

## *Раздел первый*

# **ЧИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ВАКУУМНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**

## **СВЕРХВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩАЯ ПОЛЕВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ: НАБЛЮДЕНИЕ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ УГЛЕРОДНЫХ МОНОАТОМНЫХ ЦЕПОЧЕК**

*И.М. Михайловский, Е.В. Саданов, Т.И. Мазилова,  
В.А. Ксенофонов, О.А. Великодная*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: mikhailovskij@kipt.kharkov.ua*

Разработанная недавно высокополевая методика изготовления атомных цепочек сделала возможным достижение в полевом электронном эмиссионном микроскопе (ПЭЭМ) ультравысокого разрешения, которое использовано для прямого наблюдения внутриатомной электронной структуры. Применяя криогенный ПЭЭМ, удалось разрешить пространственные конфигурации атомных орбиталей, которые соответствуют квантовым состояниям атома на конце свободностоящих углеродных атомных цепочек. Полученный результат демонстрирует возможность визуализации основных аспектов квантовой механики и может способствовать появлению и развитию новых подходов в области нанотехнологий.

PACS: 61.05.-a; 68.37.Vj; 81.07.Vb

### **ВВЕДЕНИЕ**

Интерес к материалам на основе углерода как элемента, обеспечивающего огромное структурное многообразие, закономерно привел к открытию фуллеренов, нанотрубок, графенов и атомных углеродных цепочек. С использованием таких объектов в нанотехнологии будущего связаны большие надежды. Особые конечные состояния, характерные для ряда этих объектов и во многом определяющие их свойства, являются предметом пристального внимания исследователей. Применение высокополевых методов исследования дает возможность получать информацию на атомном уровне о конечных состояниях. В частности, с использованием материалов, изготовленных по газофазной технологии, было получено полевое ионное изображение купола закрытой нанотрубки [1], где реализовано атомное разрешение, приближающееся к 1 Å. В основе функционирования всех высокополевых методик лежит применение образцов острой формы, поэтому использование атомных углеродных цепочек, имеющих предельно малые поперечные размеры, в качестве объектов исследования является наиболее перспективным.

Углеродные атомные цепочки имеют чрезвычайно высокие стабильность и плотность тока разрушения, что обуславливает возможность их применения в целуюглеродной молекулярной электронике. В опубликованных работах, где предпринимались попытки реализации свободностоящих углеродных атомных цепочек, высокоразрешающая микроскопия использовалась с целью контроля и анализа структуры [1-5]. Полевая эмиссионная электронная микроскопия [6] и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) [7, 8] были использованы, в частности, для прямого анализа локальной плотности со-

стояний (ЛПС) одиночных атомов, однако симметрия электронных состояний рассматривалась только косвенно, а внутриатомная электронная структура или формы атомных орбиталей были известны только из теоретических расчетов. В настоящее время существуют несколько типов микроскопов, которые характеризуются атомным разрешением. Это полевой ионный микроскоп (ПИМ), сканирующий туннельный микроскоп в различных инструментальных формах и высокоразрешающий электронный микроскоп. Сканирующая туннельная спектроскопия и полевая эмиссионная электронная микроскопия обеспечивают прямое зондирование дискретной электронной структуры нанообъектов [8-11]. Сверхвысоковакуумные низкотемпературные СТМ [7] и ПЭЭМ [6] могут быть использованы для проведения локальных спектроскопических измерений на отдельном атоме. ПЭЭМ обеспечивает возможность наблюдения одиночных квантовых точек (молекул и атомных кластеров). Органические молекулы в этом случае формируют на люминесцентном экране яркие мультиплеты или некоторые нерегулярные формы ПЭЭМ-изображений, известные как молекулярные картины [12-14]. Наблюдение атомов в ПЭЭМ возможно лишь в специальных случаях [6,15]. ПИМ-, СТМ- и ПЭЭМ-изображения одиночных атомов имеют вид относительно широких бесструктурных пятен, распределение яркости в которых может быть аппроксимировано распределением Гаусса. Это дает основание рассматривать такие изображения, скорее, как детектирование отдельных атомов, чем получение их реальных изображений.

Для каждого из этих микроскопов с атомным разрешением требуются образцы различной конфигурации. Разрешение ПЭЭМ существенно зависит от геометрии образца, которая определяет фактор

усиления поля над его вершиной. Основной путь повышения разрешения ПЭЭМ - миниатюризация острых образцов [15,16]. Прогресс в изготовлении углеродных атомных цепочек [3] сделал возможным достижение экстремально высоких факторов усиления поля, соответствующих субангстремному разрешению полевого ионного микроскопа [17,18]. Одномерные атомные цепочки, нанотрубки и графеновые наноленты конечных размеров проявляют особые электронные состояния, локализованные на концах [11,19], что может быть использовано в будущем в наноэлектронных устройствах. Измерения методом сканирующей туннельной спектроскопии обнаружили существование квантовых конечных электронных состояний, в которых трансформируются уровни энергии и ЛПС у атомных цепочек, расположенных на подложке [11]. Однако пространственная конфигурация волновых функций конечных состояний экспериментально не была охарактеризована.

## МЕТОДИКА

В качестве исходного материала для исследования были опробованы различные коммерческие волокна типа Ровилон и высокомодульные полиакрилонитрильные волокна ПАН с температурами графитизации 900, 1500, 2000, 2600 °С, применявшиеся ранее в ПИМ-экспериментах [20]. Основные результаты получены на ПАН-волокнах диаметром 7 мкм, прошедших обработку при 1500 °С и состоящих из наноприлл со средним поперечным размером 20...50 нм.

Эксперименты выполнялись в полевым эмиссионном микроскопе при 4,2 К в условиях сверхвысокого вакуума. Отдельное пятно изображения на экране микроскопа создавалось пучком электронов, эмитированных конечным атомом цепочки (рис. 1,а). Детали эксперимента, включающие получение в камере микроскопа атомных цепочек, закрепленных на углеродном параболическом острие радиусом менее 1 мкм, описаны ранее [17,18]. Контролируемое формирование углеродных атомных цепочек на вершине мезоскопических острий проходило в результате развития высокополевого аправелинга [21]. Атомные цепочки были получены при низких температурах в условиях высокого вакуума под действием положительного электрического напряжения 1...15 кВ. В процессе такой обработки напряженность электрического поля поддерживалась постоянной на уровне  $10^{11}$  В/м. Все ПЭЭМ-эксперименты выполнялись в сверхвысоковакуумной камере при давлении  $1 \cdot 10^{-7}$  Па. Сверхвысоковакуумные условия предотвращали попадание атомов остаточного газа на изучаемую поверхность. Глубокое охлаждение образца препятствовало миграции молекул остаточных газов, адсорбированных на поверхности поддерживающего углеродного острия. Микроканальная пластина с изображающим экраном использовалась в качестве анода. Эффективный диаметр экрана составлял ~ 60 мм. Локальные характеристики полевого эмиссионного тока определялись методом компьютерного цифрового микрофотометрирования с целью исключения неоп-

ределенностей, связанных с вторичной эмиссией, возникающей при высоких напряжениях в полевым эмиссионном микроскопе. Изменения яркости изображения в плоскости экрана отображают угловые вариации плотности полевого эмиссии с вершины цепочки. Для получения статистически достоверной информации об особенностях ПЭЭМ-изображений атомов углеродных цепочек были исследованы 42 атомные цепочки, полученные в результате высокополевого обработки. Распределение по длине атомных цепочек вычислялось по фактору сжатия изображения. Средняя длина цепочек 5,9 нм со среднеквадратичным отклонением 2,5 нм.

Для исследования механизма образования атомных цепочек в сильных электрических полях было проведено математическое моделирование процесса аправелинга (трансформации графена в атомную цепочку). Расчеты выполнены классическим методом молекулярной динамики с привлечением потенциала Терсова-Бреннера [22]. Сила электрического поля, производящая осевое натяжение, прилагалась к атому на вершине цепочки и при моделировании составляла 0,2...6,0 нН. Компьютерная единица времени равнялась  $3,526 \cdot 10^{-14}$  с; временной шаг –  $7,052 \cdot 10^{-16}$  с. Взаимодействие между монослоями (графенами) графита, определяемое слабыми силами Ван-дер-Ваальса, при моделировании не учитывалось. Модель графена, используемая в вычислениях, содержала 33 взаимодействующих и 30 граничных атомов, расположенных в конфигурации «зигзаг». Жесткие граничные условия, налагаемые на края графена, удерживали граничные атомы в решеточных положениях. Модель была устойчива относительно фазовых превращений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Свободностоящие углеродные атомные цепочки, закрепленные на углеродном острие, характеризуются высокими механическими свойствами и могут в атомном масштабе обеспечить предельно большие токи электронной эмиссии. Субангстремное разрешение ПИМ-изображений закрепленных углеродных атомных цепочек позволяет демонстрировать возможность квантового движения атомных цепочек и визуализировать в реальном пространстве их волновые функции вблизи основного квантового состояния [18]. Ток полевого эмиссии может быть представлен как произведение частоты падения свободных электронов на поверхностный барьер и соответствующего коэффициента проникновения. В связи с тем, что вклад в полевою эмиссию дают состояния, лежащие только вблизи уровня Ферми, поток туннелирующих электронов в ПЭЭМ пропорционален плотности электронных состояний [16, 23], а двумерные картины ЛПС соответствуют пространственной конфигурации плотности вероятности, описываемой волновой функцией  $|\psi|^2$ .

Контраст на ПЭЭМ-изображении не является абсолютно четким, потому что электроны, эмитируемые из некоторой точки образца, имеют поперечную скорость, в результате чего происходит размытие пятна на люминесцентном экране. Разрешение

ПЭЭМ может выражаться в терминах параметра  $\delta$ , который определяется как отношение минимального диаметра пятна изображения к увеличению изображения  $M$ .

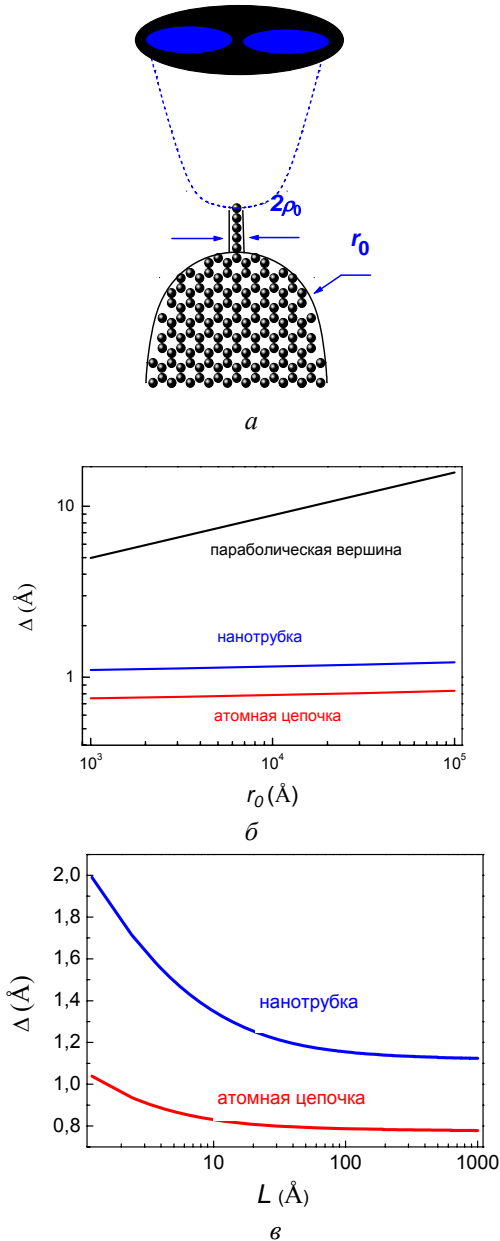


Рис. 1. Высокорастворяющий полевой эмиссионный электронный микроскоп. Электронная эмиссия от отдельно стоящей атомной цепочки, закрепленной на параболической вершине и возвышающейся перед люминесцентным экраном (а). Зависимость теоретического разрешения ПЭЭМ от радиуса поддерживающего параболического электрода для углеродных атомных цепочек, закрытых углеродных нанотрубок с фуллереновой шапочкой и обычных параболических эмиттеров (б). Разрешение ПЭЭМ, вычисленное как функция длины углеродных атомных цепочек и нанотрубок (в)

Существуют как минимум три фактора, определяющие разрешение ПЭЭМ, а именно: скорость электрона вблизи уровня Ферми, принцип неопределенности и геометрический коэффициент увеличения, зависящий от формы вершины образца. Раз-

решение ПЭЭМ-изображений нанобъектов с увеличением  $M > 10^6$  определяется в основном принципом неопределенности [15]. В этом приближении разрешение можно представить как  $\delta = (2\hbar\tau/m_e M)^{1/2}$ , где  $m_e$  - масса электрона, а  $\tau$  - время его пролета от острия к экрану. Время  $\tau$  практически равно времени пролета электронов с полной энергией  $eV$ , где  $e$  - заряд электрона и  $V$  - приложенный потенциал.

Углеродная атомная цепочка обладает металлической проводимостью и способна полностью экранировать приложенное электрическое поле, в результате чего над конечным атомом растет напряженность электрического поля. Для определения разрешения изображений атомной цепочки на острейшем электроде была использована модель "цилиндр на параболоиде" [18] (см. рис. 1,а). В этой модели атомные цепочки высотой  $l$ , имеющие цилиндрическую форму, закрыты полусферой с радиусом  $\rho_0 = 0,12$  нм [23] и нормальны параболическому электроду с радиусом кривизны  $r_0$ . Углеродная атомная цепочка является идеальным проводником, а её поверхность – эквипотенциальна, в результате чего силовые линии и начальная часть траектории электронов ортогональны к эффективной электронной поверхности (см. рис. 1,а). Радиально расходящиеся силовые линии электрического поля, нормальные к поверхности на малом расстоянии, сжимаются по мере удаления. Параболическое сжатие силовых линий уменьшает фактическое увеличение.

Увеличение ПЭЭМ-изображений пропорционально отношению расстояния образец-экран  $R$  к радиусу вершины  $\rho_0$  образца:  $M = R/\beta\rho_0$ , где  $\beta$  - коэффициент сжатия изображения. Для традиционных ПЭЭМ-образцов в форме параболоида  $\beta$  составляет  $\sim 1,5$ , однако для одномерных цепочек на острие его значение существенно выше.

Коэффициент сжатия изображения определяется выражением:

$$\beta = \xi(r_0/L)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $L$  – полная длина атомной цепочки ( $L = l + \rho_0$ ) и  $\xi$  - численная константа, которая почти не зависит от конфигураций цепочек и поддерживающего острия, и имеет значение 1,145 [18]. Фактор увеличения поля для вершины цепочки в модели параболоида равен  $\gamma = 1,05(2 + L/\rho_0)^{0,99}$ . Можно показать, что поле  $F$  на конце цепочки, закрепленной на вершине параболического острия, равно  $F = 2\gamma V/r_0 \ln(2R/r_0)$ . Используя эти соотношения, получим следующее выражение для минимального размера разрешаемых эмиссионных пятен на ПЭЭМ-изображениях свободностоящих линейных нанобъектов:

$$\delta = (2\hbar\xi\rho_0)^{1/2} \left[ \frac{em_e}{\gamma} LF \ln(2R/r_0) \right]^{-1/4}. \quad (2)$$

Напряженность поля  $F$  в ПЭЭМ-исследованиях углеродных атомных цепочек обычно варьируется в узком интервале значений вблизи  $10^9$  В/м [3]. Разрешение определяется принципом неопределенности и коэффициентом увеличения изображения, главным образом, зависящим от радиуса  $\rho_0$  и длины

$L$  цепочки (нанотрубки). Несмотря на частичное перекрытие изображений, два эмиссионных пятна диаметром  $\delta$  будут разрешаться при положительных значениях отношения  $\mu = (j_0 - j_m)/j_0$ , где  $j_0$  и  $j_m$  - плотности электронного тока в центрах эмиссии и средней точке между двумя пятнами соответственно [24]. Полевая эмиссия может быть промоделирована с помощью аппроксимации конфигурации цепочки цилиндрической трубкой радиуса  $\delta/2$  с непроницаемыми стенками [25]. В этом случае плотность вероятности эмиссии описывается функцией Бесселя нулевого порядка. В рамках этого приближения разрешение в плоскости  $\Delta$  определяется минимальным расстоянием между двумя эмиссионными пятнами, отвечающими положительному значению  $\mu$ . Для такой плотности вероятности разрешение  $\Delta$  равно  $0,46 \delta$ .

На рис. 1, б показана зависимость разрешения как функции радиуса поддерживающего электрода для атомных цепочек, нанотрубок и параболических образцов. Разрешение ПЭЭМ в основном определяется радиусом вершины  $\rho_0$  и только во вторую очередь - размерами поддерживающего электрода  $r_0$ . Зависимость разрешения от длины углеродной атомной цепочки ( $\rho_0 = 1,2 \text{ \AA}$ ) и закрытой углеродной нанотрубки с шапочкой фуллерена на вершине ( $\rho_0 = 5,1 \text{ \AA}$ ) (см. рис. 1, в) была вычислена для типичных условий:  $r_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ,  $R = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$  и  $F = 5 \cdot 10^9 \text{ В/м}$ . Разрешение для атомных цепочек и нанотрубок превышает стандартное разрешение полевого эмиссионного электронного микроскопа на порядок. Напряженность поля, увеличение и разрешение возрастают по мере уменьшения радиуса цилиндрической части образца. Применение в ПЭЭМ таких нанообразцов радикально повышает разрешение, вплоть до субангстремного уровня, что позволяет не только выявить отдельный атом, но и получить его детальное изображение.

Для проведения систематических исследований конфигурации квадрата волновой функции  $|\psi(\rho, z, \varphi)|^2$  мы использовали низкотемпературный ПЭЭМ. Большинство полученных ПЭЭМ-изображений конечных атомов углеродных цепочек имели симметрию (рис. 2), которая соответствует ярким пятнам в форме синглетов и дублетов, а иногда в виде пятен произвольной формы. Фотографии на рис. 2, а и б были получены при напряжении 425 В и токах 550 и 150 нА соответственно. Первое полевое электронное эмиссионное изображение конечного атома имеет центрально-симметричное распределение яркости с максимальной интенсивностью в центре, как можно ожидать для  $s$ -подобного состояния, в то время как на втором изображении в центре четко проявляется узловая линия, характерная для  $p$ -подобного состояния. Угловая протяженность изображения ПЭЭМ-образцов в  $s$ -подобном состоянии равна  $(0,12 \pm 0,02)$  рад. Это значение соответствует коэффициенту сжатия 17,4 и длине атомной цепочки равной 4,33 нм, рассчитанной из уравнения (1).

Исчезновение или перемещение только части ПЭЭМ-изображения никогда не регистрировалось:

синглеты и дублеты всегда вели себя как единое целое. Некоторые изображения синглетов и дублетов исчезали в течение примерно десяти секунд после их появления. Остальная часть локализованных ПЭЭМ-изображений оставалась стабильной. При электронных токах, больших 100 нА, синглет мог случайным образом перестроиться в дублет и наоборот. Рис. 2, в и г демонстрируют характерные изображения двух атомов, один из которых самопроизвольно изменяет вид ПЭЭМ-изображения при постоянном напряжении (440 В). Это изменение соответствует  $s \rightarrow p$ -превращению электронных орбиталей конечного атома. Конфигурация ПЭЭМ-изображения второго атома при этом остается неизменной. Состояние без узловой линии, т.е.  $s$ -подобное состояние, дает больший ток, чем  $p$ -подобное состояние при одном и том же напряжении. Аналогичный результат по величине полевого эмиссионного тока для  $s$ -подобного состояния был недавно получен в расчетных экспериментах для сверхтонкой металлической нанопроволоки [26].

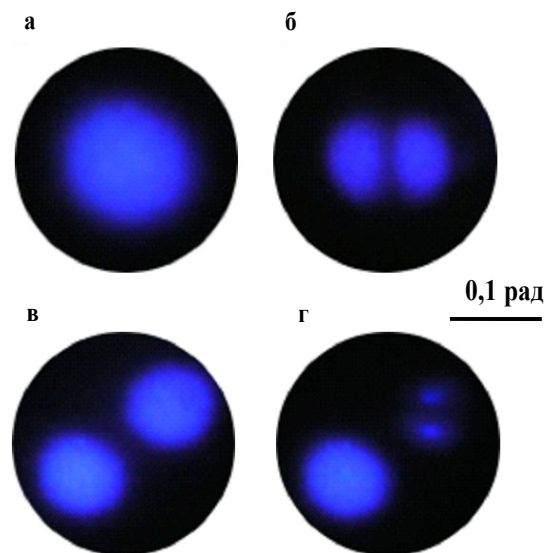


Рис. 2. ПЭЭМ-изображения конечных атомов углеродных цепочек. Синглет (а) и дублет (б) получены при напряжении 425 В; в - изображения двух атомов в виде синглетов на конце двух цепочек; г - самопроизвольное  $s \rightarrow p$ -превращение при постоянном напряжении одного из атомов, показанных на (в)

Другой пример взаимного превращения атомных ПЭЭМ-изображений показан на рис. 3. Представленное на рис. 3, а ПЭЭМ-изображение характеризуется наличием размытой узловой линии и локальной затемненной области в верхней части снимка. Такой смешанный ПЭЭМ-контраст может быть результатом последовательных превращений одного в другое  $s$ - и  $p$ -подобных состояний (изображения б и в на рис. 3). Полевой эмиссионный ток с конечного атома при  $p \rightarrow s$ -превращении возрастает на два порядка. Двумерная пространственная схема распределения линий постоянной яркости, соответствующая смешанному ПЭЭМ-изображению (см. рис. 3, а), получена с использованием высокоразрешающей

цифровой фотокамеры и дальнейшей компьютерной обработкой снимков. Яркость пропорциональна плотности электронного тока  $j$  и нормирована на его максимальное значение  $j_m$ . Линии 1–4 соответствуют  $j/j_m$  равным 0,20; 0,30; 0,45 и 0,50 соответственно.

Яркие синглеты, дублеты и смешанные изображения органических молекул были ранее получены в полевом эмиссионном микроскопе [12–14]. До настоящего времени большинство из предложенных механизмов формирования таких молекулярных картин опирается как минимум на два подхода: мономолекулярную [12] и волноводную [14, 27] модели. В рамках волноводной модели, объясняющей большинство экспериментальных результатов, природа молекулярных изображений связывается с распространением электронных волн вдоль цилиндрического «волновода», сформированного молекулярным комплексом. В рамках этих моделей находит объяснение ряд экспериментальных фактов, однако механизм спонтанных превращений атомных ПЭЭМ-изображений остается не ясен. Представленные в настоящей работе изображения по внешнему виду подобны полевым эмиссионным изображениям молекул, хемосорбированных на вершине однослойных углеродных нанотрубок [28]. Однако в наших экспериментах сверхвысоковакуумные условия, предварительная очистка поверхности полевым испарением и подавление поверхностной миграции примесей путем охлаждения до 4 К предотвращают адсорбцию атомов остаточного газа на вершине атомных цепочек.

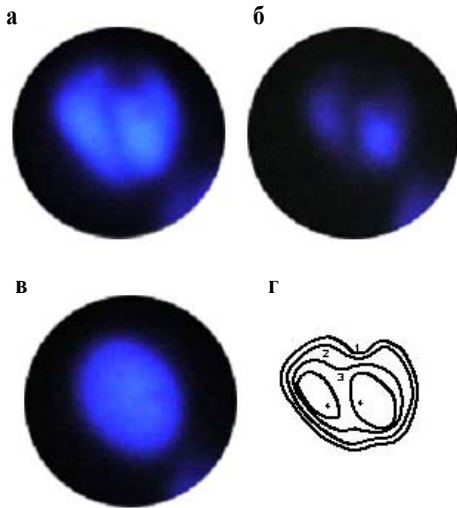


Рис. 3. Превращения атомных ПЭЭМ-изображений. Смешанное состояние (а) трансформируется последовательно в  $p$ -подобное (б) и  $s$ -подобное (в) состояния. Ток полевой эмиссии с конечного атома увеличивается в 85 раз при  $p \rightarrow s$ -превращении; г - пространственная схема линий постоянной яркости, соответствующая смешанному (а) состоянию на ПЭЭМ-изображении

Для сравнения наблюдаемого вида квадрата волновой функции с расчетным ее значением мы использовали представления основного состояния линейных углеродных цепочек, демонстрирующих осевую симметрию, с помощью разложения волно-

вой функции  $\psi$  в ряд по ортогональной системе цилиндрических волновых функций [29] в форме:

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \sum_{G_\rho} \sum_{G_z} C_j(G_\rho, G_z) \Phi_{G_\rho G_z}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где  $G_\rho$  и  $G_z$  являются волновыми векторами и  $\Phi_{G_\rho G_z}(\mathbf{r})$  - решениями уравнения Шредингера.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Phi_{G_\rho G_z}(\rho, z, \varphi) = \varepsilon_{G_\rho G_z} \Phi_{G_\rho G_z}(\rho, z, \varphi). \quad (4)$$

Здесь  $(\rho, z, \varphi)$  - цилиндрические координаты свободных электронов, заключенных внутри длинной цилиндрической трубки радиусом  $\rho_0$  и  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ , и  $0 \leq \rho \leq \rho_0$ . Требованием граничных условий является стремление к нулю радиальной волновой функции на внутренней поверхности цилиндра:  $\Phi_{G_\rho G_z}(\rho_0, z, \varphi) = 0$ . Движение электронов вдоль  $z$ -направления независимо от движения в поперечной плоскости. Для таких условий решение уравнения Шредингера представлено в виде функции Бесселя первого рода  $n$ -го порядка, умноженной на волновую функцию плоской волны, распространяющейся в направлении  $z$ , и на азимутальный фазовый коэффициент:

$$\Phi_{G_\rho G_z}(\rho, z, \varphi) = e^{iG_z z} J_n \left( \rho \sqrt{\frac{2m_e E_\rho}{\hbar^2}} \right) e^{\pm i n \varphi}, \quad (5)$$

где  $E_\rho$  - радиальная компонента кинетической энергии электрона. Радиальное ограничение приводит к квантовому движению электрона в направлении, перпендикулярном оси цепочки, с квантованием по энергиям. Спектр собственных значений энергии является дискретным  $E_\rho^{n,i} = \hbar^2 X_{n,i}^2 / 2m_e \rho_0^2$ , где  $X_{n,i}$  означает  $i$ -й корень функции Бесселя первого рода  $n$ -го порядка.

Контраст эмиссионных картин соответствует квадрату волновой функции отдельных состояний с концентрическим распределением яркости для  $s$ -состояния и с явно выраженной узловой линией, характерной для  $p$ -состояния. Вычисления показали, что  $E_\rho^{0,1} < E_\rho^{1,1} \ll E_\rho^{0,2} < E_\rho^{1,2}$  и поэтому состояниями, отвечающими высшим угловым моментам, можно пренебречь. Таким образом, мы можем качественно объяснить часто наблюдающийся контраст ПЭЭМ-изображений соответствием  $s$ - и  $p$ -состояниям. Распределение локального туннельного тока над нанобъектом в основном отражает ЛПС, как схему распределения плотности вероятности  $|\Phi|^2$  в реальном пространстве. Следует отметить, что в некоторых специальных случаях локальный ток зависит от пространственной структуры поверхностного барьера, который может быть существенно анизотропным над молекулами [13]. Сравнение экспериментально полученных ПЭЭМ-изображений (см. рис. 2 и 3) с теоретическими расчетами амплитуды электронных волновых функций для углеродных атомных цепочек (рис. 4) показывает хорошее соответствие.

Мы видим, что основное состояние и первое возбужденное состояние, локализованные на конечном атоме, имеют ожидаемые  $s$ -подобную и  $p$ -подобную симметрии соответственно. Уравнения (3) и (5) хорошо описывают изображения волновых функций, которые мы наблюдаем в виде  $s$ -подобных и  $p$ -подобных состояний (см. рис. 4,а и б). Квадрат волновых функций нормирован на их максимальное значение. Предсказанная симметрия основного и первого возбужденного состояний соответствует экспериментальным наблюдениям. Подобным образом суперпозиция  $s$ - и  $p$ -состояний (см. рис. 4,д) проявляется на ПЭЭМ-изображениях наличием смешанного контраста (см. рис. 3,а и г). Квадрат волновой функции  $|\psi|^2$  для этого состояния является линейной комбинацией первых двух членов ряда (3).

Повышение напряженности поля может вызвать небольшое возрастание размера и яркости дублетов, но промежуток между любыми парами максимумов практически постоянен и отношение размера этого промежутка к максимальному диаметру пятна изображения равно  $2,11 \pm 0,10$ . Это соотношение, полученное из уравнения (5), составляет 2,081 (см. рис. 4, г и д). Совпадение экспериментальных и расчетных пиков, а также во многом близкое соответствие рассчитанных пространственных картин с реальными ПЭЭМ-изображениями иллюстрируют, что некоторые особенности орбиталей конечного атома могут воспроизводиться уравнением (5).

Уширение экспериментальных пиков (см. рис.4,в и г) - это результат некоторого размытия изображений, причиной которого, в частности, может быть распределение поперечных моментов эмитированных электронов. Таким образом, можно сделать вывод, что ПЭЭМ-изображения отображают пространственное распределение конечных электронных состояний нанопроволок атомного масштаба. Механизм самопроизвольного  $s \rightarrow p$ -превращения в условиях постоянства напряжения остается невыясненным.

Чтобы оценить возможный вклад тепловых колебаний в размытие ПЭЭМ-изображений, проводилось математическое моделирование механических осцилляций углеродной одноатомной цепочки, закрепленной на краю графена. Расчеты выполнялись методом молекулярной динамики с привлечением потенциала Терсова-Бреннера [22]. Предполагалось, что цепочка находится в тепловом контакте с макрообъектом, имеющим температуру  $T$ . Атому в точке закрепления цепочки каждые  $8,85 \cdot 10^{-15}$  с давалась новая скорость, скорректированная с распределением Максвелла по скоростям для  $T$  [30]. Типичные тепловые поперечные колебания углеродной цепочки с  $L = 1,12$  нм при 300 К показаны на рис. 5. Основная частотная мода для напряженности поля  $5,0 \cdot 10^9$  В/м, характерной для метода ПЭЭМ, составляет 0,19 ТГц. Амплитуды тепловых колебаний свободностоящих углеродных атомных цепочек сравнительно велики (около 2 Å) и дают определенный вклад (0,19 рад) в увеличение угла электронной эмиссии с вершины. Однако это значение заметно

меньше типичного полного угла полевой эмиссии ( $2/3 \pi$ ) [16] и будет оказывать лишь малое влияние на размытие ПЭЭМ-изображений, даже при сравнительно высокой температуре (300 К).

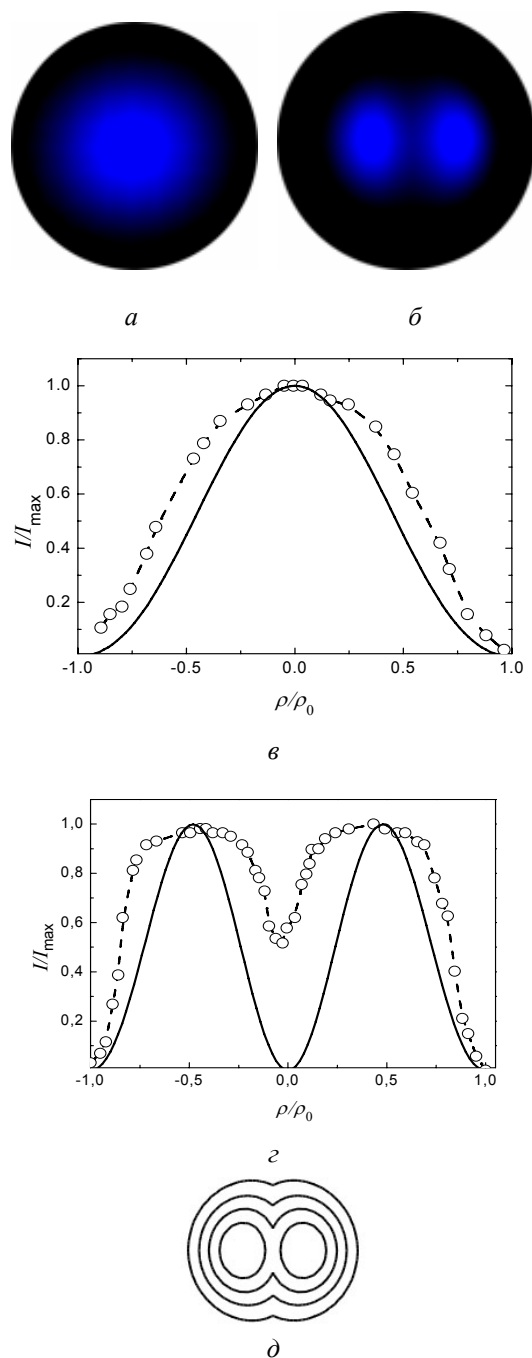


Рис. 4. Пространственное изменение квадрата волновой функции ПЭЭМ-изображений атома на конце углеродной цепочки, полученных расчетным путем для  $s$ - (а) и  $p$ - (б) орбиталей соответственно. Вычисленные профили  $|\Phi|^2$  на основе уравнений (3) и (5) (в, г). Пунктирные линии соответствуют экспериментальным данным на (в) и (г), а непрерывные линии - расчетным амплитудам квадратов волновых функций. Двумерная, полученная расчетным путем, контурная схема плотности вероятности соответствует равновероятной суперпозиции  $s$ - и  $p$ -орбиталей (д)

На рис. 5 показаны ПЭЭМ-изображения конца атомной углеродной цепочки при 300 К, соответствующие токам 7, 20 и 37 пА, снятые при напряжениях 330, 340, и 360 В соответственно. Сравнение этих изображений с полученными при 4 К (см. рис. 3, а и в) показывает отсутствие существенных отличий. В то же время следует подчеркнуть, что при низкой температуре конечный атом цепочки взаимодействует с графеновым слоем через поддерживающую линейную атомную цепочку, испытывающую квантовые осцилляции [18], поэтому детальная интерпретация ПЭЭМ-изображений требует аккуратного теоретического рассмотрения с учетом квантового характера поддерживающей цепочки.

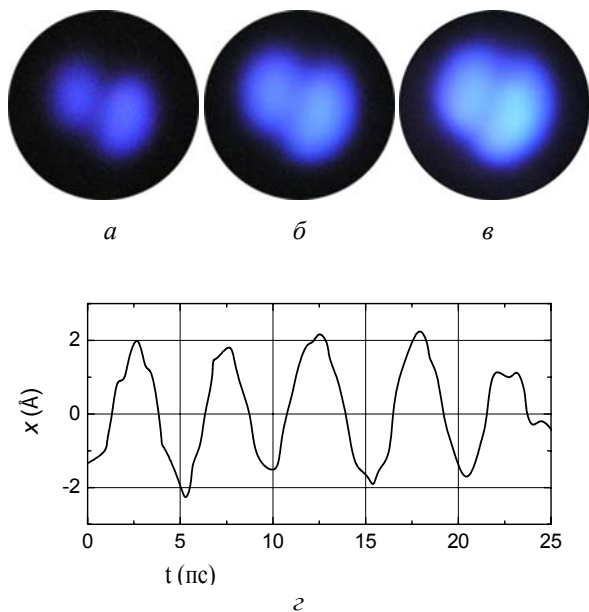


Рис. 5. ПЭЭМ-изображения конечного атома углеродной цепочки при 300 К, полученные при напряжениях 330 (а), 340 (б) и 360 В (в). Термические колебания конечного атома цепочки при такой температуре показаны на графике (г)

Угловая симметрия  $s$ -орбиталей отображается в угловой симметрии ПЭЭМ-изображений (см. рис. 2, а; 4, а и 5, а-г). Существенная асимметрия яркости ПЭЭМ-изображения (см. рис. 5) указывает на нарушение локальной осевой симметрии у вершины цепочки. Принимая во внимание, что радиус атомной цепочки  $\rho_0$  на порядки величины меньше размеров поддерживающего электрода, рассматриваемое эллиптическое искажение ПЭЭМ-изображений не может вызываться асимметрией поддерживающего электрода. Следует отметить, что в условиях сверхвысокого электрического поля процесс анравелинга графенового слоя является квазиadiaбатическим и не происходит при постоянной температуре. Последовательное сжатие атомных связей в процессе анравелинга приводит к резкому уменьшению потенциальной энергии и возникновению атомных колебаний. Средняя амплитуда колебаний соответствует температуре примерно  $10^4$  К [3, 30].

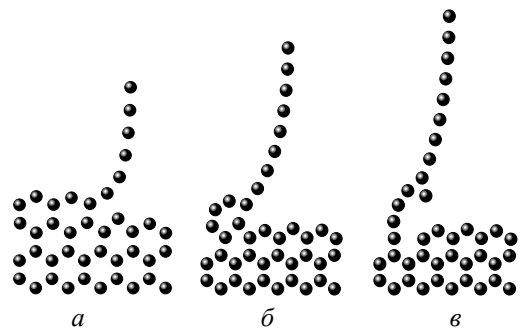


Рис. 6. Формирование углеродной нанопроволоки с ответвлением в процессе анравелинга графена; а–в соответствуют различным стадиям процесса

Таким образом, анравелинг протекает в сверхвысокотемпературной поверхностной области углеродного волокна. Взрывной локальный перегрев атомных цепочек переводит их в существенно неравновесное состояние. На рис. 6 показана динамика процесса анравелинга для одиночной цепочки, вытягиваемой с края графенового листа: в начале процесса (а); после  $7,0 \cdot 10^{-14}$  (б), после  $1,41 \cdot 10^{-13}$  (в). Анравелинг графена в сильных электрических полях может сопровождаться вытягиванием дополнительных атомов и появлением у атомных цепочек ответвлений (см. рис. 6, в).

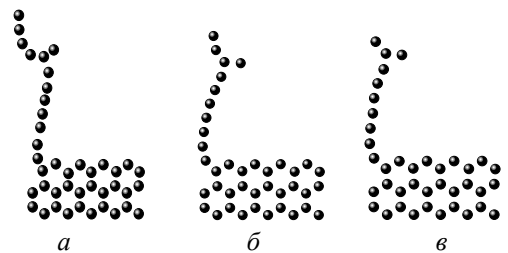


Рис. 7. Конфигурации атомных цепочек с ответвлениями, состоящих из: 12 (а), 10 (б) и 9 (в) углеродных атомов

Рис. 7 показывает конфигурации релаксированных атомных цепочек с ответвлениями после анравелинга в течение  $4,2 \cdot 10^{-13}$  с. Релаксация таких нелинейных атомных цепочек приводит к существенному нарушению азимутальной симметрии цепочки. Это может вызвать появление существенной угловой асимметрии ПЭЭМ-изображений конечного атома, наблюдаемого на рис. 5.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двумерное изображение волновой функции электронов дает наглядную визуализацию основных аспектов квантовой механики и может способствовать появлению и развитию новых подходов в области нанотехнологий. Полевая эмиссионная электронная микроскопия и сканирующая туннельная микроскопия были использованы для прямого зондирования локальной плотности состояний одиночных атомов, однако симметрия электронных состояний рассматривалась только косвенно, а внутриатомная электронная структура или формы атомных

орбиталей были известны только из теоретических представлений.

В данной работе показано, что высокополевая методика изготовления углеродных атомных цепочек позволила достичь в ПЭЭМ ультравысокого разрешения, которое может быть использовано для прямого наблюдения в реальном пространстве двумерных изображений электронных орбиталей отдельных атомов. Исследовалась возможность повышения пространственного разрешения ПЭЭМ-изображений за счет уменьшения размеров наноразцов, вплоть до атомного масштаба, и получена информация о пространственном распределении электронов, эмитируемых конечным атомом углеродных цепочек. Атомные электронные состояния  $s$ - и  $p$ -вида проявляются на полевых электронных изображениях как синглеты и дублеты, которые находятся в качественном соответствии с аналитическими расчетами волновых функций. Благодаря применению криогенного ПЭЭМ пространственное распределение квадрата волновой функции электронов, отвечающее квантовым состояниям конечного атома свободной углеродной атомной цепочки, наблюдалось с субангстремным разрешением.

Мы благодарим В.М. Ажажу, А.С. Бакая, И.М. Неклюдова, В.И. Соколенко, Л.В. Танатарова и N. Wanderka за обсуждения и комментарии. Эти исследования поддерживались Национальной академией наук Украины, частично Deutsche Forschungsgemeinschaft и Международной Программой НАТО.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Ксенофонов, В.А. Гурин, И.В. Гурин, В.В. Колосенко, И.М. Михайловский, Е.В. Саданов, Т.И. Мазилова, О.А. Великодная. Низкотемпературная полевая ионная микроскопия углеродных нанотрубок // *ФНТ*. 2007, т. 33, № 10, с. 1128-1131.
2. T.D. Yuzvinsky, W. Mickelson, S. Aloni, G.E. Begtrup, A. Kis, and A. Zettl // *Nano Lett.* 2006, v. 6, p. 2718.
3. I.M. Mikhailovskij, N. Wanderka, V.A. Ksenofontov, T.I. Mazilova, E.V. Sadanov, O.A. Velicodnaja. Preparation and characterization of monoatomic C-chains: unraveling and field emission // *Nanotechnology*. 2007, v. 18, p. 475705; *Kharkov Nanotechnology Assembly-2007* / edited by I.M. Neklyudov, A.P. Shpak, V.M. Shulaev (Kharkov Institute of Physics and Technology, Kharkov, 2007) Preparation and characterization of atomic quantum C-wires: high-field unraveling, explosive field evaporation, and mechanical properties // *Kharkov Nanotechnology Assembly*. 2007, v. II, Thin films. p.78-84.
4. C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga, and S. Iijima // *Phys. Rev. Lett.* 2009, v. 102, p. 205501.
5. J. Ruitenbeek // *Physics*. 2009, v. 2, p. 42.
6. E. Rokuta, H.-S. Kuo, T. Itagaki, K. Nomura, T. Ishikawa, B.-L. Cho, I.-S. Hwang, T.T. Tsong, and C. Oshima. Field emission spectra of single-atom tips with thermodynamically stable structures // *Surf. Sci.* 2008, v. 602, p. 2508-2512.
7. M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler. Spectroscopy of a single adsorbed atom // *Phys. Rev. B*. 1993, v. 48, p. 2851-2854.
8. E.E. Vdovin, A. Levin, A. Patanè, L. Eaves, P.C. Main, Yu.N. Khanin, Yu.V. Dubrovskii, M. Henini, G. Hill. Imaging the electron wave function in self-assembled quantum dots // *Science*. 2000, v. 290, p. 122-124.
9. S.G. Lemay, J.W. Janssen, M. van den Hout, M. Mooij, M.J. Bronikowski, P.A. Willis, R.E. Smalley, L.P. Kouwenhoven, C. Dekker. Two-dimension imaging of electronic wavefunctions in carbon nanotubes // *Nature*. 2001, v. 412, p. 617-620.
10. T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and Ch.M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes // *Nature*. 1998, v. 391, p. 62-64.
11. J.N. Crain and D.T. Pierce. End states in one-dimensional atom chains // *Science*. 2005, v.307, p. 703-706.
12. A.J. Melmed and E.W. Müller. Study of molecular patterns in the field emission microscope // *J. Chem. Phys.* 1958, v. 29, p. 1037-1041.
13. G.R. Condon and J.A. Panitz. Mapping the field-emission tunneling barrier of organic adsorbates on tungsten // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 2000, v. 18, p. 1216-1221.
14. Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский, А.С. Поляков. Формирование микрообразований с упорядоченной структурой эмиссии в фуллереновых покрытиях полевых эмиттеров // *ЖТФ*. 2002, т. 72, в. 2, с. 111-115.
15. I. Brodie. The visibility of atomic objects in the field electron emission microscope // *Surf. Sci.* 1978, v. 70, p. 186-196.
16. R. Gomer. *Field Emission and Field Ionization*. New York: «American Inst. of Physics», 1993.
17. I.M. Mikhailovskij, G.D.W. Smith, N. Wanderka, and T.I. Mazilova. Non-kink wise field evaporation and kink relaxation on stepped W(112) surface // *Ultramicroscopy*. 2003, v. 95, p. 157-163.
18. T.I. Mazilova, I.M. Mikhailovskij, E.V. Sadanov, V.A. Ksenofontov. Field-ion microscopy of quantum oscillations of linear carbon atomic chains // *Nanoletters*. 2009, v. 9, № 2, p. 774-778.
19. A.K. Geim and K.S. Novoselov. *Nature Mater.* 2007, v. 6, p. 183.
20. В.А. Ксенофонов, А.С. Купряшкин, А.Г. Шаховской, Е.П. Шешин. Особенности спектров полевого испарения углеродных волокон // *ЖТФ*. 1991, т. 61, в. 6, с. 168-172.
21. A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire // *Science*. 1995, v. 269, p. 1550-1553.
22. D.W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B*. 1990, v. 42, № 15, p. 9458-9471.
23. A. Lorenzoni, H.E. Roman, F. Alasia, and R.A. Broglia. High-current field emission from an atom-



ic quantum wire // *Chem. Phys. Lett.* 1997, v.276, p.237-241.

24. D. Sestovic and M. Sunjic. Contributions of higher angular momentum states to lateral resolution in scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. B.* 1995, v. 51, p. 13760-13766.

25. J. Summhammer and J. Schmiedmayer. Wave aspects of electron and ion emission from point sources // *Physica Scripta.* 1990, v. 42, p. 124-128.

26. Ch.-K. Lee, B. Lee, J. Ihm, and S. Han. Field emission of metal nanowires studied by first-principles methods // *Nanotechnology.* 2007, v. 18, p. 475706.

27. А.П. Комар, А.А. Комар. Молекулы и комплексы молекул и атомов как волноводы электронных волн // *ЖТФ.* 1961, т. XXXI, в. 2, с. 231-237.

28. G.L. Martin and P.R. Schwoebel. Field electron emission images of multi-walled carbon nanotubes // *Surf. Sci.* 2007, v. 601, p. 1521-1528.

29. M. Bianchetti, P.F. Bounsante, F. Ginnelli, H.E. Roman, R.A. Broglia, and F. Alasia. Ab-initio study of the electromagnetic response and polarizability properties of carbon chains // *Phys. Rep.* 2002, v. 357, p. 459-513.

30. Y. Wang, X.-J. Ning, Z.Z. Lin, P. Li, and J. Zhuang. Preparation of long monatomic carbon chains: Molecular dynamics studies // *Phys. Rev. B.* 2007, v. 76, p. 165423.

31. K.R. Brown, D.A. Lidar, and K.B. Whaley // *Phys. Rev. A.* 2001, v. 65, p. 012307.

*Статья поступила в редакцию 28.10.2009 г.*

## **НАДВИСОКОРОЗРІЗНЮВАЛЬНА ПОЛЬОВА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ: СПОСТЕРЕЖЕННЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ ВУГЛЕЦЕВИХ МОНОАТОМНИХ ЛАНЦЮЖКІВ**

*І.М. Михайловський, Є.В. Саданов, Т.І. Мазилова, В.О. Ксенофонтов, О.О. Великодна*

Ультрависоке розрізнення польового електронного емісійного мікроскопа, яке розроблено нещодавно завдяки високопольовій методиці виготовлення атомних ланцюжків, може бути використано для прямого спостереження внутріатомної електронної будови. Використовуючи криогенний мікроскоп нам вдалося одержати зображення просторових конфігурацій атомних орбіталей, які відповідають квантовим станам атома на кінці вільностоячих вуглецевих атомних ланцюжків. Одержаний результат демонструє можливість візуалізації основних аспектів квантової механіки и може сприяти виникненню та розвитку нових підходів в галузі нанотехнологій.

## **ULTRARESOLUTION FIELD ELECTRON MICROSCOPY: IMAGING THE ATOMIC ORBITALS OF CARBON ATOMIC CHAINS**

*I.M. Mikhailovskij, E.V. Sadanov, T.I. Mazilova, V.A. Ksenofontov, O.A. Velicodnaja*

A recently developed high-field technique of atomic chains preparation has made it possible to attain the ultra-high resolution of field-emission electron microscopy, which can be used to direct imaging the intra-atomic electronic structure. By applying cryogenic field-emission electron microscopy, we are able to resolve the spatial configuration of atomic orbitals, which correspond to quantized states of the end atom in free-standing carbon atomic chains. Knowledge of the intra-atomic structure will make it possible to visualize generic aspects of quantum mechanics and also lead to new approaches for a wide range of nanotechnological applications.