

11;12

ТЕРМОПОЛЕВЫЕ ФОРМОИЗМЕНЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕВОЕ ИСПАРЕНИЕ ПЛАТИНЫ

© О.Л.Голубев, Е.Л.Конторович, В.Н.Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 12 января 1995 г.)

Исследовалось одновременное воздействие на поверхность монокристалла Pt сильных электрических полей F (0.1–1.2 В/А) и высоких температур T (900–1700 К). Использовались методики полевой электронной и полевой ионной десорбционной микроскопии. По мере роста T и F исходный скругленный кристалл формы отжига проходя стадии обычной и полной перестройки в поле, затем на ребрах и вершинах кристалла вырастали флуктуирующие микровыступы и далее на развитых гранях вырастали макронаросты. Устойчивая эмиссия ионов платины за счет полевого испарения наблюдалась уже при 900–1000 К в областях трехгранных углов в направлениях $\langle 023 \rangle$. В режиме роста множества подвижных и флуктуирующих микровыступов (при больших T и F) наблюдалось схлопывание колец из эмиттирующих пятен на развитых гранях $\{100\}$ и $\{111\}$. Для стадий начальной ионной эмиссии вершин $\{023\}$ и схлопывания первого кольца определены зависимости напряжения V и поля от температуры. $V(T)$ и особенно $F(T)$ были немонотонными. В режиме существования множества микровыступов получена зависимость ионного тока i_+ от температуры T . Диапазоны изменения i_+ и T соответственно 10^{-11} – $2 \cdot 10^{-9}$ А и 1190–1640 К. Общая картина морфологии и динамики поверхности Pt при воздействии F и T похожа на наблюдаемую в случае Ir, однако соответствующие процессы происходят при T , на 150–200° более низких. Обсуждаются возможности построения точечных источников электронов и ионов на основе термополевых форм Pt.

Введение

Термополевые формоизменения представляют собой изменения формы вершины тонкого проводящего острия при одновременном воздействии температур (T), достаточно высоких, чтобы имела место активная поверхностная диффузия, и электрических полей F , сравнимых по величине с межатомными полями (порядка 10^7 – 10^8 В/см). Высокотемпературное полево испарение (в отличие от низкотемпературного) реализуется в условиях существенного непостоянства формы эмиттера за счет упомянутых выше термополевых изменений, идущих параллельно с полевым испарением. В исключительных случаях форму удается стабилизировать. Однако, как правило, при высокотемпера-

гурном полевым испарением поверхность динамична, ее характеризуют процессы кристаллического роста и растворения, эммитирующие пятна блуждают, исчезают и возникают.

Термополевые формоизменения в широком диапазоне T и F и соответствующие наблюдаемые формы изучены в деталях для ряда тугоплавких металлов: W [1,2], Mo, Ta, Nb, Ir, Re [3], а также для сплава W-Re [4]. Во всех случаях определены режимы (T , F , t — время обработки) реализации определенных форм: перестройки в поле, роста микровыступов и макроростов. Высокотемпературное полево испарение с визуализацией процесса в полявам десорбционном микроскопе исследовано для W [5,6], Mo [6], Ir [7,8]. Основные особенности кристаллического роста в электрическом поле, в том числе сопровождающегося полевым испарением, обсуждены в обзорных статьях [9,10].

Изучение термополевых явлений с расширением круга объектов интересно само по себе, поскольку различие физико-химических свойств материалов, несомненно, должно определить индивидуальные черты протекания этих явлений для разных материалов. Что касается высокотемпературного полевого испарения, то оно имеет особый интерес, так как лежит в основе создания точечных источников ионов металлов, составляющих острия [11–14]. Такие источники могут быть использованы для нанесения тонких штрихов, линий, рисунков в масштабе десятков–сотен ангстрем. Это важно в связи с проблемами нанотехнологии, в частности, при создании наноструктур для физических исследований. Для стабильности рисунка требуется, чтобы осаждаемый материал отличался хорошим сцеплением как с подложкой, так и между собственными атомами и в то же время был бы химически инертным. Удачным с точки зрения этих требований представляется иридий, который и был изучен довольно подробно [3,7,8]. Иридий — тугоплавкий металл (T плавления 2727 К), и поэтому рабочие температуры полевого испарения достаточно высоки. Соответственно высоки и мощности нагрева, что осложняет использование для нанесения рисунка сканирующей и ионной подобной техники. Поэтому представляло интерес всесторонне исследовать платину как материал химически инертный, не легкоплавкий (T плавления 2043 К), но по сравнению с иридием требующий, по-видимому, меньших энергетических затрат для реализации тех же процессов. Отметим, что термополевые формоизменения платины систематически не изучались (можно упомянуть лишь давнюю работу [15], где была получена поверхность с термополевыми микровыступами, природа которых стала понятной лишь в последние десятилетия). Тем более не исследовались вообще эффекты, связанные с высокотемпературным полевым испарением платины.

Задачи настоящей работы состояли в обстоятельном изучении термополевых формоизменений монокристалла Pt, в исследовании высокотемпературного полевого испарения Pt с акцентом на построение точечных ионных источников Pt, определение их свойств и возможностей.

Техника эксперимента

Эксперименты проводились на установке, позволявшей совмещать режимы полевого электронного ионного и десорбционного микроскопов. Непосредственно система микроскопа содержала платиновое острие — эмиттер изображающих частиц и усилитель яркости, со-

стоящий из двух микроканальныхных пластин (общий коэффициент усиления 10^5-10^6) и люминесцентного экрана. При подаче на острие напряжения V отрицательной полярности на экране наблюдается полевое электронное изображение поверхности острия. При приложении к острию положительного V и одновременном нагреве острия на экране наблюдается полевое десорбционное (точнее испарительное) изображение поверхности в ионах испаряющейся Pt. Использовались также и отпаянные полевые электронные микроскопы-диоды без усилителя яркости.

Температура T острия определялась методами обычной пирометрии, а напряжения и токи регистрировались с точностью 0.5–1%. Напряженность электрического поля F определялась из наклона характеристики Фаулера–Нордгейма [16] в предположении, что работа выхода поверхности Pt равна 5.32 эВ [17]. Из наклона такой характеристики при известной φ можно вычислить полевой множитель (форм-фактор) $\alpha = F/V$ и по измеренному V рассчитать F . Статические электронные изображения поверхности регистрировались фотографически, а быстро меняющиеся испарительные изображения при высоких T — с помощью видеоаппаратуры. Вакуум в отпаянных приборах был $10^{-10}-10^{-11}$ Тор по адсорбирующимся газам, на установке с микроканальным усилителем -10^{-8} Тор.

Результаты и их обсуждение

а) Термополевые формоизменения платины. Исходной формой кристалла-острия при термополевой обработке обычно выбирается скругленная форма отжига, получаемая сильным и более или менее длительным прогревом острия в отсутствие поля. Форма отжига кристалла Pt, ориентированного по направлению $\langle 001 \rangle$, представлена на рис. 1, а. В отличие, например, от вольфрама платину не удается очистить прогревом полностью. Яркий узор вокруг центральной грани куба (001) связывают обычно с некоторой примесью [15]. К форме отжига относятся поля термополевой обработки (F_{tr}), которые устанавливают, подавая определенное напряжение V еще у холодного острия. В зависимости от F_{tr} и температуры обработки T_{tr} (а также в некоторых пределах от времени обработки t_{tr}) достигается вполне определенный результат. Ясно, что по мере изменения формы геометрии эмиттера изменяется и действующее поле (обозначим его просто F) будет иным. Его можно измерить, “заморозив” форму резким охлаждением (при включенном F) и определив для нее α .

Качественно формы Pt, реализующиеся в процессе термополевой обработки, напоминают соответствующие формы в случае Ir [3,7,8]. По мере наращивания F форма вершины острия Pt проходит через стадии перестройки в поле: расширения плоских граней (001) и {111} (рис. 1, б) вплоть до их разрастания практически до пересечений, когда эмиттируют лишь трехгранные углы в областях {023} (рис. 1, в). С повышением F_{tr} можно наблюдать рост микровыступов в областях {023} (рис. 1, г). При большем F_{tr} (но при меньшей T) можно вырастить в этих областях большее количество микровыступов (рис. 1, д). Легкое сглаживание прогревом без поля поверхностей с ярко выраженным

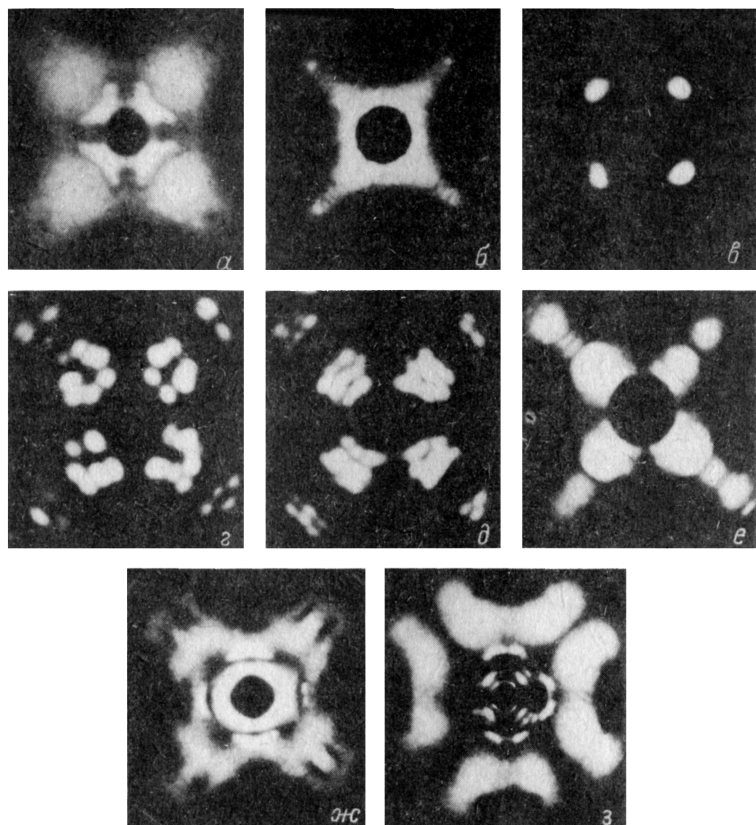


Рис. 1. К термополювым формоизменениям платины. Автоэлектронные изображения на разных стадиях термополевой обработки. Увеличение примерно 10^5 . *a* — Исходная форма отжига (получена прогревом в вакууме до $T > 1600$ K, в течение нескольких минут); *б-г* — стадии термополевой обработки при $T_{tr} = 1350$ K и $t_{tr} = 1$ мин: *б* — начальная стадия перестройки ($F_{tr} = 0.29$ В/Å), *в* — стадия так называемой полной перестройки ($F_{tr} = 0.35$ В/Å), *г* — микровыступы в областях {023} ($F_{tr} = 0.40$ В/Å); *д* — более острые микровыступы в области {023} при меньшей $T_{tr} = 1050$ K и $F_{tr} = 0.58$ В/Å ($t_{tr} = 1$ мин); *е-з* — эмиссионные картины после сглаживания наиболее острых элементов прогревом в отсутствие поля ($t_{tr} = 1$ мин): *е* — исходное состояние (рис. 1, *в*, $T_{tr} = 1000$ K, после сглаживания вершин углов обнаружились области ребер между развитыми гранями), *ж* — исходное состояние (рис. 1, *д*, $T_{tr} = 1250$ K, на центральной грани (001) виден растущий макронарост), *з* — исходное состояние (рис. 1, *г*, $T_{tr} = 1350$ K, макронаросты не только на (001), но и на всех гранях {111}).

рельефом обнаруживает формоизменения, которые произошли, например, у основания микровыступов. Рис. 1, *е*, отвечающий сглаживанию трехгранных углов (рис. 2, *в*), выявляет скругленные ребра между гранями {111} (они были видны уже на рис. 1, *б*). Рис. 1, *ж* и *з*, демонстрирующие ситуацию после сглаживания микровыступов, показанных на рис. 1, *д* и *г* соответственно, обнаруживают признаки макронаростов на гранях (001) (оба рисунка) и {111} (рис. 1, *з*). Появление макронаростов в результате роста плотноупакованных граней по нормали к ним только после наблюдения термополевых микровыступов подтверждает и в случае Pt важную роль последних в зарождении новых кристаллических слоев [5,10]. Варьируя F_{tr} и T можно получить

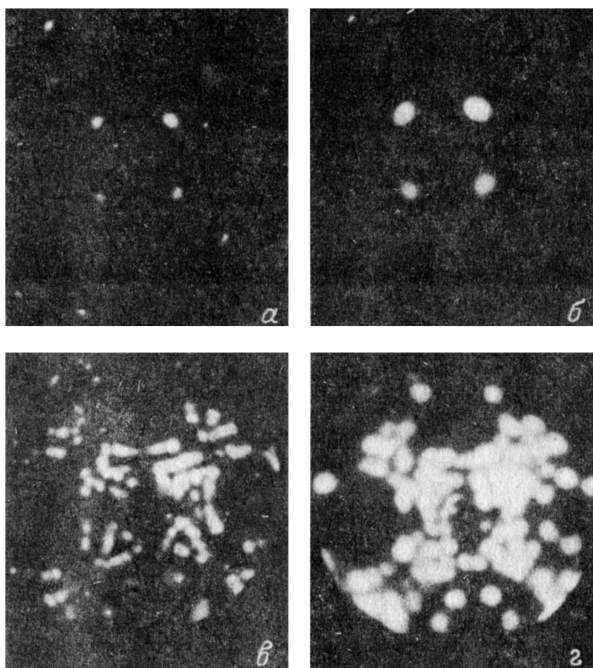


Рис. 2. Топография высокотемпературного полевого испарения платины.

а — ионное (в ионах Pt) изображение эмиссии вершин {023}; *б* — соответствующее рис. 2, *а* — автоэлектронное изображение; *в*, — ионное (в ионах Pt) изображение эмиссии микровыступов на стадии “схлопывающихся колец”; *г* — соответствующее рис. 2, *в* — автоэлектронное изображение.

множество нюансов в формоизменениях (например, между состояниями рис. 1, *б* и *в* по две вершины трехгранных углов вблизи {023}), но основные стадии формоизменений Pt отражены набором форм рис. 1. Отмеченные в подписях под рис. 1 значения F_{tr} и T_{tr} дают представление о температурно-полевым интервале, типичном для выращивания этих форм.

Отметим момент, существенный для построения точечных источников электронов и ионов на основе острий из платины (это относится в той же мере и к Ir). Четыре вершины трехгранных углов (рис. 1, *в*) вырастают синхронно не всегда. Омторожной вариацией параметров обработки можно получить эмиссию не четырех, а трех или двух пятен (остальные углы не успевают должным образом вырасти). Этот эффект более ярко выражен в случаях, когда ось острия неточно совпадает с направлением {001}. Наиболее близкий к вершине острия угол {023} вырастает первым. Придав заготовке для острия должную ориентацию, можно, по-видимому, реализовать условия для надежного и воспроизводимого выращивания лишь одного угла на вершине острия. Несомненно, что в таком случае осторожный режим выращивания микровыступов (с подавлением тех, что растут в области меньшего F) [18] может позволить вырастить и единственный микровыступ на вершине острия. Его можно использовать затем как хороший точечный источник электронов автоэмиссии или ионов полевой ионизации или же собственных ионов полевого испарения.

б) Высокотемпературное полевое испарение Pt. Опыты проводились при непосредственном наблюдении распределения ионной эмиссии с поверхности острия в режиме полевой десорбционной (испарительной) микроскопии. Для Pt заметное высокотемпературное полевое испарение обнаруживается уже на стадии перестройки в поле. Ионную эмиссию с трехгранных углов $\{023\}$ можно наблюдать при достаточно высокой F уже при 900–1000 К. Рис. 2, а демонстрирует эмиссию вершин $\{023\}$ в тонах Pt, на рис. 2, б показана их эмиссия в автоэлектронном режиме. Видно, что угловая величина ионных пучков меньше, чем электронных. Важной особенностью эмиссии вершин является их пространственная стабильность. Пятна не перемещаются, не флуктуируют, исчезая и возникая, как в случае микровыступов. Ионная эмиссия вершин Pt, равно как и Ir $^{[7,8]}$, — основа для создания стабильных ионных источников с высокой точечностью. В отличие от Ir эмиссия вершин $\{023\}$ Pt происходит при температурах, примерно на 200° более низких.

С увеличением напряжения V (и соответственно поля F) на эмиссионных десорбционных картинах Pt появляются первые микровыступы и вместе с тем первые признаки нестабильности. От ярких пятен вершин начинают отщепляться менее яркие эмиссионные пятна, которые движутся вдоль ребер ограненного кристалла (от вершины к вершине). Эмиссия этих пятен, отвечающая вырастающим и растворяющимся микровыступам, подвержена типичным флуктуациям.

Дальнейший рост T и V приводит к появлению множества микровыступов (рис. 2, в), перемещающихся и флуктуирующих. Начиная с некоторого температурного порога (при $T > 1190$ К) можно было наблюдать явление “схлопывания колец” при высокотемпературном полевом испарении, обнаруженное ранее в случае Ir $^{[7]}$. Пятна — микровыступы собирались в “пунктирные” кольца вокруг плотноупакованных граней (сначала при меньших V и T , вокруг (001) , а затем и вокруг всех видимых $\{111\}$); этот процесс продолжался от нескольких секунд до десятков секунд. Затем спонтанно и резко кольца, уменьшаясь в диаметре, двигались к центру и исчезали. Сам этот процесс “схлопывания” занимал короткое время от десятых долей секунды до 1–2 с. Процесс легко наблюдался и фиксировался на видеопленке, но плохо поддавался фотографированию. Кольца схлопывались, в частности, и в случае, показанном на рис. 2, в. Попытка “заморозить” эту форму резким охлаждением с наблюдением затем поверхности в электронном режиме отражена на рис. 2, г. На этом снимке хорошо видны микровыступы, образующие кольца на двух гранях $\{111\}$. Как и в случае Ir, схлопывание колец Pt мы связываем с ростом макроростов на развитых гранях и их лавинным полевым испарением через микровыступы на их гранях. Ионный ток в режиме схлопывания колец заметно выше, чем, например, ток с вершин $\{023\}$, однако точечность и стабильность во времени такого ионного источника, разумеется, хуже.

Для двух характерных моментов — появления (в десорбционном режиме) первых пятен эмиссии вершин и первого схлопнувшегося кольца мы попытались получить температурные зависимости для соответствующих отмеченным моментам V , F и α . После установившейся T с повышением V при появлении ожидаемого признака нагрев острия выключался, T снижалась со скоростью примерно 300 град/с по крайней мере в начале процесса. С точностью до “подстроек” формы, которые могли произойти при снижении T за времена порядка 0.1 с, форма замораживалась. При комнатной температуре снималась характеристика

Фаулера-Нордгейма, по наклону которой определялась α , а через нее и V вычислялось F . На рис. 3 и 4 представлены кривые $V(T)$, $F(T)$, $\alpha(T)$ для появления эмиссии вершин {023} и схлопывания первого кольца соответственно. Из сравнения этих двух рисунков и трех кривых внутри каждого рисунка следует, что 1) V и F для появления эмиссии углов (при тех же T), естественно, ниже, чем для начала схлопывания колец; 2) по мере роста T необходимые V снижаются (что представляется неудивительным); 3) немонотонность и вообще особенности кривых $F(T)$ задаются особенностями кривых $\alpha(T)$, так как кривые $V(T)$ существенно ближе к монотонным; 4) немонотонность кривых $F(T)$ и $\alpha(T)$ реальна, она выходит за рамки погрешностей и, следовательно, нуждается в объяснении; 5) кривые $V(T)$ содержат менее выраженную немонотонность (одну или две волны), которая в конечном счете тоже коррелирует с зависимостью $\alpha(T)$.

Наиболее интересный вопрос, почему так сложно изменяется форм-фактор $\alpha(T)$. Сразу же отметим, что возможные релаксационные искажения из-за продолжения процессов в период остывания острия вряд ли играют доминирующую роль. В пользу этого говорят немонотонности кривой $V(T)$, которая снимается *in situ*. Фиксируемая стадия процесса отвечает примерно постоянной плотности ионного тока на экране (точнее на входе микроканального инвертора), если пренебречь зависимостью яркости пятен на экране от V . Стационарный ионный ток означает равенство диффузионного притока к острию и тока полевого испарения. Оба потока экспоненциально зависят от T , однако с разными энергиями активации. На опыте устанавливается определенная T и плавно повышается V (до появления ожидаемой стадии полевого испарения). Напряжение повышается медленно. Считается, что ростовые процессы на таких малых объектах, как вершины углов или микровыступы, вполне успевают прийти в равновешенное состояние по мере повышения V . Пока полевого испарения нет, а перестройка в поле

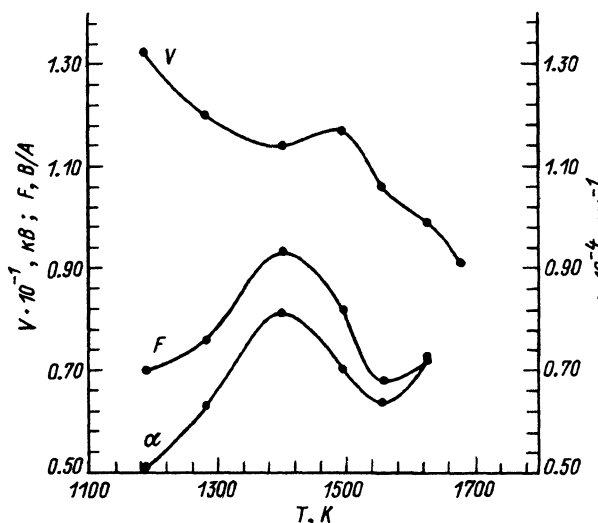


Рис. 3. Температурные зависимости напряжения V , напряженности электрического поля F и форм-фактора α на стадии начала ионной эмиссии (полевого испарения Pt) вершин {023}.

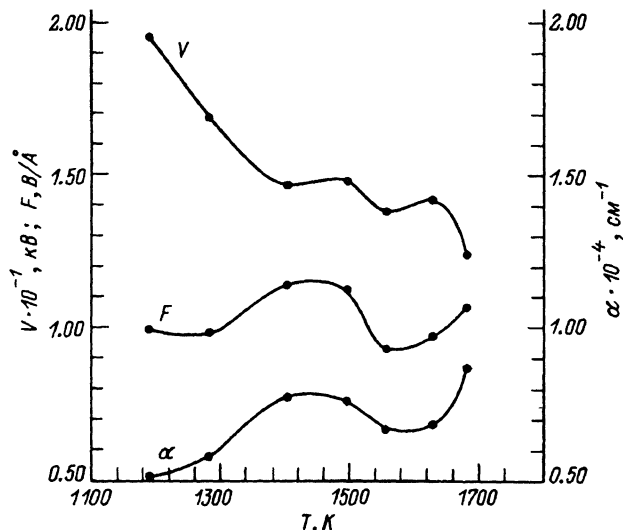


Рис. 4. Температурные зависимости напряжения V , напряженности электрического поля F и форм-фактора α на стадии ионной эмиссии (полевого испарения Pt), соответствующей схлопыванию первого кольца.

уже идет, кривизна вершин соответствует равновесию пондеромоторных и "капиллярных" сил. Это надежно показано на примере W [10]. Появляющийся поток испарения вычитывается из диффузионного притока, и динамически равновесная (стационарная) форма оказывается тупее равновесной (той, что была бы, если бы не было испарения). С ростом T оба потока растут, но если рост притока превалирует над ростом испарения, то результирующее стационарное состояние будет отвечать заострению, т.е. росту α . И наоборот, превалирование испарения приведет к затуплению в стационарном состоянии, т.е. к убыванию α . Почему же рост α сменяется его снижением, а затем опять ростом? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимы более детальные исследования, например точной формы эмитирующих элементов (не отвечает ли, например, замедление роста и максимум $\alpha(T)$ — появлению микровыступов на скругленной вершине трехгранного угла?) или же зависимости управляющих процессами энергий активации от F .

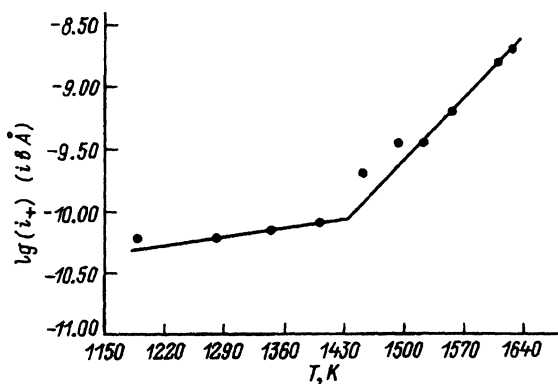


Рис. 5. Зависимость логарифма тока ионов Pt (i_+) при высокотемпературном полевым испарении от температуры на стадии типа рис. 2, в множества микровыступов и схлопывающихся колец. Логарифмический масштаб выявляет две экспоненты, превалирующие в разных областях T .

в) Измерение ионных токов. Ионные токи (i_+) ионов платины в зависимости от T измерялись при фиксированном напряжении безотносительно к тому, что происходило с формой поверхности. Последняя, естественно, подстраивалась под термополевой режим. Тем не менее V было выбрано достаточно большим, чтобы эмиссия с самого начала соответствовала режиму схлопывания колец (типа рис. 2, в). Ток изменялся в пределах от 10^{-11} до $2 \cdot 10^{-9}$ А. При максимальном токе (и T) действующее поле, вычисленное через α , составляло 1.2 В/А. На рис. 5 i_+ отложен в логарифмическом масштабе от T . Видно, что точки ложатся на пару прямых, что выявляет экспоненциальный характер зависимости i_+ Pt от T и две группы эмиттеров с разными эмиссионными характеристиками.

Измерение ионных токов Pt длилось в течение 10–20 минут. При этом флуктуация i_+ в режиме схлопывания колец не превышали ± 10 –15%. Стабильность слабых токов в режиме начального испарения вершин {023} выше.

Заключение

Термополевые формоизмерения платины, равно как и особенности высокотемпературного полевого испарения, напоминают таковые для иридия с тем отличием, что те же формы, процессы, особенности испарения реализуются при температурах, на 150–200° более низких, чем в случае иридия.

Эффект схлопывания колец при высокотемпературном полевым испарении, обнаруженный ранее для иридия, аналогичным образом проявляется и в случае платины. Объясняется он, как и в случае Ir, ростовыми неустойчивостями — конкуренцией между плавным ростом и лавинно-быстрым полевым испарением термополевых наростов на гранях кристалла.

С точки зрения построения точечных источников ионов Pt, перспективных для нанотехнологии, интересна эмиссия ионов Pt с вершин трехгранных углов {023} на начальных стадиях перестройки. В отличие от микровыступов вершины стабильны на поверхности и обеспечивают долгую стабильную эмиссию уже при довольно низких T (начиная с 900–1000 К).

Работа выполнена в рамках программы “Наноструктуры в физике”, проект № 2-002. Авторы выражают признательность дипломанту С.А. Акимову, принимавшему участие в экспериментах.

Список литературы

- [1] Шредник В.Н., Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шайхин Б.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1974. Т. 38. № 2. С. 296–301.
- [2] Павлов В.Г., Шайхин Б.М., Шредник В.Н. // Труды I Всесоюз. совещания по автоионной микроскопии. Харьков, 1976. С. 77–80.
- [3] Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 7. С. 2045–2048.
- [4] Голубев О.Л., Ермолаева Г.В., Кудинцева Г.А. и др. // Всесоюз. симпозиум по некалываемым катодам. Краткие содержания докл. Томск, 1977. С. 122–123.
- [5] Власов Ю.А., Павлов В.Г., Шредник В.Н. // Письмо в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 9. С. 548–552.
- [6] Vlasov J.A. Golubev O.L., Shrednik V.N. // J. de Phys. 1988. Colloque C6. Suppl. au N 11. Т. 49. P. C6-131–C6-136.

- [7] Бутенко В.Г., Голубев О.Л., Конорович Е.Л., Шредник В.Н. // Письма ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 8. С. 86–91.
- [8] Golubev O.L., Shrednik V.N. // Proc. XII Intern. Symp. on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. SPIE. Vol. 2259. Moscow; St.Petersburg, 1994. P. 473–476.
- [9] Шредник В.Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 68–79.
- [10] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Шредник В.Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1991. Т. 19. С. 5–21.
- [11] Golubev O.L., Kontorovich E.L., Shrednik V.N., Vlasov Yu.A. // Intern. Sumpocium. Nanostructures: Physics and Technology. Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. St.Petersburg, 1994. P. 233–234.
- [12] Shrednik V.N. // Proc. 7th Intern. Vacuum Mikroelectronics Conf. Grenoble, 1994. P. 420–421.
- [13] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // Тез. докл. конф. Микроэлектроника-94. Звенигород, 1994. С. 447–448.
- [14] Vinh V.T., Garsia N. // J. Phys. I. 1991. Vol. 1. P. 605–612.
- [15] Комар А.П., Савченко В.П. // ФТТ. 1962. Т. 4 С. 1346.
- [16] Ненакаливаемые катоды / Под ред. М.И. Елинсона. М.: Сов. Радио, 1974. Гл. 6. С. 165–169.
- [17] Фоменко В.С. Электронные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981.
- [18] Butenko V.G., Vlasov Yu.A., Golubev O.L., Shrednik V.N. // Surf. Sci. 1992. Vol. 266. P. 165–169.
-