

## Изменения состава ионного тока при полево испарении некоторых бинарных и тройных соединений

© О.Л. Голубев, М.В. Логинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

E-mail: O. Golubev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 12 апреля 2011 г.

Описываются эксперименты по полево испарению эмиттеров из сплава Mo–Re и тройного соединения Hf–Mo–Re. Показано, что в зависимости от предварительной обработки эмиттеров с помощью их прогрева при высоких температурах в присутствии сильных электрических полей возможно получение эмиссии ионов разного атомного состава и зарядности практически всех компонентов сплава или соединения, а также и ионов отдельных их компонентов. Применение сплавов или сложных соединений в качестве полевых эмиттеров позволяет создавать источники различных по составу и массе ионов при использовании одного и того же эмиттера, а также и источники ионов таких элементов, изготовление полевых эмиттеров из которых может быть технологически весьма затруднительным либо вообще практически невозможным.

Явление полевого испарения — испарения поверхностных атомов в виде ионов под действием только сильного электрического поля напряженностью  $F$  порядка нескольких десятков V/nm известно довольно давно [1]. Это явление используется обычно как метод получения идеальной, атомарно-гладкой поверхности эмиттера в полевой ионной микроскопии, а также и как метод масс-анализа состава поверхности полевого эмиттера в атомных зондах [2]. Однако на изучение собственно явления полевого испарения, особенно эмиттеров сложного состава и при различных температурах  $T$ , обращалось немного внимания, хотя такие исследования могут быть весьма интересными, поскольку в результате их появляются возможности создания высокоэффективных точечных источников ионов и электронов. Такие источники могут быть пригодны для различных целей: нанотехнологии, зондовой микроскопии, а также для создания различных электронно-лучевых приборов высокого разрешения. Эмиттеры этих источников могут иметь такие

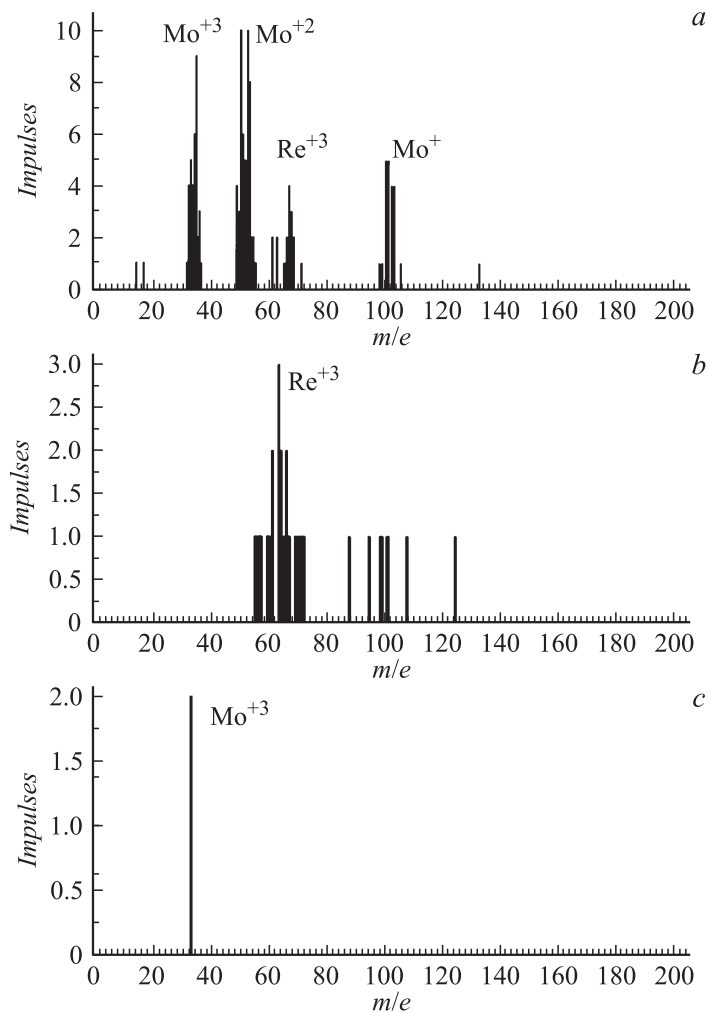
же эмиссионные параметры, как и полевые эмиттеры из углеродных нанотрубок [3], однако нанотрубки могут служить источниками только электронного тока. В работе [4] мы показали, что использование полевых эмиттеров сложного состава позволяет получать ионы таких элементов, изготовление из которых полевых эмиттеров в виде острий субмикронного радиуса кривизны может быть технологически очень сложным либо вообще практически невозможным. В данной статье мы продемонстрируем также возможность создания таких источников ионов, которые позволяют получать ионные потоки разного состава при использовании одного и того же эмиттера на примере одного бинарного сплава и одного тройного соединения.

В экспериментах использовались бинарный сплав Mo–Re равного состава компонентов (50% Mo и Re) и соединение Hf–Re–Mo (6% Re, 9% Hf и 85% Mo). Здесь и далее указаны атомные проекты. Эксперименты проводились на установке времяпролетного атомного зонда, который представлял собой комбинацию времяпролетного масс-спектрометра с полевым эмиссионным микроскопом. Обладая сравнительно небольшим разрешением по массе  $m/\Delta m \sim 30$  (однако вполне достаточным для решения поставленной задачи), прибор этот позволяет наблюдать при испарении поверхности эмиттера полный масс-спектр одновременно и проводить эксперименты при любой  $T$  эмиттера от криогенных до  $T$  плавления образца. Для изменения состояния поверхности эмиттера использовался прогрев эмиттера при различных  $T$ , при котором происходило изменение состояния поверхности вследствие различных скоростей диффузии атомов компонентов, а также использовалась и так называемая термополевая обработка эмиттера — прогрев эмиттера при высоких  $T = 1000–2000$  К в присутствии сильного электрического поля  $F_r = 3–8$  V/nm. Поля  $F_r$  — это поля термополевой обработки эмиттеров, величины которых примерно на порядок меньше по сравнению с величинами испаряющих полей  $F_{ev}$ , непосредственно создающих ионные потоки.

Сплав Mo–Re (50% Re), как и другие сплавы молибдена и рения, широко используется в эмиссионной электронике в качестве материала эмиттеров для термоэлектронных катодов. Добавка рения к молибдену вызывает слабое повышение работы выхода от исходной  $\phi = 4.18$  eV для Mo до  $\phi \sim 4.30$  eV при содержании Re  $\sim 60\%$  [5]. В данном случае рений к молибдену добавляется не для улучшения эмиссионных свойств, а для повышения технологических характеристик материала.

Согласно диаграмме состояний системы Mo–Re [6], при содержании 50% Re образуется эвтектика между Mo и фазой  $\sigma$  ( $\text{Mo}_2\text{Re}_3$ ) [6] и величина работы выхода сплава данного состава составляет  $\varphi = 4.27$  eV [5]. Острийные эмиттеры субмикронного радиуса кривизны получались методом электролитического травления в 25%-ном растворе NaOH.

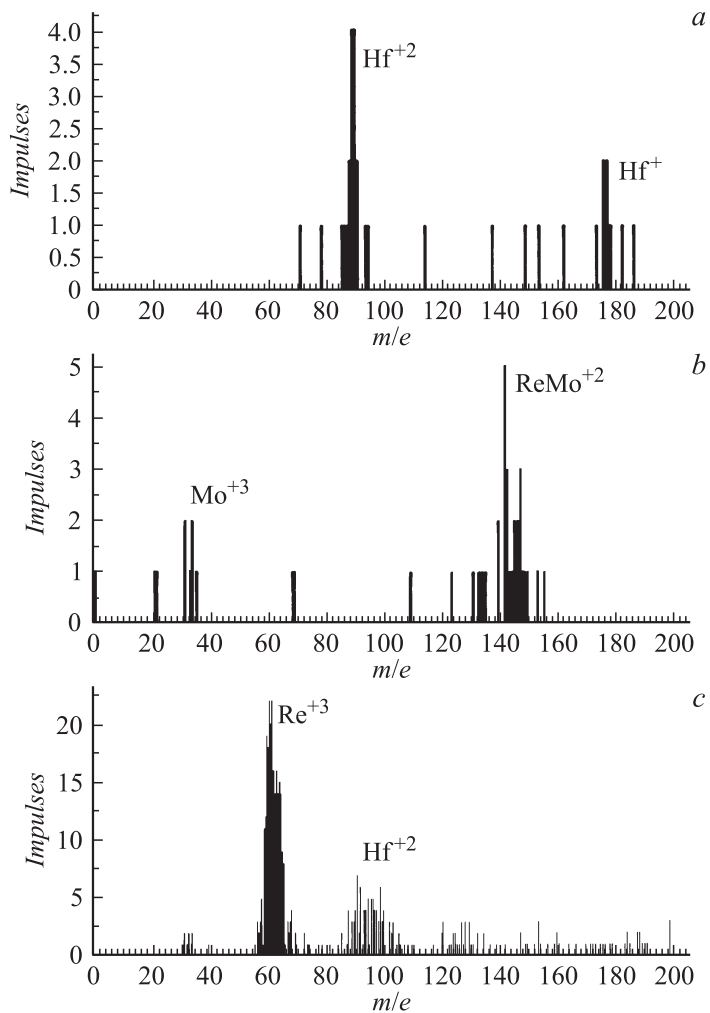
На рис. 1 показаны масс-спектры полевого испарения поверхности данного сплава при температуре эмиттера  $T = 300$  К. Масс-спектр, полученный после длительного прогрева эмиттера при  $T \sim 2000$  К в отсутствие внешнего электрического поля, показан на рис. 1, *a*. Видно, что спектр демонстрирует пики одно-, двух- и трехзарядных ионов Mo и трехзарядных ионов Re, что и неудивительно, поскольку экспериментально измеренные средние испаряющие поля для этих металлов близки:  $F_{ev} = 46$  V/nm для Mo и  $F_{ev} = 48$  V/nm для Re [7], а испаряющее поле для однозарядных ионов  $\text{Re}^+$ , которое можно определить по известному выражению модели обмена зарядом [1], достаточно велико  $F = 54$  V/nm. Молибден имеет 7 стабильных изотопов с массой от 92 до 100 при средней массе  $\sim 96$ , тогда как рений — только два изотопа 185 и 187 при средней массе  $\sim 186$  (отдельные изотопы элементов наш прибор при разрешении по массе  $\sim 30$  надежно не различает). Такое состояние с явным превалированием молибдена на поверхности является для поверхности эмиттера, по-видимому, близким к равновесному, и подобный спектр наблюдается длительно. Однако если провести обработку эмиттера с помощью прогрева в поле при  $T = 1500$  К и  $F = 4\text{--}5$  V/nm, поверхность обогащается рением и при испарении в сильных полях  $F_{ev} \sim 50$  V/nm масс-спектр, показанный на рис. 1, *b*, демонстрирует только трехзарядный пик  $\text{Re}^{+3}$ . Если после достижения этого состояния некоторое время продолжать испарение, то пик рения постепенно исчезнет и после относительно слабого прогрева при  $T \sim 1000$  К на масс-спектре будет наблюдаться только один пик трехзарядного  $\text{Mo}^{+3}$ , что демонстрирует последний рис. 1, *c*, поскольку в этом случае поверхность опять обогащена молибденом, а величина испаряющего поля большая. В ситуациях, показанных на рис. 1, *b* и *c*, использовались высокие значения испаряющих полей  $E_{ev} \sim 53\text{--}54$  V/nm, и поэтому наблюдаются только пики трехзарядных ионов, снижение величины  $F_{ev}$  приводит к появлению и доминированию двухзарядных пиков Mo и Re, как показывает рис. 1, *a*. Таким образом, проводя соответствующую термополевою обработку поверхности эмиттера и используя различные величины  $E_{ev}$ , можно получать потоки ионов с



**Рис. 1.** Масс-спектр полевого испарения эмиттера из сплава Mo–Re 50% при температуре  $T = 300$  К: *a* — после прогрева эмиттера при  $T = 2000$  К, *b* — после прогрева эмиттера при  $T = 1500$  К и  $F_{ir} \sim 4 - 5$  В/нм, *c* — после прогрева состояния *b* эмиттера при  $T \sim 1000$  К.

поверхности одного и того же эмиттера, весьма различающиеся как по атомному составу испаряемых ионов, так и по их зарядности.

Соединение Mo (85%)–Re (9%)–Hf (6%) используется в эмиссионной электронике также в качестве материала для эмиттеров эффективных термоэлектронных катодов. Добавление эмиссионно-активного Hf к сплаву молибдена и рения делается с целью понижения работы выхода, обычно величины  $\phi$  для подобных соединений бывают порядка  $\phi \sim 3.7\text{--}3.8\text{ eV}$  [5]. Образцы данного соединения изготавливаются чаще всего методами порошковой металлургии в виде штабиков. Изготовление полевых острых эмиттеров субмикронного радиуса кривизны производилось с помощью электролитического травления в растворе концентрированного NaOH с применением метода пассивирующей капли [2] и носило длительный, но все же контролируемый характер. На рис. 2 показаны масс-спектры полевого испарения поверхности данного соединения при комнатной  $T$  также после определенных термополевых воздействий. Масс-спектр, показанный на рис. 2, *a*, соответствует испарению поверхности, находящейся в исходном состоянии, которое получается после прогрева эмиттера при  $T \sim 2000\text{ K}$  данное состояние также является, по-видимому, близким к равновесному. Подобного рода прогрев существенно обогащает поверхность эмиттера гафнием вследствие явления сегрегации; заметная сегрегация Hf наблюдалась и ранее на сплавах Hf–Mo и Hf–W [7,8]. Как видно, в этом случае масс-спектр демонстрирует только два пика — большой атомарный пик двухзарядного  $\text{Hf}^{+2}$  и малый атомарный пик однозарядного  $\text{Hf}^+$ . Эмиттер с таким состоянием поверхности вполне может использоваться как эффективный эмиттер ионов Hf, поскольку изготовление полевого эмиттера из чистого Hf — процесс крайне затруднительный и очень плохо контролируемый. После термополевой обработки поверхности эмиттера при  $T = 1500\text{ K}$  и  $F \sim 5\text{--}6\text{ V/nm}$  в течение 1 минуты состояние поверхности изменялось и в течение длительного времени наблюдалась эмиссия ионов, масс-спектр которой представлен на рис. 2, *b*. Сигналы от ионов Hf исчезли и наблюдаются только трехзарядный атомарный пик  $\text{Mo}^{+3}$  и доминирующий двухзарядный пик комплексного иона  $\text{ReMo}^{+2}$ , т.е. регистрируются в основном молибденовые ионы. Наконец, после термополевой обработки при высоких  $T \sim 1700\text{ K}$  и  $F \sim 5\text{--}6\text{ V/nm}$  наблюдается масс-спектр, показанный на рис. 2, *c*, где видны большой пик трехзарядного рения  $\text{Re}^{+3}$  и малый пик (следы) двухзарядного гафния  $\text{Hf}^{+2}$ .



**Рис. 2.** Масс-спектр испарения эмиттера из соединения Mo 85%–Hf 9%–Re 6% при температуре  $T = 300$  К: *a* — после прогрева эмиттера при  $T = 2000$  К, *b* — после прогрева эмиттера при  $T = 1500$  К и  $F_{tr} = 5-6$  В/нм, *c* — после прогрева эмиттера при  $T = 1700$  К и  $F_{tr} = 5-6$  В/нм.

Таким образом, использование сплавов и соединений в качестве материалов эмиттеров существенно расширяют возможности построения полевых ионных источников. Используя один и тот же эмиттер при его предварительной соответствующей обработке можно получить ионные пучки различного по заряду и массе состава, возможно также создавать источники ионов таких элементов, создание полевых эмиттеров из которых технологически затруднительно либо вообще практически невозможно.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-00912.

## Список литературы

- [1] *Мюллер Э.В., Цонг Т.Т.* // Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М.: Наука, 1980. 220 с.; *Muller E.W., Tsong T.T.* // Field Ion Microscopy, Field Ionization and Field Evaporation. New York: Pergamon Press, 1973.
- [2] *Миллер М., Смит Г.* Зондовый анализ в автоионной микроскопии. Принципы и применения к проблемам материаловедения. М.: Мир, 1993. 301 с.; *Miller M.K., Smith G.D.W.* // Atom Probe Microanalysis: Principle and Applications to Materials Problems. Pittsburg. USA. Mat. Research Soc. 1989.
- [3] *De Jonge N.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 673–679.
- [4] *Голубев О.Л., Блащенко Н.М., Логинов М.В.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 20. С. 43–49.
- [5] *Фоменко В.С.* // Эмиссионные свойства материалов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1981. 338 с.
- [6] *Диаграммы состояния двойных металлических систем* / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000 гг. 214 с.
- [7] *Голубев О.Л., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 6. С. 67–73.
- [8] *Голубев О.Л., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 8. С. 90–94.