

02;12

## Определение критического расстояния ионизации и зоны ионизации в процессе высокотемпературного полевого испарения молибдена

© Н.М. Блащенко, О.Л. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: O.Golubev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 16 марта 2016 г.

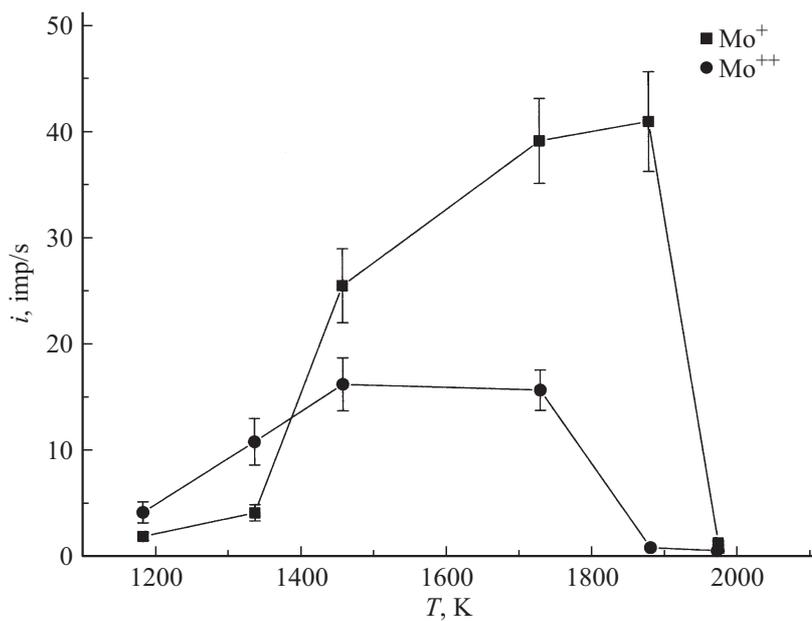
С помощью магнитного масс-спектрометра с полевым источником ионов изучалось стационарное полево испарение молибдена при высоких температурах эмиттера  $T \sim 2000$  К. В процессе испарения наблюдались только низкозарядные ионы  $\text{Mo}^{+2}$  и  $\text{Mo}^+$ . На основании измеренных энергий ионов и величин напряженности испаряющего поля  $F_{ev}$  были определены критические расстояния ионизации  $x_{cr}$  и зоны ионизации  $\Delta$  для одно- и двухзарядных ионов Мо. Величины  $x_{cr}$  и  $\Delta$  показали, что образование ионов в процессе испарения происходит на некоторых расстояниях от поверхности эмиттера.

Явление полевого испарения состоит в испарении поверхностных атомов в виде положительных ионов под воздействием только сильного электрического поля напряженностью  $F$  порядка нескольких десятков вольт на нанометр (обычно  $F \sim 10\text{--}60$  В/нм); известно это явление довольно давно [1]. Для создания сильного испаряющего электрического поля обычно используются эмиттеры–катоды из проводящего материала в виде острий с радиусом закругления в конце острия  $r \sim 50\text{--}150$  нм, к аноду же прикладывается высокое стационарное напряжение  $U \sim 10\text{--}15$  кВ. Впервые вопрос об определении такого расстояния от поверхности эмиттера, на котором происходит образование иона из атома, был поставлен при изучении процесса полевой ионизации газов, т. е. образования ионов под действием только сильного электрического поля. В присутствии сильного  $F$  при приближении атома к поверхности его энергия возрастает и для ионизации необходимо, чтобы уровень электрона в атоме располагался выше уровня Ферми в металле. При приближении к поверхности прозрачность барьера для электрона

повышается, и наконец при достижении некоего критического расстояния  $x_{cr}$  энергия уровня электрона становится равной энергии Ферми; в этом случае возможен туннельный переход электрона в металл и образование иона. Обычно значения величин  $x_{cr}$  для большинства газов лежат в пределах 0.46–0.60 nm, а величина зоны, в которой происходит ионизация, очень мала, как правило  $\Delta \sim 0.015–0.030$  nm вследствие того, что ближе  $x_{cr}$  атом ионизоваться не может, поскольку энергетический уровень электрона в атоме становится ниже уровня Ферми в металле и переход электрона в металл невозможен, а удаление атома от поверхности приводит к быстрому падению прозрачности потенциального барьера и падению вероятности ионизации [2].

Иная ситуация возникает в случае полевого испарения, когда ионы образуются за счет испарения и ионизации атомов самого острья-эмиттера. В случае классического полевого испарения при криогенных температурах  $T$  ионы бывают многозарядными и испаряющие поля достигают величин  $F_{ev} \sim 50–60$  V/nm; и в этом случае значения  $x_{cr}$  могут оказаться меньше радиуса атома. Авторы практически единственной корректной работы [3] пытались экспериментально определить величину  $x_{cr}$  по скорости полевого испарения  $W$ , и эта величина при небольшой скорости испарения  $10^{-2}$  моноатомного слоя в секунду в поле  $F_{ev} = 57$  V/nm оказалась весьма малой  $x_{cr} \sim 0.13$  nm, т.е. меньше условного радиуса атома вольфрама  $r = 0.143$  nm. Вследствие этого принято было считать, что величина  $x_{cr}$  не имеет в случае полевого испарения реального смысла и испарение атома в виде иона происходит непосредственно с поверхности эмиттера. Однако если использовать полевое испарение при достаточно высоких  $T$  эмиттера, то ситуация становится принципиально иной. Особенности полевого испарения при высоких  $T$  являются резкое понижение заряда испаряемого иона с ростом  $T$  вследствие заметного снижения величин  $F_{ev}$ , а также появление заметной величины энергии активации процесса испарения  $Q_n$  вместо нулевых практически ее значений в случае испарения при криогенных  $T$  [4–6]. Если величины  $Q_n$  уже не равны нулю, то и значения  $x_{cr}$  (будем называть эту величину критическим расстоянием, просто следуя традиции) также могут быть, с нашей точки зрения, более значительными.

Следовательно, главной задачей данной работы является определение расстояния от поверхности эмиттера, на котором происходит превращение атома в ион в процессе полевого испарения Mo при высоких  $T$ .



**Рис. 1.** Изменение токов  $i$  ионов  $\text{Mo}^+$  и  $\text{Mo}^{++}$  в зависимости от температуры  $T$  эмиттера.

Эксперименты проводились главным образом с эмиттерами из Mo, а также и W с использованием полевого магнитного масс-спектрометра с разрешением по массе  $\delta m/m \sim 1/200$ . Вакуум в приборе был не слишком высоким  $p \sim 10^{-8}$  Torr, однако это не имело принципиального значения в случае проведения экспериментов при высоких  $T \sim 2000$  К.

Каким же способом можно определить величину  $x_{cr}$ ? Прежде всего необходимо определить энергии образующихся в поле ионов. Ионы в ионном источнике вначале ускоряются до потенциала ускоряющего электрода  $U_a = 10-15$  kV, а затем замедляются до потенциала на коллекторе  $U_c$ . Если максимальная энергия иона в точности равна разности потенциалов между эмиттером и ускоряющим электродом, то  $U_c = 0$ , величина  $x_{cr}$  отсутствует и ионы образуются непосредственно на поверхности эмиттера; если же ионы рождаются на каком-то расстоянии от поверхности эмиттера, то энергии ионов будут меньше разности

потенциалов на величину  $U_c$ , и чем дальше от поверхности рождается ион, тем больше будет величина  $U_c$ . После определения величины  $U_c$  необходимо определить величину  $F_{ev}$ , при которой испаряется данный ион, и затем поделить эти величины.

На рис. 1 показано изменение тока ионов молибдена  $i$  в зависимости от  $T$  эмиттера. Сам по себе рост  $T$  приводит только к экспоненциальному росту  $i$  и не может влиять на заряд иона; изменения величин  $i$  ионов разных зарядов объясняются тем, что при одновременном воздействии высоких  $T$  и  $F$  происходит сложное изменение формы острейшего эмиттера и вследствие этого сложным образом меняется и величина  $F_{ev}$  даже при неизменном  $U_a$ , которая и определяет заряд иона [4]. Если в случае испарения при комнатной  $T$  на спектрах наблюдались в основном ионы  $Mo^{+3}$ , то рост  $T$  эмиттера приводил к заметному появлению ионов  $Mo^{+2}$  и  $Mo^+$ , при  $T \geq 1400$  К основной пик обусловлен ионами  $Mo^+$ . Видно, что при  $T \sim 1400$  К кривые тока пересекаются, что дает возможность определить величину  $F_{ev}$ . Предполагаем, что и в данном случае зависимость скорости полевого испарения от  $T$  характеризуется обычным законом Аррениуса, только величина энергии активации испарения зависит от приложенного поля. Согласно [2] полагаем, что величина ионного тока полевого испарения определяется выражением

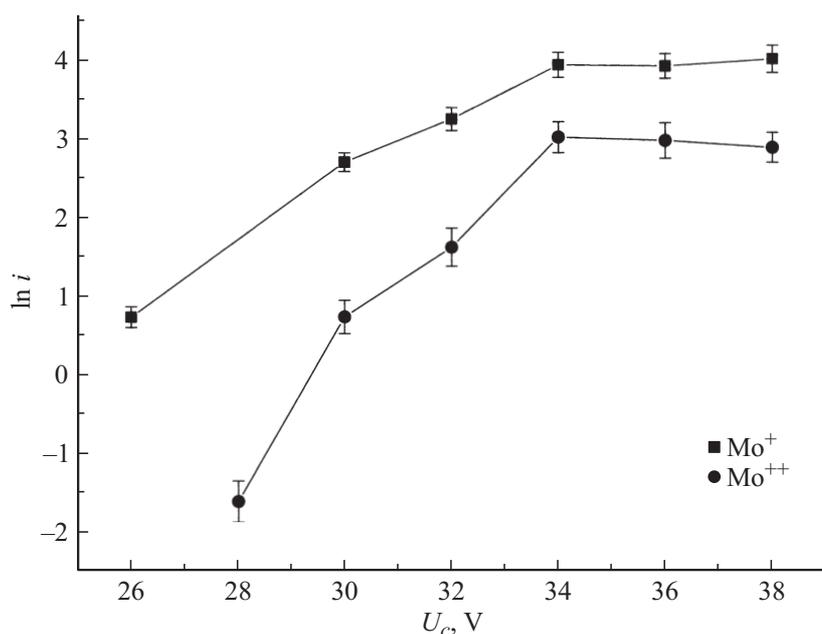
$$i = v_0 \exp(-Q_n/kT), \tag{1}$$

где  $v_0$  — предэкспоненциальный множитель, а  $Q_n$  — энергия активации испарения  $n$ -кратно заряженного иона. Выражение же для  $Q_n$  удобно представить в следующем виде:

$$Q_n = \lambda_0 + \sum_n I_n - n\varphi - 1.2n\sqrt{nF} + 3.45 \cdot 10^{-7} \alpha F^2, \tag{2}$$

где  $\lambda_0$  — теплота испарения материала эмиттера,  $I_n$  — потенциал ионизации  $n$ -кратно заряженного иона,  $\varphi$  — работа выхода эмиттера и  $\alpha$  — поляризуемость иона. При такой записи выражения величина  $Q_n$  получается непосредственно в eV, если  $F_{ev}$  определяется в V/nm, а  $\alpha$  — в nm<sup>3</sup>. Если токи одно- и двухзарядных ионов в точке пересечения равны, то равны и величины  $Q_n$ , т.е.  $Q_1 = Q_2$  и, пренебрегая членом с поляризациями:

$$F_{ev} = [(I_2 - \varphi)/2.19]^2. \tag{3}$$



**Рис. 2.** Изменение логарифмов токов  $i$  ионов  $\text{Mo}^+$  и  $\text{Mo}^{++}$  в зависимости от потенциала на коллекторе  $U_c$ .

Подставляя соответствующие величины  $I_2$  и  $\varphi$ , получим величину  $F_{ev} = 29.6 \text{ V/nm}$ , что заметно меньше величины  $F_{ev} = 46 \text{ V/nm}$  для случая испарения при криогенных  $T$ .

На рис. 2 представлены зависимости изменения логарифмов тока ионов  $\text{Mo}^+$  и  $\text{Mo}^{++}$  от потенциала на коллекторе  $U_c$  (т.н. кривые задержки). Как уже отмечалось, если ионы рождаются на поверхности эмиттера, токи эти должны наблюдаться при  $U_c = 0$ . Однако рис. 2 показывает, что величины  $U_c$  совсем не равны нулю и ток  $\text{Mo}^+$  наблюдается в интервале  $U_c$  от 26 до 34 В, а для ионов  $\text{Mo}^{++}$  наблюдается более узкий интервал  $U_c = 28\text{--}34 \text{ V}$ . Таким образом, образование ионов происходит явно не на поверхности эмиттера а где-то вблизи ее. Однако определить величины  $x_{cr}$ , т. е. минимальных от поверхности расстояний,

на которых образуются ионы, а также и ширины зон ионизации  $\Delta$  на основании полученных данных не представляется возможным, поскольку величина  $U_c$  может быть обусловлена и различными приборными эффектами, провисающими полями, контактными разностями потенциалов и др. Для устранения подобных возможных эффектов и определения истинных величин  $U_c$  в этой же системе был проведен эксперимент по поверхностной ионизации атомов цезия. На такой же, но вольфрамовый эмиттер была осуществлена адсорбция атомов Cs. Хорошо известно, что атом Cs, адсорбированный на W, изначально является ионом [7], поскольку его потенциал ионизации  $I_1 = 3.9 \text{ eV}$  заметно меньше работы выхода W, у которого  $\varphi = 4.5 \text{ eV}$  [8]. Поэтому, если удалить ион Cs с поверхности W легким прогревом и зарегистрировать его на коллекторе, никакого дефицита энергии у такого иона не может быть и  $U_c = 0$ . Однако проведенный таким образом эксперимент показал, что величина потенциала на коллекторе, соответствующего прохождению всего ионного тока Cs, составляет  $U_c = 11 \text{ V}$ . Таким образом, реальные величины  $U_c$  для ионов  $\text{Mo}^+$  и  $\text{Mo}^{+2}$  составляют  $U_c^1 = 15\text{--}23 \text{ V}$  и  $U_c^2 = 17\text{--}23 \text{ V}$  соответственно. Определение истинных величин  $U_c$  дает возможность определить и величины  $x_{cr}$  и  $\Delta$ . Значения эти составляют для образования одно- и двухзарядных ионов  $x_{cr}^1 = 0.51 \text{ nm}$  и  $x_{cr}^2 = 0.57 \text{ nm}$ , а соответствующие величины ширины зон ионизации —  $\Delta_1 = 0.27 \text{ nm}$  и  $\Delta_2 = 0.20 \text{ nm}$ . Данные величины говорят о том, что, во-первых, атомы не испаряются непосредственно с поверхности эмиттера в виде ионов, а образуются вблизи поверхности на расстоянии примерно двух атомных диаметров (диаметр атома Mo —  $0.278 \text{ nm}$ ) в очень узкой зоне шириной  $\Delta \sim 0.20\text{--}0.27 \text{ nm}$ . Во-вторых, тот факт, что  $x_{cr}^1 < x_{cr}^2$ , а также и  $\Delta_2 < \Delta_1$ , скорее, подтверждает ранее высказанную точку зрения на процесс образования многозарядных ионов при полевом испарении — вначале образуется однозарядный ион, который впоследствии последовательно ионизируется с повышением заряда [9].

Таким образом, превращение атома в ион в процессе высокотемпературного полевого испарения Mo происходит на расстояниях примерно в два–три диаметра от поверхности эмиттера.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 14-08-00317-а в части модернизации системы сбора и обработки данных полевого магнитного масс-спектрометра.

## Список литературы

- [1] *Мюллер Э.В., Цонг Т.* Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. 360 с.
- [2] *Мюллер Э.В., Цонг Т.Т.* Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация, полевое испарение. М.: Наука, 1980. 217 с.
- [3] *Tsong T.T.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 4205–4211.
- [4] *Голубев О.Л., Блашенков Н.М., Лаврентьев Г.Я.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 20. С. 46–51.
- [5] *Голубев О.Л., Блашенков Н.М., Лаврентьев Г.Я.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 10. С. 11–15.
- [6] *Голубев О.Л., Блашенков Н.М., Логинов М.В.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 3. С. 111–116.
- [7] *Зандберг Э.Я., Ионоу Н.И.* Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 430 с.
- [8] Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации, сродство к электрону: Справочник. М.: Наука. 1974. 351 с.
- [8] *Kellog G.L.* // Surf. Sci. 1982. V. 120. P. 319–333.