

11;12

Состав ионного тока в процессе полевого испарения некоторых бинарных и тройных соединений при различных температурах

© О.Л. Голубев, Н.М. Блащенко, М.В. Логинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
email: O.Golubev@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 1 июня 2011 г.)

Описаны эксперименты по полемому испарению эмиттеров из бинарных сплавов Mo-Re, Ir-Ce, W-Re и тройного соединения Hf-Mo-Re. Показано, что в зависимости от предварительной обработки таких 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 одновременно, но возможно также и получение эмиссии ионов только отдельных компонентов соединения. Применение сплавов или сложных соединений в качестве полевых эмиттеров позволяет создавать источники различных по составу и массе ионов при использовании одного и того же по составу эмиттера, а также создавать источники ионов таких элементов, изготовление полевых эмиттеров из которых может быть технологически весьма затруднительным либо вообще практически невозможным.

Введение

Явление полевого испарения — испарения поверхностных атомов в виде ионов под действием только сильного электрического поля напряженностью F порядка нескольких десятков вольт на нанометр 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 элементного анализа состава поверхности полевого эмиттера в атомных зондах [2]. Однако изучению собственно явления полевого испарения особенно эмиттеров сложного состава и при различных температурах T обращалось немного внимания, хотя такие исследования могут быть весьма интересными как с научной, так и с практической точек зрения. При одновременном воздействии на эмиттер сильных электрических полей и высоких температур вследствие процессов полевой диффузии и полевого кристаллического роста величины напряженностей поля у вершины эмиттера начинают сложным образом меняться даже при неизменном анодном напряжении [3]. В этом случае при различных T и F ионы разной массы и заряда испаряются с различной скоростью и состав ионного тока может существенно меняться, так что сам процесс полевого испарения в этом случае весьма интересен. С практической же точки зрения подобные исследования имеют также несомненный интерес, поскольку в результате таковых появляются возможности создания высокоэффективных точечных источников как разнообразных ионов, так 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 уг-

леродных нанотрубок [4], однако нанотрубки могут служить источниками только электронного тока. И вообще использование в источниках ионов полевых эмиттеров сложного состава может позволить получать ионы таких элементов, изготовление из которых полевых эмиттеров в виде острых субмикронного радиуса кривизны может быть технологически очень сложным либо вообще практически невозможным. Существует в этом случае также и возможность создания таких источников ионов, которые позволяют получать ионные потоки разного атомного состава и зарядности при использовании одного и того же эмиттера, но подвергнутого воздействию при различных T и F [5,6].

Методика

В экспериментах использовались следующие бинарные сплавы: сплав Mo-Re равного состава компонентов (50 at.% Mo и Re), сплав Ir-Ce (0.5 at.% Ce), сплав W-Re (20 at.% Re) и соединение Hf-Re-Mo (6 at.% Re, 9% Hf и 85% Mo). Эксперименты проводились на двух масс-спектрометрических установках — времяпролетном зонде и полевым магнитном масс-спектрометре. Времяпролетный атомный зонд представлял собой комбинацию времяпролетного масс-спектрометра с полевым эмиссионным микроскопом. Испарение полевого острейшего эмиттера происходило с помощью высоковольтных наносекундных импульсов длительностью ~ 10 ns. Обладая сравнительно небольшим разрешением по массе в пределах $m/\Delta m \approx 30$ (однако вполне достаточным для решения поставленных задач), прибор дает возможность наблюдать при испарении поверхности эмиттера полный масс-спектр одновременно и проводить эксперименты при любой T эмиттера от криогенных до T плавления образца. Магнитный масс-спектрометр обладал уникальным полевым источником

ионов с фокусировкой, не зависящей от величины приложенного поля [7], имел гораздо более высокое разрешение по массе $m/\Delta m \sim 200$ и также позволял работать при любой T эмиттера. При этом в магнитном приборе испарение происходит в непрерывном режиме с помощью стационарного испаряющего поля. 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 температурах $T = 1000\text{--}2000$ К в присутствии сильного электрического поля $F_{tr} = 3\text{--}8$ В/нм. Поля F_{tr} — это поля термополевой обработки эмиттеров, величины полей термополевой обработки примерно на порядок меньше по сравнению с величинами испаряющих полей F_{ev} , непосредственно создающих ионные потоки. Применение термополевой обработки явно предпочтительнее, поскольку она позволяет не допустить заметного увеличения радиуса кривизны эмиттера, т.е. его затупления. Затупление же эмиттера вызывает необходимость для достижения достаточной величины F_{ev} порядка нескольких десятков вольт на нанометр применения аномально больших величин испаряющего анодного напряжения, что чревато значительными методическими сложностями.

Результаты и обсуждение

Сплав Mo-Re (50% Re), как и другие сплавы молибдена и рения, широко используются в эмиссионной электронике в качестве материала эмиттеров для термоэлектронных катодов. Добавка рения к молибдену вызывает слабое повышение работы выхода от исходной $\phi = 4.18$ эВ для Mo до $\phi \approx 4.30$ эВ при содержании Re $\approx 60\%$ [8]. В данном случае рений к молибдену добавляется не для улучшения эмиссионных свойств, а для повышения технологических характеристик материала. Согласно диаграмме состояний системы Mo-Re [9] при содержании 50% Re, образуется эвтектика между Mo и фазой $\sigma(\text{Mo}_2\text{Re}_3)$ и величина работы выхода сплава данного состава составляет $\phi = 4.27$ эВ [8]. Острые эмиттеры субмикронного радиуса кривизны получались с помощью метода электролитического травления в 25% 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 $T \approx 2000$ 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 $F_{ev} = 46$ В/нм для Mo и $F_{ev} = 48$ В/нм для Re [2], а ис-

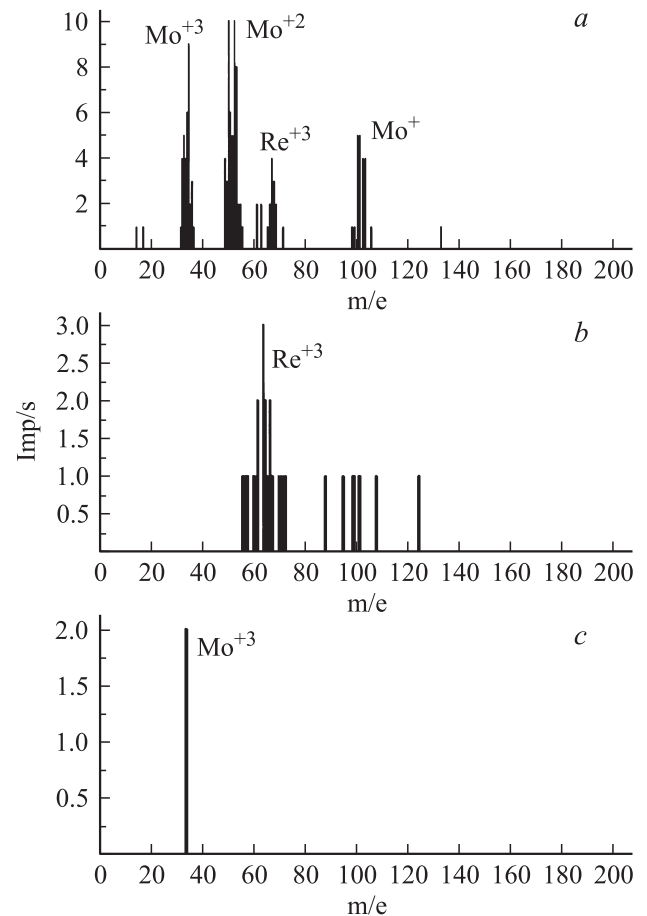


Рис. 1. Масс-спектр полевого испарения эмиттера из сплава Mo-Re (50% Re) при температуре эмиттера $T = 300$ К; *a* — после прогрева эмиттера при $T = 2000$ К; *b* — после прогрева эмиттера при $T = 1500$ К и $F_{tr} \approx 4\text{--}5$ В/нм; *c* — после прогрева состояния „*b*“ эмиттера при $T = 1000$ К.

паряющее поле для однозарядных ионов Re^+ , величину которого можно определить по известному выражению общепринятой модели обмена зарядом [1], достаточно велико $F = 54$ В/нм. Молибден имеет 7 стабильных изотопов с массой от 92 до 100 при средней массе ~ 96 , тогда как рений — только два изотопа с массой 185 и 187 при средней массе ~ 186 (отдельные изотопы элементов наш прибор при разрешении по массе ~ 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 термополевую обработку эмиттера с помощью его прогрева в поле при $T = 1500$ К и $F_{tr} = 4\text{--}5$ В/нм, поверхностью обогащается рением и при испарении в сильных полях $F_{ev} \approx 50$ В/нм масс-спектр, показанный на рис. 1, *b*, демонстрирует только трехзарядный пик Re^{+3} . Если после достижения этого состояния некоторое время продолжать испарение, то пик рения постепенно исчезнет и после относительно слабого прогрева при $T \approx 1000$ К на масс-спектре будет наблю-

даться только один пик трехзарядного Mo^{+3} , что демонстрирует рис. 1, *c*, поскольку в этом случае поверхность опять обогащена молибденом, а величина испаряющего поля большая. В ситуациях, приведенных на рис. 1, *b* и *c*, использовались высокие значения испаряющих полей $F_{\text{ev}} = 53\text{--}54\text{ V/nm}$ и поэтому наблюдаются только пики трехзарядных ионов. Снижение величины F_{ev} приводит к появлению и доминированию двухзарядных пиков Mo и Re , как показано на рис. 1, *a*. Таким образом, проводя соответствующую термополевую обработку поверхности эмиттера и используя различные величины F_{ev} , можно получать потоки ионов с поверхности одного и того же эмиттера, которые весьма различаются как по атомному составу испаряемых ионов, так и по их зарядности.

Сплавы иридий-церий с различным соотношением компонентов широко используются в современной эмиссионной электронике в качестве эффективных термоэлектронных катодов либо катодов Шоттки [10]. Такие катоды при $T \approx 2100\text{ K}$ могут обеспечивать в режиме эмиссии Шоттки плотности тока $J \approx 200\text{ A/cm}^2$. Однако подобные катоды имеют состав примерно 15–20 at.% церия. При предварительном прогреве эмиттера атомы церия выходят на поверхность катода и создают покрытия, близкие к монокристаллическим, которые обладают весьма низкой работой выхода $\phi \approx 2.7\text{ eV}$ [10], тогда как для чистого Ir средняя величина $\phi = 4.7\text{ eV}$ [8]. В наших экспериментах использовался сплав с предельно низким содержанием церия $\delta = 0.5\%$. К настоящему времени нам неизвестны какие-либо эксперименты по полевному испарению Ce. Отсутствие таких результатов объясняется, видимо, крайней сложностью изготовления из церия полевого острейного эмиттера субмикронного радиуса кривизны. Эксперименты проводились на установке времяпролетного атомного зонда при $T = 80$ и 300 K . Полевые острейные эмиттеры из данного сплава получались без труда таким же способом электролитического травления в растворе хромовой кислоты, как получают эмиттеры из чистого Ir [1]. При предварительном прогреве эмиттера при $T \approx 2000\text{ K}$ на его поверхности образуется подвижный слой атомов церия, поскольку после испарения при комнатной T поверхностных слоев с вершины острей через некоторое время на вершине эмиттера за счет диффузии атомов с боковой поверхности эмиттера вновь оказывалось покрытие атомов Ce. При криогенной температуре $T = 80\text{ K}$ подобного восстановления испаренного слоя Ce не происходило. Концентрацию атомов Ce в этом слое определить затруднительно, однако очевидно, что она значительно превышает объемное значение $\delta = 0.5\%$ и, видимо, близка к монокристаллическому покрытию, поскольку в работе [11] было показано, что после прогрева эмиттера из сплава Ir-Ce (04% Ce) величина работы выхода понижается до $\phi \approx 3\text{ eV}$. На рис. 2 показан масс-спектр полевого испарения данного сплава при $T = 300\text{ K}$. Спектр демонстрирует только два пика — пик большой амплитуды, соответствующий ионам Ce^{+3} , и пик малой амплитуды,

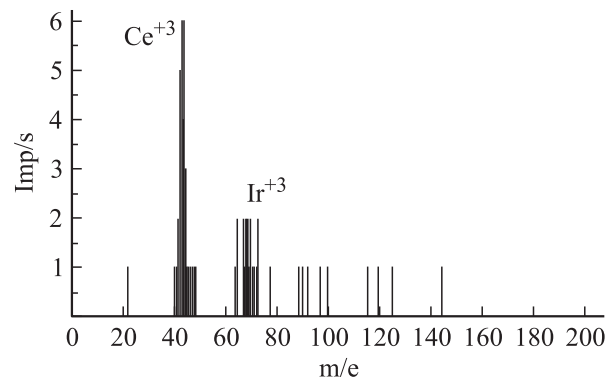


Рис. 2. Масс-спектр полевого испарения эмиттера из сплава Ir-Ce (0.5% Re) при температуре эмиттера $T = 300\text{ K}$.

ды, соответствующий трехзарядным ионам Ir^{+3} . Таким образом, подобный сплав даже при таком предельно низком содержании Ce дает возможность создать источник ионов церия, надежно функционирующий в режиме импульсного испарения в течение часов, при больших содержаниях церия в сплаве долговечность работы такого источника будет, конечно, гораздо больше. Соотношение величин пиков ионов Ce и Ir на масс-спектре не может говорить, конечно, о соотношении количества испаряемых атомов на поверхности эмиттера, поскольку атомы Ir и Ce обладают различной испаряемостью и ионизуемостью. Ce — элемент очень легко ионизуемый и легко испаряемый, его потенциалы ионизации $I_1 = 6.54\text{ eV}$, $I_2 = 12.31\text{ eV}$ и $I_3 = 19.87\text{ eV}$, тогда как у иридия $I_1 = 9.12\text{ eV}$, $I_2 = 17.1\text{ eV}$ и $I_3 = 27.2\text{ eV}$ [12], а теплоты испарения — $\lambda_0 = 3.25\text{ eV}$ для Ce и $\lambda_0 = 6.56\text{ eV}$ для Ir [12]. При этом сегрегация Ce на поверхности эмиттера создает благоприятные возможности для построения источника ионов церия.

Сплавы W-Re широко используются в современной электронной технике. Наиболее известно их применение в качестве материалов для термопар, используемых для измерения высоких T (сплав W-Re, 5% Re). Сплав же W-Re (20% Re) используется в качестве материала для термоэлектронных катодов, он обладает примерно такими же эмиссионными свойствами, как и чистый W, имеет величины $\phi \approx 4.5\text{ eV}$ [8], но обеспечивает лучшую стабильность эмиссионного тока и является более технологичным материалом. Эксперименты проводились с использованием магнитного масс-спектрометра в интервале T эмиттера от комнатной до 2300 K . Вольфрам имеет 4 основных изотопа W_{182} , W_{183} , W_{184} и W_{186} , тогда как у рения, как уже отмечалось, только два изотопа Re_{185} и Re_{187} . Разрешение нашего прибора по массе составляло более 200, что позволяло в отличие от времяпролетного зонда уверенно разрешать на масс-спектре пики всех изотопов. Если в случае испарения при комнатной T наблюдались на масс-спектре только трехзарядные ионы W^{+3} и Re^{+3} , то повышение T эмиттера приводило к снижению заря-

да испаряемых ионов, при $T \approx 1000$ К преобладали уже двухзарядные ионы W^{+2} и Re^{+2} , а в области $1900 \leq T \leq 2300$ К наблюдалось испарение однозарядных ионов W^+ и Re^+ . При этом во всем диапазоне высоких T содержание ионов Re в общем ионном токе составляло $\delta \approx (34 \pm 4\%)$, т.е. было заметно более среднего содержания рения в сплаве ($\delta \approx 20\%$), что объясняется несколько более низкими величинами потенциалов ионизации Re ($I_1 = 7.88$ eV, $I_2 = 17$ eV) по сравнению с W ($I_1 = 7.98$ eV, $I_2 = 18$ eV) [13]. Обращает на себя то обстоятельство, что в данном случае количество однозарядных ионов было в несколько раз больше по сравнению с двухзарядными. Это радикально отличалось от случая высокотемпературного полевого испарения эмиттеров из W и Ta [14,15], где двухзарядных ионов было на порядок больше, чем однозарядных.

На рис. 3 показан масс-спектр полевого испарения однозарядных ионов W^+ и Re^+ при $T = 2036$ К, видны пики всех четырех изотопов Re , наблюдается также и пик однозарядного иона примесного Ta_{181}^+ , при этом суммарная амплитуда пиков ионов W значительно превосходит суммарную амплитуду пиков ионов Re . На рис. 4 показан спектр испарения при той же T для двухзарядных ионов, но здесь пики ионов Re по амплитуде уже, напротив, в несколько раз превосходят пики ионов W , следовательно, двухзарядных ионов рения испаряется заметно больше, чем таких же ионов вольфрама, хотя рения в составе сплава только 20%. Объяснить это можно тем фактом, что величина первого потенциала ионизации I_1 у атома W всего на десятую долю электронвольт меньше, чем у Re , и ионы W испаряется все равно больше вследствие разницы в концентрациях, а величина второго потенциала ионизации I_2 у Re меньше уже на целый электронвольт, что не только компенсирует, но и перекомпенсирует разницу в концентрациях атомов W и Re в сплаве вследствие экспоненциальной зависимости скорости испарения атомов в виде ионов от величин их потенциалов ионизации и линейной — от концентрации

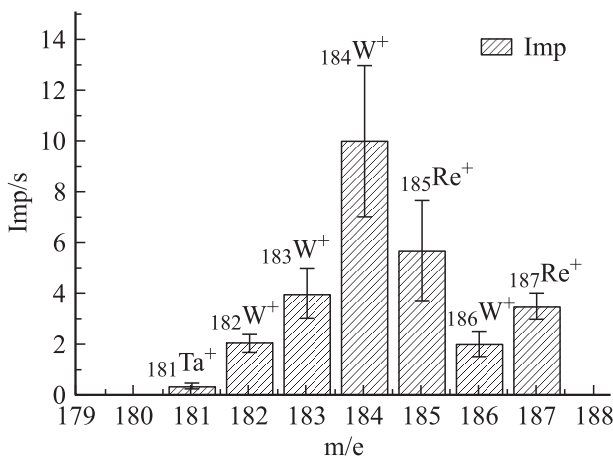


Рис. 3. Масс-спектр полевого испарения эмиттера из сплава $W-Re$ (20% Re) при температуре эмиттера $T = 2036$ К для однозарядных ионов.

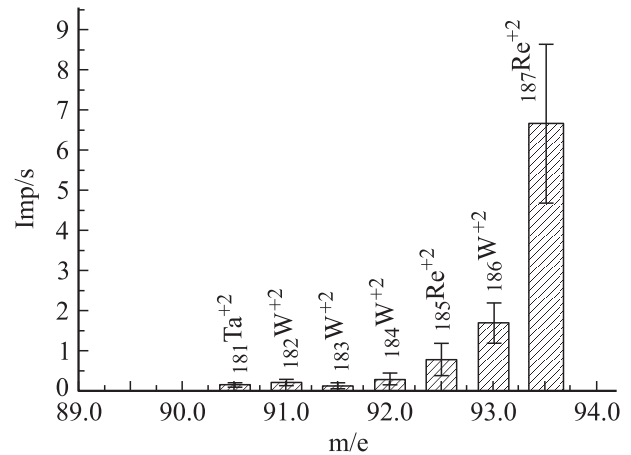


Рис. 4. Масс-спектр полевого испарения эмиттера из сплава $W-Re$ (20% Re) при температуре эмиттера $T = 2036$ К для двухзарядных ионов.

атомов в сплаве. Таким образом, используя процесс полевого испарения при различных величинах T и F , можно получать ионы различной зарядности обоих элементов, но с принципиально разным соотношением величин токов ионов разных зарядов. В отличие от Se , для которого при создании полевого источника ионов без использования сплавов или соединений, содержащих Se , видимо, не обойтись, полевые эмиттеры изготавливать непосредственно из Re , конечно, возможно и создание полевых источников ионов Re разной зарядности. Однако изготовление полевых острых эмиттеров из Re представляет все же определенную проблему. Процесс электрохимического травления рениевых острых субмикронных радиусов кривизны носит долгий и плохо контролируемый характер и не всегда приводит к успеху. Тогда как эмиттеры из сплавов $W-Re$ получаются точно так же, как и эмиттеры из чистого W , технология получения острых эмиттеров из W давно и прекрасно разработана и позволяет без труда получать весьма острые эмиттеры с радиусами кривизны вплоть до 10–20 нм.

Тройное 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 входа. Обычно величины ϕ для подобных соединений бывают порядка $\phi \approx 3.8-3.8$ eV [8]. Образцы данного соединения изготавливаются, как правило, 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 [и] носило длительный, но все же контролируемый характер. На рис. 5 показаны масс-спектры полевого испарения поверхности данного соединения

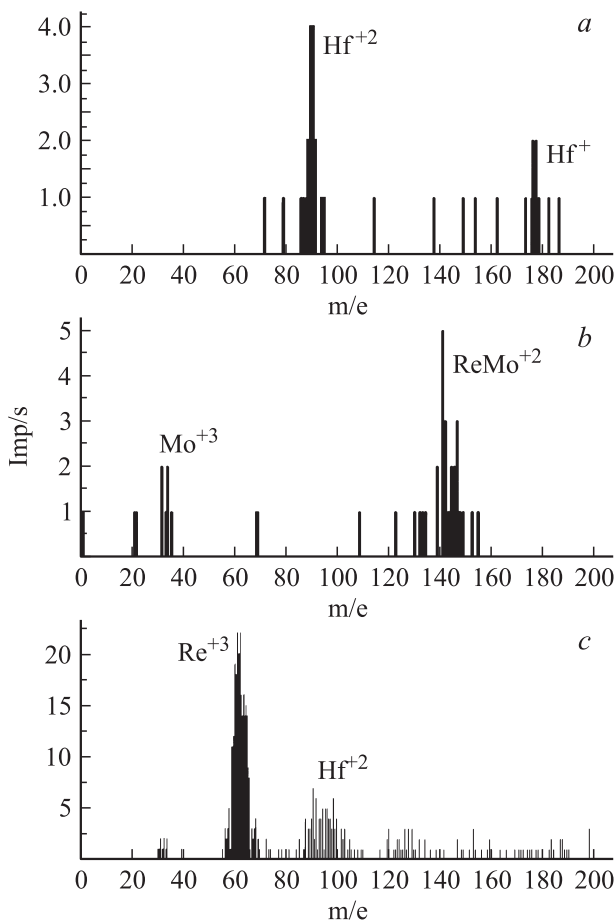


Рис. 5. Масс-спектр полевого испарения эмиттера из сплава Mo 85%-Hf 9%-Re 6% (20% Re) при температуре $T = 300$ К. *a* — после прогрева эмиттера при $T = 2000$ К; *b* — после прогрева эмиттера при $T = 1500$ К и $F_{tr} \approx 5-6$ В/нм; *c* — после прогрева эмиттера при $T = 1700$ К и $F_{tr} \approx 5-6$ В/нм.

при комнатной T также после определенных термополевых воздействий. Масс-спектр, показанный на рис. 5, *a*, соответствует испарению исходного состояния поверхности, которое получается после прогрева эмиттера при $T \approx 2000$ К. Данное состояние также является, по видимому, близким к равновесному. Подобного рода прогрев существенно обогащает поверхность эмиттера гафнием вследствие явления сегрегации. Заметная сегрегация Hf на поверхности наблюдалась нами и ранее при прогреве сплавов Hf-Mo и Hf-W [16,17]. Вследствие подобной сегрегации масс-спектр, показанный на рис. 5, *a*, демонстрирует только два пика — большой атомарный пик двухзарядного Hf^{+2} и малый атомарный пик однозарядного 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 $T = 1500$ К и $F_{tr} \approx 5-6$ В/нм в течение 1 min состояние поверхности изменялось, и

в течение длительного времени наблюдалась эмиссия ионов, масс-спектр которой представлен на рис. 5, *b*. Сигналы от ионов Hf исчезли и наблюдаются только трехзарядный атомарный пик Mo^{+3} и доминирующий двухзарядный пик комплексного иона $ReMo^{+2}$, т.е. регистрируются в основном молибденовые ионы. Наконец, после термополевой обработки при более высоких $T \approx 1700$ К и $f_{tr} \sim 5-6$ В/нм наблюдается масс-спектр, показанный на рис. 5, *c*, на котором видны только большой пик трехзарядного рения Re^{+3} и малый пик (следы) двухзарядного гафния Hf^{+2} . Таким образом, прогрев эмиттера при достаточно высоких T и в отсутствие приложенного электрического поля однозначно приводит к обогащению поверхности поверхностно-активным гафнием. Применение же термополевой обработки может приводить к превалированию на поверхности не только Hf, но и Re, и Mo, причем величины T и F_{tr} , приводящие к обогащению поверхности эмиттера рением или молибденом, необходимо подбирать экспериментально.

Заключение

Приведенные в настоящей работе результаты показывают, что использование даже довольно простых по составу сплавов и соединений в качестве материалов для эмиттеров существенно расширяет возможности в области создания эффективных полевых ионных источников. Целенаправленное изменение атомного состава и процентного содержания компонентов сплава или соединения, а также применение различных режимов термополевого воздействия на эмиттеры позволяет создавать самые разнообразные источники ионов. При этом, используя один и тот же эмиттер при его предварительной соответствующей термополевой обработке, можно получать ионные пучки самого разного состава различных по заряду и массе ионов. Применение эмиттеров из сплавов и соединений дает также и возможности создавать источники ионов таких элементов, непосредственное 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 полево испарение. М.: Наука, 1980. 220 с.
- [2] Миллер М., Смит Г. Зондовый анализ в автоионной микроскопии. Принципы и применения к проблемам материаловедения. М.: Мир, 1993. 301 с.
- [3] Шредник В.Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 68–70.
- [4] De Longe N. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 673–679.
- [5] Голубев О.Л., Бланшенков Н.М., Логинов М.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 20. С. 43–49.

- [6] Голубев О.Л., Логинов М.В. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 16. С. 56–62.
- [7] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 7. С. 1–3.
- [8] Фоменко В.С. // Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1981. 338 с.
- [9] Диаграммы состояния двойных металлических систем. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000. 214 с.
- [10] Rao R., Kultashev O. // Mass. Sci. Technol. 1997. Vol. 8. P. 184–188.
- [11] Федорова Е.Г., Вяткин Н.Н., Ивченко В.А. и др. Сплавы редких металлов с особыми физико-химическими свойствами. М.: Наука, 1975. С. 99–102.
- [12] Физико-химические свойства элементов. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1965. 807 с.
- [13] Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [14] Блашенко Н.М., Голубев О.Л., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 20. С. 45–51.
- [15] Голубев О.Л., Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 11–15.
- [16] Голубев О.Л., Шредник В.Н. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 6. С. 67–73.
- [17] Голубев О.Л., Шредник В.Н. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 90–94.