяемой дипольным притяжением.

В данном случае вероятность ионизации за отрезок времени t может быть вычислена по формулам (4) и (6):

$$P(t) = 1 - e^{-t/\tau} \approx \frac{t}{\tau} \quad \text{для} \quad \frac{t}{\tau} \ll 1. \quad (8)$$

Это соотношение следует записывать в интегральной форме, если положение рассматриваемого атома меняется в течение этого времени со скоростью $v(x)$ между точками x_A и x_B :

$$P(t) = 1 - \exp\left(-\int_{x_A}^{x_B} \frac{dx}{v(x)\tau(x)}\right). \quad (9)$$

Иногда удобнее рассчитывать вероятность ионизации $P(d)dx$ атома, который движется к поверхности со скоростью v и проходит отрезок dx (от d до $d-dx$) на расстоянии d от поверхности. Рис. 2 показывает кривые, полученные численным интегрированием в работе¹⁶ для аргона и гелия. При этом принималось, что скорость атомов, приближающихся к металлической поверхности, определяется дипольным притяжением в неоднородном поле. Для молекул без собственного дипольного момента эта скорость равна

$$v = F \sqrt{\frac{\alpha}{m}}. \quad (10)$$

При условиях, соответствующих рис. 2, эта скорость значительно превышает газокINETическую при комнатной температуре.

Автоионизация обычно измеряется величиной ионного тока, возникающего в пространстве, близком к положительному точечному электроду. Этот ток представляется в виде произведения числа молекул газа, приходящих к эмиттеру в единицу времени, которое мы будем называть притоком Z , и коэффициента автоионизации по уравнению (9). Когда автоионизация водорода у острья автоэмиссионного проектора была открыта автором⁸, отмечалось, что приток на единицу поверхности был значительно выше, чем количество z газокINETических столкновений с поверхностью в 1 см^2

$$z = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (11)$$

Было установлено, что увеличение притока обусловлено дипольным притяжением поляризованных молекул в неоднородном поле вокруг острья—эмиттера.

Можно определить радиус захвата r_3 из условия, что действительный приток молекул к поверхности острья Z равен числу молекул, которые сталкиваются со сферой захвата без поля:

$$Z = z \cdot 4\pi r_3^2. \quad (12)$$

Так как молекулы газа движутся в центральном поле, их радиальную скорость можно записать так:

$$\frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{2}{m} \left(E + \frac{1}{2} \alpha F^2 + \mu F \right) - \frac{j^2}{m^2 r^2}}. \quad (13)$$

Здесь $E = kT$ —часть средней тепловой энергии молекулы на две степени свободы; $\frac{1}{2}\alpha F^2 + \mu F$ —энергия молекулы в поле за счет ее поляризуемости α и собственного дипольного момента μ и $j = mva$ —момент количества движения при скорости v и прицельном расстоянии a .

В момент наибольшего приближения молекулы к острью движение тангенциально, т. е. $\frac{dr}{dt} = 0$, и условие попадания в острие есть $r \leq r_0$, где r_0 —радиус острья. Подставив $r = r_0$ в формулу (13) и учтя, что максимальное значение прицельного расстояния равно r_3 , получим

$$\left(\frac{r_3}{r_0} \right)^2 = 1 + \frac{\frac{1}{2} \alpha F^2 + \mu F}{kT}. \quad (14)$$

Эта формула описывает приращение притока молекул благодаря притяжению диполей. Этот результат был получен впервые Ингрэмом и Гомером¹³ несколько иным путем. В качестве характерного примера можно показать, что для гелия ($\alpha = 2 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, $\mu = 0$) при $F_0 = 450 \text{ Мэ/см}$ и $T = 300^\circ \text{ К}$ приток увеличится в 6,5 раза. Для грубого расчета ионного тока, который можно ожидать при напряжении, достаточном для ионизации всех приходящих молекул, мы рассмотрим только второй член формулы (14) и получим

$$i = eZ = \frac{4\pi r_0^2 p e}{\sqrt{2\pi mkT}} \frac{\alpha F_0^2}{2kT}. \quad (15)$$

Выражая поле как функцию радиуса острья и напряжения по эмпирической формуле

$$F_0 = \frac{V}{5r_0}, \quad (16)$$

которая пригодна для обычных форм острия, найдем эмиттируемый ионный ток

$$i = \frac{0,4e\rho\alpha V^2}{m^{1/2}k^{3/2}T^{3/2}} [a]. \tag{17}$$

Здесь ρ измеряется в $\text{дин}/\text{см}^2$, V в электрост. ед. и $e=1,6 \cdot 10^{19}$ к.

Б. Экспериментальные исследования

1. Ионные токи в различных газах. Об измерениях автоионных токов в водороде и в некоторых благородных газах сообщалось Дрехслером и Панковым¹⁷, но диапазон токов едва перекрывал один порядок величины, и результаты не интерпретировались. Более подробные измерения были проведены Мюллером и Бахадуром¹⁶, которые исследовали автоионную эмиссию вольфрамовых острий различных радиусов в таких газах, как: H_2 , He , N_2 , O_2 , Ar , Kr , Xe и Hg , в полях вплоть до $500 \text{ Me}/\text{см}$ и в диапазоне давлений от 10^{-4} до $6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. для H_2 и до $2,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. для He . Рис. 3 представляет некоторые из результатов измерений тока в простых проекторах. Для того чтобы сопоставить вид этих кривых с теорией, приведенной в предыдущем разделе, необходимо рассмотреть некоторые детали. Теоретический ионный ток может быть рассчитан численным интегрированием вероятности ионизации $P(d)$ от минимального расстояния до бесконечности и умножением результата интегрирования на приток молекул Z и ионный заряд e . Реальный ионный ток

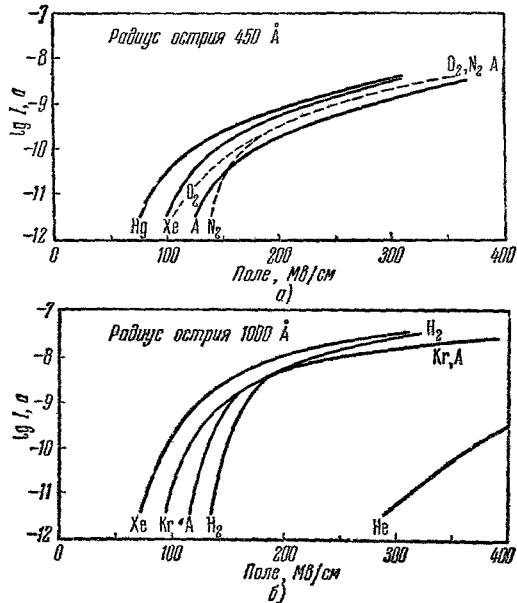


Рис. 3. Логарифм тока в зависимости от напряженности поля, по измерениям в проекторе при наполнении различными газами до 10^{-3} мм рт. ст.

будет больше, так как молекулы, которые не ионизовались во время приближения к острию, отразятся от его поверхности и снова, но в обратном направлении пройдут зону высокой вероятности ионизации вблизи поверхности, где уровень основного состояния молекулы выше уровня Ферми. В этом случае вероятность ионизации будет больше, чем при приближении. Приходящие молекулы движутся почти перпендикулярно к поверхности, так как часть кинетической энергии, обусловленная дипольным притяжением, $\frac{1}{2} \alpha F^2$, много больше kT . Отраженные молекулы имеют изотропное распределение по направлениям и меньшие средние скорости, приблизительно соответствующие температуре острия в зависимости от коэффициента аккомодации газа на поверхности. В предположении слабой аккомодации и хаотического отражения средняя нормальная скорость отражения равна половине скорости падения, и ионизация самое большее удваивается.

Поэтому полный ионный ток будет

$$I = 3eZ \int_{x_{\min}}^{\infty} P(d) dx. \quad (18)$$

Следует ожидать, что полный ток, измеряемый на опыте в ионном проекторе (см. рис. 3), будет в $(\gamma+1)$ раз больше, так как каждый ион освобождает на экране или иных отрицательных электродах γ «вторичных» электронов. Литературные данные по коэффициентам ионно-электронной эмиссии для не слишком хорошо обезгаженных поверхностей отличаются большим разбросом и, в частности, по материалам экранов нельзя найти ничего определенного. Для количества вторичных электронов на один ион имеется

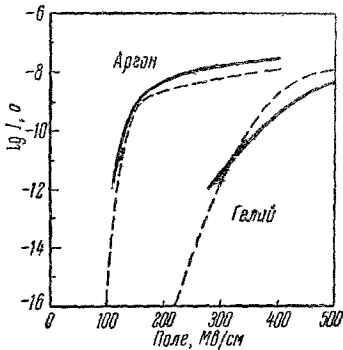


Рис. 4. Теоретические кривые ток — поле (пунктир) в сравнении с аналогичными экспериментальными кривыми (сплошные линии).

эмпирическая формула для гелия $\gamma = 4 \cdot 10^{-4} V$ (V в вольтах). Некоторое увеличение тока получается также за счет столкновений ионов с молекулами газа, но для большинства газов этот эффект все же пренебрежимо мал при давлении 10^{-3} мм рт. ст. Это следует из экспериментального факта линейной зависимости ионного тока от давления, как это и ожидалось из формулы (17). Автор не разделяет мнения Бэккера¹⁸ о том, что множитель, обусловленный объемными эффектами, достигает семи при давлении 10^{-3} мм рт. ст. водорода.

При расчете автоионного тока объемными эффектами можно пренебречь, как это явствует из рис. 4. Соответствие теоретических и экспериментальных результатов безупречно в той мере, насколько этого можно было ожидать при довольно грубых

предположениях, которые необходимо было сделать. Это соответствие полностью подтверждает описанный здесь механизм.

Не существует четко выраженной наименьшей напряженности поля для эмиссии ионов в сильном электрическом поле, хотя ток возрастает наиболее круто в интервале самых слабых токов. Было найдено экспериментально, что для различных газов поле, необходимое для появления тока, пропорционально ионизационному потенциалу в степени $3/2$ в согласии с формулой (5). Линейность от давления, следующая из равенства (15) для притока молекул, уже упоминалась. В ионном проекторе обычного размера в цепи с гасящим высокоомным сопротивлением светящийся разряд и соответствующее резкое падение напряжения (пробой) появляется при давлении около $8 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в водороде и только при $5,0 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в гелии, в то время как увеличение тока за счет объемных эффектов становится заметным примерно при $1/4$ указанного давления. В сильных полях, когда все поступающие к острию молекулы ионизуются, ток должен возрастать пропорционально V^2 согласно равенству (17), что оказалось справедливым. Аналогично и ожидаемая из формулы (15) пропорциональность тока квадрату радиуса острия хорошо согласуется с экспериментом, хотя радиусы и не определялись с той точностью, которая возможна сегодня с применением охлаждаемого ионного проектора. Температурная зависимость, предсказываемая равенством (17), пока еще точно не измерялась. Оказалось, что при повышенных температурах, до 500°C , ток уменьшается много быстрее, чем предсказывалось, вследствие того, что отражающиеся и неионизованные молекулы менее эффективно улавливаются в сфере захва-

та. Ниже комнатной температуры вплоть до температуры жидкого азота ионный ток сильно возрастает, как это наблюдалось по яркости ионного изображения, что вполне соответствует предсказываемой зависимости $\sim T^{-3/2}$. Однако при еще более низких температурах дополнительный выигрыш тока оказывается много меньше. Это может определяться тем, что сфера захвата становится сравнимой по размеру с конусом острия, и многие из затянутых молекул с большей вероятностью попадают на конус, чем на вершину острия.

2. Распределение по энергиям, измеренное методом задерживающего потенциала. Анализ энергетического распределения может быть использован для определения места возникновения ионов. При этом наилучшее разрешение по энергиям может дать применение метода задерживающего потенциала в приборе со сферической симметрией. Пригодность такого устройства была опробована в измерениях энергетического распределения автоэлектронов¹⁹, а Мюллер и Бахадур применили его в случае автоионной эмиссии. Прибор, показанный на рис. 5, сначала используется при положительном ускоряющем потенциале. Это нужно для определения работы выхода коллектора

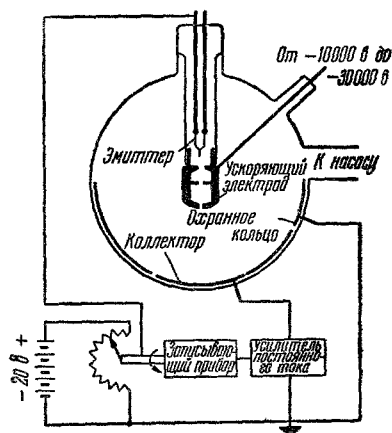


Рис. 5. Прибор и схема для исследования распределения по методу задерживающего потенциала.

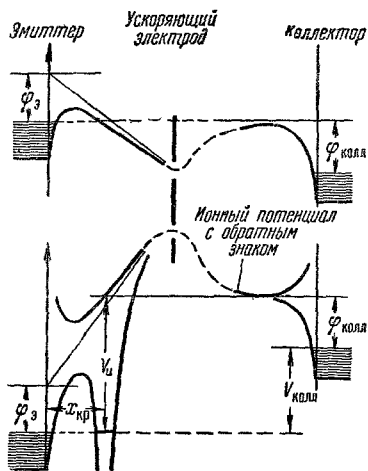


Рис. 6. Распределение потенциала в приборе с задерживающим потенциалом.

Наверху — для электронной эмиссии при отрицательном эмиттере; внизу — для ионной эмиссии при положительном эмиттере. Ионизуемый атом находится на минимальном расстоянии $x_{кр}$ от поверхности.

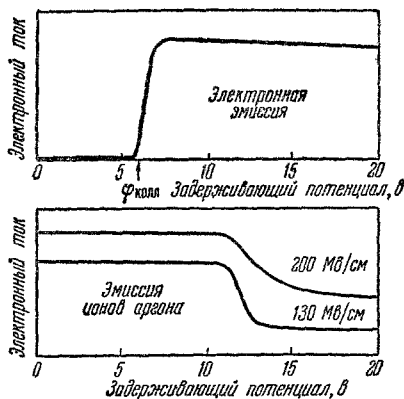


Рис. 7. Запись коллекторных токов величиной приблизительно 10^{-12} а.

$\Phi_{колл}$ и для проверки разрешения по известному энергетическому распределению автоэлектронов. $\Phi_{колл}$ равно напряжению на коллекторе, при котором электроны начинают поступать на этот электрод согласно

кривым потенциала рис. 6. Если теперь наполнить колбу газом до давления около 10^{-4} мм рт. ст. и изменить знак напряжения, то ионы, образованные у поверхности эмиттера, смогут достичь коллектора только при таком отрицательном потенциале на нем, когда

$$eV = V_{\text{и}} - \Phi_{\text{колл}} + \frac{e^2}{4x^2}.$$

Зарегистрированные самописцем токи коллектора представлены на рис. 7. На первый взгляд кажется удивительным, что ток в цепи коллектора снова имеет направление входящих электронов. При малом напряжении на коллекторе эти электроны являются

большой частью вторичными электронами, освобожденными с внешней поверхности ускоряющего электрода, в то время как ионы еще не могут дойти до коллектора и возвращаются к ускоряющему электроду. Некоторые из этих электронов образуются в результате столкновений в газе, но лишь небольшая часть их, так как свободный пробег при 10^{-4} мм рт. ст. примерно в 10 раз больше радиуса колбы. Ток в цепи коллектора начинает падать, когда автоионы начинают достигать коллектора. Начало ионного тока соответствует 11 в, т. е. в точности тому значению, которое следует из потенциальных кривых при $V_{\text{и}} = 15,7$ эв, $\Phi_{\text{колл}} = 5,7$ эв и $\frac{e^2}{4x^2} = 0,8$ эв. Было найдено, что ионный ток для Хе появляется при 6,5 в и для Не при 19 в.

Графическим дифференцированием вольтамперной кривой можно получить распределение по энергиям, рис. 8. Оно, как и следовало ожидать, указывает на образование

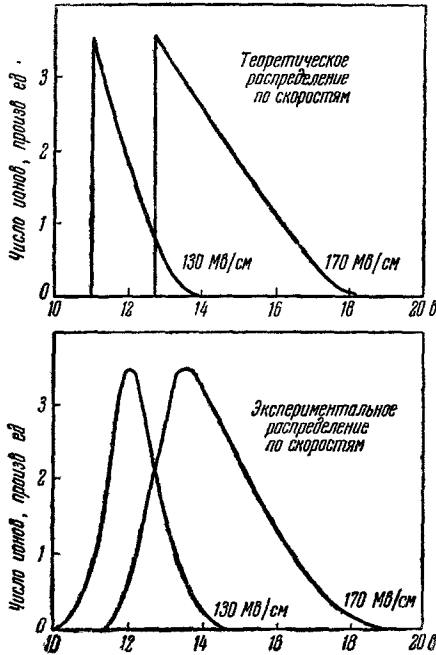


Рис 8. Теоретическое и экспериментальное распределения автоионов аргона по энергиям.

ионов, начиная с некоторого минимального расстояния $x_{\text{кр}}$ от острия, и обнаруживает увеличение ширины распределения, когда при сильных полях становится существенной ионизация в пространстве на расстояниях, больших $x_{\text{кр}}$. Скругление начала кривых распределения отчасти соответствует действительности, так как в теории не рассматривались локальные изменения ϕ и F на поверхности эмиттера, отчасти же происходит от ограниченного разрешения аппаратуры вследствие разрегулировки и слишком большой постоянной времени токового самописца. С улучшением техники представляется возможным получить значительно более точные результаты, ибо Янг и Мюллер²⁰ показали, что разрешение прибора при работе с автоэлектронами может быть доведено до 0,005 эв.

3. М а с с - с п е к т р о с к о п и я с а в т о и о н н ы м и и с т о ч н и к а м и. То обстоятельство, что от автоионного эмиттера следует ожидать высокой моноэнергетичности ионов, сразу же выдвигает его в качестве источника для масс-спектрометрического анализа. Мюллер²¹ ожидал, что такой источник в сравнении с обычным источником, использующим иони-

зацию электронным ударом, будет обладать следующими особыми преимуществами: 1) отсутствие фрагментации молекул органических соединений, так как для ионизации не требуется, чтобы молекула соприкасалась с какой-либо поверхностью; 2) отсутствие нагретого электрода; 3) малые размеры практически точечного источника. Ингрэм и Гомер^{13,15} первые опубликовали результаты экспериментов по масс-спектроскопическому анализу продуктов автоионизации H_2 , D_2 , N_2 , O_2 некоторых углеводородов и метилового спирта. Они нашли, что в случае водорода ионы H_2^+ преобладают при низких полях, тогда как ионы H^+ содержатся в большем количестве при более сильных полях, когда в конечном счете имеет место чистая автоионизация на расстояниях до 100 \AA от острия и влияние сил изображения становится менее существенным. Это заключение сделано на основании того, что ширина пика при действующей напряженности поля 580 Мв/см начала превышать $20 e$, соответствующие разрешающей силе масс-спектрометра. Значимость этой работы для понимания механизма автоионизации не уменьшается из-за того, что приведенные в ней значения напряженности поля преувеличены в два раза по отношению к действительным. Это явилось следствием ошибочного предположения о присутствии на острие пленки кислорода с большой работой выхода во время калибровки поля по автоэлектронной эмиссии. С указанной поправкой началу чистой автоионизации соответствует поле около 290 Мв/см , что согласуется с более ранним наблюдением Мюллера⁸ в ионном проекторе.

Мюллер и Бахадур¹⁶ также проделали анализ автоионов, носивший преимущественно качественный характер, в простом масс-спектрометре²³, рис. 9, в котором ионный пучок с апертурой приблизительно 20° фокусировался электростатической линзой на экран. При выключенном отклоняющем магнитном поле и измененной полярности напряжения с помощью делителя напряжения легко могла быть проведена фокусировка много более интенсивного электронного пучка. Относительно большая апертура линзы затрудняла поддержание низкого давления позади линзы, когда газ впускался со стороны эмиттера. Поэтому по наблюдению на экране неотклоненного или слабо отклоненного пучка нейтральных атомов обнаруживалась перезарядка. Было достигнуто разрешение достаточное, чтобы еще разрешить изотопы криптона с массами 82, 83, 84 и 86. Указанная Ингрэмом и Гомером заметная разница в относительном содержании двух водородных ионов не была подтверждена с помощью этого прибора при измерении интенсивности пятна фотоумножителем. Ионы H_2^+ и H^+ появлялись с равным, в пределах 10%, содержанием во всех указанных измерениях. Ввиду того что трудно понять, как может влиять на относительное содержание ионов в случае чистой автоионизации единственный изменяющийся фактор — чистота поверхности острия, представляются желательными дальнейшие исследования либо с масс-спектрометром высокой разрешающей силы, либо, предпочтительно, в сочетании с точными измерениями по методу задерживающего потенциала. Точная локализация места рождения ионов позволила бы обнаружить возможный вклад ионов, поставляемых за счет поверхностной миграции с боковой поверхности острия, как это предполагалось Мюллером²² и Бэккером¹⁸. Однако трудно себе представить значительный поток атомов или ионов водорода, диффундирующих с боковой

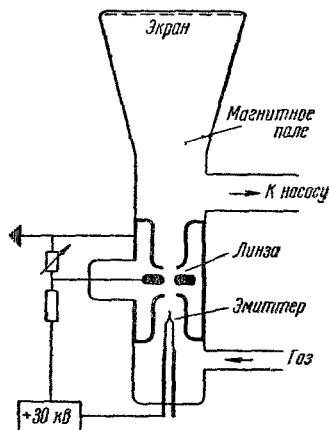


Рис. 9. Масс-спектрометрическая трубка.

поверхности к вершине острия, при наличии сильного десорбирующего поля. В масс-спектрометре, использованном Ингрэмом и Гомером¹³, с разрешением 20 *e*, а затем 5 *e* детали линий могли быть измерены достаточно хорошо для того, чтобы определить место образования ионов. Некоторые из линий не обнаруживали уширения при увеличении поля, указывая на рождение соответствующих им ионов непосредственно на поверхности острия. На рис. 10 изображена форма линий автоионного спектра метилового спирта. Линия исходного иона CH_3OH^+ проявляет типичное полевое уширение, в то время как линия иона CH_3O^+ остается узкой. Второй ион должен быть, следовательно, продуктом диссоциации на поверхности, и так как в сильных полях приток молекул к вершине острия из объема прекращается, то должна иметь место также и поверхностная миграция с боковых частей острия к вершине. Десорбция полем радикала CH_3O^+ появляется только при полях, более сильных, чем поля, необходимые для ионизации молекул метилового спирта в пространстве перед острием. Ион водорода в спектре обнаружить не удалось. Этот факт остался необъясненным. Если поле подается только микросекундными импульсами, количество молекул, могущих ионизоваться в пространстве перед острием, становится очень малым. В то же время все ионы CH_3O^+ , накопившиеся за период между импульсами, десорбируются почти так же, как и в случае постоянного поля (за исключением того, что в последнем случае в присутствии поля осуществляется поверхностная миграция).

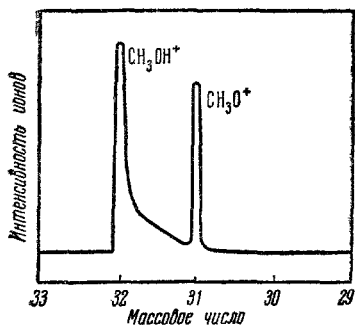


Рис. 10. Форма линий спектра ионов метилового спирта по результатам Ингрэма и Гомера.

бированные атомы могут мигрировать по поверхности при комнатной или более низкой температуре^{23,24}, обеспечивая приток с боковой поверхности.

Спектр масс углеводородов особенно прост, интенсивность ионов исходных молекул превышает интенсивность диссоциативных ионов на три-четыре порядка. В обычных источниках с ионизацией электронным ударом происходит значительная фрагментация молекул. Так, например, в случае ацетона появляются 19 осколков с приблизительно равным относительным содержанием. Поэтому использование автоионного источника для масс-спектрометрического анализа представляется многообещающим, хотя и в этом случае остаются некоторые трудности, связанные с различием ионизационных потенциалов, а следовательно, и требуемых ионизирующих полей для различных веществ. Относительный выход вторичных ионов растет обычно пропорционально квадрату давления, их массы могут быть ошибочно идентифицированы как дробные. Это указывает на их возникновение при столкновениях после ускорения. Иногда встречаются ионы с относительным выходом, растущим линейно с давлением, и также с нецелыми массами. Это — метастабильные ионы, расщепившиеся за счет колебательного возбуждения до ускорения. Поведение молекул с собственным

*) После выхода в свет настоящего обзора появилась работа Эрлиха и Худды (J. Chem. Phys. 33 (4), 1253 (1960)), в которой указывается, что атомы азота могут удерживаться на вольфраме вплоть до рабочих полей гелиевого проектора.

дипольным моментом, в частности воды, оказывается довольно сложным. Оно характеризуется появлением ассоциации. Ингрэм и Гомер сообщили о ионах H_2O^+ , $(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $(\text{H}_2\text{O})_3^+$ и $(\text{H}_2\text{O})_4^+$ с относительным содержанием 0,47; 0,51; 0,02 и 0,003. Однако Бэкей²⁵ пришел к выводу, что это определение масс было неточным. Его наблюдения — хорошая иллюстрация трудностей, на которые наталкивается автоионная масс-спектроскопия. Бэкей первоначально использовал для калибровки своей шкалы масс H_2O , N_2 , Ag и CO_2 , полагая их массы равными 18, 28, 40 и 44. Однако, когда молекула NO проверялась по этой шкале, соответствующий ион появился с массой 29 вместо 30. В последующих исследованиях других молекул с неспаренными электронами O_2 , NO_2 , ClO , ClO_2 и S_2 главные максимумы появились опять при значениях масс, на единицу меньших. Так как эти результаты не зависели от ускоряющего напряжения и давления, был сделан вывод, что вся шкала масс сдвинута в сторону уменьшения масс на единицу.

Первоначально использованные эталонные молекулы H_2O , N_2 , Ag и CO_2 в действительности образовывали ионы H_3O^+ , N_2H^+ , AgH^+ и CO_2H^+ . Этот неожиданный результат мог быть подтвержден в случае воды при изотопном обмене. Если, как предполагали Ингрэм и Гомер, молекула воды давала бы ион H_2O^+ , тогда следовало бы ожидать для смеси обычной и тяжелой воды ионы H_2O^+ , HDO^+ и D_2O^+ , т. е. три различные массы. Если же при автоионизации вследствие вторичных процессов образуются ионы H_3O^+ , то смесь с тяжелой водой должна давать ионы H_3O^+ , H_2DO^+ , HD_2O^+ и D_3O^+ . Эксперимент обнаружил действительно четыре максимума. Таким образом, при автоионизации обычной воды образуется преимущественно ион H_3O^+ . Добавка ионов H_2O^+ составляет всего лишь 0,1%. Бэкей не мог наблюдать ионы молекулы O_2 или радикалов OH , которые должны образовываться вместе с ионами H_3O^+ , вероятно, потому, что поле, употреблявшееся для ионизации воды, было слишком слабым для ионизации побочных продуктов. Более чем половина ионов молекул воды была ассоциирована в образования $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. Так как их относительное содержание приблизительно пропорционально давлению, ассоциация не может иметь места в газовой фазе. Вследствие высокой поляризационной энергии воды малейших следов водяных паров даже в применявшейся Бэкеем прогретой вакуумной системе достаточно для образования на острие конденсированной пленки, в которой и происходит ассоциация. Также и другие молекулы со спаренными электронами, такие, как N_2 , Ag и CO_2 , экзотермически реагируют с конденсированной пленкой воды, образуя соединения с водородом. С другой стороны, молекулярные ионы с неспаренными электронами в значительно меньшей мере соединяются с водородными атомами, так что спектр кислорода обнаруживает преимущественно ионы O_2^+ и только несколько процентов ионов HO_2^+ . Реакция ионов с водой очень неприятна из-за того, что образование конденсированных пленок на острие происходит при чрезвычайно низком парциальном давлении паров воды в вакуумной системе. Вследствие поляризации плотность паров вблизи поверхности острия возрастает по закону

$$p = p_0 e^{\frac{E_{\text{п}}}{kT}}, \quad (19)$$

где энергия поляризации $E_{\text{п}} = \mu F + \frac{1}{2} \alpha F^2$. Дипольный момент воды $\mu = 1,84 \cdot 10^{-18} \text{ дин}^{1/2} \text{ см}^2$, и поляризуемость $\alpha = 1,57 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. При обычно употребляемом поле $1,5 \cdot 10^8 \text{ в/см}$ и при комнатной температуре получим увеличение давления в $10^{11,7}$ раз. Это означает, что для предотвращения конденсации на поверхности острия парциальное давление паров воды должно быть ниже $10^{-10} \text{ мм рт. ст.}$

IV. ЭМИССИЯ ИОНОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ
 С ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

А. Теория десорбции и испарения полем

В предыдущих главах рассматривалась туннельная ионизация атома в свободном пространстве или же на некотором расстоянии от поверхности металла. Теперь мы рассмотрим случай эмиссии положительных ионов в сильном электрическом поле, которые образуются из связанного состояния на поверхности металла. Эмиттируются ионы, образовавшиеся либо из адсорбированных атомов — в этом случае явление будем называть десорбцией полем, либо из атомов самой поверхности металла — в этом случае более подходящим термином представляется испарение полем. С точки зрения механизма этих явлений целесообразно проводить различие между сильной ковалентной связью, характеризующейся большой величиной $V_{\text{и}} - \varphi$, и слабой ковалентной или по существу ионной связью, когда $V_{\text{и}} - \varphi$ мало. В последнем случае, относящемся к десорбции полем электроположительных адсорбатов, а также к испарению полем, механизм сводится к прямому ионному испарению через пониженный полем энергетический барьер*) с характеристическим временем

$$\tau = \tau_0 e^{Q/kT}, \quad (20)$$

где $\tau_0 = 1/\nu$ — обратная частота колебаний связанной частицы. Энергия десорбции без поля Q_0 вычисляется с помощью термоионного цикла с учетом испарения нейтрального атома, с затратой теплоты испарения Λ , ионизации, для которой необходима энергия $V_{\text{и}}$, и наконец, энергии φ , которая выигрывается при возвращении электрона в металл

$$Q_0 = \Lambda + V_{\text{и}} - \varphi. \quad (21)$$

Так как процесс испарения ионов на самом деле происходит в поле, мы должны учесть энергию поляризации $1/2 F^2(\alpha_i - \alpha_a)$; где α_i — поляризуемость свободного иона и α_a — поляризуемость частицы в связанном состоянии до испарения²⁷. Численные значения обеих величин неизвестны, так что нельзя даже указать знак поляризационной добавки. Экспериментальные данные указывают на то, что поляризационный член обычно мал и в некоторых случаях определенно положителен. Далее мы всюду пренебрегаем этим членом.

Энергетический барьер Q , который должен быть преодолен путем колебательного возбуждения, уменьшается по сравнению с Q_0 за счет изменения барьера сил изображения в поле, что соответствует эффекту Шоттки для иона с зарядом ne

$$Q = Q_0 - \sqrt{n^3 e^3 F}. \quad (22)$$

Комбинируя (21) и (22), получим напряженность поля десорбции F_D , если время десорбции τ рассматривается как независимый параметр:

$$F_D = n^{-3} e^{-3} \left(\Lambda + V_{\text{и}} - n\varphi - kT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right)^2. \quad (23)$$

Для автономной микроскопии существенно, чтобы испарение полем было пренебрежимо малым при напряженности поля, необходимой для

*) Десорбция полем при данных обстоятельствах есть предельный случай поверхностной ионизации в сильном поле. Теория этого явления развита Л. Н. Добрецовым (ЖЭТФ 6, 552 (1936); ЖТФ 23, 417 (1953)), а широкая экспериментальная проверка этой теории проведена недавно Э. Я. Зандбергом и Н. И. Ионовым (см., например, их обзор: УФН 67 (4), 581 (1959), и Э. Я. Зандберг, ЖТФ 30, 206 и 1215 (1960)). (Прим. перев.)

получения изображения за счет автоионизации газа. В табл. II приведены «испаряющие» поля, рассчитанные по формуле (23) при $T=0^\circ\text{K}$ для ряда металлов, перспективных в качестве объектов автоионной микроскопии (а также для графита в верхней строке таблицы). Металлы расположены в порядке убывания F_D . Таблица обрывается при значении поля 288 Me/cm ,

Таблица II
Испарение ионов полем при 0°K

Элемент	Λ , эв	$V_{\text{и}}$, эв	φ , эв	Q_0 , эв	F , Me/cm
C	7,40	11,26	4,34	14,32	1428
W	8,67	7,98	4,35	12,30	1052
			5,99	10,66	786
Ta	8,10	7,7	4,20	11,60	930
Re	8,10	7,87	5,1	10,87	819
Ir	6,50	9,2	5,0	10,70	792
Nb	6,87	6,88	4,01	9,74	659
Mo	6,82	7,13	4,30	9,65	648
Pt	5,84	8,96	5,32	9,48	626
Zr	6,33	6,84	4,12	9,05	569
Be	3,38	9,32	3,92	8,78	536
Rh	5,77	7,46	4,8	8,43	495
Ru	5,52	7,36	4,52	8,36	485
Si	4,90	8,15	4,80	8,25	473
Au	3,68	9,22	4,82	8,08	454
Fe	4,30	7,90	4,17	8,03	448
Co	4,40	7,86	4,40	7,86	429
U	5,09	6,0	3,27	7,82	424
Th	6,30	4,74	3,35	7,69	410
V	5,32	6,74	4,4	7,66	408
Ti	4,92	6,83	4,17	7,58	399
Pd	4,08	8,33	4,99	7,42	383
Ni	4,38	7,63	5,01	7,10	351
Ge	3,99	7,88	4,80	7,07	347
Cu	3,52	7,72	4,55	6,69	312
La	4,33	6,51	3,3	6,64	307
Hg	0,64	10,39	4,52	6,51	294
Zn	1,36	9,39	4,31	6,44	288

так как металлы с более низкими испаряющими полями менее интересны. Последний член в формуле (23), зависящий от температуры, весьма мал сравнительно с Q . При τ_0 , лежащих, вероятно, где-то в пределах от 10^{-13} до 10^{-8} сек, температурная добавка при 300°K составляет от 0,78 до 0,48 эв. Данные для теплоты испарения Λ , энергии ионизации $V_{\text{и}}$ и работы выхода φ были взяты из литературы^{28,29}. Так как первые две величины довольно хорошо известны для большинства металлов, основная трудность заключается в большом изменении работы выхода в зависимости от кристаллографической ориентации поверхности. Два крайних случая можно рассмотреть только для вольфрама: плоскость (111) с $\varphi=4,35$ эв и плоскость (011) с $\varphi=5,99$ эв³⁰. Интересное различие между термическим испарением и испарением полем проистекает из того факта, что в последнем случае энергия активации содержит сумму Λ и $V_{\text{и}}$. Как следствие этого, металлы группы платины с их относительно большой энергией ионизации занимают верхние строчки в таблице, и оказывается, что даже такие легко-

испаряющиеся металлы, как золото, цинк и ртуть, не выпадают за пределы области автоионной микроскопии.

В недавней статье Гомер³¹ рассмотрел схему десорбции полем из основного ионного состояния, как уже упоминалось выше, путем анализа

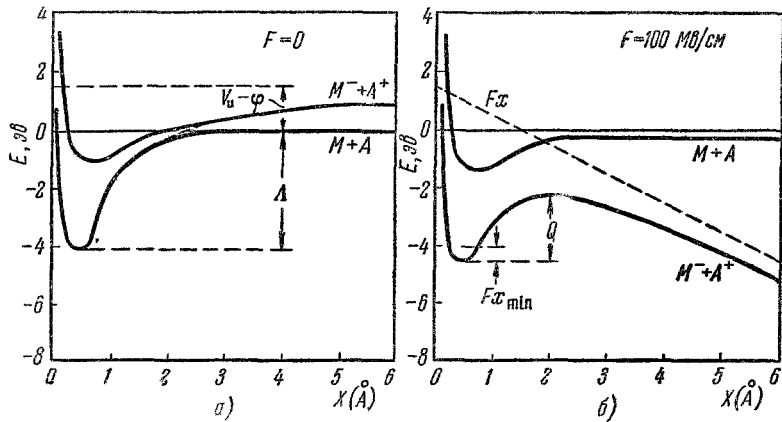


Рис. 11. *a* — Схема уровней энергии для адсорбции иона и атома на поверхности металла, когда $V_{и-ф}$ мало. Основное состояние ионное, но испарение происходит преимущественно в виде нейтрального атома (заимствовано у Гомера); *б* — та же система в случае приложенного поля. Десорбция полем происходит путем преодоления барьера Шоттки Q при колебательном возбуждении.

потенциальных кривых. Некоторые из них воспроизведены здесь на рис. 11, 12 и 13. Если разность $V_{и-ф}$ мала, частица будет адсорбирована в форме

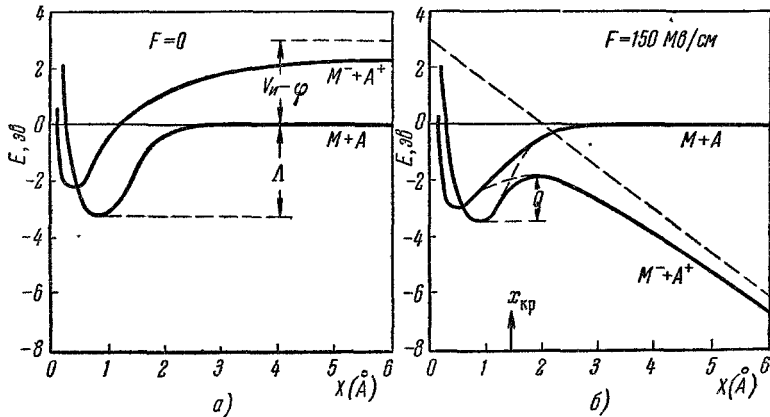


Рис. 12. *a* — Уровни энергии для адсорбции на поверхности металла, когда $V_{и-ф}$ имеет промежуточное значение. Адсорбция и испарение имеют место в нейтральном состоянии; *б* — когда приложено поле, ионная кривая пересекает нейтральную, десорбция полем ионов происходит через барьер Шоттки высотой Q .

иона *), хотя испарение в отсутствие поля будет происходить преимущественно в форме нейтральных атомов (рис. 11, *a*). При наличии поля потен-

*) Адсорбция в виде ионов на металле в настоящее время может рассматриваться только как очень упрощенная модель. Современной физике в большей степени соответствует представление о частичной ионизации адатомов (см. Л. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, 1952; В. Л. Бонч-Бруевич, УФН 40, 369 (1950)). (Прим. перев.)

циальная кривая для иона прогибается вниз, так что путем колебательного возбуждения может происходить десорбция над седловой точкой шоттковского барьера высотой Q (рис. 11, б).

Случай промежуточных значений $V_{и-ф}$ показан на рис. 12. Здесь основное состояние атомное, но если имеется сильное поле, потенциальные кривые для атома и иона пересекаются на критическом расстоянии $x_{кр}$. Десорбция рассматривается как результат автоионизации адсорбированного возбужденного колебаниями атома на расстоянии $x_{кр}$, с последующим испарением иона опять через барьер Шоттки с энергией Q , рассчитанной по формулам (21) и (22).

Механизм десорбции должен быть иным в случае больших значений $V_{и-ф}$, который относится к десорбции таких газов, как кислород. Здесь

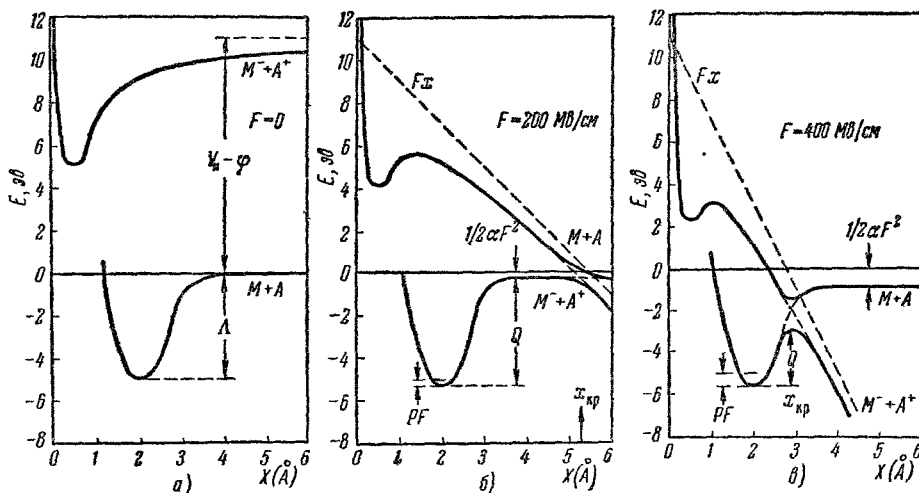


Рис. 13. а — Уровни энергии, когда $V_{и-ф}$ велико. Испарение адсорбата происходит только в нейтральном виде; б — в не слишком сильном поле десорбция требует почти полной энергии испарения за счет колебательного возбуждения, а затем за критическим расстоянием $x_{кр}$ возможна автоионизация атома; PF — энергия взаимодействия связанного диполя с полем; в — в очень сильном поле десорбция ковалентно связанного атома требует пониженной энергии активации Q при последующей автоионизации на расстоянии $x_{кр}$.

Гомер предлагает почти завершённую десорбцию нейтральной частицы путем теплового возбуждения с последующей автоионизацией на критическом расстоянии $x_{кр}$. На рис. 13, а показан гипотетический случай, когда потенциальная кривая иона лежит значительно выше атомной кривой. На рис. 13, б показана та же система при наличии поля не слишком высокой напряженности. Ионная кривая «пересекает» атомную кривую в $x_{кр}$. В отсутствие симметрии или различий в спидах, приводящих к вырождению, кривые будут отталкиваться, а не пересекаться. При этом десорбция из атомного состояния будет приводить либо к эмиссии иона путем адиабатического перехода, т. е. путем автоионизации в $x_{кр}$ или далее, либо переход будет неадиабатический, и частица останется нейтральной, следуя вдоль атомной кривой. В принципе с помощью формул (1) и (9) можно вычислить вероятности обоих событий, но фактически мы не знаем достаточно детально потенциальную кривую атома, определяемую взаимодействием с поверхностью. В очень сильных полях, как показано на рис. 13, в, точка пересечения $x_{кр}$ так близко подходит к поверхности, что энергия связи Q существенно уменьшается. При этом расстояние между этими двумя

уровнями становится таким большим, что может ожидаться десорбция лишь в форме ионов. Так как Q зависит от формы атомной потенциальной кривой, Гомер указал, что последняя может в принципе быть исследована в ограниченном интервале x путем измерения энергии активации для десорбции полев как функции F . Как видно из последующего описания экспериментальной работы по десорбции полев, при таких попытках возникает довольно много практических трудностей.

Б. Результаты экспериментов по десорбции полев

Десорбция полев была экспериментально открыта Мюллером⁷, когда стал доступен для измерений диапазон полей от 100 Мв/см и выше. Такие поля были получены при временном изменении полярности автоэлектронного проектора с последующим наблюдением электронной картины. Оказалось, что адсорбированная пленка бария «сдвигается» с вольфрамового острия при вполне определенной напряженности поля. Поле вычислялось на основании известных эмиссионных свойств поверхности чистого вольфрама. Состояние барьерной пленки характеризовалось степенью покрытия, определяемой по работе выхода из наклона прямых Фаулера—Нордгейма. Было обнаружено, что десорбция зависит от того, с какой кристаллографической плоскостью совпадает исследуемый участок подложки, начинаясь в областях с большой работой выхода вблизи плоскости (011). При комнатной температуре десорбирующее поле на других гранях кристалла было значительно выше. Однако когда при повышенных температурах вступала в игру поверхностная миграция, вся пленка моментально срывалась, как только десорбция начиналась на (011). На рис. 14 представлены экспериментальные данные, полученные из большого числа измерений¹⁹.

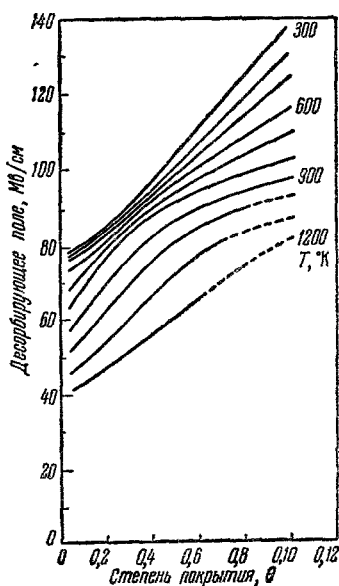


Рис 14. Десорбирующее поле для пленки бария в окрестности грани (011) вольфрама.

поле оказывалось примерно на 2% ниже, а если десорбция велась на одиночных импульсах длительностью 1 мксек , требовалось приблизительно на 5% более сильное поле.

Для интерпретации этих данных Мюллер²⁶ предложил механизм испарения двухзарядных ионов через шоттковский барьер. С использованием формулы (23) при значении $\Lambda=5,1 \text{ эв}$ и в предположении $\phi=5,0 \text{ эв}$ для окрестностей (011), к которым относились данные по десорбции, было рассчитано десорбирующее поле. Оно составило $F=78 \text{ Мв/см}$ при комнатной температуре и 44 Мв/см при 1200° К в прекрасном согласии с измерениями для низкой степени покрытия. Вычисленные по формуле (23) десорбирующие поля для комнатной температуры при времени испарения $\tau=300 \text{ сек}$ и $\tau=10^{-6} \text{ сек}$ оказались равными $76,5 \text{ Мв/см}$ и 85 Мв/см соответственно, опять-таки в согласии с наблюдаемыми значениями. Разумеется, в выборе значений Λ и ϕ имеется некоторая неопределенность, и не очень удивительно, что Кирхнер³² получили согласие с опубликованными

ранее данными Мюллера в предположении десорбции однозарядных ионов.

Гомер в своем недавнем пересмотре теории десорбции полем как ионного испарения³¹ вносит интересное предложение. В его интерпретации данные Мюллера указывают на десорбцию в виде двухзарядных ионов ниже 700° К и в виде однозарядных ионов при более высокой температуре. Можно записать равенство (23) в виде

$$F_D^{1/2} = \frac{\Lambda + V_n - n\phi}{n^{3/2} e^{3/2}} - T \frac{k \ln \frac{\tau}{\tau_0}}{n^{3/2} e^{3/2}} \quad (24)$$

и при построении графика данных эксперимента по оси абсцисс откладывать T , а по оси ординат $F_D^{1/2}$. Следовало бы ожидать, что такой график будет прямой линией, причем отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, сразу же давал бы Q_0 , тогда как ее наклон определялся бы периодом колебаний τ_0 . Однако в случае бария на кривой ясно различаются два прямых участка, соответствующих одно- и двухзарядному иону. Отрезок на оси ординат дает $Q_{0Ba^+} = 4,26$ эв и $Q_{0Ba^{++}} = 10,0$ эв, теоретическая разность между которыми должна быть равна $V_n^{++} - \phi = 9,95$ эв $-\phi$. Точное значение ϕ снова неопределенно, $\phi_w = 4,5$ эв подходит лучше, чем ранее принятое для окрестностей (011) значение 5,0 эв. Теплота испарения равна $\Lambda = 3,57$ или же 4,07 эв в зависимости от используемого значения ϕ . Особенно второе значение находится в хорошем согласии с данными точных измерений Мура и Аллисона³³, которые нашли, что $\Lambda_{\theta=0,3} = 3,7$ эв и $d\Lambda/d\theta$ отрицательно (θ — степень покрытия).

Периоды колебаний, вычисленные из наклона прямой Гомера, оказались неожиданно большими, а именно $7 \cdot 10^{-8}$ сек для Ba^+ и $2,5 \cdot 10^{-9}$ сек для Ba^{++} . Как возможное объяснение Гомер предположил, что ионы за счет перекрывания потенциальных кривых временно попадают в ловушку.

Общей чертой десорбции полем электроположительных адсорбатов является увеличение десорбирующего поля с увеличением степени покрытия, как это видно из рис. 14 для бария. Очевидно, приложенное поле должно дополнительно скомпенсировать поле противоположного знака, производимое на рассматриваемой площадке адсорбции соседними ионами. Эти ионы и их электрические изображения образуют диполи, поле которых в рассматриваемой точке может быть вычислено суммированием полей от квадратной решетки диполей с моментами μ и постоянной решетки $a\theta^{-1/2}$

$$F_{\text{дип}} = \frac{9,05\mu\theta^{3/2}}{a^3} \quad (25)$$

Дипольный момент одного адсорбированного иона как функция θ может быть рассчитан по известному из эксперимента уменьшению термоэлектронной работы выхода $\Delta\phi$, измеренному Бэккером³⁴. $\Delta\phi$ может быть аппроксимирована следующей эмпирической формулой:

$$\Delta\phi = B\theta^{3/4} \quad (26)$$

(с $B = 2,9$ эв для бария). Слой с θa^{-2} диполей на квадратный сантиметр уменьшает работу выхода на

$$\Delta\phi = 2\pi e\theta a^{-2} \quad (27)$$

В создании поля, влияющего на $\Delta\phi$, участвует только половина дипольного момента. Это приводит к десорбирующему полю как функции от θ :

$$F_D = F_{\theta=0} + \frac{9,05B\theta^{3/4}}{2\pi a e} \quad (28)$$

С плотностью бария, оцениваемой как $N = a^{-2} = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при $\theta = 1$, рассчитанное десорбирующее поле равно

$$F_D = 78 + 66 \theta^{5/4} \text{ Мв/см} \quad (29)$$

в прекрасном согласии с экспериментальной кривой десорбции (рис. 14) для 300° К .

Пленка тория на вольфраме в некотором отношении более удобна для экспериментов по десорбции полев, чем барий, так как в этом случае могут быть получены лучшие вакуумные условия. Однако значительно более высокая энергия связи требует полей до 350 Мв/см , т. е. в 10 раз больше, чем нужно для автоэлектронной эмиссии. Вследствие этого пленку нельзя получить, подвергая обычному активационному процессу вольфрамовую проволоку, содержащую около 1% окиси тория. Высокие температуры, требуемые для восстановления окиси тория, обусловили бы чрезмерное затупление острия — эмиттера, так что для десорбции потребовались бы напряжения в интервале $50\text{--}100 \text{ кВ}$. Описанные Мюллером эксперименты были проведены на пленках тория, конденсированных из паров от расположенного вблизи испарителя. Автоэлектронные картины были идентичны таковым, полученным путем термической активации торированного вольфрама. На рис. 15 представлены наименьшие десорбирующие поля в зависимости

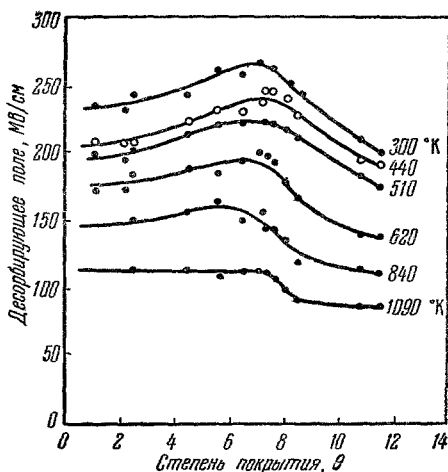


Рис. 15. Десорбирующее поле для пленки тория в окрестности грани (011) вольфрама.

от степени покрытия снова для окрестностей (011) кристалла вольфрама при различных температурах (минимум работы выхода при $\theta = 1$). Десорбирующие поля для других граней кристалла значительно выше. Они возрастают в той же последовательности (011), (112), (001), (111) и (116), в которой убывает работа выхода вольфрамовой подложки. Для десорбции при комнатной температуре зависимость от степени покрытия θ , рис. 15, опять-таки превосходно описывается формулой (28):

$$F_D = 243 + 43 \theta^{5/4} \text{ Мв/см}, \quad (30)$$

где $B = 1,9 \text{ эВ}$ и $N = a^{-2} = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. То обстоятельство, что экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую зависимости $F_D^{1/2}$ от T по Гомеру согласно формуле (24), доказывает, что и здесь отлично реализуется механизм ионного испарения через барьер Шоттки. Из рис. 16 можно получить $\tau_0 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$, если считать, что ионы однозарядные и $Q_0 = 6,45 \text{ эВ}$. К сожалению, энергия ионизации $V_{\text{и}}$ для тория неизвестна*). Если лэнгмюровское значение $\Lambda = 7,7 \text{ эВ}$ правильно, наши данные по десорбции полев дают $V_{\text{и}} = Q_0 + \phi - \Lambda = 4,74 \text{ эВ}$, если для ϕ принято значение $5,99 \text{ эВ}$, соответствующее плоскости (011) вольфрама.

Описанными выше опытами по десорбции полев Ва и Th с вольфрама исчерпывается перечень количественных работ, пригодных для сравнения

*) Недавно потенциал ионизации тория был определен Н. И. Ионовым и М. А. Митцевым (ЖЭТФ 40 (3), 741 (1961)). Он оказался равным $6,95 \text{ эВ}$. (Прим. перев.)

с теорией. Имеется ряд качественных наблюдений предварительного характера, которые следует здесь отметить, тогда как экспериментальные работы по смежной проблеме испарения полем можно будет детально обсудить только в гл. V после ознакомления с техникой ионного проектора. Мюллером были проведены эксперименты по десорбции полем пленок Li, Na, Te, O₂ и N₂ с вольфрама, а также отдельных молекул фталоцианина; во всех случаях применялся электронный проектор. Щелочные металлы должны десорбироваться наиболее легко, в интервале от 60 до 80 Мэ/см.

Однако надежные данные получены не были, так как нельзя было избавиться от газовых загрязнений на поверхности острия. Напыленная в вакууме пленка теллура, которая распространялась ровным слоем за счет поверхностной миграции, начинала испаряться при 280 Мэ/см. Пленка азота, образованная адсорбцией при комнатной температуре и примерно при 10⁻⁵ мм рт. ст., десорбируется полем в два этапа. Верхний слой исчезает примерно при 300 Мэ/см, а сильно связанный хемисорбированный слой, не очень ясно различимый на автоэмиссионной картине, отрывается, по-видимому, только при полях, близких к 450 Мэ/см.

Несколько более детальные, но далекие от окончательных исследования были проведены с пленками кислорода²⁴. Если эмиттер из чистого вольфрама экспонируется в кислороде при давлении около 10⁻⁶ мм рт. ст. в течение нескольких минут при комнатной температуре, то полученная в итоге работа выхода практически насыщенной пленки, измеренная по наклону прямой Фаулера—Нордгейма, равна 6,6 эв. Поверхность оказывается зернистой из-за некоторой коррозии поверхности вольфрама. Первые легкие изменения картины и уменьшение работы выхода на 0,1 эв появляются, если по меньшей мере поле 300 Мэ/см действует в течение нескольких секунд. Зернистая структура на картине исчезает в поле выше 400 Мэ/см, и 430 ÷ 450 Мэ/см требуется для удаления всей хемисорбированной кислородной пленки полностью, так чтобы восстановился первоначальный наклон прямой Фаулера—Нордгейма, соответствующий работе выхода 4,5 эв. В таком поле сама вольфрамовая поверхность начинает испаряться полем при комнатной температуре, в результате чего геометрия острия становится отличной от прежней, полученной путем термической поверхностной миграции, что затрудняет точные измерения.

Были также проведены эксперименты по десорбции полем отдельных молекул фталоцианина на вольфрамовых и платиновых остриях. Такие молекулы, а также ряд других органических соединений образуют в электронном проекторе очень странные картины с двойной и четверной симметрией (так называемые «двойки» и «четверки»).— *Прим. перев.*)³⁵. Несмотря на усилия ряда исследователей, механизм образования этих изображений все еще остается таинственным^{11*}). Мелмед и Мюллер³⁶ наблюдали десорбцию полем с целью выяснить, достаточно ли прочно связаны молекулы с подложкой, чтобы можно было получить их изображение с высоким

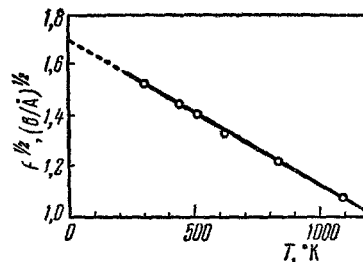


Рис. 16. Зависимость корня квадратного из десорбирующего поля от температуры для тория на вольфраме.

*) Недавно А. П. Комар и А. А. Комар (ЖТФ 31 (2), 231 (1961)) предложили объяснение этих загадочных картин. Они теоретически показали, что «двойки», «четверки» и ряд других несложных фигур могут представлять собой распределение электронной плотности по сечению волновода для электронных волн. Роль последнего и играет молекула или группа молекул. (*Прим. перев.*)

разрешением в ионном проекторе. Эксперименты по десорбции велись с подложкой, охлаждаемой до температуры жидкого азота. На вольфраме некоторые молекулярные картины фталоцианина меди «выживали» в поле 200 Мв/см . Среднее десорбирующее поле для 43 отдельно адсорбированных «двоек» было 154 Мв/см , а для 15 «четверок» — 126 Мв/см . На платине несколько молекул «выжило» в поле 210 Мв/см , а большинство из них — 160 Мв/см .

Весьма интересную систему изучали Кирхнер и Риттер³⁷. Они качественно исследовали в электронном проекторе десорбцию КСl с вольфрамового острья. Вероятно, мономолекулярная пленка КСl эмиттирует при напряжении на 20% меньшем, чем нужно для эмиссии чистого вольфрамового острья. Если теперь приложить положительное напряжение, составляющее только 65% напряжения, необходимого для эмиссии

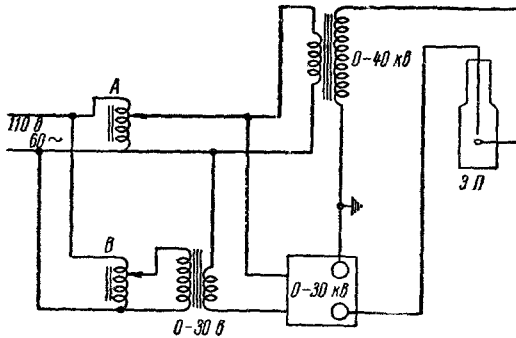


Рис. 17. Упрощенная схема цепи переменного напряжения с регулируемой нулевой точкой для импульсной десорбции полем с одновременным наблюдением электронного изображения острья.

вольфрама (около 21 Мв/см), ионы калия срываются, вследствие чего работа выхода оставшейся пленки становится больше, чем для чистой W-поверхности, по-видимому, вследствие избытка хлора. С другой стороны, с отрицательного острья можно сорвать ионы хлора в случае, если пленка КСl имеет толщину двух-трех мономолекулярных слоев. Такие слои обладают более высокой собственной работой выхода, так что первоначально они не дают автоэлектронной эмиссии при напряжениях, составляющих 80% от напряжения, необходимого для эмиссии чистого вольфрама. Затем вдруг появляется очень яркая эмиссионная картина, и необходимое напряжение составляет только 34% напряжения, соответствовавшего эмиссии чистого вольфрама, указывая на очень малую работу выхода. Это изменение эффективной работы выхода обусловлено, без сомнения, десорбцией полем отрицательных ионов хлора, приводящей к избытку калия в оставшейся пленке. Из такой пленки ионы калия могут быть опять-таки десорбированы положительным полем в 64 Мв/см .

В то время как десорбция полем обычно обнаруживается по изменению электронной эмиссионной картины или полного тока с острья, Херрон³⁸ предложил новый и весьма чувствительный метод, использующий радиоактивный адсорбат. Было найдено, что α -активный кюрий (См^{242}) на вольфрамовом острье начинает испаряться при 1600° К , если поля нет, тогда как в присутствии сильного положительного поля (неуказанной величины) скорость испарения оказалась в 5—10 раз больше, что было измерено по активности, появившейся на коллекторной пластинке напротив острья.

Для предварительных исследований в области десорбции полем особенно удобна техника использования переменного напряжения для питания электронного проектора. Положительный пик напряжения используется для десорбции полем, в то время как отрицательный пик создает электронное изображение, интенсивность которого может быть ограничена гасящим сопротивлением⁷. Купер и Мюллер³⁹ усовершенствовали этот метод, используя сложение переменного и постоянного напряжения со-

гласно упрощенной схеме рис. 17. При этом амплитуда напряжения десорбции и «изображающее» напряжение могут регулироваться независимо. Высоковольтный трансформатор и источник постоянного напряжения питаются от одного и того же автотрансформатора *A*, регулируемого вручную. В то же время вспомогательный трансформатор *B* используется для регулировки доли постоянного напряжения так, чтобы поддерживать яркость изображения строго постоянной, в то время как десорбирующий пик напряжения медленно и непрерывно возрастает. Постепенный ход процесса десорбции полем при последовательном срыве адсорбированной пленки с различных граней кристалла может наблюдаться визуально, а также регистрироваться с помощью фото- или киноаппарата. Десорбирующий пик напряжения непрерывно измеряется электростатическим вольтметром в соединении с диодом. Эмиссия электронов, создающая изображение, так же как и десорбция, имеет место только в течение очень малой части периода. Типичный пример был рассчитан для испарения полем вольфрамового острия, дающего электронную эмиссию в 10 мкА при 2500 в. Такое острие имеет радиус около 1000 Å и эмиттирует электроны в поле 41,5 Мв/см. В данном примере предполагается, что эффективное переменное напряжение равно 1150 в и постоянное смещение составляет 13 750 в. Такое напряжение будет производить пик суммарной напряженности поля в 500 Мв/см, достаточный для испарения полем вольфрама при комнатной температуре. В действительности локальное поле над площадками испарения на ступеньках решетки больше приблизительно в 1,4 раза, и таким образом, для расчета скорости испарения используется пик поля в 700 Мв/см. Количество ионов вольфрама, покидающих площадь острия $2\pi r^2$ в течение времени dt , равно

$$dn = \frac{2\pi r^2 N dt}{\tau} \tag{31}$$

Здесь N — число площадок испарения на $см^2$ и τ — время испарения одного поверхностного атома, которое согласно формулам (20) и (22) равно

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Lambda + V_{и} - \Phi - \sqrt{e^3 F}}{kT}\right) \tag{32}$$

На рис. 18 представлено результирующее количество dn испаряемых полем ионов на градус фазового угла ($dt = 4,44 \cdot 10^{-5}$ сек). Скорость испарения спадает до 1% пикового значения, когда напряжение всего только на 2,2% ниже пикового, вследствие чего количественное изучение десорбции или испарения полем при относительно низких температурах может проводиться путем простого измерения только пикового напряжения. Более точные данные можно получить, используя прямоугольную форму напряжения вместо синусоидальной.

Описанная техника использования переменного напряжения для десорбции полем, по-видимому, должна принести немалую пользу автоэлект-

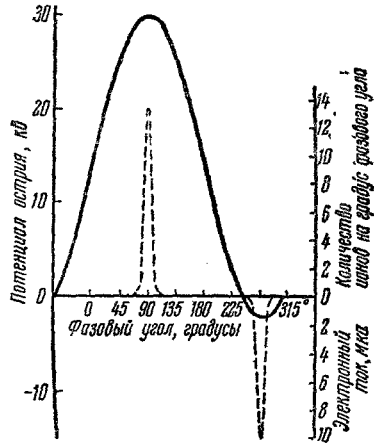


Рис. 18. Потенциал острия и рассчитанные ионные и электронные импульсы в зависимости от фазового угла.

ронной микроскопии. Ранее очистка острия — автоэммитера могла быть произведена только путем прогрева с чрезмерным затуплением острия за счет поверхностной миграции в качестве нежелательного последствие. Весьма часто поверхностные загрязнения вообще не могут быть устранены при прогреве металлического острия, или же у поверхности может быть увеличена концентрация объемных примесей таких, как углерод, кремний. С использованием контролируемой десорбции полем можно легко снять поверхностные слои, содержащие загрязнения. Вакуумные условия становятся не очень критичными для наблюдения чистой металлической поверхности, так как поверхность очищается в каждом периоде и так как при данном давлении за короткое время части периода будет образовываться только очень малая степень покрытия. Таким образом были получены автоэлектронные картины таких «трудноподдающихся» металлов, как никель, железо, медь, серебро. Стало также возможным получить электронное изображение острий, приготовленных из металлов, подвергнутых холодной обработке, не отжигая их.

Трудность этого метода в случае, когда приходится иметь дело с весьма мягкими металлами, заключается в появлении усталости объекта при периодически повторяющейся механической нагрузке величиной $F^2/8\pi$, действующей у поверхности во время наблюдений.

Техника переменного напряжения представляется также многообещающей для исследования динамического равновесия адсорбционных пленок во внешнем поле. Купер и Мюллер (не опубликовано) исследовали поведение азота на иридиевых остриях при 78°K . Десорбирующее поле было около 370 Me/cm . Пленки азота образовывали резкую границу, которую можно было отодвигать от вершины острия к периферии, когда поле увеличивалось. При понижении поля граница двигалась назад к центру по мере того, как пленка азота пополнялась за счет поверхностной миграции с боков.

Принцип действия ионного проектора, использующего десорбцию полем в течение микросекундных импульсов, был предложен Мюллером^{16,40}. Электронный проектор наполняется легко адсорбируемым газом, например азотом, и частота повторения подбирается так, чтобы за время между двумя импульсами поверхность острия покрывалась заметной частью монослоя. Пик импульса должен быть достаточно высоким для того, чтобы десорбировать этот слой за время короткого импульса. Отношение ширины импульса к периоду повторения должно быть очень малым для того, чтобы поддерживать низким фон, который производит автоионизация вдали от поверхности острия в течение времени импульса. При $10^{-3}\text{ мм рт. ст.}$ азота можно создать и удалить несколько тысяч монослоев в секунду, что должно дать различимое изображение на экране. Практические результаты оказались обнадеживающими. Помимо низкой яркости встретились и другие трудности, возникающие из-за поверхностной миграции адсорбата, десорбции в течение времени нарастания и от усталости металла острия под действием периодического механического напряжения, обусловленного пондеромоторной силой.

Из всех вышеописанных работ по десорбции полем явствует, что до сих пор исследования проведены лишь в нескольких простых случаях. Однако результаты, которые могут дать измерения по десорбции полем, обещают представить существенные дополнения к исследованиям адсорбционных явлений, принося ряд новых сведений, кроме обычных измерений энергий активации для поверхностной миграции и термического испарения. Следствия и значение смежного явления — испарения полем, будут обсуждены ниже после описания техники автоионной микроскопии.

V. АВТОИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

А. Теория ионного проектора

1. Введение. Когда были рассмотрены условия, определяющие разрешение электронного проектора (рис. 19)⁴¹, стало очевидным, что дифракция вследствие волновой природы электрона и в особенности довольно большая (десятые доли λ_e) тангенциальная составляющая скорости эмиттированных электронов ставит непреодолимый предел разрешению этого привлекательного своей простотой прибора.

Тангенциальная составляющая скорости автоэлектронов, ограничивающая разрешение, не может быть существенно уменьшена внешними средствами, например охлаждением эмиттера. Электроны в металле распределяются по скоростям по Ферми—Дираку, и, хотя проникнуть сквозь барьер могут лишь электроны с большой составляющей скорости, нормальной к поверхности, тангенциальная составляющая скорости сохраняется в акте эмиссии. При наиболее благоприятных условиях диаметр кружка рассеяния на изображении соответствует 10 Å на объекте, поэтому нет никаких шансов увидеть атомную решетку. Это ограничение

не исключает возможности увидеть выступающие над поверхностью острия отдельные атомы или малые молекулы, которые занимают достаточно удаленные друг от друга положения. Об этом впервые заявил Мюллер^{5, 35}, а с недавних пор это стало общепризнанным среди исследователей, работающих в области автоэлектронной микроскопии (см. обзорные статьи Дайка и Долана⁶ и Гуда и Мюллера¹¹).

Идея поисков путей получения изображения с помощью положительных ионов для того, чтобы улучшить разрешение, представляется в таком случае совершенно очевидной. Более короткая волна де Бройля, связанная с ионами, облегчила бы затруднения, обусловленные дифракцией. Тангенциальная составляющая скорости, ограничивающая разрешение, могла бы быть уменьшена охлаждением, так как частицы подчиняются статистике Больцмана. Основной проблемой является подвод надлежащих ионов, поскольку они не могут двигаться сквозь решетку эмиттера подобно электронам. Такой процесс, как диффузия протонов через палладий, идет слишком медленно. Для получения на экране хотя бы тусклого изображения при обычной площади кончика острия не более чем 10^{-10} см² необходима плотность тока у острия порядка 1 а/см². Десорбция, к примеру, пленки бария также представляется не очень перспективной, так как срыв одного монослоя дал бы импульс тока всего лишь около 10^{-14} к, что на много порядков меньше величины, необходимой для визуального наблюдения. В поисках приемлемого способа сверхбыстрого восстановления адсорбированного слоя, для того чтобы акт десорбции можно было многократно повторить в течение секунды, автор пришел к мысли поставки адсорбата из газа, наполняющего проектор. Ионизирующее поле поддерживается у острия в течение всего времени, что дополнительно увеличивает

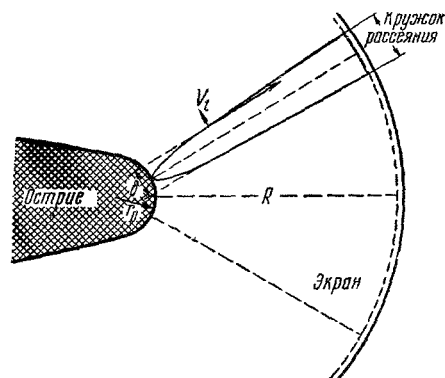


Рис. 19. Упрощенная схема автоэмиссионного проектора, показывающая преувеличенную тангенциальную составляющую скорости v_e эмиттируемых частиц, обуславливающую большой кружок рассеяния.

газокинетический приток за счет притяжения поляризованных молекул. Ионы движутся к экрану сквозь газ при таком низком давлении, что свободный пробег частиц имеет примерно ту же величину, что и расстояние острие — экран. Первые успешные опыты были проведены с водородом⁸, и, хотя наличие автоионизации в свободном пространстве вдали от острия при наиболее высоких напряжениях было понято правильно, представлялось, что в интервале полей резкого изображения от 200 до 280 *Ме/см* ионы образуются непосредственно в адсорбированном слое на поверхности. Спустя три года, после независимых и одновременных работ Кирхнера¹⁴, Ингрэма и Гомера¹⁵ и Мюллера²², стал очевидным туннельный механизм ионизации в поле у поверхности, а также условие минимального расстояния для ионизации, на котором уровень основного состояния ионизирующей молекулы еще находится выше уровня Ферми. Решающий эксперимент с использованием ионизации гелия в проекторе у острия, охлаждаемого до очень низкой температуры, уже предлагавшийся в первой статье о ионном проекторе⁸ и обеспечивший полное разрешение атомной решетки, смог быть выполнен лишь осенью 1955 г.⁴² Однако истинная причина большого улучшения разрешения, которое ожидали получить при охлаждении, была осознана лишь незадолго до этого²². Она связана с температурной зависимостью коэффициента аккомодации атомов гелия на поверхности металла острия.

2. Р а з р е ш а ю щ а я с п о с о б н о с т ь и о н н о г о п р о е к т о р а. В настоящая момент еще не может быть построена полная теория разрешающей способности ионного проектора. Обычно разрешение δ определяется как наименьшее расстояние между двумя точками объекта, которые еще могут быть раздельно восприняты на изображении. Можно также определить δ как отнесенный к объекту диаметр наименьшего кружка рассеяния, наблюдаемого на экране. В нашем случае точками объекта являются атомы с диаметром, сравнимым с разрешением. Они внедрены более или менее глубоко между другими поверхностными атомами, так что распределение локального поля в пространстве непосредственно вокруг и выше некоторых «пробных» атомов оказывается зависящим от их специфического расположения. Целесообразно проводить различие между разрешением двух примыкающих друг к другу атомов, выступающих на гладкой поверхности или на ступеньке решетки, которое мы будем называть точечным разрешением; разрешением между атомами — элементами ряда атомной цепочки, подобной жемчужной нити, которое мы будем называть разрешением в цепочке; и, наконец, разрешением отдельных атомов, образующих квадратную или треугольную решетку внутри завершенной плоской сетки, которое мы будем называть разрешением в плоскости. Трудность разрешения отдельных атомов возрастает в данной последовательности расположений.

Разрешение, которое может быть получено теоретически для микроскопа, проектирующего изображение точки и использующего ионы, легко рассчитывается путем нахождения размера изображения на экране Δu_s объекта диаметром Δu_t на острие и отыскания минимума Δu_s по отношению к Δu_t . В таком случае разрешение δ есть размер минимального изображения Δu_{\min} , поделенный на увеличение $M = R/\beta r_0$. Здесь R — расстояние экран — острие и β — геометрический фактор сжатия изображения, учитывающий, что острие не является свободно подвешенной сферой радиуса r_0 , а состоит из сферической вершины на ножке конической формы. Для некоторых простых геометрических форм β может быть рассчитано, однако легче измерить его по изображению кристаллического острия как коэффициент углового искажения, который определяется отношением истинного угла между двумя кристаллографическими направлениями и к углу между линиями,

проведенными от острия к изображениям, соответствующих данным направлениям полюсов на экране. Обычно β лежит между 1,5 и 1, 8.

Существуют три причины, приводящие к расширению ионного пучка, несущего изображение пятна по пути к экрану.

1) Прямая неискаженная проекция увеличит изображение до

$$\Delta y_{s \min} = M \Delta y_t. \quad (33)$$

2) Влияние дифракции может быть описано с помощью соотношения неопределенности Гайзенберга. Когда ион массы m проходит через область объекта Δy_t , неопределенность составляющей его импульса по направлению y равна по меньшей мере $\hbar/2\Delta y_t$, и соответствующая ей боковая компонента скорости равна $\hbar/2m\Delta y_t$. Вследствие концентрации поля вблизи острия большую часть своего пути к экрану ион движется практически со своей конечной скоростью, определяемой полным приложенным напряжением V , так что время прохождения его пути равно

$$t = R \sqrt{\frac{m}{2eV}}. \quad (34)$$

Тогда вклад неопределенности боковой компоненты скорости, т. е. дифракции, в размытие изображения составит

$$\Delta y_{sd} = 2t \frac{\hbar}{2m\Delta y_t}. \quad (35)$$

3) В акте ионизации сохраняется тангенциальное движение исходной молекулы газа. Кинетическая энергия молекулы газа, достигающей острия, равна

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} \alpha F^2. \quad (36)$$

При этом соответствующий вектор скорости обычно близок к нормали к поверхности, так как при комнатной или меньшей температуре член, обусловленный дипольным притяжением в формуле (36), значительно превышает тепловую энергию. Однако богатое подробностями изображение следует ожидать только тогда, когда ионизация происходит вблизи поверхности, т. е. как раз на критическом минимальном расстоянии $x_{кр}$, следующим из условия, что уровень основного состояния молекулы газа лежит выше уровня Ферми. При этом оптимальная напряженность поля настолько мала, что лишь меньшая часть из приходящих молекул будет ионизована при своем приближении. Большая часть молекул пройдет зону, запрещенную для ионизации, внутри $x_{кр}$, ударится о поверхность и отскочит не ионизовавшись. Вследствие хаотического отражения от атомарно грубой поверхности эти рикошетирующие молекулы будут иметь в среднем большие тангенциальные компоненты скорости v_t , которые определяются из соотношения

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_t^2 = \frac{1}{16} \pi^2 \left(\frac{3}{2} kT + \frac{1}{2} \alpha F^2 \right) \quad (37)$$

в случае, если коэффициент аккомодации газа на поверхности мал, что справедливо для гелия на вольфраме при комнатной температуре. Хаотичное направление отраженных молекул, сравнительно с почти нормальным падением при подходе, приводит к тому, что время пребывания отраженных молекул в зоне высокой вероятности ионизации сразу за $x_{кр}$ удваивается. Поэтому, две трети ионов, создающих изображение, происходят от отраженных молекул с их большими тангенциальными составляющими скорости v_t , которые определяют разрешение, внося свой вклад

$$\Delta y_o = 2t \bar{v}_t. \quad (38)$$

Квадрат полного диаметра кружка рассеяния на экране получится теперь суммированием квадратов диаметров, обусловленных каждой отдельной причиной (см. формулы (33), (35), (38)):

$$(\Delta y_s)^2 = M^2 (\Delta y_t)^2 + \frac{t^2 \hbar^2}{m^2 (\Delta y_t)^2} + 4t^2 \bar{v}_t^2. \quad (39)$$

Минимум этого выражения по отношению к Δy_t соответствует

$$(\Delta y_s)_{\min}^2 = \frac{2t\hbar M}{m} + 4t^2 \bar{v}_t^2, \quad (40)$$

и разрешение δ получится делением на увеличение:

$$\delta = \sqrt{\frac{2t\hbar}{mM} + \frac{4t^2 \bar{v}_t^2}{M^2}}, \quad (41)$$

$$\delta = \sqrt{\frac{2r\beta\hbar}{\sqrt{2emV}} + \frac{\pi^2 \beta^2 r^2 (3kT + \alpha F^2)}{8eV}}. \quad (42)$$

При не слишком низких температурах, когда условие малости коэффициента аккомодации выполнено во всех практически важных случаях, первым членом, связанным с соотношением неопределенности, можно всегда пренебречь. В таком случае, используя формулу (16) для соотношения между полем и приложенным напряжением, получим

$$\delta = \sqrt{\frac{0,6r(3kT + \alpha F^2)}{eF}}. \quad (43)$$

Так как поле, обуславливающее наилучшее качество изображения (далее всюду кратко: поле наилучшего изображения), имеет определенное значение для каждого газа, единственной независимой переменной в этой формуле является радиус острия. Учитывая, что для всех газов αF^2 много больше газокINETической энергии при комнатной температуре, не следует ожидать улучшения в случае более низких температур острия до тех пор, пока отсутствует аккомодация. Разрешение как функция радиуса острия построено на рис. 20 для He, H₂, A и Xe. Для сравнения на рисунке также показана разрешающая способность электронного проектора в соответствии с формулой, выведенной Гудом и Мюллером¹¹. Результаты экспериментов будут обсуждаться ниже; здесь можно только отметить, что они находятся в согласии с приведенными выше расчетами. Учитывая, что энер-

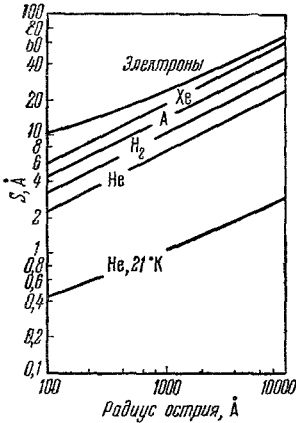


Рис 20 Теоретическое разрешение автоэмиссионного проектора как функция радиуса острия, когда изображение создается электронами, ионами различных газов при комнатной температуре и ионами гелия при температуре жидкого водорода

гия поляризации в поле наилучшего изображения есть величина, заданная для каждого газа, получим, что разрешение пропорционально $F^{-1/2}$. Улучшение разрешения при меньших радиусах острия почти не может быть использовано, так как отображаемая площадь убывает как r^2 , а яркость изображения по меньшей мере как третья степень радиуса. Формула (43) описывает возможное разрешение, при котором может быть отображено распределение поля и, вероятно, неоднородная плотность отраженных атомов в зоне ионизации. Полевой рельеф, получающийся на границе зоны ионизации на расстоянии $x_{кр}$, является еще довольно верным

слепком с геометрического рельефа действительной поверхности, но его детали быстро исчезают по мере удаления еще на несколько ангстрем от поверхности. Ионы, образовавшиеся в этих удаленных областях, не внесут, следовательно, большого вклада в отображение деталей. Наиболее благоприятные условия будут существовать там, где локальное поле, а с ним и вероятность ионизации быстрее спадает с расстоянием от поверхности. Такие условия создаются, главным образом, над малыми выступающими объектами, такими как отдельные атомы, сидящие на центральной части плотно упакованной плоской сетки. В меньшей степени поле спадает над цепочками атомов на таких плоскостях или же над ступеньками, образованными краями плоских сеток. Поэтому необходимо определять характер объекта, на котором измеряется разрешение, как было упомянуто в начале данного раздела.

3. Низкотемпературный ионный проектор. Коль скоро стало ясно, что главная причина, ограничивающая разрешение, — большая тангенциальная составляющая скорости рикошетирующих молекул газа, можно легко исправить положение путем охлаждения острия. Если температура достаточно низка, чтобы падающие со средней энергией $\frac{3}{2}kT_{\text{газ}} + \frac{1}{2}eF^2$ молекулы газа полностью аккомодировали (т. е. приобретали температуру острия), молекулы будут испаряться с острия с энергией $\frac{3}{2}kT_{\text{остр}}$. Ионы, образовавшиеся из испаряющихся молекул, будут в таком случае иметь тангенциальную скорость $v_t = (2kT_{\text{остр}}/m)^{1/2}$, допуская значительно лучшее разрешение. Из формулы (41) получим

$$\delta = \sqrt{\frac{2\beta\hbar r}{\sqrt{2emV}} + \frac{4\beta^2 kTr^2}{eV}} \quad (44)$$

или после подстановки численных значений ($\beta = 1,5$, r в сантиметрах, m в граммах, F в электростатических единицах) с использованием формулы (16):

$$\delta = \sqrt{0,45 \cdot 10^{-22} \frac{r^{1/2}}{m^{1/2} F^{1/2}} + 0,52 \cdot 10^{-6} \frac{Tr}{F}} \quad (45)$$

Нижний график на рис. 20 построен с использованием формулы (45) для наиболее важного случая — гелия при 450 Мэ/см для температуры жидкого водорода, 21° К . Вклад члена, связанного с соотношением неопределенности, возрастает от $1/5$ при радиусе острия $10\,000 \text{ \AA}$ до $2/3$ при радиусе острия 100 \AA . Однако, по-видимому, этот эффект не может непосредственно наблюдаться, так как получаемое на опыте разрешение не опускается до таких малых (рис. 20) размеров кружков рассеяния. Для этого имеется несколько причин, наиболее важная из них та, что граница зоны ионизации расположена на $x_{\text{кр}} \approx 4 \text{ \AA}$ выше реальной поверхности. Кроме того, эффективность ионизации спадает еще медленно с увеличением расстояния, и мы должны также учесть, что атом гелия сам имеет диаметр около 2 \AA . Не совсем ясна ситуация с много меньшим водородным атомом, ибо неизвестно, в какой мере диссоциация молекулы H_2 предшествует ионизации. Масс-спектрометрический анализ автоионов с вольфрамового острия при температуре жидкого азота обнаружил равные количества протонов и молекулярных ионов.

Приобретение падающими молекулами температуры поверхности эмиттера приводит к интересному следствию. Если при относительно низкой напряженности поля испарившаяся с острия молекула, пройдя зону ионизации, не потеряла свой электрон, она не может окончательно покинуть поверхность. Молекула с большей вероятностью будет затянута назад неоднородным полем, действующим на индуцированный диполь. При низкой

напряженности поля, когда вероятность ионизации за время одного прохождения через зону ионизации мала, молекулы будут «скакать» по поверхности до тех пор, пока не ионизируются⁴³. При очень низких полях захваченные поверхностью молекулы будут в конце концов покидать ее за счет диффузии к боковой поверхности острия, где поле быстро спадает. Среднюю высоту прыжков можно вычислить следующим образом. Сила, действующая на молекулярный диполь в неоднородном поле над поверхностью острия $p = \alpha F(dF/dr)$. Положим кинетическую энергию, соответствующую движению в вертикальном направлении вновь испаряющейся с острия молекулы, равной $kT_{\text{остр}}$, и учтем, что градиент поля над вершиной острия конической формы меньше, чем вокруг свободной сферы. Используя, например, эмпирическое соотношение для поля

$$F = F_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{4/3}, \quad (46)$$

получим среднюю высоту прыжков

$$h = \frac{3kTr_0}{4\alpha F^2}. \quad (47)$$

Численно для часто встречающегося случая гелия при $T = 21^\circ \text{ K}$, $r_0 = 10^{-5} \text{ см}$, $\alpha = 2 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $F = 450 \text{ Me/cm}$ для средней высоты прыжков получается $4,8 \text{ \AA}$, т. е. как раз около расстояния до границы зоны ионизации, которое согласно (7) равно $x_{\text{кр}} = 4,25 \text{ \AA}$. Для достижения лучшего разрешения полезно подбирать температуру острия для данного радиуса острия таким образом, чтобы вершина траектории прыжка приблизительно совпадала с внутренней границей зоны ионизации. При этом еще неионизованные молекулы будут относительно долго оставаться в области, где детали поверхности наилучшим образом отображены в локальном рельефе поля⁴⁴. Высота прыжков отдельных молекул газа, разумеется, варьируется в пределах максвелловского распределения, и изображение может быть также получено и в том случае, если, например, при температуре жидкого гелия средняя высота прыжков много меньше $x_{\text{кр}}$. Локальные изменения градиента поля за счет выступов на острие, таких как скопления атомов или ступеньки решетки, будут не только изменять высоту прыжков, но также и влиять на диффузионный поток прыгающих молекул газа, что приведет к вариациям яркости в результате неоднородного притока.

Ограничение прыжков молекул газа слоем вблизи зоны ионизации особенно благоприятно сказывается на контрасте изображения. Над плотноупакованными плоскими сетками различия потенциального рельефа спадают очень быстро с увеличением расстояния от поверхности. Измерения на модели в электролитической ванне показали, что пространственная пульсация поля на расстоянии в $1\frac{1}{2}$ атомных диаметра над плоской сеткой, представляющей собой плотно упакованную квадратную решетку, составляет всего 1%. Оценка с использованием равенства (5) показывает, что в случае гелия при различии поля на 1% вероятность ионизации будет в этой области различаться на 30%. Менее плотноупакованные сетки атомов допускают значительно более высокий контраст.

Для термической аккомодации поступающих молекул газа, вероятно, требуется время всего лишь 10—100 колебаний, в течение которых энергия молекул передается подложке. Если при низких температурах время пребывания на поверхности еще более возрастает, степень покрытия образующимся адсорбционным слоем может стать заметной. Если такой слой обладает высокой подвижностью, как это может быть, когда гелиевый ионный проектор используется при охлаждении острия до температуры

жидкого гелия, можно ожидать размытия изображения вследствие размазывания локального полевого рельефа за счет постоянно изменяющихся полей диполей адсорбата. Если в проекторе используется прочно адсорбирующийся газ, например водород, адсорбат будет стремиться достроить ступеньки решетки и заполнить промежутки между атомами на плоских сетках с низкой плотностью, где атомы найдут адсорбционные площадки с максимальным числом ближайших соседей. В итоге полевой рельеф в зоне ионизации будет сглажен, и будут потеряны разрешение и контраст.

Необходимо кратко рассмотреть возможное влияние пространственного заряда на разрешение проектора. Ограничение из-за пространственного заряда самого ионного тока не представляет проблемы вследствие очень сильного поля у эмиттера. Некоторое влияние ограничений из-за пространственного заряда должно быть в большей степени заметно у эмиттера, где ионы еще достаточно медленны. Дайк и Долан⁶ показали, что влияние пространственного заряда на автоэлектронный эмиттер становится заметным при плотностях тока порядка 10^8 a/cm^2 . Для ионов эта критическая плотность тока будет меньше в корень квадратный из отношения масс иона и электрона, т. е. в 86 раз в случае гелия. Таким образом, можно ожидать, что объемный заряд скажется на ионной эмиссии при токе плотностью 10^6 a/cm . Однако с используемым в настоящее время притоком газа к острию плотность тока фактически не может более 100 a/cm^2 , без потери разрешения за счет рассеяния в газе.

Следующий вопрос заключается в том, будет ли сказываться на разрешении влияние малого пространственного заряда вследствие взаимного отталкивания ионов на их пути к экрану. Можно произвести оценку следующим образом: при плотности тока 100 a/cm^2 для обычного острия с $r_0 = 10^{-5}$ cm его поверхность будет покидать в среднем один ион в каждые 10^{-11} $сек$. За этот короткий отрезок времени ион гелия уйдет на расстояние 65 радиусов острия до тех пор, пока вблизи поверхности не возникнет новый ион. Расстояние между этими двумя ионами будет непрерывно возрастать, так как ион, стартовавший ранее, всегда остается более быстрым. Кулоновское поле иона на расстоянии $6,5 \cdot 10^{-4}$ cm составляет лишь $0,35$ v/cm , и так как это поле к тому же действует по существу в радиальном направлении по отношению к центру острия, взаимным боковым отталкиванием ионов можно полностью пренебречь при используемой в настоящее время максимальной плотности тока.

Плотность тока можно увеличить за счет усиления притока молекул путем увеличения давления газа. Ограничение ставят столкновения молекул газа с ионами на их пути к экрану. Это взаимодействие может быть рассчитано как акт рассеяния путем рассмотрения бокового отталкивания иона вследствие его притяжения к диполю, который индуцируется кулоновским полем иона в течение короткого времени сближения. Это притяжение спадает как r^{-4} , существует также член, спадающий как r^{-6} , обусловленный индуцированной зарядом квадрупольной энергией и дисперсионной энергией по Лондону⁴⁵. В противоположность обычному определению столкновения нас здесь интересуют только отклонения на очень малые углы, так как угловая апертура пучка, идущего от отдельно отображаемого атома, иногда оказывается весьма малой — до двух минут. К сожалению, для описания рассеяния на очень малые углы классическая механика неприменима. Практически вследствие своей малой поляризуемости гелий оять-таки оказывается наиболее подходящим газом. Влияние рассеяния в гелии становится заметным при давлениях выше $1,5 \cdot 10^{-3}$ mm рт. ст. и расстоянии острие — экран 10 cm , тогда как в водороде с его большей поляризуемостью потеря разрешения начинается уже при давлениях ниже $5 \cdot 10^{-4}$ mm рт. ст.

Б. Экспериментальная техника

1. Устройство проектора и работа с ним. Ионные проекторы без охлаждения эмиттера устарели. Тем не менее некоторые из ранних наблюдений еще представляют интерес. Первый прибор⁸ был устроен подобно обычному автоэлектронному проектору и имел вблизи острия полированный ускоряющий электрод в форме бублика, служивший для уменьшения поля в области экрана и предотвращения газоразрядного пробоя и автоэлектронной эмиссии из отрицательных электродов. Использовался водород при довольно высоком давлении от 3 до $6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. для того, чтобы получить большую яркость изображения. Из тогдашних оценок следовало, что диаметр наименьших пятнышек изображения на экране соответствовал 2—4 Å. Однако на основании улучшенного расчета соотношения между радиусом острия и напряжением для автоэлектронной эмиссии по Дрехслеру и Хенкелю⁴⁶ следует принять, что использованное увеличение было на самом деле меньше в 1,5 раза и диаметр пятнышка изображения составлял соответственно от 3 до 6 Å. Атомные расстояния могли быть разрешены в выступающих участках, таких как края центральной плоской сетки (011) отожженного вольфрамового острия или надстроенные ребра на вольфрамовом острие, отжигавшемся при наличии адсорбированного углерода. Другой путь получения разрешимых деталей поверхности был обнаружен, когда острие прогревалось до 500—600° С в присутствии поля 200 Мв/см. При таких условиях кристалл острия медленно «растворяется» за счет испарения полем, вследствие чего края плоских сеток высотой в несколько атомных диаметров сходятся к центру главным образом в виде концентрических колец шириной около 20 Å. Позднее этот метод широко использовался прежними сотрудниками автора: Дрехслером, Панковым и Ванзеловом⁴⁷ в Институте имени Макса Планка в Берлине. Без такой искусственной перестройки поверхности водородный ионный проектор при комнатной температуре не может выявить многих атомных деталей в согласии с теоретически ожидаемым разрешением (43) и рис. 20). Аналогичные ограничения в разрешении встречаются при работе проектора с другими газами. Дрехслер и Панков⁴⁷ сообщили об использовании водорода, кислорода, ртути, цезия, аргона, неона и гелия, заявив, что в результате их попыток увеличить разрешение им удалось получить разрешающую силу 3 Å. Однако авторы приводят всего лишь схему мюллеровского водородного ионного проектора 1951 г., не давая каких-либо указаний на то, какие же усовершенствования были сделаны в методике. Поскольку приведенные фотографии не поддерживают их заявления, по-видимому, нет никакого основания для сомнений в теоретическом пределе разрешения, который следует из совокупности кривых рис. 20. Дрехслер и Панков также привели ионное изображение поверхности вольфрама, покрытой продуктами разложения фталоцианина, которое, по их мнению, было создано ионами цезия. Однако, острие радиусом 550 Å согласно их масштабу и напряжению 12 кэ указывают на то, что полная напряженность поля достигала 250 Мв/см. Это значит, что изображение фактически создавалось ионами газовых загрязнений, имевших энергию ионизации около 15 эв. Используя формулу (5), можно легко сравнить напряженности поля, необходимые для приблизительно эквивалентных условий ионизации различных газов, так как $V_{\text{и}}^{3/2}/F$ должно быть постоянным. Полагая, что изображающее поле для гелия равно 450 Мв/см, можно получить изображающее поле для других газов как

$$F_{\text{и}} = 3,7 \cdot V_{\text{и}}^{3/2} \quad (48)$$

($F_{и}$ — в Me/cm , $V_{и}$ — в эв). Применяя эту формулу для цезия, следовало бы ожидать появления ионного изображения при $27 Me/cm$. По-видимому, авторам не удалось наблюдать это изображение в слабом поле, которое было, вероятно, очень тусклым из-за низкого давления паров цезия, низкого напряжения и малой эффективности экрана. Во всяком случае нельзя было ожидать высокого разрешения. Ртуть также дает чрезвычайно слабое изображение. В то время как Дрехслер и Панков заявили об очень хорошем разрешении, в этом случае согласно опыту автора разрешение при давлении паров $21 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., соответствующем давлению насыщения при температуре $35^\circ C$, очень плохое — около 8 \AA для острия в 1000 \AA , как это и следует из теоретической формулы (43). Первые признаки изображения, отображающие малые выступающие детали на острие, появлялись примерно при $80 Me/cm$, а поле наилучшего изображения составляло $140 Me/cm$. При $150 Me/cm$ картина становилась полностью размазанной, благодаря ионизации в пространстве. Как обычно, эти поля калибровались измерением напряжения автоэлектронной эмиссии того же самого острия, с использованием соотношения между плотностью тока и напряженностью поля, выражаемого формулой Фаулера—Нордгейма¹¹, до того, как ртуть была перегнана в колбу проектора. Измеренное отображающее поле в $140 Me/cm$ для ртути достаточно хорошо согласуется с формулой (48), из которой ожидается $125 Me/cm$.

Обычно насос выключают во время работы проектора, что иногда приводит к плохим вакуумным условиям. Дрехслер и Панков¹⁷ изредка наблюдали ионную эмиссию аргона, которая исходила из узких полос и колец, ориентированных определенным образом по отношению к кристаллографической структуре острия. Эти кольца увеличивались в диаметре, когда напряжение возрастало. Такие кольца могут быть интерпретированы как области локального усиления напряженности поля в результате нагромождения адсорбированного материала за счет поверхностной миграции, вызванной полем. Автором позднее были обнаружены аналогичные адсорбционные кольца с ионами ртути при плохих вакуумных условиях. Так как поле, необходимое для движения этих колец, высоко — $400 Me/cm$, можно сделать вывод, что адсорбат — прочно связанная кислородная пленка.

Гелиевые ионные изображения поверхности вольфрама, очищенной испарением полем, впервые наблюдались Мюллером и Бахадуром¹⁶. Вокруг плоскости (011) можно насчитать до 10 концентрических колец. Из геометрии и приблизительно известного радиуса острия следовало, что это ступеньки решетки, равной высоты ($2,24 \text{ \AA}$), образующие идеальную топографическую карту верхушки эмиттера со ступеньками в качестве горизонталей. Было предложено использовать эту карту для тщательной калибровки поля у острия, чтобы с большей точностью проверить теорию автоэлектронной эмиссии Фаулера—Нордгейма.

Хотя использование проектора с ионами гелия при глубоком охлаждении острия предлагалось ранее⁸, в действительности эксперимент был выполнен в 1955 г., когда было понято влияние скорости отскакивающих газовых молекул на разрешение^{9,40,42}. Используемая в автоэлектронной микроскопии техника погружения всего проектора в охлаждающую жидкость здесь нецелесообразна. Это связано с более строгими оптическими требованиями к наблюдению изображения, содержащего множество деталей. Проводить наблюдения сквозь двойные стеклянные стенки дюзара или через пузыряющуюся поверхность охлаждающей жидкости, не внося дополнительных усложнений, было бы нелегко. Поэтому все использовавшиеся до сих пор устройства основываются на предложенном автором принципе укрепления острия на металлических вводах, которые ввариваются в дно охлаждаемой ножки внутри колбы проектора, в то время

как экран остается при комнатной температуре. Если ножка охлаждается жидким водородом или жидким гелием, разумно окружать ее двухстенной охлаждающей рубашкой с жидким азотом, опуская последнюю ниже острия настолько, насколько это возможно без срезания части изображения на экране (рис. 21). Такая рубашка также будет охлаждать большую часть молекул газа, движущихся по направлению к острию, тем самым увеличивая приток молекул и яркость изображения. Для простоты использовались также проекторы, имевшие только экранирующий металлический цилиндр из серебра, меди или алюминия, плотно насаженный на стекло охлаждаемой ножки⁴⁸. При охлаждении жидким азотом такие экранирующие метал-

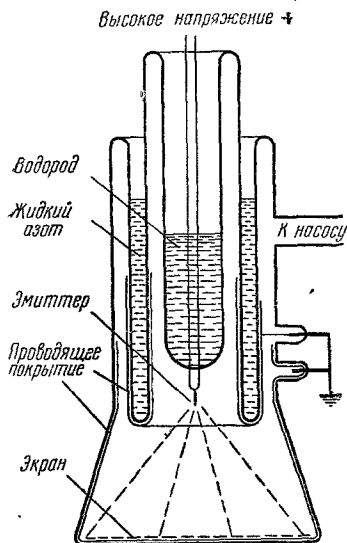


Рис. 21. Низкотемпературный ионный проектор.

лические «рубашки» увеличивали яркость изображения в три раза по сравнению с яркостью, полученной с тем же самым острием при той же температуре, но с одной только охлаждаемой ножкой. В другом варианте колба была сконструирована с двумя внешними сосудами Дюара⁴⁴, так что охлаждаемая водородом ножка была окружена сначала частью сосуда, охлаждаемой водородом, а эта в свою очередь была окружена рубашкой с жидким азотом. Если температура газового притока повышалась заменой жидкого водорода в промежуточном сосуде жидким азотом (охлаждаемая ножка по-прежнему была наполнена жидким водородом), яркость изображения падала на 60% от ее первоначального значения. Все эти полностью запаиваемые колбы (без шлифов—В. III.) прогревались и откачивались по обычным правилам высоковакуумной техники. Это крайне необходимо при работе со всеми газами, кроме гелия, и следует принимать специальные меры предосторожности, чтобы быть уверенным, что при наполнении колбы газом не вводятся никакие загрязнения. На практике это весьма трудная задача, если надо, чтобы острие эмиттера оставалось совершенно чистым даже в течение относительно короткого промежутка времени. Парциальное давление нежелательных газов должно быть в пределах сверхвысокого вакуума, который может быть получен в некоторых случаях с использованием молибденового, циркониевого или титанового геттера или с применением ловушек с охлаждаемым древесным углем или окисью алюминия.

Ситуация полностью меняется, если нужно работать только с ионами гелия, который дает лучшее разрешение, но также ограничивает объекты наиболее тугоплавкими металлами. Гелий имеет наибольшую энергию ионизации из всех элементов ($V_{и}=24,47$ эв) и, не считая неона ($V_{и}=21,45$ эв), который не может рассматриваться как загрязнитель из-за его малой энергии адсорбции и низкого содержания, все другие загрязняющие газы, которые могут оказаться в вакуумной системе, имеют энергию ионизации вблизи или ниже 15 эв. Согласно формуле (5) эти газы будут ионизованы примерно при половине того значения поля, которое необходимо для ионизации гелия. Поэтому загрязняющие газы будут ионизоваться при своем приближении к острию в том пространстве над поверхностью, где поле имеет значение примерно от 200 до 300 $Mв/см$. Учитывая распределение поля согласно формуле (46), эти зоны ионизации для загрязнений будут расположены на расстоянии примерно от $2r_0$ до $1,5r_0$ над центром острия радиусом r_0 .

высокое напряжение +
 Водород
 Жидкий азот
 Эмиттер
 Проводящее покрытие
 Экран
 К насосу

Ионы загрязнений, появившиеся в результате ионизации, будут унесены по направлению к экрану, где они создадут пренебрежимо малый световой фон, в то время как поверхность острья после первоначальной очистки путем испарения полев будет оставаться нетронутой никаким загрязнением до тех пор, пока поддерживается сильное поле. Эта исключительная особенность гелиевого проектора так сильно ослабляет требования к вакуумной чистоте, что в качестве проекторных колб могут использоваться неотжигаемые разборные вакуумные системы с обычными шлифами на основе замазок или с обычными уплотнениями. Типичное устройство, которое используется в большинстве настоящих работ, показано на рис. 22. Простая охлаждаемая ножка имеет коническую нижнюю часть, на которую для охлаждения объема, окружающего острие, надевается с хорошим термическим контактом экранирующий металлический конус. Напротив острья конус может иметь щель или отверстие для наблюдения или для возможности напыления материала из испарителя в боковом отростке колбы, или для обстрела острья из ионного источника, или источника α -частиц снаружи конуса. Острие-образец прикреплено к металлической проволочной дужке, а эта дужка вставляется в гнезда во вводах, впаянных в дно охлаждаемой ножки. Это допускает весьма удобную замену образца. Нижняя часть колбы проектора, включая подслой экрана, имеет проводящий слой прозрачной окиси олова, который заземляется вместе с металлическим конусом, в то время как положительное высокое напряжение подводится к острию. На покрытие стеклянных стенок и экран может быть также подан более отрицательный потенциал, чем на конус, с целью добавочного ускорения ионов для получения большей яркости изображения. Хотя точных расчетов и тщательных измерений проделано не было, можно оценить, что при нормальных рабочих условиях температура острья не более чем на один градус превышает температуру охлаждающей жидкости в ножке. Это обусловлено хорошей теплопроводностью вольфрамовой дужки при низкой температуре. Если, например, дужка нагревается вспышкой до 2000°K , в то время как охлаждаемая ножка наполнена жидким водородом, то для полного восстановления резкости изображения, т. е. установления температуры острья, вероятно, ниже 40°K , требуется не более чем около $10\text{--}20\text{ сек.}$ Измерение температуры острья может быть выполнено путем определения сопротивления вольфрамовой дужки. Для этой цели необходимы два дополнительных ввода, чтобы измерить при данном токе нагрева падение напряжения вдоль центральной части дужки, нагреваемой достаточно равномерно. При определенных условиях истинная температура острья в области очень низких температур может быть определена путем измерения скорости испарения полев, как будет рассмотрено в следующем разделе. Для высококачественного контроля температуры лучше монтировать острие на дужке из нихрома, чем из вольфрама, с его крайне малым сопротивлением при низкой температуре.

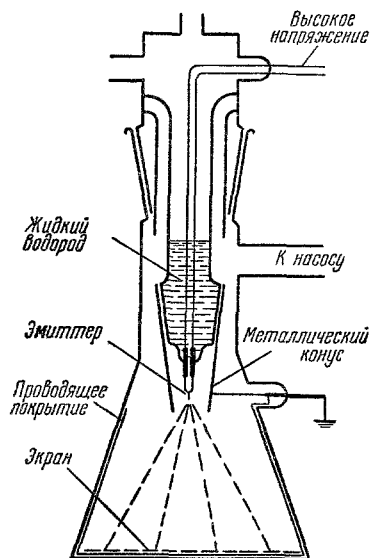


Рис. 22. Ионный проектор, рекомендуемый предпочтительно для работы с ионами гелия.

Шлиф и вставная дужка допускают легкую замену острья.

Трудно научно обосновать в значительной мере эмпирическое искусство получения тонких острий — эмиттеров. По сравнению с автоэлектронными эмиттерами обычно желательно иметь меньшие радиусы, ибо при данном острие для изображения в ионах гелия требуется в 10—12 раз большее напряжение, чем для автоэлектронной эмиссии. Малый радиус обеспечивает также и достаточное увеличение, так что возможное разрешение не теряется из-за зернистости экрана и фотографических материалов. Обычно острие изготавливается из проволок толщиной преимущественно от 0,05 до 0,15 мм (или из прутков таких же размеров) путем подходящего химического или электролитического процесса травления. Вольфрамовые и угольные нити можно травить в раскаленном газокислородном пламени. После такой обработки угольные острия часто оказываются покрытыми микроскопическими прозрачными шариками, вероятно, из SiO_2 , которые

Таблица III

Способы травления острий

Металл	Травитель	Примечание
W	Расплавленная NaNO_2	Погружение проволоки в расплав 0,5—1 в переменного напряжения
Ta	Расплавленная NaNO_2 Водный раствор NaOH Расплавленная NaNO_2 или KOH	
Re	Концентрированная HNO_3	4—5 в переменного напряжения
Ir	Расплавленная NaCl Водный раствор KCN	10 в постоянного напряжения 2—3 в переменного напряжения
Nb	Расплавленная NaNO_2	2—3 в переменного напряжения
Mo	То же, что для W	6 в переменного напряжения
Pt	Расплавленная NaCl Водный раствор KCN	5,5—6 в постоянного напряжения 1 в переменного напряжения
Zr	10% HF	Погружение в раствор
Be	Концентрированная H_3PO_4	30—50 в постоянного напряжения
Rh	Водный раствор KCN	1 в переменного напряжения
Si	Раствор $\left\{ \begin{array}{l} 45 \text{ ч. HF (40\%)} \\ 60 \text{ ч. HNO}_3 \text{ (конц.)} \\ 20 \text{ ч. уксусн. кислоты} \\ 3 \text{ ч. брома} \end{array} \right.$	Погружение в свежий раствор
Au	50% HCl , 50% HNO_3	10 в переменного напряжения
Fe	1% HCl	0,5—1 в переменного напряжения
Co	10% HCl	4—6 в постоянного напряжения
Tl	40% HF	4—12 в постоянного напряжения
Pd	30% HCl , 70% HNO_3	3 в переменного напряжения
Ni	40% HCl	1—2 в переменного напряжения
Cu	Концентрированная H_3PO_4	1—5 в переменного напряжения
Zn	Концентрированная KOH	10—15 в постоянного напряжения
TiN	40% HF	1—6 в переменного напряжения

можно удалить в плавиковой кислоте. Табл. III металлов и соответствующих травителей неполна, и в отдельных случаях возможны лучшие методы. Имеется большое разнообразие обработки, которая может, а иногда должна учесть специфические свойства образца, зависящие от степени наклепа, частичной или полной рекристаллизации, ориентации монокристалльной проволоки, наличия загрязнений, от точного состава травителя, приложенных напряжений, токов и ряда других условий.

Ход процесса травления контролируется в оптическом микроскопе. Хотя действительный кончик острия с обычным радиусом менее 1000 \AA можно

видеть только в электронном микроскопе, опыт показывает, что если острие выглядит идеально гладким и острым в оптическом микроскопе при увеличении в 500 раз, то имеются хорошие шансы, что острие будет пригодным в ионном проекторе с миллионным увеличением.

Люминесцирующий экран должен обладать хорошей эффективностью, чтобы обеспечить максимальную яркость при полном токе изображения от 10^{-10} до 10^{-8} а. Зерна должны быть много меньше, чем наименьшая деталь изображения. В колбе, показанной на рис. 22, расстояние острие—экран $R=75$ мм, и если используется острие радиусом 2000 Å (приблизительно 40 000 ϵ для гелия), увеличение $M=R/\beta r_0$ составляет только около 250 000, что позволяет легко разрешить расстояние в 4,5 Å, соответствующее немного более, чем одной десятой миллиметра. Слой люминофора должен быть довольно тонким, так как ионы обладают малой проникающей способностью. Обычное покрытие, которое можно получить распылением тонкого порошка на подходящий биндер, например фосфорную кислоту, соответствует плотности 0,5 мг/см². К сожалению, наиболее эффективные люминесцирующие материалы, такие как ZnS или CdS—ZnS, сильно портятся под влиянием ионной бомбардировки. При обычных рабочих условиях с ионами гелия яркое пятно на экране может выдерживать плотность тока 10⁹ а/см². При этом экраны с сульфидом цинка теряют половину своей эффективности менее чем за час. Люминофоры из силиката цинка разрушаются примерно в 10 раз медленнее⁴⁹, так что они обычно более предпочтительны, несмотря на их более низкую эффективность. Согласно Хэнлу и Рау⁵⁰ эффективность свободного от биндера ZnS для 25-кэ ионов гелия равна 23%, а Zn₂SiO₄ только 6%. Более тяжелые ионы значительно менее эффективны, а именно 0,9% для Ne⁺ и 0,65% для Xe⁺ на люминофоре из силиката цинка.

Суммарная яркость изображения быстро возрастает с радиусом острия и соответствующим напряжением. Для острий с различными радиусами полный ток, рассчитанный по формуле (17), возрастает пропорционально V^2 , и, поскольку яркость экрана линейно возрастает с напряжением, полная яркость изображения растет пропорционально третьей степени напряжения наилучшего изображения.

Существенно, чтобы экран напылялся на плоскую поверхность стекла. Низкая яркость изображения заставляет применять крайне светосильные фотографические объективы, но объектив с $F:1$ имеет слишком малую глубину резкости, чтобы можно было работать с выпуклым экраном. Следует также отметить, что объективы столь большой светосилы должны использоваться на таких расстояниях от объектива, для которых они предназначены, чтобы сферическая аберрация оставалась в допустимых пределах. Фокусное расстояние объектива должно быть надлежащим образом выбрано для того, чтобы фотографическое разрешение, определяемое качеством линз, размером зерен и толщиной фотографической эмульсии, не препятствовало разрешению мельчайших деталей на экране. Наконец, спектральная чувствительность негативного материала должна соответствовать спектральному распределению экрана. Для сине-зеленого экрана из активированного серебром ортосиликата цинка спектроскопическая пленка Кодак 103а—G оказалась наиболее чувствительной в случае, если ее обработали наиболее активным проявителем (этол) при продолжительном времени проявления. Обычно время экспозиции варьируется от нескольких секунд для радиусов острия выше 2000 Å до одного часа для радиуса острия ниже 100 Å. Интересно отметить, что человеческий глаз, хорошо адаптированный к темноте, может сразу же заметить изменение на самом тусклом изображении, тогда как требуется время до одного часа для того, чтобы сфотографировать его на лучшем из доступных материалов.

Применение усилителя яркости могло бы быть весьма желательным, однако нелегко так усовершенствовать систему, чтобы она не повреждалась при необходимости довольно частого вскрытия проектора и напуска в него воздуха до атмосферного давления. Высокое разрешение, по меньшей мере 0,1 мм, которое желательно иметь на экране диаметром 100 мм, — это другое условие, которому трудно удовлетворить в имеющихся в настоящее время системах. Фон Арденне⁵¹ упоминает о работе водородного ионного микроскопа, в котором используется конверсия ионного изображения в электронное за счет вторичных электронов, освобождаемых на тонкой металлической сетке. Сообщалось, что яркость была равна яркости изображения в электронном проекторе, что, к сожалению, является недостатком точным определением.

После описания устройства ионного проектора нужно рассмотреть способы работы с ним. До сих пор не было произведено точного экспериментального определения оптимальной температуры острия. Общие наблюдения в релейном ионном проекторе на обычном острие радиусом 1000 Å сводятся к тому, что охлаждение жидким азотом увеличивает яркость изображения в пять раз по сравнению с комнатной температурой, улучшается также и разрешение. Значительное повышение разрешения появляется в малом температурном интервале между 78 и 53° К. Это понижение температуры может быть легко достигнуто уменьшением давления в охлаждаемой ножке над азотом с помощью механического насоса. Очевидно, коэффициент аккомодации гелия на вольфраме резко возрастает именно в этом интервале температур. До сих пор не проверено, появляется ли лучшее разрешение при этих температурах на других металлах, например на платине. Когда чистый азот откачивается из охлаждаемой ножки, он затвердевает при температуре 63° К и давлении 100 мм рт. ст. При дальнейшей откачке температура твердого азота может быть уменьшена еще на 10° К, но при этом передаче тепла от вводов и металлического конуса препятствует слой газа. Оказалось более эффективным использовать в охлаждаемой ножке жидкий воздух. Кислородная добавка сохраняет жидкую фазу при более низких температурах, вследствие чего становится возможным более эффективное охлаждение острия и конуса благодаря конвекции и лучшему термическому контакту.

Наблюдение автора⁹, будто переход к температуре жидкого водорода не дает дальнейшего увеличения разрешения, вероятно, явилось результатом слишком большого давления гелия в проекторе. Только из-за несовершенства имевшегося в распоряжении фотографического оборудования большая часть тогдашних снимков была сделана при давлении от $8 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., когда рассеяние весьма велико. Только для острий очень малого радиуса охлаждение твердым азотом можно считать вполне достаточным, так как высота прыжков, например для $r_0 = 250$ Å, равна ширине зоны, запрещенной для ионизации (4 Å), уже при $T = 85^\circ$ К в соответствии с формулой (47). Для радиуса 1000 Å теоретический оптимум температуры составляет 21° К, и это, по-видимому, согласуется с опытом.

Наилучшее, наблюдавшееся до сих пор разрешение в плоскости было получено при 21° К на острие из кремния, где атомы, расположенные на плоскости (111) в виде треугольной сетки и отстоящие друг от друга на расстоянии 2,35 Å, могли быть хорошо различимы визуально⁵². Вследствие испарения полем, продолжавшегося с высокой скоростью во время наблюдения, было невозможно произвести фотографирование. Квадратная решетка из атомов платины на плоскости (001), разделенных расстоянием 2,77 Å, на острие радиусом 200 Å могла быть полностью разрешена на

фотографии. Разрешение в цепочке атомных рядов на плоскости (112) вольфрама атомов, отстоящих друг от друга на расстоянии $2,74 \text{ \AA}$, может быть получено довольно легко на остриях с радиусом вплоть до 1300 \AA при 21° K^{44} , а на очень тонких остриях даже при охлаждении жидким азотом⁵³. Оказалось, что для расстояния острие—экран 75 мм давление гелия может доходить до $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$, не вызывая заметной потери разрешающей способности из-за рассеяния. Для предварительных наблюдений достаточно давления в $3\text{—}5 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ для того, чтобы удвоить или утроить яркость изображения без слишком больших потерь в его качестве.

Не обязательно подстраивать температуру острия для данного радиуса острия, так как средняя высота прыжков локально меняется в зависимости от атомной структуры поверхности, и, кроме того, имеется широкое максвелловское распределение испаряющихся с острия молекул. По крайней мере никогда не наблюдалось возрастания разрешения, если острие малого радиуса подогревалось от температуры жидкого водорода до температуры оптимальной высоты прыжков. Вследствие ограниченной доступности жидкого гелия в лаборатории автора было проведено не очень много экспериментов при сверхнизких температурах, тем более, что рядом предварительных попыток было обнаружено не только отсутствие улучшения по сравнению с охлаждением жидким водородом, но даже скорее наблюдалась потеря разрешения без выигрыша в интенсивности. Видимо, на поверхности острия присутствовал подвижный адсорбционный слой гелия, который заполнял рыхлые ступеньки решетки и тем самым ослаблял контраст полевого рельефа в зоне ионизации. Однако для определения возможности проектора при сверхнизких температурах необходимы дополнительные опыты с охлаждением жидким гелием. Откачивая охлаждаемую ножку, наполненную жидким водородом, можно с легкостью понизить температуру до 12° K , что, по-видимому, приводит к улучшению разрешения для острий больших радиусов.

Хотя наилучшее разрешение дают ионы гелия, все же, чтобы получить возможность исследовать и нетугоплавкие металлы, которые испаряются полем в «изображающем» поле гелия, необходимо исследовать пригодность других газов для получения изображения. Был проделан ряд экспериментов, в которых сначала получали гелиевое ионное изображение вольфрамового острия, а затем вводили другие газы для сравнения напряженности поля наилучшего изображения и качества изображения на том же самом объекте⁴⁴. Результаты оказались не слишком обнадеживающими. Неон требует примерно 85% напряжения, нужного для гелия, а разрешение в некоторых частях изображения может быть даже немного выше, чем с гелием. Однако, возможно, вследствие адсорбции сильно падает контраст, и яркость изображения при том же самом давлении газа составляет лишь $1/12$ от таковой для гелия, главным образом из-за меньшей эффективности экрана при больших массах ионов. Кроме того, большая поляризуемость неона ($\alpha = 4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$), видимо, приводит к большему рассеянию ионов по пути к экрану, так что давление следует уменьшать, по крайней мере в два раза по сравнению с гелием. Имеет место также диффузное свечение газа в пространстве между монтажом, связанным с острием, и металлическим конусом, которое обнаруживается, если фотографировать экран снизу. Несмотря на указанные недостатки, иногда может оказаться необходимым прибегнуть к ионам неона.

Из прочих газов только водород и дейтерий можно использовать при 21° K . При этой температуре наблюдается заметное улучшение разрешения по сравнению с температурой жидкого азота, однако контраст, вероятно, вследствие адсорбции очень слаб в сравнении со случаем гелия. Дейтерий

дает заметно более четкие изображения, чем водород, поскольку кружок рассеяния от отдельного атома примерно на 30% меньше, а разрешение соответственно выше. Это влияние массы изотопа можно объяснить тем, что более тяжелые молекулы медленнее движутся через ионизационную зону. Более тяжелые отскакивающие молекулы дольше остаются вблизи внутренней границы ионизационной зоны, где вероятность ионизации намного выше. Тогда в среднем более тяжелые ионы будут возникать ближе к поверхности, где полевой рельеф более дифференцирован. Согласно данным масс-спектропии изображение в ионах водорода создается в равной мере молекулярными и атомными ионами. Однако на основании следующих наблюдений можно заключить, что атомные ионы в большей мере ответственны за лучшее разрешение: поле, соответствующее наилучшему качеству изображения, составляет 40—42% от поля наилучшего изображения в гелиевых ионах, т. е. 180—190 *Мв/см*, что согласно формуле (48) соответствует энергии ионизации 13,3—13,7 эв. Это указывает на атомы водорода с $V_{и}=13,56$ эв, а не на молекулы с $V_{и}=15,4$ эв. Рассеяние ионов в этом газе больше, чем в гелии, из-за большей поляризуемости молекулы ($\alpha=8 \cdot 10^{-25}$ см³), так что давление не должно быть больше $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Это не очень осложняет дело, так как вследствие большей эффективности экрана для легких атомов изображение ярче, чем для ионов гелия при том же напряжении и плотности тока. Для получения максимальной яркости ценою потери разрешения давление водорода может быть увеличено до $6 \div 8 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. при напряжении острия от 10 до 20 кВ до того, как наступит газоразрядный пробой. При высоком внутреннем сопротивлении источника питания (100 *Мом*) разряд не разрушит острия. При давлении водорода 10^{-4} мм рт. ст. можно получить изображение с весьма четкими деталями на очень тупых остриях при напряжении вплоть до 50 кВ без разряда. В случае гелия проектор использовался при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и 20 кВ без разряда, при этом кольцеобразные края плоских сеток еще могли быть видны достаточно хорошо, чтобы наблюдать начало испарения полев.

Газы, кроме гелия, неона, водорода и дейтерия, не подходят для работы при температуре жидкого водорода из-за низкой упругости паров. При охлаждении жидким азотом ряд газов, таких как метан, кислород, азот, аргон и криптон, использовался для получения ионных картин острий из вольфрама и других металлов. При этом разрешение все еще остается очень хорошим сравнительно с изображением в электронном проекторе. Однако адсорбция рабочего газа или загрязнений сильно затрудняет воспроизводимость состояния поверхности острия.

Использование газовых смесей приводит к некоторым интересным осложнениям. Если, например, используется гелий с 10% водорода, то сначала можно видеть совершенное изображение в водороде, когда поле повышается примерно до 200 *Мв/см*. Когда напряжение еще более увеличивается, изображение становится размазанным и затем исчезает полностью в тусклом фоне свечения от водородных ионов, образующихся за счет автоионизации в пространстве. Затем примерно при 300 *Мв/см* начинает появляться изображение в ионах гелия от отдельных выступающих элементов объекта, и наконец, вся поверхность становится видимой с наилучшим разрешением при 450 *Мв/см*. Если теперь ионизация молекул водорода происходит на расстоянии примерно 500—1000 Å от поверхности острия (рис. 23), то электроны ускоряются по направлению к поверхности острия и бомбардируют ее с энергией около 2000—3000 эв. Если парциальное давление водорода $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и радиус острия 1000 Å, тогда плотность тока падающих электронов будет около 10 *а/см*², а поток энергии — 20—30 *квт/см*². При таких условиях температура у вершины острия может возрасти, возможно, на 30—50°, если острие охлаждается жидким водо-

родом. Это можно измерить по скорости испарения полем. Такое острие также должно эмитировать рентгеновские лучи⁵⁴ с длиной волны около 4—6 Å, представляя собой источник рентгеновского излучения крайне малых размеров (1000 Å). Попытки фотографически зарегистрировать рентгеновское излучение верхушки острия с помощью камеры-обскуры (pinhole camera) внутри проектора оказались безуспешными. Фотографии, сделанные через маленькое отверстие, закрытое бериллиевым окошком толщиной 0,12 мм, дали лишь изображение всего острия и монтажа с дужкой с равномерно распределенной плотностью рентгеновских лучей, которые могли быть обусловлены торможением вторичных электронов высокой энергии, возникающих на экране. Другая попытка была произведена при добавке к гелию ксенона с парциальным давлением $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Последний вследствие своей низкой энергии ионизации должен ионизоваться еще дальше от поверхности и обеспечивать более высокую энергию бомбардирующих электронов. Для того чтобы не происходила конденсация ксенона, охлаждаемая ножка наполнялась жидким кислородом. Был измерен эмиссионный ток вплоть до 10^{-7} а, но у кончика острия никакого особого сильного излучения обнаружено не было. Роль гелия в этих экспериментах сводится только к роли индикатора напряженности поля с тем, чтобы можно было работать у самого начала испарения полем.

Яркость ионного изображения обычно ограничена только максимальным давлением газа, которое еще не обуславливает потерю разрешающей способности из-за рассеяния по пути от острия к экрану. Предварительные опыты, в которых высокое давление создавалось только вблизи острия, увенчались успехом*). Для этих целей металлический конус изготавливался полностью замкнутым, исключая маленькое отверстие, в центре которого располагалось острие, обращенное в сторону экрана. Газообразный гелий поступал в конус, так что острие находилось в области высокого давления. Большой объем проектора между конусом и экраном откачивался с высокой скоростью масляным диффузионным насосом, так что давление здесь составляло менее чем $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. В такой динамической системе, в которой циркулировал газообразный гелий, было получено увеличение яркости в 50 раз без каких-либо потерь в разрешении, и представляется весьма вероятным, что возможны и большие выигрыши.

2. И с п а р е н и е п о л е м. Наиболее важный экспериментальный прием в автоионной микроскопии и в то же время интересный объект исследования сам по себе — процесс испарения полем металла острия. Он был замечен впервые как «растворение» поверхности острия эмиттера при повышенной температуре⁸, когда усиленная полем поверхностная миграция

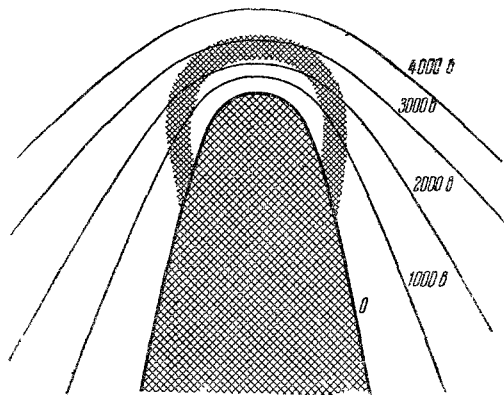


Рис. 23. Схематический чертеж, показывающий область поля $200 \div 300$ Me/cm (заштриховано накрест), где имеет место ионизация газов с $V_{п}$, близкими к 15 эв, в то время как поле у поверхности равно 500 Me/cm.

Электроны, падающие обратно на острие, достигают его с энергией от 2000 до 3000 эв в центре острия; $r=1000$ Å, $V_s=20\ 000$ в.

*) Теперь эта работа закончена и опубликована; см. J. Appl. Phys. 32 (8), 1472 (1961). (Прим. перев.)

играет доминирующую роль в построении широких ступенек решетки высотой в много атомных расстояний^{47, 55}. Дрехслер⁵⁶ подтвердил факт испарения вольфрама полем в области 1000° К в виде положительных ионов, направляя последние на другое острие — автоэммиттер с отрицательным потенциалом и обнаруживая пятна от ударов ионов на электронном изображении этого острия. Испарение полем при высокой температуре, кроме того, осложнено появлением полос скольжения у поверхности⁵⁷. Поэтому более интересным как элементарный физический эффект является испарение полем при комнатной температуре или даже при очень низких температурах, когда удаление атомов происходит без поверхностной миграции непосредственно с края ступеньки решетки атомной высоты²⁶. При низких температурах, когда поверхностная миграция адсорбированных загрязнений, таких как кислород, с боковой поверхности приостанавливается,

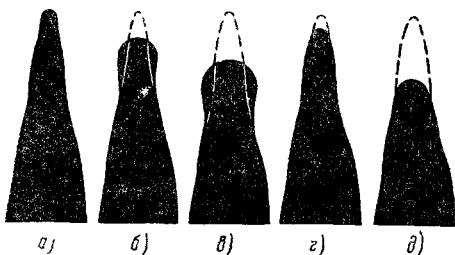


Рис. 24. Типичные изменения формы острия (а) при тепловой поверхностной миграции (б и в) и при непрерывном испарении полем (г и д).

испарение полем тугоплавких металлов образует поверхность, самую чистую, насколько это вообще возможно. После удаления поверхностных слоев количество примесных атомов на поверхности определяется только их объемной концентрацией. До тех пор, пока поддерживается поле выше 300 Мв/см, ни один атом загрязнений не может достичь поверхности. Если кристалл не имеет дефектов, то испаряемая полем поверхность становится чрезвычайно правильной по своей структуре. Всякий раз, когда несколько выступающих атомов обуславливают локальное усиление поля, они будут вынуждены испариться (рис. 24). В итоге поверхность кристалла становится идеально атомногладкой. Однако окончательная форма острия, которая устанавливается после удаления достаточного количества поверхностных слоев, совершенно отлична от формы, получаемой при длительном отжиге. Последняя почти полусферическая, исключая довольно большие уплощения, развитые плотноупакованными гранями с низкими индексами, такими как {011} в объемноцентрированных кубических кристаллах и {111} и {001} в гранецентрированных кубических кристаллах. Грани с высокими индексами должны развиваться, так как разность их свободных поверхностных энергий в расчете на один атом сравнима с kT при температуре поверхностной миграции. С другой стороны, форма кончика острия после испарения полем определяется тем, что энергия испарения ионов изменяется для различных граней поверхности в зависимости от их работы выхода, тогда как энергия испарения атомов одна и та же для площадок испарения, расположенных вдоль краев плоских сеток всех кристаллических граней⁵⁸. Следует заметить, что испарение полем при постоянном напряжении острия кашлеобразной формы, такого как показано на рис. 24, в, будет приводить к нестабильности и к разрушению острия, ибо как только начнется испарение, радиус будет уменьшаться. При постоянном приложенном напряжении это приводит к катастрофическому возрастанию поля и скорости испарения. С другой стороны, острие конической формы будет просто увеличивать свой радиус до тех пор, пока поле не станет слишком слабым для дальнейшего испарения.

Для того чтобы определить окончательную форму кристалла, испарявшегося полем, достаточно рассмотреть процесс при нулевой температуре для случая однозарядных ионов. Равенство (23) тогда упростится до

$$F_{\text{исп}} = e^{-3} (\Lambda + V_{\text{и}} - \Phi)^3. \quad (49)$$

Если к острию установившейся конфигурации приложено достаточно высокое напряжение, испарение полем будет усиленно продолжаться в областях с высокой работой выхода до тех пор, пока их радиусы кривизны не станут настолько больше таковых для областей с низкими работами выхода, что локальное поле уменьшится, обеспечив одинаковую скорость испарения. В табл. II рассчитанное испаряющее поле при $T=0$ для грани ромбододекаэдра W , где $\varphi=5,99$ эв, составляет $F_{011}=786$ Мэ/см, а для грани октаэдра, где $\varphi=4,35$ эв, $F_{111}=1052$ Мэ/см. Такая же низкая работа выхода существует вдоль пояса $[011]$, например в окружении граней $\{116\}$ и $\{113\}$.

Измерение абсолютной напряженности поля у различных кристаллических граней микроскопически малого острия невозможно. Даже общее поле 450 Мэ/см, приводимое в этой статье как поле наилучшего изображения для ионов гелия, неопределенно, по крайней мере на $\pm 15\%$, так как калибровка поля основывалась на автоэлектронной эмиссии с того же самого острия. Согласно Дайку и Долану⁶ теория автоэлектронной эмиссии была проверена только в пределах такой точности измерения поля. Дополнительная неопределенность состоит здесь еще и в том, что автоэлектронная эмиссия измерялась только с острий, сглаженных прогревом, которые, как обнаружено с помощью ионного проектора, выявляют большую хаотичность в расположении атомов на сильно эмитирующих гранях вследствие замораживания термического беспорядка. Аналогично только для таких несовершенных поверхностей и известна термоэлектронная работа выхода. В настоящее время в лаборатории автора (совместно с Янгом) ставится трудная экспериментальная задача, заключающаяся в определении плотности тока автоэлектронной эмиссии с отдельных граней вольфрамового кристалла с обработанными путем испарения полем и, следовательно, идеальными поверхностями. Однако способы точного определения отношения напряженности поля к приложенному напряжению не известны.

Относительные напряженности поля можно очень точно измерять в гелиевом ионном проекторе. Опыт показывает, что наилучшее разрешение может быть получено только в пределах узкого интервала, около 1% приложенного напряжения, и для данного острия напряжение наилучшего изображения различно в случае каждой группы граней определенной кристаллографической формы. Полагая, что механизм образования ионов в зоне ионизации над поверхностью один и тот же для всех граней кристалла, за исключением, быть может, более слабых эффектов, обусловленных изменениями плотности притока за счет прыгающих атомов, мы можем ожидать, что локальная напряженность поля будет одной и той же над всеми участками, качество изображения которых одинаково. На рис. 25, а показано вольфрамовое острие, сфотографированное при 9000 э, а на рис. 25, б то же самое острие, сфотографированное при 12 000 э. Оба снимка сделаны после того, как острию была придана определенная форма путем испарения полем при 21° К и 13 500 э⁵⁷. Области с низкой работой выхода в поясе $[011]$ в особенности $\{111\}$ выступают, ибо они, как предполагается, имеют меньший радиус кривизны, и поэтому поле наилучшего изображения достигается здесь при более низком приложенном напряжении. Для того чтобы получить изображение при наилучшем разрешении областей с высокой работой выхода и большим радиусом кривизны вокруг (011) , необходимо намного более высокое напряжение. «Испаряющие» напряженности поля F_{hkl} для пары граней обратно пропорциональны напряжениям, необходимым для наиболее резкого изображения, например:

$$\frac{F_{111}}{F_{011}} = \frac{V_{011}}{V_{111}}. \quad (50)$$

В случае рис. 25, *a* и 25, *b* отношение напряжений равно 1,33 в прекрасном согласии с отношением 1,32 для рассчитанных выше испаряющих полей. Наблюдения на других остриях при различии средних радиусов в широких пределах дали для той же группы граней отношения между 1,26 и 1,36. Если в нашем примере $V_{\text{исп}}=13\,500$ в создает теоретическое $F_{111}=1052$ Мв/см, поле наилучшего изображения должно быть равно

$$F_1 = \frac{F_{111}V_{111}}{V_{\text{исп}}} = 701 \text{ Мв/см}; \quad (51)$$

то же самое значение получено по результатам для грани (011). Эта величина в 1,57 раза больше, чем значение 450 Мв/см для общего (нелокального) поля лучшего изображения. Этот множитель может быть обусловлен локальным усилением поля над ступеньками решетки, которое вследствие своей

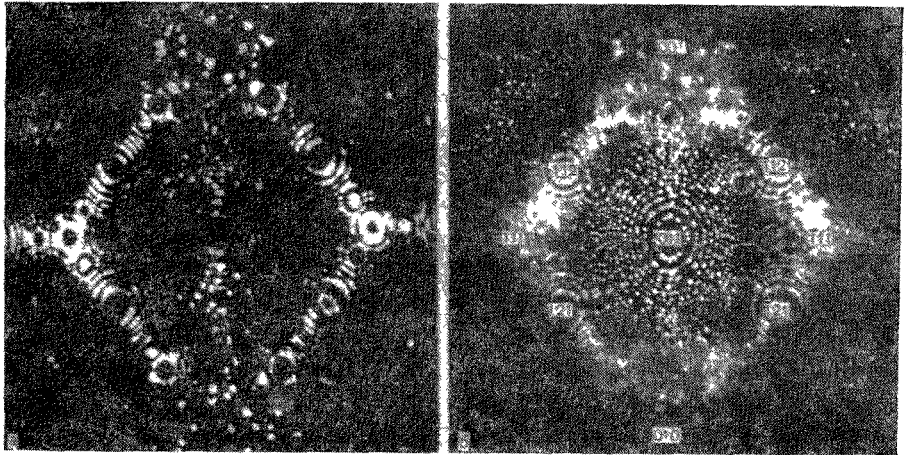


Рис 25. *a* — Изображение в ионах гелия вольфрамового острия после испарения полем при 13 500 в и 21° К. Снимок сделан при 9000 в, чтобы отобразить наиболее выступающие области с низкой работой выхода; *b* — то же острие, сфотографированное при 12 000 в. Наилучшая резкость изображения наблюдается вблизи областей с высокой работой выхода вокруг граней ромбодекаэдра.

короткой протяженности не сказывается сильно на используемой для калибровки автоэлектронной эмиссии. Однако из измерения на модели распределения поля вблизи ступенек решетки можно было заключить, что характерное усиление поля не должно превышать 1,4. Оставшаяся малая разница между измеренным и рассчитанным испаряющим полем может быть обусловлена непригодностью простой схемы сил изображения или же связана с поляризационным членом $1/2 F^2(\alpha_i - \alpha_a)$, которым мы пренебрегли. Если допустить, что локальное поле усиливается в 1,4 раза, то разности поляризуемости атома и иона вольфрама, равной $2,3 \cdot 10^{-25}$ см³, было бы достаточно для объяснения.

Все прочие данные в табл. II могли быть только рассчитаны на основании литературных значений работ выхода, в которых не учитывалась зависимость от кристаллографического направлений. Эти значения, полученные на основе термоэлектронных или фотоэлектронных измерений, соответствуют участкам с наименьшей работой выхода, в то время как для испарения полем более существенными оказываются участки с высокой работой выхода. Для большей части из 27 элементов, перечисленных в

табл. II (для всех, кроме Ru, U, Th, V, Ge, La и Hg), с помощью ионного проектора была произведена количественная проверка, имевшая целью определить, соответствует ли скорость их испарения полем их положению в таблице.

Острия из углерода, изготовленные из угольных нитей от лампочки накаливания, как оказалось, выдерживали поле по меньшей мере на 30 % большее, чем поле, необходимое для изображения в гелиевых ионах. Однако малые кристаллиты размером от 20 до 30 Å и, очевидно, большое отличие работы выхода базовой грани от работ выхода других граней кристалла не давали возможности получить совершенную поверхность. Следующие семь элементов от W до Pt имеют достаточно высокое теоретическое испаряющее поле, чтобы обеспечить хорошее изображение в гелиевых ионах, т. е. более чем $1,4 \cdot 450 \text{ Me/cm}$, и это полностью подтверждает эксперимент. Последующие элементы в меньшей мере подчиняются теоретическим предсказаниям. Родий еще дает очень хорошее изображение в ионах гелия, тогда как цирконий испаряется полем только чуть легче того, чем нужно, чтобы получить хорошее изображение в гелиевых ионах. Стабильные изображения можно получить с использованием ионов неона. Be, Si и Au располагаются ниже. Для них только наиболее выступающие грани с низкой работой выхода могут быть отображены в гелии для визуального наблюдения, так как при этом непрерывно продолжается растворение поверхности. Неожиданным образом еще более низко располагающиеся металлы Fe, Co, Pd и Ni дают весьма удовлетворительные гелиевые ионные изображения, по крайней мере в тех областях, где низка работа выхода. Некоторые детали, такие как цепочки атомов и полностью разрешенные плоские сетки с высокими индексами, могли наблюдаться даже вокруг грани (11 $\bar{2}$ 0) цинка или вокруг и на грани (102) золота. С другой стороны, такие металлы, как Ti и Cu, определенно не выдерживают более сильных полей, чем теоретически рассчитанные. Это можно наблюдать при получении их изображений в аргоне при более слабых полях. Указанное отличие в поведении этих металлов можно объяснить влиянием поляризационного члена $\frac{1}{2}F^2(\alpha_i - \alpha_a)$, который входит в энергию испарения иона металла. Количественно об этих величинах неизвестно ничего, поэтому мы вынуждены принять гипотезу, что в тех случаях, когда наблюдаемое испаряющее поле выше рассчитанного в табл. II, поляризационный член оценивается как положительный. Это предположение может быть оправдано тогда, когда ионы подобны щелочным металлам с единственным электроном на внешней оболочке. Просматривая электронные конфигурации в периодической таблице элементов, можно обнаружить, что это справедливо для следующих ионов металлов из табл. II: Be⁺, Si⁺, Fe⁺, Ni⁺, Zn⁺, Ge⁺, Hg⁺ и, может быть, для некоторых более тяжелых элементов. С другой стороны, Cu⁺ и Ti⁺ имеют структуру внешней оболочки, подобную структуре благородного газа, вероятно, с малой α_i , так что поляризационный член может даже вычитаться из энергии испарения.

Хорошее согласие теоретического испаряющего поля для граней {011} и {111} вольфрама, основанного на измеренных работах выхода, с результатами эксперимента, выдвигает использование испарения полем как метод определения наибольших работ выхода других металлов, если только известна их термоэлектронная, т. е. приблизительно наименьшая работа выхода. В случае платины для формы кончика острия после испарения полем областью наибольшей кривизны оказывается окружение {102}, в то время как окрестности {001} и {111} наиболее плоские. Для платинового острия, ориентированного так, что (001) в центре, отношение напряжений наилучшей резкости $\frac{V_{102}}{V_{001}}$ оказалось равным 0,76, что

в соответствии с формулой (50) должно было бы также давать и отношение $\frac{F_{001}}{F_{102}}$. Приписывая термоэлектронную работу выхода 5,32 эв грани {102}, мы можем рассчитать неизвестную работу выхода для грани куба

$$\Phi_{001} = \Lambda + V_{\text{и}} - \sqrt{e^3 F_{102} \frac{V_{102}}{V_{001}}} = 6,48 \text{ эв.} \quad (52)$$

Таким же путем было найдено, что работа выхода грани октаэдра у платины равна $\Phi_{111} = 6,60$ эв. В случае Re имеется в распоряжении только одна серия данных. В этом случае окрестности граней $(11\bar{2}0)$ и $(101\bar{1})$ являются областями с наименьшей работой выхода, для которых ее термоэлектронное значение составляет 5,1 эв. Для областей с высокой работой выхода (исключая базисную грань, которая ни разу не оказывалась где-либо вблизи от оси острия) данные по испарению полем дают $\Phi = 7,3$ эв, т. е. очень большое значение, которое мы не можем пока обсуждать, коль скоро не имеется в распоряжении других данных.

В практике автоионной микроскопии испарение полем используется не только для того, чтобы устранить поверхностные неровности химически травленных острий и образовать кристалл высокого совершенства окончательной формы, но также и для регулируемого удаления поверхностных слоев с целью исследования внутренних областей кристалла. Испарение регулируется наиболее успешным образом в том случае, когда мал разрыв между полем наилучшего изображения и испаряющим полем. С этой точки зрения одним из наиболее удобных металлов является платина, так как ход процесса ее испарения полем можно наблюдать при почти наилучшей резкости изображения. Можно сконцентрировать внимание на каком-либо атоме в специфическом положении, например у дислокации, и при постепенном увеличении напряжения наблюдать, как он испарится, ранее или позднее своих соседей, получая, таким образом, сведения об энергии связи этого атома с подложкой. Таким же образом можно удалять одну за другой целые плоские сетки, проверяя каждую на наличие вакансий. Если кристалл острия не содержит дефектов, приводящих к гибели острия за счет отрыва его кончика приложенной к поверхности и обусловленной полем силой $F^2/8\pi$, то путем испарения полем можно удалить много тысяч атомных слоев, что соответствует по толщине 5—10 радиусам острия. Это схематически изображено на рис. 24, *д*. Процесс можно продолжать до тех пор, пока увеличивающийся радиус не станет таким большим, что имеющегося в распоряжении напряжения не хватит для создания испаряющего поля. В принципе представляется возможным непрерывно испарять полем тонкую проволочку, которая подается сквозь входное отверстие, однако трудности, возникающие из-за разрывов, обусловленных дефектами кристалла, делают такой ионный источник не очень практичным. С другой стороны, такой источник ионов тяжелых металлов мог бы быть очень полезным в ионных двигательных установках: большая часть окончательного продукта испарения — двухзарядные ионы⁵⁷. Согласно нашим теоретическим представлениям, изложенным выше, атом покидает поверхность, безусловно, в виде однозарядного иона. Но так как ускоряющийся ион движется вначале очень медленно, второй электрон покинет ион за счет туннельного эффекта прежде, чем ион выйдет за пределы области сильного поля вблизи поверхности. Вторые ионизационные потенциалы всех тугоплавких металлов, расположенных в верхней части табл. II, лежат между 15 и 20 э, т. е. существенно ниже первого ионизационного потенциала гелия. Отношение времен жизни до ионизации для атома гелия и иона вольфрама

может быть вычислено, например, по формуле (5)

$$\frac{\tau_{\text{He}}}{\tau_{\text{W}^+}} = \exp \left[\frac{0,68}{F} (V_{\text{He}}^{3/2} - V_{\text{W}^+}^{3/2}) \right], \quad (53)$$

что составляет 186 при $F=6$ в/Å и $V_{\text{W}^+}=17,7$ эв. Атом гелия приближается к поверхности острия за счет дипольного притяжения с такой скоростью (формула (10)), что он проходит последние 10 Å за $2,9 \cdot 10^{-13}$ сек, и в указанном поле будет непременно ионизован в течение этого времени. Ион вольфрама, ускоряемый по направлению от поверхности, за такое же время пройдет 13,3 Å, и при его в 186 раз большей вероятности ионизации, определенно, не удержит второго электрона.

Наличие двухзарядных ионов при испарении полем вольфрама при комнатной температуре можно было подтвердить экспериментально с помощью масс-спектрометра, показанного на рис. 9. Однозарядных ионов не наблюдалось совсем. Когда при повышенных температурах испарение полем вольфрама происходит при много меньших напряженностях поля, должно появляться возрастающее количество однозарядных ионов. Также и металлы из нижних строчек табл. II должны обнаруживать возрастающее отношение однозарядных ионов к двухзарядным по мере понижения напряженности поля. До сих пор в этой области еще не проведено никаких количественных наблюдений.

Измерение скорости испарения полем может быть использовано для определения температуры острия при условии справедливости равенства (23). В одном из опытов охлаждаемый жидким азотом эмиттер использовался при $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. гелия и при напряжении, составлявшем 122% от необходимого для наилучшего изображения, т. е. при 500 Мв/см. Соответствующее количество электронов, падая назад на поверхность из зоны ионизации, расположенной по оценкам по крайней мере на расстоянии 20 Å над поверхностью, нагревало острие, принося поток энергии $90 \text{ в} \times 100 \text{ а/см}^2 = 9 \text{ квт/см}^2$. Температура острия возрастала от 80 до 136° К в согласии с оценками, сделанными с учетом теплопроводности вольфрама при данной температуре.

В. Наблюдение атомной решетки в идеальных кристаллах

Атомная решетка всех металлов, пригодных в качестве объектов автоионной микроскопии, уже известна из рентгеноструктурного анализа. Поэтому изучение идеальных или близких к идеальным кристаллов острий сосредоточено на лучшем понимании механизма образования изображения с тем, чтобы его можно было применить для интерпретации более интересной сложной структуры дефектов кристалла. Некоторые из проблем, касающихся идеальных кристаллов, можно также решать новым, а подчас и единственным путем. Сюда относятся поверхностная миграция, работа выхода отдельных граней, испарение полем.

Преимущества ионного проектора по сравнению с электронным иллюстрирует рис. 26, а и б. На электронном изображении сглаженного прогретом вольфрамового острия радиусом приблизительно 800 Å мы видим обычную картину слабо эмитирующей грани (011), окруженной четырьмя гранями {112}. Никаких более тонких деталей нельзя ожидать при разрешении в 20 Å. На ионном изображении подобного вольфрамового острия с поверхностью, идеально «отшлифованной» путем испарения полем, мы узнаем похожие на жемчужные ожерелья ряды отдельных атомов вдоль краев плоских сеток и полностью разрешенную двумерную решетку атомов на гранях с высокими индексами. Модель из пробковых шариков

(рис. 27, а), имитирующая полусферическую вершину острия, построена по принципу объемноцентрированной кубической укладки «атомов» так,

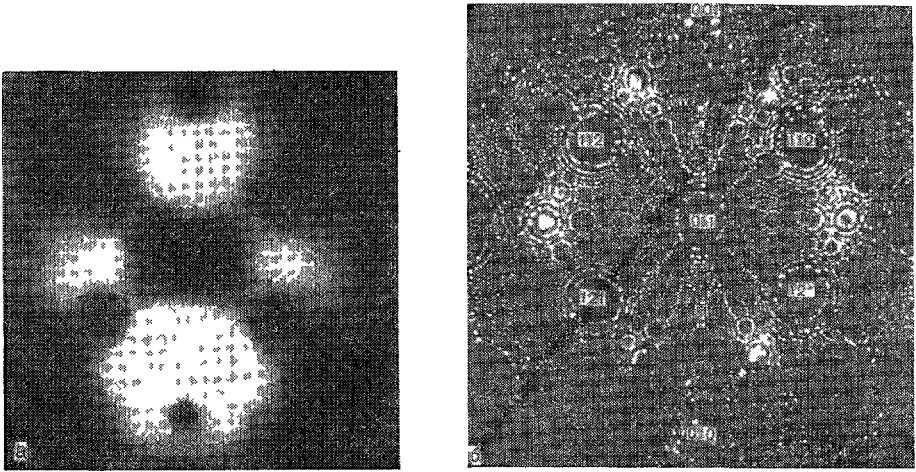


Рис. 26 а — Изображение вольфрамового острия радиусом 800 Å в электронном проекторе. Ток 10^{-6} а при 2000 е; б — изображение в ионах гелия вольфрамового острия со средним радиусом 600 Å после частичного испарения полем, 10^{-3} мм рт. ст. гелия, 24° К. Ток $3 \cdot 10^{-9}$ а при 12 500 е.

чтобы плотноупакованная грань (011) была в центре. Соответствующий модели кристалл имел бы радиус острия, равный 135 Å. Эта модель с ее

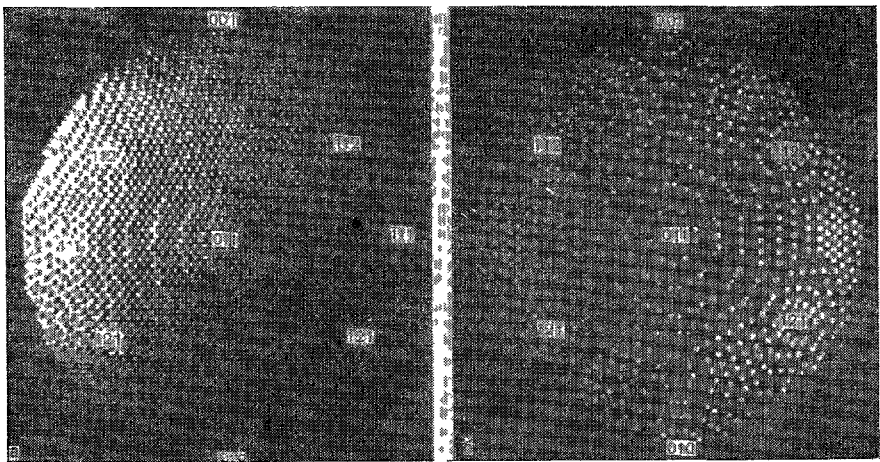


Рис. 27. а — Модель кончика вольфрамового острия из пробковых шариков, построенная из плоских сеток типа (011) увеличивающегося диаметра; грань (011) в центре, (001) и (010) у верхнего и нижнего края соответственно; эквивалентный радиус острия 135 Å, б — та же самая модель из пробковых шариков, на которой наиболее выступающие «атомы», а также выступающие вслед за ними покрашены флуоресцирующей краской. Снимок сделан в темноте при засветке ультрафиолетовым излучением

большим количеством одинаково выглядящих поверхностных атомов может показаться до некоторой степени запутанной, и мы должны быть счастливы, что действительное ионное изображение не обнаруживает, как эта модель,

всех поверхностных атомов. Только выступающие атомы, создающие локальное усиление поля, выявляются на ионном изображении. Для того чтобы приблизить модель из пробковых шариков к реальному случаю, наиболее выступающие атомы на углах ступенек решетки, т. е. по существу те, которые имеют только четырех ближайших соседей, были покрашены ярко флуоресцирующей краской. Следующие за ними внутренние атомы цепочек с несколько менее выдающимися положениями были покрашены слабее. Картина свечения модели в темноте (рис. 27, б) передает теперь довольно точно ту картину, которую можно наблюдать на флуоресцирующем экране ионного проектора. Это становится особенно очевидным, если сравнивать модель с острием приблизительно эквивалентного радиуса (рис. 28). На грани (111) легко разрешается треугольная укладка отдельных атомов, отстоящих друг от друга на 4,47 Å. Также разрешены атомные цепочки, расположенные поперек пояса [011], соединяющего грани $(\bar{1}\bar{1}1)$ —(011)—(111), где атомы разделены таким же расстоянием. Едва-едва разрешаются цепочки из примыкающих атомов, отстоящих

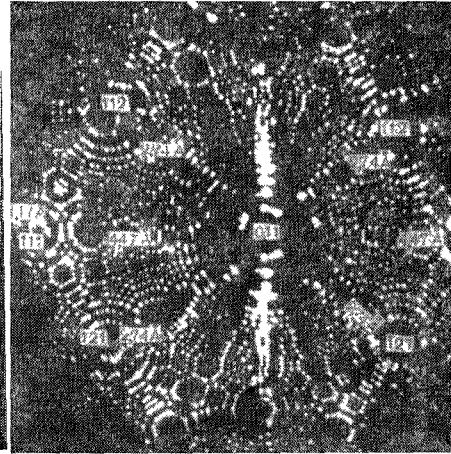


Рис. 28. Изображение в ионах гелия вольфрамового острия радиусом приблизительно 300 Å. Разрешение в цепочках поперек поясов [111] до 2,74 Å. Грань (111) слева с краю разрешена полностью.

друг от друга на 2,74 Å, поне-

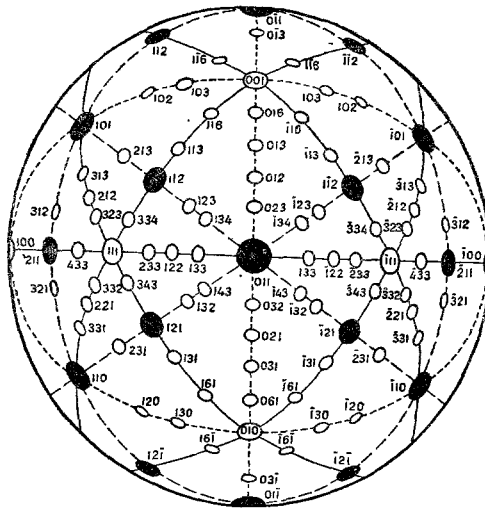


Рис. 29. Ортографическая проекция полусферического кубического кристалла с осью [011] в центре.

Затумшеваны грани, доминирующие в о. п. к. кристаллах. Зонные линии [110] сплошные, [111]—крупный пунктир, [100]—мелкий пунктир.

рек пояса [111], проходящего между плоскостями {112} через (011). Эти цепочки являются лучшими контрольными объектами с точки зрения проверки разрешающей способности.

Для ориентировки в изображениях кристаллов полезно иметь полюсные фигуры кристаллов. На рис. 29—31 приводятся ортографические проекции основных граней полусферических кристаллов, имеющих объемноцентрированную кубическую (о. ц. к.), гранецентрированную кубическую (г. ц. к.) и гексагональную плотноупакованную (г. п. у.) структуры решеток. Две первые кубические решетки, разумеется, содержат одни

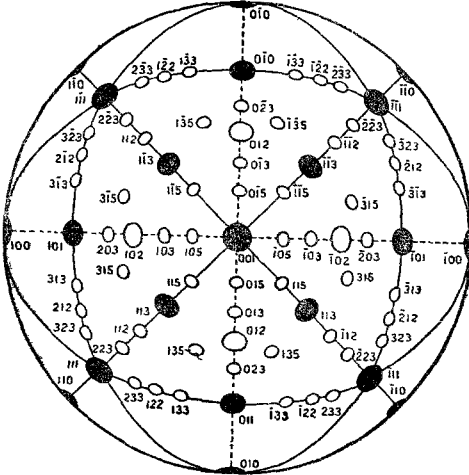


Рис. 30. Ортографическая проекция полусферического кубического кристалла с осью $[001]$ в центре, с плоскостями, появляющимися предпочтительно в г. ц. к. кристаллах; зоны $[110]$ — сплошные, зоны $[100]$ — мелкий пунктир.

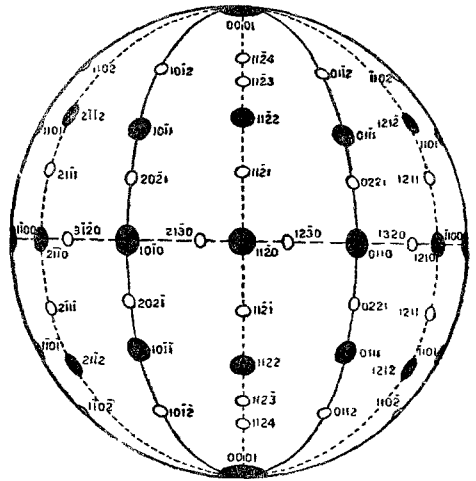


Рис. 31. Ортографическая проекция полусферического гексагонального плотноупакованного кристалла; зоны $[10\bar{1}0]$ обозначены мелким пунктиром, зоны $[2\bar{1}\bar{1}0]$ сплошными линиями, зона $[0001]$ — крупным пунктиром.

и те же грани, однако при этом сильно различен относительный размер граней. Если в о. ц. к. решетке доминируют грани $\{011\}$ и $\{112\}$, то в г. ц. к. решетке сильнее других развиты грани $\{001\}$ и $\{111\}$, за ними следуют $\{011\}$, $\{013\}$ и $\{113\}$. Польфигуры легко распространяются на грани с высокими индексами Миллера. В качестве иллюстрации на рис. 32 и 33 показаны изображения кристаллов с различной решеткой: платина с г. ц. к. решеткой и гексагональный кристалл рения.

В то время как в обычном электронном микроскопе точное определение увеличения затруднительно, мы можем здесь использовать известные параметры решетки для того, чтобы найти увеличение, а также точную геометрическую форму кристалла. Края плоских сеток могут рассматриваться как горизонталь на рельефной карте вершины острия, и по известному угловому расстоянию между нормалью к какой-либо грани и другим кристаллографическим направлениям можно сразу же найти радиус острия^{16, 52, 53}. Подсчет количества n колец плоских сеток при известной высоте ступенек прежде всего позволяет определить высоту рассматриваемого шарового сегмента nS в пределах угла γ , а затем и локальный радиус кривизны

$$r = \frac{nS}{1 - \cos \gamma}. \quad (54)$$

Угол γ между нормалью к двум плоским сеткам с известными индексами Миллера $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$ рассчитывается по общеизвестной формуле кристаллографии

$$\cos \gamma = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}. \quad (55)$$

В табл. IV приводятся углы γ , соответствующие им величины $1/(1-\cos \gamma)$ и высота ступенек для важнейших граней кубических решеток. Эти данные позволяют быстро определять локальные радиусы кривизны, как показано на примере платинового острья на рис. 34. Отмечаются удивительно большие изменения локального радиуса вплоть до коэффициента, равного трем, даже вблизи оси у самого центра острья⁵⁸. Это характерно для испаряемого полем кристалла, форма которого определяется условием равной скорости испарения полем в областях с разной работой выхода. Это приводит к окончательной форме, такой, что локальный радиус кривизны изменяется в той же последовательности, что и работа выхода отдельных участков. Как следствие большей кривизны в областях с низкой работой выхода вокруг {012} и {113}, напряженность поля слишком высока для наилучшей резкости изображения, в то время как для фотографирования нужно было выбрать какое-то компромиссное напряжение, промежуточное по отношению к напряжениям наилучшего изображения различных участков острья. Большие изменения радиуса проявляются только в ограниченных областях, так что в целом вершина острья еще очень близко напоминает полусферу. Другим результатом изменения локального радиуса острья является противоположное по знаку изменение локального увеличения по полю зрения. Например, легко обнаружить, что расстояние 4,47 Å на выступающей грани (111), рис. 28, кажется большим, чем то же расстояние между атомами в цепочках поперек пояса [011]. Локальное изменение увеличения ответственно также за кривизну в действительности прямых атомных рядов на сугубо плоских гранях с высокими индексами, таких как на (113) рис. 32, б.

Кроме искривления, имеется еще дополнительный эффект вариации кажущегося диаметра атома и яркости, зависящий опять-таки от локального усиления поля и обусловленный локально неоднородным притоком прыгающих и мигрирующих по поверхности атомов гелия.

Кристалл платины рис. 32, б содержит более 1000 различных уплотнений, соответствующих отдельным граням (плоским сеткам) с высокими

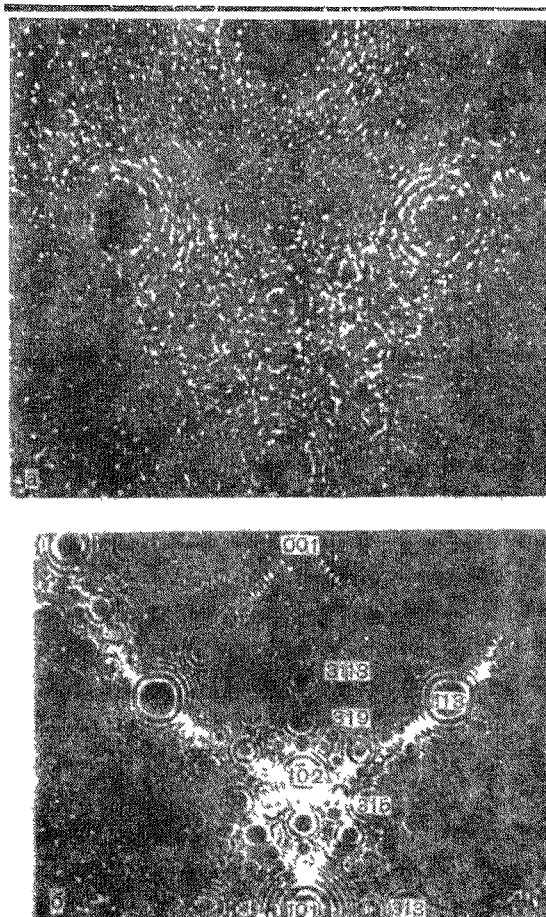


Рис. 32. а — Кристалл платины после отжига, с замороженным термическим беспорядком. Снимок сделан в гелиевых ионах при 24 000 в; б — то же платиновое острье после удаления при 21° К примерно трех монослоев путем испарения полем при 26 200 в. Снимок сделан при 25 300 в.

Таблица IV

Угол γ между кристаллографическими плоскостями $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ и величина $1/(1-\cos \gamma)$ для расчета локального радиуса острия

Кристаллографический пояс	$(h_1k_1l_1)$	$(h_2k_2l_2)$	γ	$1/(1-\cos \gamma)$	Высота ступенек	
					о ц к	г ц к
[111]	(011)	(165)	8°56'	82,4	$a/2\sqrt{2}$	$a/4\sqrt{2}$
		(154)	10°54'	55,4		
		(143)	13°54'	34,2		
		(132)	19°6'	18,2		
		(121)	30°0'	7,46		
[011]	(011)	(144)	10°2'	65,5	$a/2\sqrt{2}$	$a/4\sqrt{2}$
		(133)	13°16'	37,5		
		(122)	19°28'	17,5		
		(233)	25°14'	10,5		
		(111)	35°16'	5,45		
[400]	(011)	(034)	8°8'	99,4	$a/2\sqrt{2}$	$a/4\sqrt{2}$
		(023)	11°19'	51,5		
		(012)	18°26'	19,5		
		(013)	26°34'	9,47		
		(001)	45°0'	3,41		
[400]	(001)	(016)	9°27'	73,5	$a/2$	$a/2$
		(015)	11°18'	51,5		
		(014)	14°2'	33,5		
		(013)	18°26'	19,5		
		(012)	26°34'	9,47		
		(023)	33°41'	5,96		
		(011)	45°0'	3,41		
[110]	(001)	(117)	11°25'	50,5	$a/2$	$a/2$
		(116)	13°15'	37,6		
		(115)	15°48'	26,5		
		(114)	19°28'	17,5		
		(113)	25°14'	10,5		
		(112)	35°16'	5,45		
		(223)	43°19'	3,67		
		(334)	46°41'	3,18		
		(334)	46°41'	3,18		
		(111)	54°44'	2,37		
[011]	(111)	(233)	10°2'	65,5	$a/6\sqrt{3}$	$a/3\sqrt{3}$
		(122)	15°48'	26,5		
		(255)	19°28'	17,5		
		(133)	22°0'	13,7		
		(277)	23°50'	11,7		
		(144)	25°14'	10,5		
		(011)	35°16'	5,45		
[110]	(111)	(445)	6°12'	170,6	$a/6\sqrt{3}$	$a/3\sqrt{3}$
		(334)	8°3'	101,5		
		(223)	11°25'	50,5		
		(355)	14°25'	31,7		
		(447)	15°48'	26,5		
		(112)	19°28'	17,5		
		(113)	29°30'	7,71		

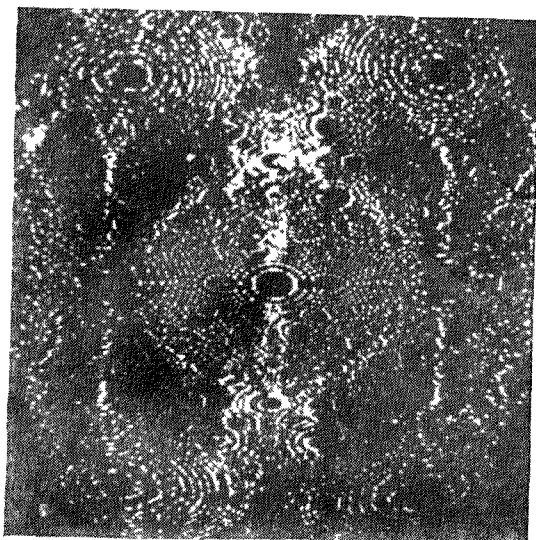


Рис. 33. Кристалл свинца (г. п. у. решетка), сфотографированный при 21 000 в. Средний радиус острия 1200 Å. Ориентация соответствует полюсной фигуре рис. 31.

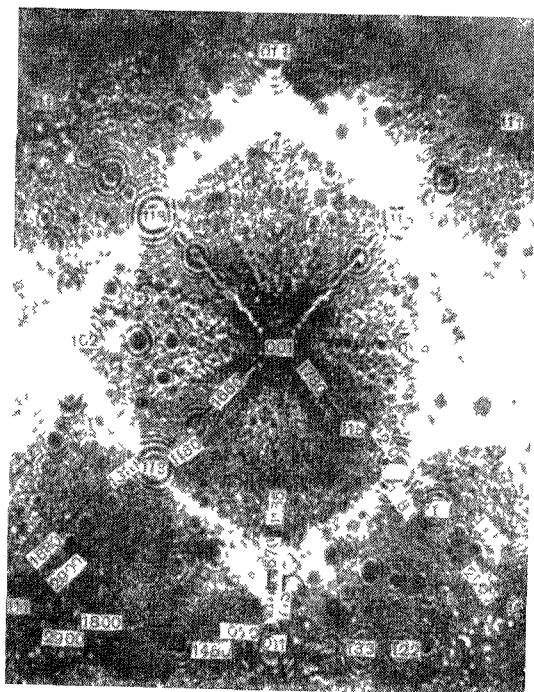


Рис. 34. Кристаллы платины, ориентированный так, что (001) в центре, с локальными радиусами в ангстремах, определенными путем подсчета количества краев плоских сеток в пределах данного угла.

индексами. Например, в кристаллографическом поясе [130], содержащем большие грани (313) и (315), можно отметить грани со столь высокими индексами, как (3,1,15), (3,1,17) и (3,1,21), тогда как в поясе [110] имеются грани с наиболее высокими индексами (115), (117), (119) и едва образована грань (1,1,11). Геометрия требует для появления граней с такими высокими индексами достаточно большого радиуса кристаллической сферы (или, точнее, многогранника). Минимальный радиус, допускающий геометрически появление грани с индексом (10*l*) или (11*l*) на поверхности сферы с гранецентрированной кубической структурой решетки, может быть вычислен. Он равен приблизительно $r = l^3 a / 2$ (a — постоянная решетки)^{54, 59}.

Независимо от геометрических возможностей появление граней с высокими индексами обусловлено непрерывностью локальных условий, определяющих испарение полев. Теплота испарения нейтрального атома, работа выхода и локальная напряженность поля должны изменяться строго постепенно при переходе от одной грани с высокими индексами к следующей. Обычно на эти величины влияют локальные дефекты кристалла, обусловленные примесными атомами, атомами в междоузлиях и дислокациями. Вероятно, достаточно одного примесного атома, отличающегося по своим свойствам от атомов основы, чтобы настолько изменить энергию испарения полев малой грани с высокими индексами с шириной ступеньки al , что она выпадает из ряда соседних граней. Такая особая грань не сможет появиться как отдельная. В предположении строго однородного распределения примесных атомов, их концентрация не должна быть более, чем l^{-3} для того, чтобы допустить появление грани с индексами Миллера (hkl), где h и k меньше l . Это правило l^{-3} для концентрации примесей⁵⁹ хорошо согласуется с тем экспериментальным фактом, что грани с весьма высокими индексами образуются только у таких сверхчистых металлов, как терморезистивная Pt (99,99%) или тщательно обезгаженный чистый W.

Г. Дефекты кристаллов

1. В а к а н с и и. Наиболее многообещающим применением ионного проектора является исследование дефектов металлических кристаллов. Все прочие методы исследования, известные для этой проблемы возрастающей важности, являются косвенными, поскольку они используют вторичные или макроскопические явления, обусловленные дефектами. Сюда относятся изменения механических или электрохимических свойств, электропроводность, дифракция рентгеновских лучей или электронов в областях кристалла, больших сравнительно с атомными размерами*). Теперь с появлением ионного проектора стало возможным непосредственно наблюдать дефекты. В некоторых случаях дефекты можно создавать, когда объект уже смонтирован в проектор, или даже во время наблюдения. Эта работа находится пока в своей начальной стадии, и к настоящему моменту можно указать лишь основные направления предварительных исследований.

Наиболее простой дефект решетки есть незанятый узел — вакансия. Равновесная концентрация вакансий может быть создана при повышенной температуре, если допустить, что объект придет в состояние с минимальной свободной энергией $F_e = U - TS$. Внутренняя энергия U возрастает с введением дефектов в решетку, но при этом также возрастает и энтропия S .

*) В последние годы интенсивно развиваются методы наблюдения с помощью электронной микроскопии на просвет таких дефектов кристаллической решетки, как дислокации, нарушения упаковки и т. п. См., например, «Новые электронномикроскопические исследования» под редакцией М. Л. Берштейна и Ю. А. Скакова, М., 1961. (Прим. перев.)

Увеличение U за счет вакансий пропорционально их концентрации, тогда как увеличение S наиболее существенно при низких концентрациях и медленнее возрастает при более высоких концентрациях. Результирующая концентрация вакансий $n_{\text{вак}}/n$, при которой свободная энергия имеет минимум, следует закону Больцмана

$$n_{\text{вак}} = ne^{-E_f/kT}, \quad (56)$$

где E_f — энергия образования вакансии. Эта концентрация становится заметной вблизи точки плавления металла; при быстрой закалке вакан-

сии могут быть заморожены и далее могут наблюдаться при удобной для эксперимента температуре. Другими способами создания вакансий являются пластическая деформация и облучение. Но оба эти способа связаны с одновременным введением других дефектов решетки. Поэтому для отдельного наблюдения вакансий лучше использовать отожженные и закаленные образцы, для которых можно ожидать концентрацию вакансий порядка 10^{-5} — 10^{-3} . Большая часть видимых атомов образует края плотноупакованных плоских сеток, и редко бывает возможным отличить с определенностью вакантный узел от места поворота.

Тем не менее вакансии могут быть недвусмысленно идентифицированы, когда они находятся внутри полностью видимой грани⁵⁹. Наилучшими гранями для поисков вакансий являются наиболее выступающие грани с низкой работой выхода, такие как (111) в о. ц. к. решетке и (012) в г. ц. к. решетке. Эти грани могут быть разрешены даже тогда, когда они достаточно велики и содержат более 100 атомов. Грани с более высокими индексами разрешены еще лучше, но они содержат слишком мало атомов, чтобы обеспечить хорошие шансы встретить вакансию. На рис. 35, *a* показана область (012) кристалла платины, который после закалки от 1500° С был стравлен электролитически при комнатной температуре, чтобы предотвратить отжиг. При медленном постепенном испарении полем при 21° К были просмотрены по отдельности 15 последующих плоских сеток, они оказались свободными от вакансий. Затем в 16-м слое вакансия была найдена (рис. 35, *б*) и в 21-м слое еще две вакансии (рис. 35, *в*). Для того чтобы выяснить, существуют ли значительные напряжения решетки вокруг вакансий, испарение полем продолжалось очень медленно, так чтобы было видно, как исчезает один атом за другим; так продолжалось до тех пор, пока край плоской сетки не подвинулся к месту одной из вакансий (рис. 35, *г*). Из того, что ход процесса испарения полем был плавным, можно сделать вывод, что не существует

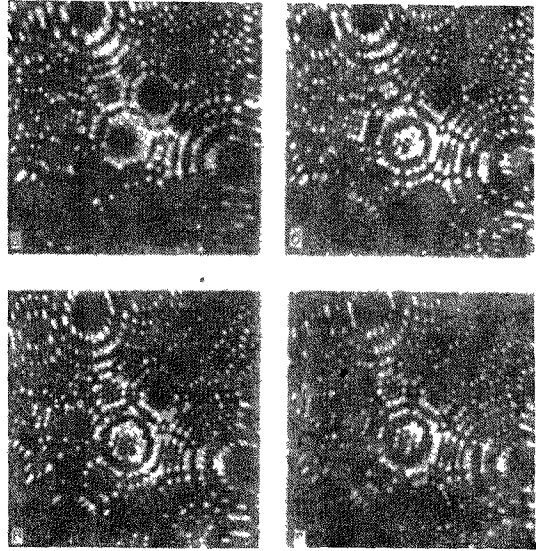


Рис. 35. *a* — Совершенная грань (012) на кристалле платины, который был закален от 1500° С; *б* — после удаления 15 слоев с плоскости (012) появилась вакансия; *в* — после непрерывного испарения 20 совершенных плоских сеток следующая сетка содержит две вакансии; *г* — еще несколько атомов было удалено с грани (012). Одна вакансия еще осталась, образуя выемку у края плоской сетки.

никаких особо сильных напряжений, действующих вокруг вакансии. Когда удаление полных плоских сеток (012) было продолжено, одна новая вакансия была обнаружена в последующем 12-м слое и другая после удаления еще 22 плоских сеток. В целом 71 удаленная плоская сетка, состоявшая в среднем из 120 атомов, содержала 5 вакансий, т. е. концентрация вакансий была $5,9 \times 10^{-4}$. Это соответствует согласно формуле (56) и температуре образования 1800°K энергии образования $E_f = 1,84 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 1,15 \text{ эв}$. Эта величина, основанная на статистике всего пяти вакансий, находится в хорошем согласии с значением $E_f = 1,2 \text{ эв}$, найденным другими исследователями^{60, 61} по дополнительному сопротивлению, появлявшемуся при закалке чистой платины. Следует отметить, что выбор удобной для наблюдения грани (012) не влияет на результат, так как при этом просто контролируется призматический участок внутри кристалла с поперечным сечением примерно 11 на 11 атомов и глубиной в 71 слой. Чтобы избежать отжига при комнатной температуре, закалку можно производить прямо в приборе нагреванием острия внутри проектора, охлаждаемого жидким водородом и выключением тока накала. Скорость закалки возрастает при использовании дужек из сверхтонкой проволоки и при заполнении колбы водородом до давления около $10^{-1} \text{ мм рт. ст.}$

До сих пор в ионном проекторе наблюдалась только одна двойная вакансия (divacancy) и не наблюдалось даже малых групп вакансий. Но количество изученных образцов еще слишком мало, чтобы сделать заключение, что такие часто дискутируемые скопления не существуют. Вероятно их нужно будет искать вблизи линии дислокации, которая может их порождать, при этом такая линия дислокации должна будет находиться вблизи области кристалла, удобной для наблюдения вакансий. Большие скопления вакансий, коль скоро они могут образоваться в металле, подвергнутом холодной обработке, трудно идентифицировать как таковые вследствие локального искажения изображения вокруг «ям» неправильной формы в сильно деформированной поверхности острия.

2. А т о м ы в м е ж д о у з л и я х. Вакансии — не единственные возможные «точечные дефекты» в решетке. Могут также встретиться лишние атомы, втиснутые между нормальными узлами решетки. Мы будем впредь называть их атомами в междоузлиях. Их термодинамическая равновесная концентрация чрезвычайно мала, ибо энергия их образования довольно высока вследствие большого механического напряжения вокруг них. Большие неравновесные концентрации атомов в междоузлиях возникают при определенных условиях из дислокационных линий. При ионной бомбардировке или облучении образца атомы в междоузлиях вместе с вакансиями являются преобладающими дефектами.

Хотя смещение атомов, находящихся в междоузлиях, всегда меньше, чем один атомный диаметр, такие места все же можно изредка обнаружить при тщательном просмотре хорошей и достаточным образом увеличенной фотографии. Атомные ряды иногда выгибаются в сторону, освобождая место для вставленного лишнего атома. На плотноупакованных гранях, когда отображаются только их края в виде колец, иногда также обнаруживаются несколько пятен, которые выглядят ярче, чем отдельные атомы металла, напыленные на такую грань испарением с металлической спирали, расположенной вблизи острия. Эти яркие пятна часто нельзя удалить при испарении полем без того, чтобы не удалить начиная с края целиком всю грань, тогда как отдельный атом испаряется полем легче. Можно интерпретировать яркие пятна так, как это показано на рис. 36. Создаваемая атомом *B* в междоузлии выпуклость поверхностного слоя усиливает локальную напряженность поля в более широкой области, чем отдельный атом *A*, увеличивая таким образом приток прыгающих атомов

гелия и ионизацию над ней. Атомы, образующие выпуклость, связаны более сильно, чем отдельный атом *A*, сидящий поверх грани.

До сих пор еще не найдены пары: вакансии — атом в междоузлии в том ограниченном количестве ионных микрофотографий, в которых производились их поиски. Может оказаться, что атом в междоузлии расположен слишком далеко от вакансии, чтобы было можно однозначно объединить эти два дефекта. Энергия активации для миграции атомов в междоузлиях должна быть много ниже, чем таковая для вакансий, которые обычно ответственны за объемную диффузию. Поэтому, должно быть, можно обнаружить подвижность атомов в междоузлиях при довольно низких температурах, вероятно, между 50 и 200° К в Pt или W, однако с ионным проектором таких опытов пока еще не сделано. Посторонние атомы в междоузлиях, в частности атомы кислорода в платине и в родии, будут рассмотрены в разделе V, Г.4 как примеси. Дефектом, близким к атомам, в междоузлиях является скопление (crowdion), которое мыслится как прямой ряд из n атомов, расположенных приблизительно на равных расстояниях вдоль $(n-1)$ узлов решетки. Количество атомов в скоплении может быть, вероятно, от четырех до восьми. Этот дефект рассматривается как важный вследствие его динамических свойств, так как он движется через решетку без значительных потерь энергии. Ряды атомов, которые можно интерпретировать как скопление, иногда обнаруживались на снимках платины, однако не было предпринято ни одной попытки исследовать их движение, поскольку они обнаруживались только после поисков на фотографии, когда острия уже больше в распоряжении не было.

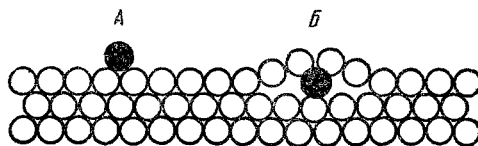


Рис. 36. Схематическое изображение одиночного атома *A* на плотноупакованной грани и атома в междоузлии *B* сразу под поверхностью.

3. Д и с л о к а ц и и. Наиболее важными дефектами кристалла являются дислокации, обеспечивающие рост кристаллов при малых степенях пересыщения и обуславливающие пластическую деформацию, когда они начинают двигаться сквозь решетку под влиянием напряжения, превышающего напряжение текучести. Ознакомление читателя с основами дислокационной теории выходит за рамки задач данного раздела, и мы сошлемся здесь на ряд прекрасных обзоров по этому вопросу^{62, 63}. До сих пор не проведено никаких систематических исследований дислокаций средствами автоионной микроскопии, и могут быть сообщены лишь предварительные наблюдения. Дрехслер, Панков и Ванзелов^{47, 64} обратили внимание на то, что хорошо известное растворение кристаллического острия при температурах около 1000° С в присутствии изображающего поля, которое проходит с образованием широких ступенек, проявляется преимущественно в виде сходящихся к центру открытых петель или же частей спиралей, а не в виде замкнутых колец. Они приписывали это линиям пересечения винтовых дислокаций с поверхностью острия и сравнивали эти картины с общеизвестными схемами винтовых дислокаций по Франку и Риду⁶² с атомной высотой ступенек. Это не могло быть вполне оправдано, так как наблюдавшиеся ступеньки превышали атомные размеры, ибо их изображения были получены с помощью либо электронного проектора, либо водородного ионного проектора при комнатной температуре с их ограниченным разрешением. К тому же из напряжений, приводимых для водородных ионных картин, мы можем теперь установить, что радиус острия был значительно больше указанного, а увеличение соответственно меньше. В то время как не подлежит сомнению, что дислокации включены

в наблюдавшийся процесс растворения кристалла путем высокотемпературного испарения полем, теперь оказывается, что главной особенностью в этом интервале температур и полей является появление скольжения в результате механического напряжения, создаваемого полем⁵⁷; и то, что наблюдалось, представляло собой выступающие края полос скольжения. В некоторых случаях это были псевдоспирали, созданные плотноупакованными плоскими сетками, с низкими индексами, центры которых не совпадали. Псевдоспирали могут появиться, если две верхние плоские сетки образуют ступеньку двойной высоты вдоль определенной длины своего контура. Такая ступенька будет доминировать на ионном изображении вследствие локального усиления поля над ней, в то время как поле слишком мало для отображения частей одинарных ступенек вдоль остальной части контура.

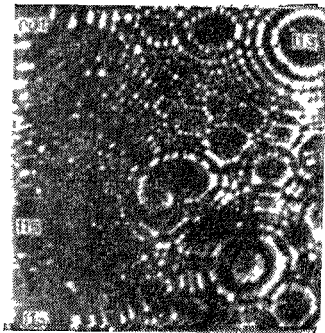


Рис. 37. Спиральный край грани (013) кристалла платины, образованный скольжением при 500° С под действием механического напряжения, обусловленного полем 200 Мэ/см.

Винтовые дислокации, пересекающие поверхность в одной из главных граней так, что может наблюдаться идеально спиральный край плоской сетки, — явление крайне редкое. На платине они изредка наблюдались на грани (013) (рис. 37). Может оказаться, что в большинстве случаев винтовые дислокации нестабильны в условиях большого напряжения, обусловленного внешним полем. Либо они выходят из кристалла до того, как поле будет достаточным для совершенного изображения, либо они вызывают разрушение кристалла за счет скольжения.

В большинстве случаев пересечение единственной дислокационной линии с поверхностью выглядит не очень эффектно, и, для того чтобы обнаружить дефект, нужно тщательно просматривать изображение. Хорошо отожженные образцы острий из чистых металлов, таких как W, Ir, Pt, часто оказывается полностью свободными от дислокаций, что и следует ожидать из-за малого поля зрения, около 10^{10} см². В такой, по-видимому, идеальный кристалл можно ввести большое количество дислокаций прямо в приборе (на месте — *in situ*) путем пластической деформации при повышенной температуре, обусловленной скольжением под действием механического напряжения, вызванного приложенным полем; путем снятия напряжений; за счет эффекта усталости или за счет радиационных нарушений, как это будет обсуждаться в разделе V, Д.1—Д.5.

Иногда обнаруживают край неполной плоской сетки, имеющий форму подковы, что говорит о наличии двух параллельных винтовых дислокаций противоположного знака. Такие петли были найдены на гранях {011} вольфрама и, в частности, на грани (001) нитевидных кристаллов (усов) железа, рис. 38. В последнем случае наблюдение двух винтовых дислокаций⁶⁵ хорошо согласуется с необходимостью иметь осевую дислокацию, чтобы происходил рост нитевидных кристаллов, и в то же время объясняет, почему путем дифракции рентгеновских лучей не удалось обнаружить осевое закручивание кристаллической решетки, предсказываемое Эшельби⁶⁶. Такое закручивание должно было бы происходить из-за наличия только одной винтовой дислокации. Усы железа дают едва-едва стабильное гелиевое ионное изображение областей с низкой работой выхода, в окрестностях граней {001}, так что двойные спирали можно наблюдать на усах, ориентированных по [001]. На усах, ориентированных по [011], грани {001} образуют плоские сетки в виде завершенных концентрических

образцы острий из чистых металлов, таких как W, Ir, Pt, часто оказывается полностью свободными от дислокаций, что и следует ожидать из-за малого поля зрения, около 10^{10} см². В такой, по-видимому, идеальный кристалл можно ввести большое количество дислокаций прямо в приборе (на месте — *in situ*) путем пластической деформации при повышенной температуре, обусловленной скольжением под действием механического напряжения, вызванного приложенным полем; путем снятия напряжений; за счет эффекта усталости или за счет радиационных нарушений, как это будет обсуждаться в разделе V, Д.1—Д.5.

колец. Следует упомянуть, что необходим какой-то закрепляющий механизм, пока неразгаданный, не допускающий взаимного притяжения и аннигиляции двух винтовых дислокаций, противоположных знаков, отстоящих друг от друга всего лишь примерно на 100 Å.

По-видимому, наблюдать чисто краевые дислокации на ионном изображении легче. Так как вектор Бюргера перпендикулярен к направлению скольжения и лежит в плоскости скольжения, такие дислокации обнаруживаются, в частности, вблизи зонных линий плоскостей скольжения. В г. ц. к. решетке — это пояса (зоны) [111], а в о. ц. к. решетке — пояса [011] и [112]. Однако рис. 39 показывает краевую дислокацию на грани (021) вольфрама, которая лежит в поясе [001].

Еще не исследовалась такая геометрия поверхности, которая указывала бы на наличие на ионной картине нарушений в порядке укладки плотноупакованных атомных плоскостей (stacking faults) в г. ц. к. и г. п. у. решетках. По-видимому, некоторые из неровностей и прерванных рядов в зонных линиях на ионной картине рения, рис. 33, могут быть объяснены как такие нарушения. Изображение кобальтового острия радиусом 2000 Å, полученное в низкотемпературном водородном ионном проекторе, обнаружило протяженные системы полос от 20 до 30 Å шириной, вероятно, обусловленные нарушениями в порядке укладки плоскостей, образовавшимися во время незавершенного фазового перехода около 430° С.

Большая часть дислокаций в кристаллах острий, по-видимому, неподвижна. Если бы они не были как-либо закреплены, острие не могло бы выдерживать огромного радиального напряжения $F^2/8\pi$, обусловленного полем, которое при 500 Мв/см доходит до величины 10^{11} дин/см², т. е. около 1100 кг/мм². Однако иногда, при медленном увеличении поля, наблюдается неожиданное скользящее движение части острия в ограниченных пределах. В редких случаях как на вольфраме, так и на платине при простом увеличении поля на несколько процентов могли плавно, регулируемым образом двигаться сквозь решетку более сложные дислокационные системы, что, вероятно, приводило к двойникованию. Возможности ионного проектора при изучении движения дислокаций под влиянием механического напряжения, создаваемого приложенным полем, все еще не использованы. Как и в случае других тонко детализированных дефектов, трудность заключается в том, что дислокации обнаруживаются, как правило, только при тщательном просмотре фотографий, когда острие уже больше непригодно для дальнейших исследований данного специфического дефекта. Если проводимая в настоящее время работа по усовершенствованию проектора в направлении увеличения яркости изображения увенчается успехом, то будет легче следить за событиями прямо на экране и более эффективно манипулировать с дефектами кристалла.



Рис. 39. Краевая дислокация на грани (021) вольфрама.

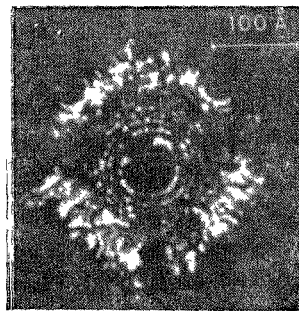


Рис. 38. Петлеобразный край плоской сетки (001) на усе из железа.

Снимок получен при 21°К с помощью ионов гелия и представляет собой только центральную часть полной картины острия. Радиус острия 430 Å.

4. П р и м е с и. Вопрос о влиянии примесей на развитие граней с высокими индексами уже затрагивался в разделе V, В. В самом деле, порядок величины концентрации примеси c можно оценить с помощью правила l^{-3} , которое устанавливает, что могут выявиться только грани с наивысшим индексом Миллера $l=c^{-1/3}$. Это, разумеется, относится только к таким примесным атомам, которые в достаточной мере отличаются от атомов основной массы металла, например к неметаллическим атомам, или же к атомам металла значительно отличающегося диаметра и электронной конфигурации.

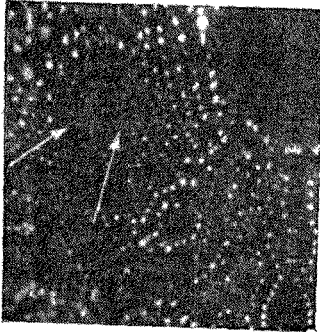


Рис. 40. Атомы примеси на кристалле рения, обнаруживающиеся по пониженной яркости (меньшему возвышению) внутри однородной по всем другим признакам атомной цепочки.

Точка справа наверху на темной грани (10 $\bar{1}$ 0) — одиночный атом (в положении А на рис. 36).

Проволока коммерческого никеля приблизительно с 1% примесей, преимущественно в виде марганца и кремния, образует грани с индексами только до 5, в то время как на вольфрамовых остриях, изготовленных из хорошо обезгаженной проволоки марки NS или же из монокристалльной проволоки, можно было найти грани с индексами до 10. В качестве материала наиболее высокой чистоты использовалась платина 99,999%, обнаруживавшая все грани с индексами вплоть до 21, которые были совместимы с геометрическими условиями для многогранника достаточного радиуса. На циркониевых остриях нельзя было наблюдать ни одной грани с высокими индексами, что, вероятно, связано с высокой растворимостью в нем кислорода, азота, углерода и других загрязнений, поступающих внутрь металла, когда загрязненный с поверхности материал отжигается в вакууме. Отдельные несоразмерные атомы примеси, занимающие нормальные положения в узлах решетки, могут наблюдаться в большинстве металлов, когда они расположены внутри полностью отображаемой плоской сетки или атомной цепочки. В такой двумерной или одномерной сетке один атом иногда выглядит менее ярким на фоне прочих атомов более однородной яркости. Вероятно, это атом примеси меньшего диаметра, занимающий более глубокое (по сравнению с обычными атомами) положение, рис. 40.

Примеси, занимающие междоузлия, могут быть видимыми по выгибанию поверхности, как это показано на рис. 36. Предполагается, что большое количество ярких, хаотически распределенных пятен на рис. 41, появляющихся на изображении острия из коммерческого родия с чистотой выше 99,9%⁶⁷, обусловлено расположенными в междоузлиях атомами кислорода. По фотографии можно оценить, что концентрация кислорода $3 \cdot 10^{-4}$. Эта величина также согласуется с появлением наиболее высокоиндексированных граней {3,1,15}. Металл нельзя было очистить от этих включений прогревом в вакууме до 900° К. Интерпретация ярких пятен как атомов в междоузлиях поддерживается тремя следующими другими наблюдениями таких пятен. Они появляются на платине высокой чистоты, если образец отжигается на воздухе. В противоположность родию пятна можно устранить путем отжига платинового острия в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. при откачке проектора. С другой стороны, на хорошо обезгаженных Pt-остриях такие яркие пятна можно было снова ввести путем прогрева острия в атмосфере кислорода при давлении 10^{-4} мм рт. ст. Третий метод заключается в легком катодном распылении платинового острия медленными ионами гелия при обычной работе проектора, наполненного газом, с отрицательно заряженным острием, эмитирующим автоэлектронный ток

около 10^{-8} а в течение нескольких секунд. Если во время ионной бомбардировки на платине была адсорбирована пленка кислорода, некоторые кислородные атомы вбиваются в поверхность, и, когда после десорбции полем поверхностных загрязнений просматривается ионное изображение, обнаруживаются светлые пятна кислорода в междоузлиях. Регулируемое испарение полем показало, что они вбиты на глубину четырех-пяти атомных слоев. Такие кислородные атомы в междоузлиях могут также быть получены путем умеренной ионной бомбардировки вольфрамовой поверхности, покрытой кислородом. Однако здесь пятна не так резко выражены, как на платине, вероятно, вследствие меньших искажений и выгибаний решетки, необходимых для размещения малых кислородных атомов в более рыхлой о. ц. к. решетке. Эта идея о связи между относительной яркостью пятна и пространственными требованиями подтверждается тем наблюдением, что атомы платины в междоузлиях платиновой решетки, которые создаются при радиационных нарушениях, дают значительно более яркие пятна, чем меньшие атомы кислорода в междоузлиях.

5. С п л а в ы. О работах в перспективной области — автоионной микроскопии сплавов и соединений можно сообщить очень мало. До сих пор не был испытан ни один сплав тугоплавких металлов. Сплав платины с 10% иридия дает изображение, которое нельзя

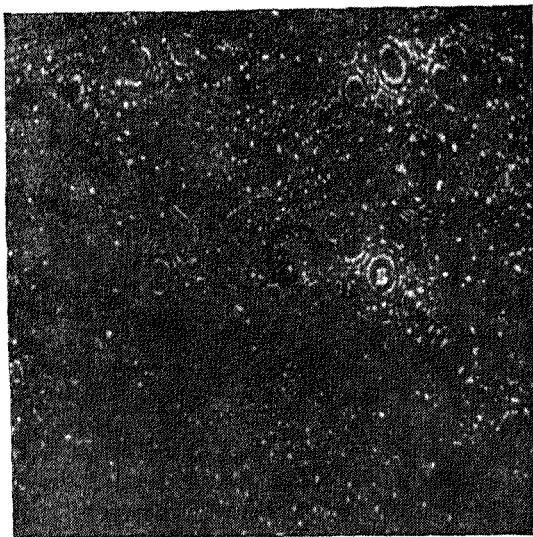


Рис. 41. Кристалл родия с множеством ярких пятен, соответствующих атомам криптона в междоузлиях непосредственно под поверхностью (положение *B* на рис. 36).

отличить от изображения чистой платины с ее множеством граней с высокими индексами. Однако испарение полем имеет место в более сильном поле, больше соответствующем испаряющему полю чистого иридия. Противоположное поведение было обнаружено в случае сплава платины с 10% родия — материала стандартных термонар. Испаряющее поле при 21°K было меньше, чем для чистой платины, поэтому для предотвращения испарения во время экспозиции приходилось фотографировать при напряжении, несколько меньшем, чем напряжение наилучшего изображения. Несмотря на высокую чистоту материала, развивались грани с индексом Миллера только до пяти. Возможно, за такое поведение, отклоняющееся от нормы, отвечает неизвестный интервал нерастворимости (miscibility) в сплаве, или же это может быть просто эффект ближнего порядка. Некоторые предварительные опыты были проведены с остриями из нержавеющей стали. Однако, вероятно, из-за недостаточного для отображения в ионах гелия отжига проволоки, подвергавшейся сильному наклепу, структура оказалась очень неправильной. Возвращаясь к соединениям, следует упомянуть о попытке использовать острия из усов нитрида титана. Скорость испарения полем была слишком высока даже для неона, и, кроме ряда концентрических краев плоских сеток вокруг центральной грани (111), никаких других деталей не удалось выявить на кристал-

лах, содержавших, очевидно, много дефектов. Для использования в ионном проекторе с высоким разрешением наиболее перспективными являются, разумеется, такие сплавы и соединения, которые содержат по крайней мере один из весьма тугоплавких металлов, а также их нитриды, силициды, бориды и карбиды. В прошлом некоторые из этих соединений приготавливались прямо в приборе на острие с целью изучения их автоэлектронной эмиссии. При этом некоторые из них, должно быть, достаточно прочны, чтобы выдержать сильное поле, необходимое для ионного изображения.

Д. Искаженные кристаллические структуры

1. Скольжение. Одним из ранних наблюдений, проведенных с ионным проектором, было образование широких ступенек, когда острие выдерживалось в сильном поле при повышенной температуре⁸. Тогда

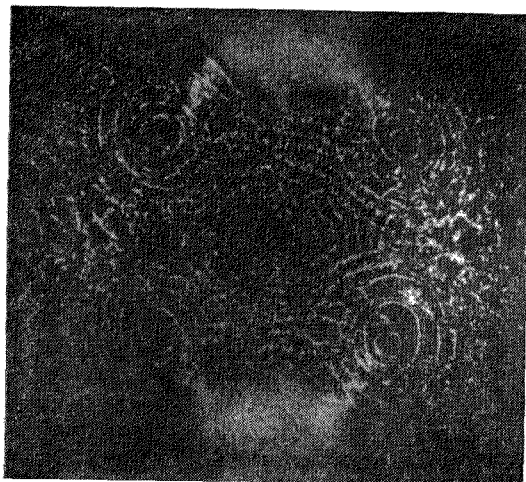


Рис. 42. Полосы скольжения на вольфрамовом острие, образованные под влиянием механического напряжения, обусловленного полем 200 Мв/см при 600°С , выявленные после удаления крупных выступающих ступенек за счет испарения полем при 21°К .

полагали, что поверхностная миграция в присутствии поля создает нечто вроде острых «хребтов», так как поляризованные поверхностные атомы стремятся двигаться в области с более высокой напряженностью поля¹⁹. Дрехслер⁵⁵ детально рассмотрел этот механизм и вычислил размеры хребтов при условии, что они ограничены началом испарения полем с гребня хребта. При всей кажущейся убедительности это не могло объяснить неправильной структуры хребтов. Если бы хребты представляли собой только поверхностный эффект, совершенная структура поверхности исходного острия должна была бы восстанавливаться при удалении хребтов путем низкотемпературного испарения полем. В действительности же оказывается, что во всем кристалле

образуется огромное количество дефектов различных типов (рис. 42). Главной особенностью воздействия на W при высокой температуре механических напряжений, обусловленных сильным полем, является образование полос скольжения⁵⁷, лежащих на расстояниях $50\text{--}200 \text{ \AA}$ друг от друга в плоскостях $\{011\}$ и $\{112\}$, которые известны как наиболее предпочтительные плоскости скольжения в о. ц. к. решетке. Эта картина подтверждается аналогичными опытами с платиной (рис. 43), иридием и никелем. Металлы с г. ц. к. структурой имеют лишь одну группу плоскостей скольжения, $\{111\}$, и поэтому полосы скольжения четко центрируются вокруг полюсов $\{111\}$. Никакого образования ступенек дрехслеровского типа за счет усиленной полем поверхностной миграции не наблюдалось в областях, не затронутых скольжением, вблизи полюса (111) или вблизи грани (001) , зато в этих областях обнаруживалась довольно высокая концентрация закрепленных дислокаций. Интерпретация ступенек как полос скольжения следует также и из наблюдения Дрехслера и др.⁴⁷, указывающего, что при данном поле процесс начинается резко, когда температура

поднимается выше некоторого критического значения, и что невозможно постепенно замедлить процесс растворения острия до скорости ниже минимальной: два слоя в секунду. С точки зрения механизма скольжения это согласуется с законом критического напряжения текучести металлов Шмидта.

Образование полос скольжения на остриях — эмиттерах безусловно заслуживает дальнейшего изучения, так как оно может дать ключ к механизму, посредством которого обычно закрепленные дислокации становятся активными источниками новых дислокаций. Характерное для вольфрама механическое напряжение, обусловленное полем, при 200 Мв/см и 1000° К эквивалентно 180 кг/мм^2 , что является еще очень большим напряжением по сравнению с обычными экспериментами по скольжению на макроскопических образцах.

2. Наклеп. Большое преимущество методики испарения полем заключается в том, что нет необходимости прогревать образец для того, чтобы устранить поверхностные загрязнения. Например, можно наблюдать структуру наклепа твердотянутых и неотожженных проволок после электролитического травливания острия при низкой плотности тока. Постепенное испарение полем удаляет поверхностные слои и обнажает сильно разупорядоченную внутреннюю структуру. Если вольфрамовую проволоку марки NS резко согнуть и выпрямить несколько раз и затем использовать для изготовления острия, то после отжига обнаруживается некоторое количество границ зерен, приблизительно параллельных оси проволоки. Такие границы зерен изучались Вольфом⁶⁸ с помощью гелиевого ионного проектора, охлаждаемого жидким азотом. В качестве интересного примера наклепа мы приводим здесь (рис. 44) изображение платинового острия, которое было получено электролитическим травлением при комнатной температуре так, что кончик острия отстоял на $0,01 \text{ мм}$ от места разрыва исходной проволоки диаметром $0,1 \text{ мм}$ под действием нагрузки $0,35 \text{ кг}$. Характерно, что кроме сильно искаженной структуры наблюдается также область диаметром приблизительно 150 \AA вокруг полюса (111), которая, очевидно, представляет собой идеальный кристалл. С помощью методики регулируемого испарения полем в этом кристалле не удалось обнаружить ни одной вакансии в 25 испаренных атомных слоях.

3. Снятие напряжений. Неподвижность дислокаций, обуславливающая исключительную прочность образцов в виде острий, должна быть связана с малыми размерами кончика острия. Но далее внизу в ножке острия, где размеры кристалла гораздо больше, определенно существует некоторая текучесть под влиянием много меньшего напряжения. Об этом

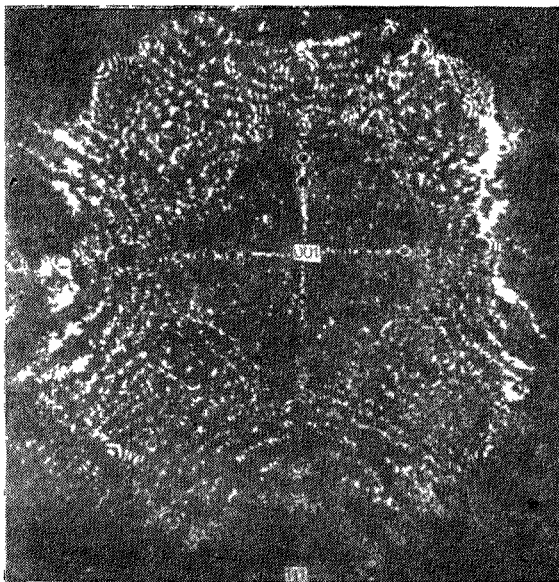


Рис. 43. Кристалл платины с полосами скольжения вокруг (111).

можно заключить из следующего эксперимента. После фотографирования почти идеального кристалла платины (рис. 45, а), на котором можно было найти только две дислокации, высокое напряжение было выключено, а острие было отогрето до комнатной температуры. Гелий был откачан, и острие оставалось в высоком вакууме в течение нескольких часов. Затем острие было снова охлаждено жидким водородом, в проектор был введен

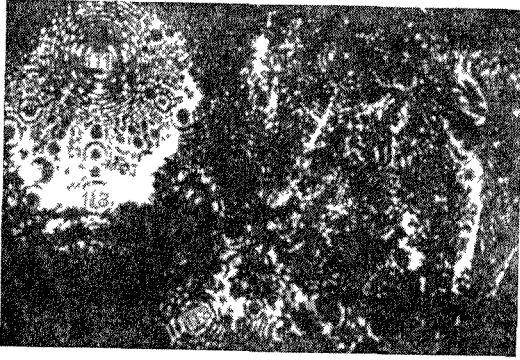


Рис. 44. Структура платинового острия, сравненного вблизи точки разрыва при испытании на прочность, после холодной обработки.

гелий, и на острие было постепенно подано напряжение, чтобы удалить путем испарения полем адсорбированную пленку загрязнений и около двух дополнительных слоев самого металла острия. Рисунок 45, б показывает полученное в результате изображение, которое характеризуется большим количеством дефектов решетки, включая дислокационные спирали на гранях $\{315\}$ и $\{221\}$, границу блоков, начинающуюся у нижнего края снимка вблизи (101) , проходящую между (113) и (221) через (203) в область (135) , и много других отдельных дислокаций, полностью находящихся в поле зрения. В качестве объяснения появления такого обилия дефектов мы полагаем, что в то время как кончик острия с его первоначально низкой дислокационной плотностью был только упруго растянут изображающим полем, в расположенной

ниже области ножки имело место некоторое пластическое течение, и, когда действие поля прекратилось, кончик острия оказался под действием напряжений со стороны деформированного участка, расположенного ниже. Часть этого напряжения впоследствии снимается, когда кончик острия имеет достаточно времени, чтобы подвергнуться действию ползучести при комнатной температуре.

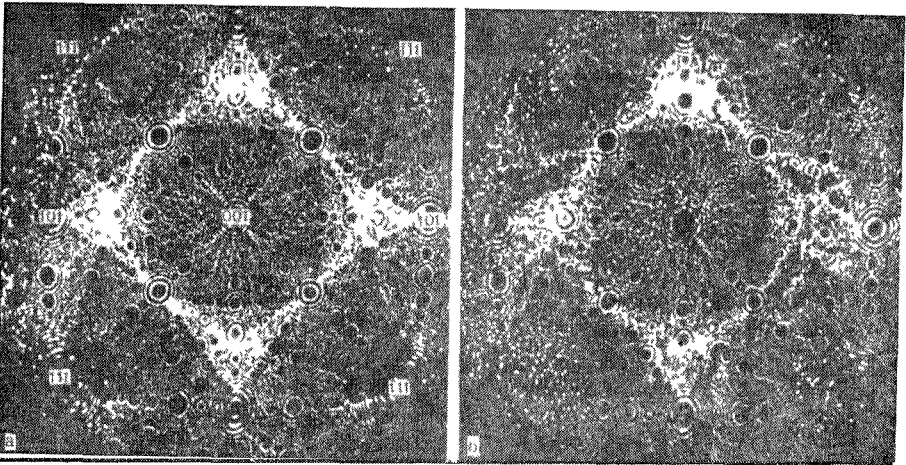
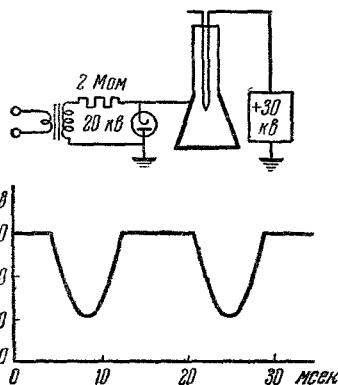


Рис. 45. а — Почти идеальный кристалл платины после испарения полем; б — тот же самый кристалл после снятия напряжений. За счет ползучести у поверхности появилось множество дислокаций.

Ниже области ножки имело место некоторое пластическое течение, и, когда действие поля прекратилось, кончик острия оказался под действием напряжений со стороны деформированного участка, расположенного ниже. Часть этого напряжения впоследствии снимается, когда кончик острия имеет достаточно времени, чтобы подвергнуться действию ползучести при комнатной температуре.

Даже одного часа при комнатной температуре достаточно для платины, чтобы на первоначально идеальной поверхности появилось большое количество дефектов. Действие ползучести в течение недели создает еще большее относительное содержание дефектов. Эти данные указывают на невозможность такого построения эксперимента с ионным проектором, что отдельный образец, например острие из платины, сначала проверяется на идеальность, а затем вынимается из проектора для какой-либо обработки, например для облучения нейтронами в реакторе, и в конце концов снова устанавливается в прибор для изучения влияния указанной обработки. С такими мягкими металлами, как платина, аналогичные эксперименты можно проводить лишь путем статистической обработки результатов, полученных на ряде образцов, некоторые из которых подвергались определенному воздействию, а некоторые нет. Однако может оказаться, что более тугоплавкие металлы, такие как иридий, рений и вольфрам, не обнаруживают этого искажающего влияния снятия напряжений путем ползучести при комнатной температуре.

4. Усталость. Движение дислокаций в кристалле острия можно также активировать, создавая периодические механические напряжения за счет поля⁶⁹. На рис. 46 изображена простая схема цепи для создания таких напряжений. Изображение непрерывно наблюдается во время плоской вершины кривой электрического напряжения—время, при этом образец находится под действием радиального механического напряжения $s = F^2/8\pi \text{ дин/см}^2$. С частотой 60 гц полусинусоидальные импульсы, показанные на схеме рис. 46, уменьшают механическое напряжение примерно до 1/10 его максимального значения. На схеме показаны векторы максимального механического напряжения, нормальные по отношению к поверхности, для трех характерных форм острия, обуславливающие компоненту сдвига поперек плоскостей скольжения, которая может вызвать движение дислокаций. Пока эксперименты были проделаны только с различно ориентированными остриями из платины. Изменения в исходной идеальной поверхности наступают уже после нескольких тысяч циклов нагрузки. Степень беспорядка постепенно возрастает, в то же время начинается медленное испарение полем, обусловленное, вероятно, повышением температуры за счет освобождения энергии при движении дислокаций к поверхности. Динамическая форма кончика острия после испарения полем меняется,



Механическое напряжение при $F_{\text{max}} = 500 \text{ МВ/сек}$

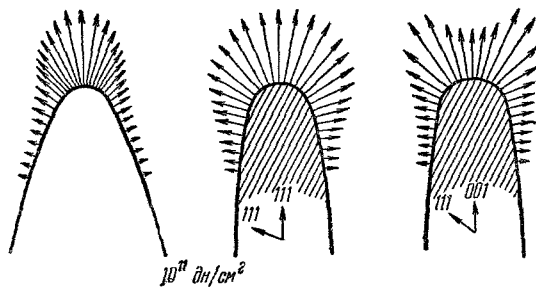


Рис. 46. Схема цепи для периодического снятия напряжения, форма пульсирующего напряжения частотой 60 гц и распределение векторов механического напряжения у поверхности острия для трех типичных форм острия.

Ряды плоскостей скольжения (111) показаны для острий с осью, параллельной [111] или [001].

поскольку, очевидно, больше материала удаляется из окружения областей {135}. После нескольких сотен тысяч циклов развиваются границы блоков, которые в итоге могут положить начало эффектам, связанным с усталостью. Платиновые острия после такой циклической нагрузки обнаруживают сильный эффект снятия напряжений, когда острия выдерживают при комнатной температуре без поля в течение нескольких часов. Это часто приводит к появлению экструзии так, что после легкого испарения полем для очистки поверхности эффективный радиус теперь уже совершенно неправильного острия оказывается значительно меньше, чем до снятия напряжений.

Для того чтобы увеличить число циклов нагрузки в единицу времени, схема рис. 46 использовалась на повышенных частотах вплоть до 5000 *гц*⁵². Крепление острия испытывает, разумеется, некоторые резонансные колебания, что приводит к размазыванию изображения. Были обнаружены некоторые резонансные частоты, при которых, по-видимому, большая часть изображения оставалась неподвижной, в то время как более выступающие части перемещались на расстояния около двух атомных диаметров. Первоначально это считали признаком специфического резонанса на звуковых частотах, открытого Фитцджеральдом⁷¹ в ряде металлов, однако теперь кажется, что эти наблюдения в ионном проекторе могут быть объяснены более просто. Малые, наиболее выступающие части на эмиттере, оказываются более яркими, когда напряжение настолько сильно снижается, что в окружающих областях с более низким полем ионизация атомов гелия больше не может происходить, и весь свой приток прыгающих атомов гелия они передают области выступа. В этом случае на изображении вибрирующего острия выступающие участки изображаются в другие моменты, по отношению к остальной части поверхности, так что оказывается, что изображения выступов изменяют свое положение относительно подложки, когда амплитуда переменного напряжения увеличивается.

5. Р а д и а ц и о н н ы е н а р у ш е н и я. Несмотря на большое количество работ, проведенных многими исследователями по изучению радиационных нарушений, природа возникающих при этом дефектов отнюдь неясна до настоящего времени. Представляется, что использование ионного проектора должно пролить свет на эти нерешенные проблемы. Радиационные нарушения совершенных кристаллических структур экспериментально вводятся или путем облучения электронами с энергиями в диапазоне 1 *Мэв*, или же лучше с помощью тяжелых частиц, таких как нейтроны, протоны, дейтроны и α -частицы. В то время как преимущественное образование электронами вакансий и атомов в междоузлиях почти не вызывает сомнений, столкновение тяжелой частицы с атомом металла приводит к локализованному освобождению большого количества энергии порядка 10^4 — 10^5 *эв*, что, как полагают, обуславливает появление большой области нарушений, происхождение которой связывают с образованием как термического клина, так и клина смещения⁷². Так как некоторые дефекты отжигаются при очень низких температурах, вероятно, начиная с такой низкой, как 50° К в случае платины, первоначальный план исследования образцов, облученных нейтронами, был отложен, и настоящие эксперименты проводились с α -частицами. Посеребренный источник Po^{210} с активностью 2 *мС* размером 1 *см*² укреплялся на расстоянии примерно 1 *см* от острия в труби проектора так, чтобы можно было ожидать несколько случаев попадания частиц в малую площадь острия ежечасно. α -частицы с энергией 5,4 *Мэв* способны пронизывать насквозь любое вольфрамовое острие.

Опыты показывают, что каждое попадание α -частицы становится видимым. Хотя при неблагоприятной геометрии, необходимой из-за слабости источника, коллимация оказывается плохой, обнаруживается, что пов-

реждение видно только со стороны выхода. Имеет место смещение примерно 15—30 атомов внутри области диаметром около 50 Å. Две трети смещенных пятен напоминают атомы в междоузлиях непосредственно под поверхностью, а около одной трети смещенных атомов исчезает с поверхности. Это может представлять собой конец клина смещения на поверхности. Примерно в половине наблюдавшихся до сих пор случаев столкновений одновременно с большими разрушениями в области выхода частицы появлялись меньшие дефекты, например от одного до трех расположенных тесной группой атомов в междоузлиях, возникающих в стороне от места основного разрушения на расстоянии до половины радиуса острия. Малый дефект может отмечать выход удара высокой энергии, произведенного вторичным атомом, ответвившимся от основного трека, или же это может быть результат передачи энергии при сосредоточении энергии столкновения вдоль плотноупакованного ряда атомов⁶⁷. Эти первые эксперименты были проведены на вольфрамовых остриях. Можно ожидать большей информации при использовании платиновых острий, которые допускают лучше управляемое испарение полем для «раскапывания» клина смещения внутри кристалла. Предварительные опыты с Pt обнаружили разрушения со стороны выхода трека, похожие на наблюдавшиеся в случае вольфрама. Никогда не наблюдалось образования кратера, которого можно было бы ожидать в результате усиленного испарения полем, если при тепловом клине возросла бы температура вдоль трека.

В настоящее время проводятся (совместно с Синха) другие эксперименты по радиационному нарушению. В этих экспериментах острие бомбардируется хорошо отколлимированным пучком нейтральных атомов гелия с энергией около 20 кэВ. Атомный пучок образуется путем получения пучка ионов в боковом отростке проектора с помощью пеннинговского разряда и ускорения ионов в системе с двумя линзами. Если острие используется при более высоком напряжении, чем напряжение ускорения, ионы гелия в пучке отклоняются от острия, в то время как образовавшиеся при перезарядке нейтральные атомы пучка будут бомбардировать острие. Плотность пучка равна приблизительно 10^{10} атом/сек·см², так что в поле зрения происходит примерно одно столкновение в секунду. Однако видимым становится только 1% этих попаданий. В противоположность случаю α -частиц здесь точка столкновения отмечается атомом в междоузлии. Вероятно, пробег 20 кэВ ионов в вольфраме составляет около 500 Å. Когда частицы пронизывают вершину острия радиусом от 300 до 600 Å, то со стороны выхода обнаруживается группа из трех-пяти атомов в междоузлиях, а нескольких поверхностных атомов недостает. Эти атомы металла были выбиты из поверхности и, оказавшись приподнятыми выше чем на 5 Å над ней, были ионизованы и удалены полем.

В таких экспериментах удаление или смещение нескольких или, может быть, одного атома среди многих тысяч атомов на всем изображении может быть обнаружено путем сравнения двух фотоснимков, сделанных до и после события. Это удобнее всего делать, рассматривая одновременно первый снимок сквозь красный фильтр, а второй сквозь зеленый, с помощью оптического устройства, совмещающего изображения (beam splitter)⁴³. При совмещении изображений детали, общие для обеих фотографий, появляются как белые (или желтые), в то время как новые атомы, присутствующие только на второй фотографии, окрашены в зеленый цвет. Соответственно атомы, которые имеются только на первом снимке и которые исчезли в процессе эксперимента, будут выделены красным цветом. Для целей просмотра наблюдение проводится визуально. Суммарное изображение может также быть сфотографировано на цветную пленку. Такие фотографии были напечатаны на обложках некоторых журналов и в учебниках^{48,73}.

По-видимому, наибольшие нарушения решетки создаются при взаимодействии с относительно медленными частицами, как, например, в случае катодного распыления, когда наполненный газом проектор в течение короткого времени используется при отрицательном потенциале на острие и при таком низком напряжении, что эмитируется электронный ток только около 10^{10} — 10^8 а. Так как лишь те ионы, которые образовались за счет столкновений вблизи острия, имеют хорошие шансы попасть в вершину острия, они будут иметь весьма низкую, но довольно различную энергию, вероятно, редко более чем 300 эв. Такие условия часто встречаются в обычных экспериментах по катодному распылению. Исследование в ионном проекторе обнаружило серьезные нарушения в структуре решетки. Точечные дефекты, одиночные дислокации и сложные системы дислокаций видны не только непосредственно на поверхности, но также и на значительной глубине, как это было обнаружено путем испарения полем. Значительная концентрация подвижных дислокаций, вероятно, ответственна за легкое разрушение острия — автоэлектронного эмиттера, подвергающегося катодному распылению в плохом вакууме. Большая плотность дефектов может также являться причиной трудностей отыскания ясно выраженных соотношений между физическими константами решетки и эффектами катодного распыления⁷⁴.

Е. Явления на поверхности

1. **Адсорбция и коррозия.** Ионный проектор не может состязаться со своим электронным предшественником в пригодности для исследований адсорбционных явлений. При наилучших условиях для разрешения поле так велико, что любые поверхностные слои будут десорбированы. Кислородные пленки можно довольно хорошо наблюдать при пониженном поле с использованием ионов неона. С помощью ионов неона, или по крайней мере ионов водорода, должно быть, возможно будет решить старинный вопрос, можно ли видеть в электронном проекторе отдельные адсорбированные атомы в виде размытых пятен^{6,11,35}. Торий и цирконий с их довольно высоким десорбирующим полем должны быть наиболее благоприятными адсорбатами, поскольку при малых степенях покрытия они создают на электронной картине зернистость, которая, как полагают, соответствует отдельным атомам. Мелмедом³⁶ было проведено успешное наблюдение молекул фталоцианина на вольфраме с помощью электронов и водородных ионов попеременно, но водородное изображение не обнаружило деталей молекулы, так как десорбирующее поле было ниже поля наилучшего изображения.

Малсон и Мюллер⁷⁵ обнаружили странное травление, появлявшееся, когда проектор охлаждался жидким азотом. Это было впервые замечено при попытке зарегистрировать изображение прямо на фотографическую пластинку внутри вакуумной системы. Как только эмульсия обращалась к острию, изображение начинало изменяться, появлялось движение и исчезновение концентрических краев плоских сеток аналогично процессу испарения полем. Такое же разъедание поверхности острия появлялось в непрогретом проекторе, работавшем при охлаждении жидким или твердым азотом после некоторого пускового периода от 1 до 15 мин, в течение которого можно было наблюдать неискаженную поверхность. Травление поверхности не наблюдалось, когда запаянная колба, подобная по устройству изображенной на рис. 21, была прогрета. В проекторе со шлифом, изображенном на рис. 22, для предотвращения травления достаточно было прогреть только экран с помощью горячей пластинки (hot plate). Травление поверхности, наблюдавшееся пока на вольфраме и платине, определенно обусловлено

разъедающим действием паров воды. Это могло быть показано путем преднамеренного введения водяных паров до давления 10^{-4} мм рт. ст. в прогретую колбу. При таком условии растворение поверхности происходило очень быстро. В отдельности ни кислород, ни водород не разъедают острия, когда их добавляют к газообразному гелию. Количество паров воды, необходимое для того, чтобы вызвать «водяное травление», должно быть крайне малым, учитывая наличие в трубке охлаждаемой ножки. Однако, разумеется, всегда существует дипольное притяжение, которое увеличивает плотность паров вблизи острия согласно формуле (19). Из-за своей малой энергии ионизации вода не может достичь вершины острия непосредственно во время действия изображающего поля. Молекулы воды будут с большей вероятностью подходить к боковой поверхности острия ниже вершины, где поле слишком мало для ионизации. Часто наблюдаемый пусковой период в таком случае вызван необходимостью образования достаточно высокой степени покрытия, которая обычно обуславливает поверхностную миграцию и химическую реакцию с подложкой, что и приводит к испарению полем комплексов металл — кислород или же металл — гидроксильная группа. Наблюдение подтверждает, что разъедание всегда начинается с периферии вершины острия и затем движется внутрь по направлению к центру. Соответствующим образом манипулируя приложенным напряжением, можно использовать этот процесс травления для затачивания острия путем испарения полем материала большей частью с боковых частей вершины острия, а не с центральной. Таким путем были получены острия высокой степени совершенства с радиусом до 50 Å. Эти острия были стабильными, когда температура понижалась для того, чтобы прекратить процесс растворения.

Водяное травление может представлять известную проблему для работы с ионным проектором, имеющим шлиф, при охлаждении только жидким азотом. Тем не менее эта проблема может быть решена подходящей конструкцией колбы, которая предотвращает выделение водяных паров из экрана, и улучшением вакуума с помощью геттера.

Адсорбированные атомы кислорода наблюдались как отдельные объекты на платиновом кристалле при 21° К. Так как при такой температуре давление насыщенных паров кислорода порядка 10^{-10} мм рт. ст., то поддерживался непрерывный приток кислорода до давления 10^{-6} мм рт. ст. гелия. Пленка кислорода могла быть затем создана на острие понижением напряжения на несколько секунд для того, чтобы дать возможность кислороду попасть на острие. Кислород можно лучше всего наблюдать на выступающей и легко разрешимой грани {120}. В одном из экспериментов напряжение для наилучшего изображения составляло 14 300 в. При 9000 в, когда грань {120} уже хорошо отображалась, наблюдалась сплошная пленка кислорода, покрывающая эту грань. При 11 500 в были видны только несколько атомов кислорода, прыгающих повсюду на {120}. Они проявлялись слабее, чем атомы платины на этой грани, и были слишком подвижны, чтобы их было можно сфотографировать. Если напряжение слегка понижалось, пленка {120} восстанавливалась, начиная с более рыхлых окрестностей, в то время как при 12 000 в грань полностью освобождалась от кислорода. В еще более сильных полях газ продолжал десорбироваться с других участков острия, и при поле наилучшего изображения, достигавшемся при 14 300 в, весь кислород исчезал. Атомы водорода слишком малы и не могут в достаточной мере выступать над поверхностью металла, чтобы быть отображенными. Они только заполняют промежутки между атомами металла и уменьшают разрешение и контраст в тех случаях, когда они добавляются в малом процентном отношении к газообразному гелию или же когда используется водородный ионный проектор.

Если кислородная пленка создается на идеально приготовленной путем испарения полем поверхности вольфрама или платины, а затем пленка удаляется при напряжении, несколько меньшем, чем напряжение наилучшего изображения, то оказывается, что новая металлическая поверхность не в точности идентична той, которая была до адсорбции. Несколько процентов поверхностных атомов были удалены вместе с кислородной пленкой даже тогда, когда острие поддерживалось при температуре жидкого водорода в течение всего времени. В тех случаях, когда покрытая кислородной пленкой вольфрамовая поверхность на короткое время отогревалась до комнатной температуры, было обнаружено, что коррозия поверхности распространилась на глубину трех-четырех атомных слоев⁶⁷. До настоящего времени всегда полагали, что из-за адсорбции при низком давлении на поверхности образуется плотная моноатомная пленка, не вносящая каких-либо искажений в структуру металлической подложки.

2. Х и м и ч е с к и е р е а к ц и и , с т и м у л и р о в а н н ы е п о л е м. Медь испаряется полем слишком быстро, чтобы можно было получить ее изображение в ионах гелия. При попытках использовать для этого другие газы было обнаружено аномальное поведение водорода. Скорость испарения полем, легко измеренная по скорости исчезновения колец плоских сеток вокруг граней (111) и (001), оказывается очень большой, в то время как азот при той же напряженности поля дает стабильную картину. Скорость испарения полем при данной напряженности поля пропорциональна давлению водорода. Поэтому следует сделать вывод, что имеет место стимулированная полем химическая реакция и что продукт реакции, вероятно гидрид меди, легче десорбируется полем, чем сами атомы металла²⁷. В настоящее время подготавливается масс-спектроскопический анализ продукта испарения полем, с целью выяснения его природы.

Хотя образование ионов гидрида меди установлено еще нетвердо, можно с уверенностью предположить, что некоторые другие металлы тоже могут образовывать гидриды в условиях поляризации полем около 200 Мв/см . При обычных условиях легче всего образуются гидриды щелочных металлов, в которых водород играет роль электроотрицательной компоненты. Можно подозревать, что в реакциях, стимулированных полем, ионы, подобные щелочным металлам, перечисленные в разделе об испарении полем на стр. 525, могут образовывать положительно заряженные ионы гидрида металла. В самом деле, наблюдения обнаружили такие же особенности, что и у меди, для бериллия, кремния, железа и цинка, а именно аномально высокую и пропорциональную давлению скорость испарения полем в водороде. Никель, германий и ртуть не исследовались. Из указанных металлов этот эффект слабее других выражен на железе, очень сильно — у цинка, кремния и бериллия. Было обнаружено, что скорость исчезновения колец железа составляла один слой в 1 сек при $2 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ водорода и около 200 Мв/см . Когда то же самое железное острие наблюдалось с помощью ионов неона в поле 380 Мв/см , его поверхность была совершенно стабильна. Если к неону добавлялось 5% водорода, уже в полях, несколько меньших 280 Мв/см , становилась заметной значительная скорость испарения полем. Отображенные ионами неона кольца прекращали двигаться, когда поле возрастало настолько, что водород больше не мог достигать поверхности. Влияние водорода на кобальт примерно такое же, как на железо. Идея, заключающаяся в том, что эти стимулированные полем реакции совершенно отличны от обычной химической активности, основывается на наблюдении, не обнаружившем увеличения испарения в водороде для циркония или вольфрама. Так как все эти опыты были проведены в непрогретом проекторе, то существует возможность, что стимулированная полем реакция с водородом включает окисление или образование воды с последующим «водя-

ным травлением». Но тот факт, что наблюдать реакцию с водородом на цирконии или вольфраме не удалось, заставляет отдать предпочтение гипотезе гидридоподобных ионов. Этот вопрос будет решен, когда будет проделан масс-спектроскопический анализ. Будет неудивительно, если в будущем с помощью автоионной микроскопии обнаружатся новые стимулированные полем химические реакции, так как, используя ионный проектор, мы можем уже теперь поворотом ручки управлять полями, равными по величине тем полям, которые действуют между ионами в химических соединениях.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 67 (1928).
2. H. Rausch von Traubenberg, Z. Phys. **56**, 254 (1929).
3. C. Lanczos, Z. Phys. **68**, 204 (1931).
4. E. W. Müller, Z. Phys. **106**, 132 (1937).
5. E. W. Müller, Z. Phys. **106**, 541 (1937).
6. W. P. Dyke and W. Dolan, Advances in Electronics and Electron Phys. **8**, 89, (1956).
7. E. W. Müller, Naturwiss. **29**, 533 (1941).
8. E. W. Müller, Z. Phys. **136**, 131 (1951).
9. E. W. Müller, J. Appl. Phys. **27**, 474 (1956).
10. H. A. Bethe und E. Salpeter, в сб. Handb. d. Phys., 2 Ausg., Bd. **35**, Springer, Berlin, 1956, стр. 321.
11. R. H. Good, Jr., und E. W. Müller, в сб. Handb. d. Phys., 3 Ausg., Bd. **21**, Springer, Berlin, 1956, стр. 185.
12. W. Finkelburg, Einführung in die Atomphysik, 3 Ausg. Springer, Berlin, 1954, стр. 145.
13. M. G. Inghram and R. Gomer, Z. Naturforsch. **10a**, 863 (1956).
14. F. Kirchner, Naturwiss. **41**, 136 (1954).
15. M. G. Inghram and R. Gomer, J. Chem. Phys. **22**, 1279 (1954).
16. E. W. Müller and K. Bahadur, Phys. Rev. **102**, 624 (1956).
17. M. Drechsler and G. Pankow, Proc. Intern. Conf. on Electron Microscopy, London, 1954 (1956) (статья является переработкой (1956 г.) доклада в 1954 г.) (частное сообщение).
18. J. A. Becker, Solid State Phys. **7**, 416 (1958).
19. E. W. Müller, Ergeb. exakt. Naturwiss. **27**, 290 (1953).
20. R. D. Young and E. W. Müller, Phys. Rev. **113**, 115 (1959).
21. E. W. Müller, неопубликованные данные (1953).
22. E. W. Müller, 2nd Field Emission Symposium, Pittsburgh, 1954.
23. R. Gomer and J. K. Hulm, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4114 (1953).
24. E. W. Müller, Z. Elektrochem. **59**, 372 (1955).
25. H. D. Beckey, Z. Naturforsch. **14a**, 712 (1959).
26. E. W. Müller, Phys. Rev. **102**, 618 (1956).
27. E. W. Müller, 5th Field Emission Symposium, Chicago, 1958.
28. R. E. Honig, RCA Rev. **18**, 195 (1957).
29. Handbook of Chemistry and Physics, 34 th ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1953, стр. 2180.
30. E. W. Müller, J. Appl. Phys. **26**, 732 (1955).
31. R. Gomer, J. Chem. Phys. **31**, 341 (1959).
32. R. Kirchner and H. Kirchner, Z. Naturforsch. **10a**, 394 (1955).
33. G. E. Moore and H. W. Allison, J. Chem. Phys. **23**, 1609 (1955).
34. J. A. Becker, Trans. Faraday Soc. **28**, 151 (1932).
35. E. W. Müller, V. Naturforsch. **5a**, 473 (1950).
36. A. J. Melmed and E. W. Müller, J. Chem. Phys. **29**, 1037 (1958).
37. F. Kirchner and H. A. Ritter, Z. Naturforsch. **11a**, 35 (1956).
38. R. G. Herron, University of California Radiation Laboratory, Report UCRL-3001 (1955).
39. E. C. Cooper and E. W. Müller, Rev. Sci. Instr. **29**, 309 (1958).
40. E. W. Müller, Z. Naturforsch. **11a**, 88 (1956).
41. E. W. Müller, Z. Phys. **120**, 270 (1943).
42. E. W. Müller, Ann. Meeting Electron Microscope Soc. of America, Penn. State Univ., 1955.
43. E. W. Müller, J. Appl. Phys. **28**, 1 (1957).
44. E. W. Müller, Ann. d. Phys. **6**, 20, 316 (1957).
45. E. A. Mason and J. T. Vanderslice, J. Chem. Phys. **31**, 594 (1959).

46. M. Drechsler und E. Henkel, Z. angew. Phys. 6, 341 (1954).
 47. M. Drechsler, G. Pankow und R. Vanselow, Z. phys. Chem. (Frankfurt) [N. S.] 4, 249 (1955).
 48. E. W. Müller, Umschau 57, 579 (1957).
 49. J. R. Young, J. Appl. Phys. 26, 1302 (1955).
 50. W. Hanle und K. H. Rau, Z. Phys. 133, 297 (1952).
 51. M. von Ardenne, Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Ultramikroskopie 2, Bd. I, Deutsch. Verlag Wissenschaften, Berlin, 1956, стр. 581.
 52. E. W. Müller, IV. Intern. Kongr. Elektronenmikroskopie (Berlin, 1958), Bd. I, Springer Verlag, Berlin, 1960, стр. 835.
 53. M. Drechsler, IV. Intern. Kongr. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958, Bd. I, Springer Verlag, Berlin, 1960, стр. 835.
 54. E. W. Müller, 6th Field Emission Symposium, Washington, D. C. (1959).
 55. M. Drechsler, Z. Elektrochem. 61, 48 (1957).
 56. M. Drechsler, Bull. Amer. Phys. Soc. (2) 3, 265 (1958).
 57. E. W. Müller, Acta Metallurgica 6, 620 (1958).
 58. E. W. Müller, Bull. Amer. Phys. Soc. (2) 3, 69 (1958).
 59. E. W. Müller, Z. Phys. 156, 399 (1959).
 60. Б. Г. Лазарев и О. Н. Овчаренко, ДАН СССР 100, 875 (1955).
 61. A. Ascoli, M. Asdente, E. Germagnoli and A. Manara, J. Phys. Chem. Solids 6, 59 (1958).
 62. W. T. Read, Jr., Dislocations in Crystals, McGraw-Hill, New York, 1953. (См. перевод: В. Рид, Дислокации в кристаллах, М., Metallurgizdat, 1957.)
 63. Growth and Perfection of Crystals, Rept. Intern. Conf. (Doremus, Roberts and Turnbull, eds.), Wiley, New York, 1958.
 64. M. Drechsler, Z. Metallkunde 47, 305 (1956).
 65. E. W. Müller, J. Appl. Phys. 30, 1843 (1959).
 66. J. D. Eshelby, J. Appl. Phys. 24, 176 (1953).
 67. E. W. Müller, в сб. Structure and Properties of Thin Films (C. A. Neugebauer, J. B. Newkirk and D. A. Vermilyea, Eds.), Wiley, New York, 1959, стр. 476.
 68. P. Wolf, 6th Field Emission Symposium, Washington, D. C., (1959).
 69. E. W. Müller, Bull. Amer. Phys. Soc. (2) 3, 265 (1958).
 70. E. W. Müller, W. T. Pimbley and J. F. Mulson, Internal Stresses and Fatigue in Metals (G. M. Rassweiler and W. L. Grube, eds), Elsevier, Amsterdam, 1959, стр. 189.
 71. E. R. Fitzgerald, Phys. Rev. 108, 690 (1957).
 72. J. Brinkman, J. Appl. Phys. 25, 961 (1954).
 73. E. W. Müller, Sci. American 197, 113 (1957).
 74. G. Wehner, Advances in Electronics and Electron Phys. 7, 239 (1955).
 75. J. F. Mulson and E. W. Müller, 6th Field Emission Symposium, Washington, D. C. (1959).
-