

Источники ионов полевого испарения на основе сплавов и соединений

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

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

Поступило в Редакцию 18 июня 2010 г.

Описываются эксперименты по созданию полевых ионных источников с использованием сплавов в качестве материалов для полевых эмиттеров. Использование подобных сплавов или сложных соединений позволяет создавать источники ионов таких элементов, изготовление полевых эмиттеров из которых может быть технологически весьма затруднительным либо вообще практически невозможным. При этом возможно обеспечить обогащение поверхности эмиттера одним из компонентов сплава и создавать источники ионов элемента, содержащегося в сплаве в количестве даже долей процента.

Если положительное электрическое поле напряженностью F порядка нескольких десятков V/nm приложено к поверхности эмиттера, поверхностные атомы испаряются в виде ионов даже при криогенных температурах T эмиттера. В случае испарения адсорбированных атомов такой процесс называют полевой десорбцией, а в случае испарения собственных атомов эмиттера — полевым испарением. Большинство экспериментов по полевому испарению выполнено с самыми разнообразными эмиттерами при криогенных $T \leq 77$ К, в области же изучения испарения эмиттеров сложного химического состава при высоких T выполнено совсем немного работ [1]. Однако именно испарение эмиттеров сложного состава и при различных T наиболее интересно в связи с проблемой создания высокоэффективных точечных источников ионов и электронов прежде всего для целей нанотехнологии, а также для зондовой микроскопии и разнообразных электронно-лучевых приборов высокого разрешения. Использование полевых эмиттеров сложного состава может позволить получать ионы таких элементов, изготовление из которых полевых эмиттеров в виде острий субмикронного радиуса кривизны может быть технологически очень сложным, либо вообще практически невозможным, на такую принципиальную возможность

было указано нами в работе [2]. В данной статье мы продемонстрируем возможность создания таких источников ионов на примере двух достаточно простых бинарных сплавов.

В экспериментах использовались два бинарных сплава Ir–Ce (0.5% атомных Ce) и сплав W–Re (20% атомных Re). Эксперименты проводились на двух масс-спектрометрических установках — времяпролетном атомном зонде и полевом магнитном масс-спектрометре. Времяпролетный атомный зонд 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 обладает возможностью 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 [3], имел разрешение по массе $m/\Delta m \sim 200$ и также позволял работать при любой T эмиттера.

Сплавы иридий–церий с различным соотношением компонентов широко используются в современной эмиссионной электронике в качестве эффективных термоэлектронных катодов, либо катодов Шоттки [4]. Такие катоды при $T \sim 2100$ К могут обеспечивать в режиме эмиссии Шоттки плотности тока $J \sim 200$ А/см². 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 моноатомным, поскольку обладают весьма низкой работой выхода $\phi \sim 2.7$ eV [4], тогда как для чистого Ir средняя величина $\phi = 4.7$ eV [5]. В наших экспериментах мы использовали сплав с предельно низким содержанием церия $\delta = 0.5\%$. К настоящему времени нам неизвестны какие-либо эксперименты по полемому 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 $T = 300$ К. 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 $T \sim 2000$ К на его поверхности образуется

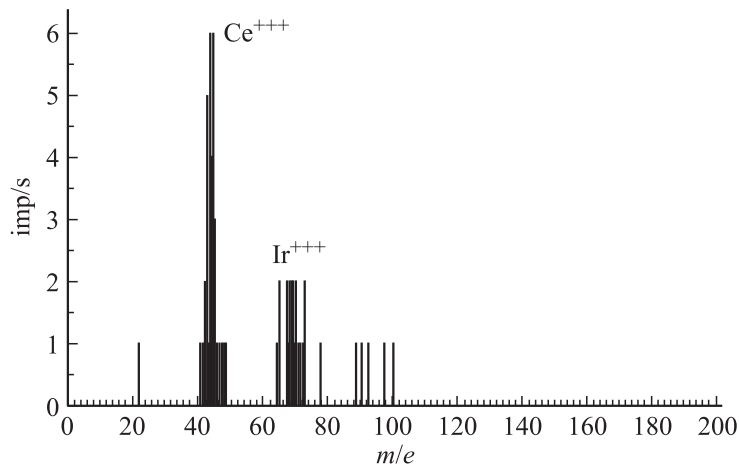


Рис. 1. Масс-спектр полевого испарения эмиттера из сплава Ir–Ce 0.5% при температуре эмиттера $T = 300$ К.

подвижный слой атомов церия, поскольку после испарения при комнатной T поверхностных слоев с вершины острия через некоторое время на вершине эмиттера за счет диффузии атомов с боковой поверхности эмиттера вновь оказывалось покрытие атомов Ce, при криогенной $T = 80$ К 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 монослойному покрытию, поскольку в работе [6] было показано, что после термообработки эмиттера из сплава Ir–Ce 0.4% величина $\varphi \sim 3$ eV. На рис. 1 показан масс-спектр полевого испарения данного сплава при $T = 300$ К. Спектр демонстрирует только два пика — пик большой амплитуды, соответствующий ионам Ce^{+3} , и пик малой амплитуды, 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 гораздо больше. Соотношения величин пиков ионов Се и Ир на масс-спектре не могут говорить, конечно, о соотношении количества испаряемых атомов на поверхности эмиттера, поскольку атомы Ир и Се обладают различной испаряемостью и ионизуемостью. Се — элемент 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 $I_3 = 27.2 \text{ eV}$ [7], а теплоты испарения — $\lambda_0 = 3.25 \text{ eV}$ для Се и $\lambda_0 = 6.56 \text{ eV}$ для Ир [8] и сегрегация Се 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%). Сплав же W–Re 20% используется в качестве материала для термоэлектронных катодов, он обладает примерно такими же эмиссионными свойствами, как и чистый W, имеет величины $\phi \sim 4.5 \text{ eV}$ [5], но обеспечивает лучшую стабильность эмиссионного тока и является более технологичным материалом. Эксперименты проводились с использованием магнитного масс-спектрометра в интервале T эмиттера от комнатной температуры до 2300 К. Вольфрам имеет 4 основных изотопа W_{182} , W_{183} , W_{184} и W_{186} , тогда как у рения только два изотопа Re_{185} и Re_{187} , разрешение нашего прибора по массе составляло более 200, что позволяло 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 заряда испаряемых ионов, при $T \sim 1000 \text{ K}$ преобладали уже двухзарядные ионы W^{+2} и Re^{+2} , а в области $1900 \leq T \leq 2300 \text{ K}$ наблюдалось испарение однозарядных ионов W^+ и Re^+ . При этом во всем диапазоне высоких T содержание ионов Re в общем ионном токе составляло $\delta \sim (34 \pm 4)\%$, т.е. было заметно выше среднего содержания рения в сплаве ($\delta \sim 20\%$), что объясняется несколько более низкими величинами потенциалов ионизации Re ($I_1 = 7.88 \text{ eV}$, $I_2 = 17 \text{ eV}$) по сравнению с W ($I_1 = 7.98 \text{ eV}$, $I_2 = 18 \text{ eV}$) [7]. Обращает на себя внимание 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

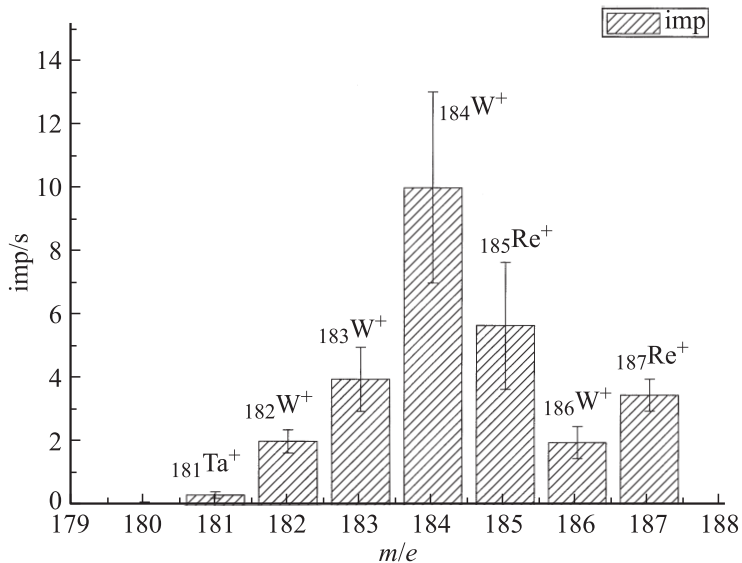


Рис. 2. Масс-спектр полевого испарения эмиттера из сплава W–Re 20% при температуре эмиттера $T = 2036$ К для однозарядных ионов.

и Ta [9,10], где двухзарядных ионов было на порядок больше, чем однозарядных.

На рис. 2 показан масс-спектр полевого испарения однозарядных ионов W^+ и Re^+ при $T = 2036$ К, видны пики всех четырех изотопов W и двух 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. 3 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. Объясняется это тем фактом, что величина первого потенциала ионизации I_1 у атома W всего на десятую долю eV меньше, чем у Re, и ионов 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

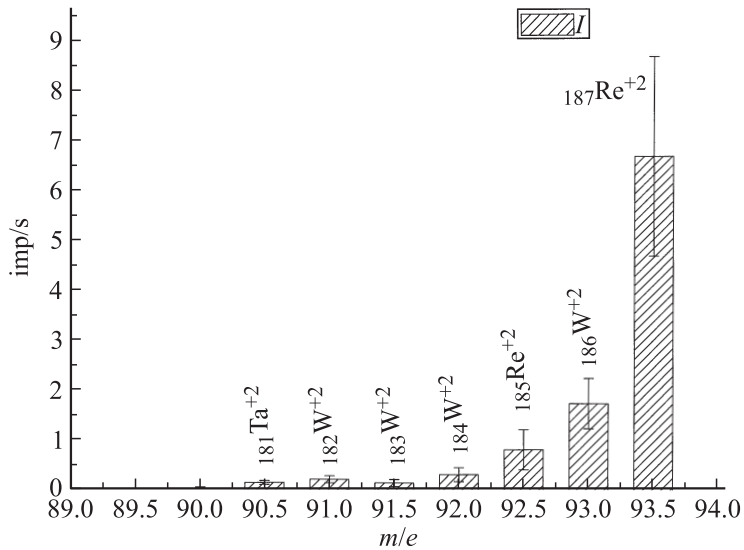


Рис. 3. Масс-спектр полевого испарения эмиттера из сплава W–Re 20% при температуре эмиттера $T = 2036$ К для двухзарядных ионов.

от величин I_n и линейной — от концентрации атомов в сплаве. Таким образом, используя процесс полевого испарения при различных величинах T и F , можно получать ионы обоих элементов различной зарядности и с принципиально разным соотношением величин ионных токов. В отличие от Се, для которого при создании полевого источника ионов без использования сплавов или соединений, содержащих Се, видимо, не обойтись, полевые эмиттеры изготавливать непосредственно из Re, конечно, возможно, возможно и создание источников ионов Re разной зарядности. Однако изготовление полевых острийных эмиттеров из Re представляет все же определенную проблему, процесс электрохимического травления ренийевых острий 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 острийных эмиттеров из W давно и прекрасно разработана и позволяет без труда получать весьма острые эмиттеры с радиусами кривизны вплоть до 10–20 нм.

Таким образом, использование в качестве материалов для изготовления полевых ионных эмиттеров даже самых простых бинарных сплавов позволяет существенно расширить возможности создания полевых ионных источников. Можно создавать источники ионов таких элементов, изготовление полевых эмиттеров из которых либо практических невозможно, либо технологически весьма затруднительно (пример сплава Ir–Ce). В ряде случаев использование сплавов или соединений может оказаться просто более технологически удобным, чем использование эмиттеров из чистого элемента (пример сплава W–Re).

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

Список литературы

- [1] *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.
- [2] *Голубев О.Л., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 6. С. 67–73.
- [3] *Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 7. С. 1–3.
- [4] *Rao R., Kultashev O.* // Mass. Sci. Technol. 1997. V. 8. P. 184–188.
- [5] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материлов. Киев: Наукова думка, 1981. 338 с.
- [6] *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.
- [7] Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [8] Физико-химические свойства элементов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1965. 807 с.
- [9] *Блашенко Н.М., Голубев О.Л., Лаврентьев Г.Я.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 20. С. 45–51.
- [10] *Голубев О.Л., Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 10. С. 11–15.