

## Обнаружение однозарядных ионов в процессе высокотемпературного полевого испарения тантала

© Н.М. Блащенко, О.Л. Голубев, Г.Я. Лаврентьев

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

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

Поступило в Редакцию 27 апреля 2006 г.

С помощью статического магнитного масс-спектрометра с полевым источником ионов изучалось полевое испарение острых полевых эмиттеров Ta в интервале температур эмиттера от комнатной до  $T = 2500$  К. Если при комнатной  $T$  на масс-спектрах наблюдались только трехзарядные ионы  $Ta^{+3}$ , то повышение  $T$  приводило к снижению зарядности испаряемых ионов. В случае  $T \sim 1000$  К в спектрах преобладали уже двухзарядные ионы  $Ta^{2+}$ , а в интервале температур  $1900 < T < 2500$  К впервые наблюдалось испарение однозарядных ионов  $Ta^{+}$ . При этом скорость испарения однозарядных ионов была на несколько порядков меньше скорости испарения двухзарядных.

PACS: 79.70.+q

Процесс полевого испарения заключается в удалении атомов с поверхности полевого эмиттера в виде ионов под действием только внешнего электрического поля напряженностью  $F \sim 10^8$  В/см или нескольких  $V/\text{Å}$ . Поле такой напряженности снижает барьер для испарения ионов практически до нуля, что и делает возможным испарение самых тугоплавких металлов при криогенных температурах  $T$  с огромными скоростями [1]. В области изучения полевого испарения были выполнены многие сотни работ, однако в основном исследования проводились при криогенных  $T$  эмиттеров. Вызвано это было тем обстоятельством, что именно низкотемпературное полевое испарение является основным способом приготовления поверхности эмиттера в полевой ионной микроскопии и способом получения ионов при масс-анализах в атомном зонде. При низкотемпературном полевом испарении тугоплавких металлов, как правило, используются очень сильные электрические испаряющие поля  $F_{ev} = 4-6$   $V/\text{Å}$  и в процессе испарения

наблюдаются только ионы наиболее высоких зарядов. Вольфрам испаряется в виде ионов  $W^{+3}$ ,  $W^{+2}$ ,  $W^{+4}$  и даже наблюдались ионы  $W^{+5}$  и  $W^{+6}$  [2], но никогда не наблюдались однозарядные ионы  $W^{+}$ . Для Та наблюдались ионы с зарядностью от  $Ta^{+2}$  до  $Ta^{+5}$ , однозарядные ионы также не наблюдались. Вследствие этого возникло предположение, что при полевом испарении тугоплавких металлов получение однозарядных ионов невозможно.

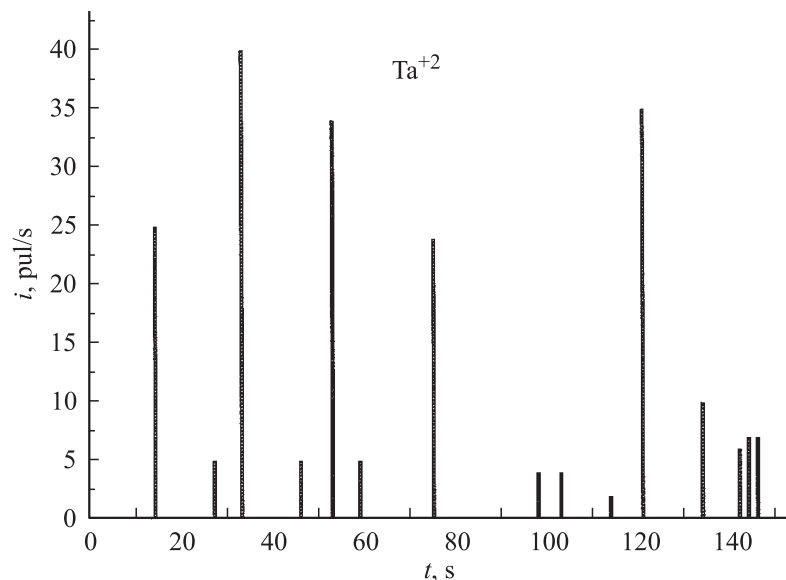
Однако если использовать испарение при достаточно высоких  $T$  эмиттера, то ситуация может радикально измениться. Зависимость скорости испарения от  $T$  будет в этом случае характеризоваться обычным законом Аррениуса. Согласно [3], величина тока ионов будет определяться выражением

$$i = n_{hr} \nu \exp(-Q_n/kT), \quad (1)$$

где  $n_{hr}$  — число активных эмиссионных центров на поверхности,  $Q_n$  — энергия активации испарения  $n$ -кратно заряженного иона,  $\nu$  — предэкспоненциальный множитель. Выражение для  $Q_n$  можно представить в следующем виде [4]:

$$Q_n = \lambda_0 + \Sigma_n I_n - n\phi - 3.8n\sqrt{nF} + 0.0345\alpha F^2, \quad (2)$$

где  $\lambda_0$  — теплота испарения,  $\Sigma_n I_n$  — суммарный потенциал ионизации  $n$ -кратно заряженного иона,  $\phi$  — работа выхода эмиттера и  $\alpha$  — поляризуемость атома. При такой записи величина  $Q_n$  получается непосредственно в eV, если  $F$  определяется в  $V/\text{Å}$  и  $\alpha$  — в  $\text{Å}^3$ . Температура сама по себе не влияет на величины, составляющие  $Q_n$ , и, следовательно, на зарядность иона. Температурная зависимость  $\phi$  конечно существует, однако она одинакова для ионов любой зарядности, поскольку характеризует не ион, а поверхность, с которой ион испаряется. Однако рост  $T$  вызывает экспоненциальный рост скорости испарения, т.е. ионного тока  $i$ , и для того, чтобы работать с разумными скоростями испарения, необходимо снижать  $F_{ev}$  при росте  $T$ . Снижение же величины  $F_{ev}$  приводит к увеличению величины  $Q_n$ , которая становится практически не равной нулю, как справедливо предполагается для случая испарения при криогенных  $T$ . При более низких по сравнению с криогенным испарением величинах  $F_{ev}$  именно соотношение величин  $Q_n$  для ионов разных зарядов и будет определять зарядность испаряемых ионов. При этом возможны такие комбинации



**Рис. 1.** Изменение во времени тока ионов  $Ta^{+2}$  при температуре эмиттера  $T = 2120$  К.

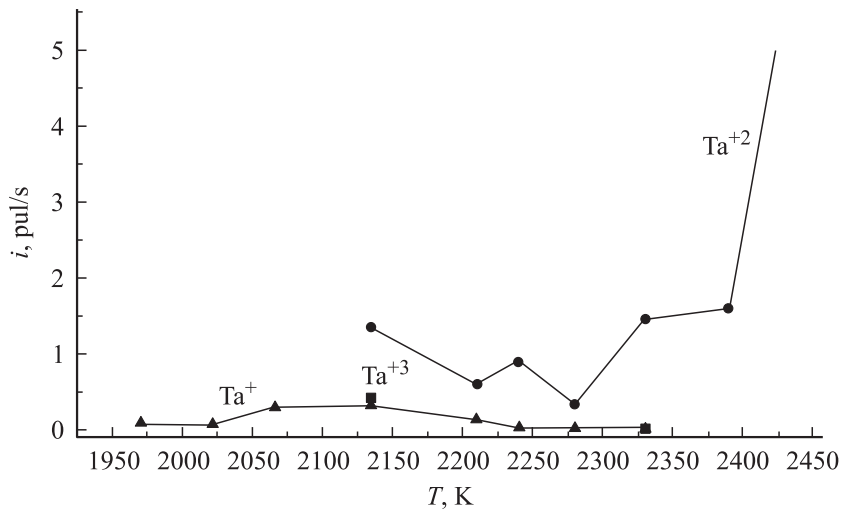
величин  $T$ ,  $F_{ev}$  и  $Q_n$ , при которых будет возможно образование самых низкозарядных ионов.

Эксперименты по полевому испарению Ta проводились на магнитном масс-спектрометре, обладавшем разрешающей способностью по массе  $m/\Delta m \sim 200$ , который был снабжен уникальным полевым источником ионов с фокусировкой ионного пучка, не зависящей от величины электрического поля [5]. Острия радиусом закругления  $r \sim 0.1 \mu m$  вытравливались электролитически в смеси плавиковой, уксусной, серной и ортофосфорной кислот постоянным током. В случае испарения при комнатной  $T$  на спектрах обнаруживались только трехзарядные ионы  $Ta^{+3}$ , рост  $T$  эмиттера приводил к появлению тока ионов  $Ta^{+2}$  и падению тока ионов  $Ta^{+3}$ . Следует отметить, что в отличие от испарения при криогенных  $T$ , в случае испарения при высоких  $T \geq 2000$  К ионный ток наблюдался в виде отдельных всплесков от нескольких импульсов до нескольких десятков импульсов в секунду,

следовавших через определенные интервалы времени от нескольких секунд до нескольких десятков секунд. Диаграмма (рис. 1) показывает изменение ионного тока во времени для случая испарения ионов  $Ta^{+2}$  при  $T = 2120$  К. Подобный характер поведения ионного тока можно объяснить следующим обстоятельством. При одновременном воздействии высоких  $T$  и  $F$  на поверхности полевого эмиттера происходят процессы полевой диффузии и полевого кристаллического роста [6]. На плотноупакованных гранях монокристаллического эмиттера вырастают большие кристаллические наросты-макронаросты размером в сотни  $\text{Å}$ , на углах и ребрах которых вырастают малые наросты-микровыступы, пирамиды с радиусом вершины в  $10\text{--}20$   $\text{Å}$ . Именно с вершин микровыступов, где величина  $F_{ev}$  максимальна, и происходит испарение ионов. При этом вследствие флуктуационного нарушения равновесия между притоком атомов на вершину эмиттера и испарением атомов с вершины макронаросты периодически испаряются, уменьшаясь в размерах от края грани к ее центру, где величина  $F_{ev}$  меньше, и вырастают вновь [7]. Микровыступы, находящиеся на вершинах макронаростов, при этом движутся вдоль поверхности эмиттера, и, когда микровыступ, испаряющий ионы, проходит через зондирующее отверстие прибора, детектор регистрирует всплеск тока. Таким образом, всплески тока ионов  $Ta$  отражают стохастическую периодичность роста и испарения макронаростов.

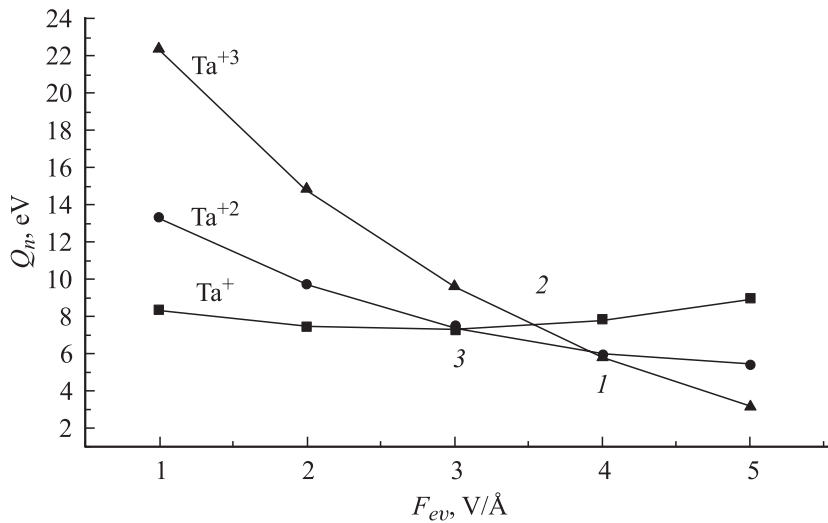
Рис. 2 демонстрирует суммарный (по 15 индивидуальным спектрам) график появления ионов разных зарядов в случае испарения при высоких  $T$ . Видно, что в интервале  $1950 < T < 2450$  К преобладает испарение ионов  $Ta^{+2}$  со скоростью от 0.5 до 5 импульсов в секунду. Однако при этом во всем интервале  $T$  надежно наблюдается и испарение однозарядных ионов  $Ta^{+}$ , только со скоростями примерно на порядок меньшими, наблюдаются также и ионы  $Ta^{+3}$  примерно в таком же количестве, что и ионы  $Ta^{+}$ . Таким образом, испарение однозарядных ионов  $Ta^{+}$  также имеет место, просто интенсивность их испарения в этих условиях значительно ниже.

Для понимания процессов, приводящих к появлению ионов разной зарядности, полезно построение графиков зависимости величины  $Q_n$  от  $F_{ev}$ . Подобный расчетный график зависимости  $Q_n(F)$  для ионов  $Ta^{+}$ ,  $Ta^{+2}$  и  $Ta^{+3}$  показан на рис. 3, расчет проведен по выражению (2) с использованием величин  $\lambda_0$ ,  $\varphi$  и  $I_n$  для  $Ta$  [8,9] (величина  $\alpha$ , которая для атомов  $Ta$  неизвестна, принята равной  $\alpha = 6.5 \text{ Å}^3$ , как для атомов  $W$ ).



**Рис. 2.** Интенсивность появления ионов  $Ta^+$ ,  $Ta^{+2}$  и  $Ta^{+3}$  в интервале температур эмиттера  $1950 \leq T \leq 2450$  К и  $F_{ev} \sim 3.5-3.7$  В/Å.

Видно, что при максимальной принятой величине  $F_{ev} = 5$  В/Å значение  $Q_n$  для ионов  $Ta^{+3}$  значительно меньше, чем для одно- и двухзарядных ионов, при таких испаряющих полях, которые необходимы в случае испарения при комнатной  $T$ , и происходит испарение только ионов  $Ta^{+3}$  (если использовать более высокие значения  $F_{ev}$ , то можно получить также и ионы  $Ta^{+4}$ , и даже в небольшом количестве  $Ta^{+5}$  при самых высоких  $F_{ev}$ ). При снижении  $F_{ev}$  до  $4$  В/Å (точка пересечения 1 на графике) величины  $Q_n$  для трех- и двухзарядных ионов одинаковы, одинакова должна быть и частота появления этих ионов. В интервале испаряющих полей от  $3$  до  $4$  В/Å (от точки 1 до точки 3) преобладать должны ионы  $Ta^{+2}$ , а ионы  $Ta^+$  и  $Ta^{+3}$  должны наблюдаться примерно в равном количестве (точка пересечения 2 находится в этом интервале  $F_{ev}$ ), что и демонстрирует график рис. 2. Дальнейшее снижение испаряющего поля ниже  $3$  В/Å должно, в принципе, приводить к предпочтительному испарению однозарядных ионов  $Ta^+$ . Однако при таких полях и величинах  $Q_n$  скорость испарения будет малой, и надежная регистрация ионов будет возможна, видимо, лишь при очень высоких  $T$ .



**Рис. 3.** Зависимости энергии активации полевого испарения  $Q_n$  от испаряющего поля  $F_{ev}$ .

Построение подобных графиков полезно еще с той точки зрения, что они позволяют не только предсказать, при каких полях какие ионы будут испаряться, но и оценить величины испаряющих полей в тех случаях, когда сделать это экспериментально бывает затруднительно. В случае, показанном на рис. 2, видно, что при значительном преобладании в спектрах ионов  $Ta^{+2}$  количество ионов  $Ta^{+}$  и  $Ta^{+3}$  примерно одинаково, следовательно, режим испарения соответствует точке пересечения 2 на рис. 3, а эта точка соответствует величине испаряющего поля  $F_{ev} \sim 3.6 \text{ V/Å}$ . Таким образом, наблюдая на масс-спектрах появление и исчезновение определенных ионов и определяя соотношения их интенсивностей, можно независимым образом с помощью графиков  $Q_n(F)$  определять величины испаряющих полей  $F_{ev}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований — РФФИ (проект № 04-02-17658) и программы Федерального агентства научных исследований ФАНИ (госконтракт № 02.434.11.2027, лот № 2005-ИН-12. 1/008).

## Список литературы

- [1] *Мюллер Э.В., Цонь Т.* // Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. 360 с.
- [2] *Muller E.W., Krishnaswamy S.W.* // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N 15. P. 1011–1014.
- [3] *Forbes R.S.* // Appl. Surf. Sci. 1995. V. 87/88. P. 1–11.
- [4] *Голубев О.Л., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 8. С. 109–115.
- [5] *Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. В. 12. С. 50–55.
- [6] *Шредник В.Н.* // Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975. С. 150–171.
- [7] *Бутенко В.Г., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 8. С. 86–91.
- [8] *Фоменко В.С.* // Эмиссионные свойства материалов: Справочник. Киев: Наук. думка, 1981. 340 с.
- [9] *Миллер М., Смит Г.* // Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. 301 с.