

11
©1992

ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ ИОНОВ ОБОИХ ЗНАКОВ ИЗ РАСПЛАВОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Н.В.Алякринская, В.В.Кавицкий, В.Б.Казначеев,
А.Б.Мокров*

Приведены характеристики электрогидродинамической (ЭГД) эмиссии положительных и отрицательных ионов из расплавов галогенидов щелочных металлов. Угловая плотность тока составляет 3–4 мкА/ср при токах эмиссии 0.1–0.5 мкА. Разработанные солевые ЭГД источники позволяют получать стабильные токи ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , F^- , Cl^- , I^- в течение нескольких десятков часов.

Введение

В последнее время большие успехи достигнуты в области исследования, разработки и применения так называемых жидкометаллических источников ионов (ЭМИИ), обладающих высокой яркостью и малыми размерами эмиссионной зоны [1].

В основе действия ЖМИИ лежит эффект электрогидродинамической эмиссии из расплавов металлов [2], заключающийся в том, что при увеличении электрического поля, приложенного к жидкой поверхности, происходит ее искривление вплоть до возникновения так называемого конуса Тейлора [3], с привершинной области которого начинается испускание различных частиц, как заряженных, так и нейтральных. В случае, когда к поверхности жидкого металла приложен положительный потенциал, заряженные частицы эмиттируются в основном в виде положительных ионов, в случае обратной полярности происходит эмиссия электронов.

Первоначально и ЭМИИ в качестве рабочих веществ использовались металлы и их сплавы, затем с целью расширения спектра получаемых ионов были сделаны попытки получения ЭГД эмиссии из индивидуальных расплавов веществ с ионным типом связи, таких, как $LiVO_2$ и $NaOH$ [4], $LiNO_3$ [5,6]. При этом по аналогии с жидкометаллическими источниками исследовалась эмиссия исключительно при положительном потенциале, т.е. положительных ионов. Кроме того, исследования работы таких ЭГД источников были проведены при сравнительно больших полных токах эмиссии — более 3–10 мкА. В [6] на основании проведенных

измерений энергораспределения эмитируемых ионов, ширина которого на полувысоте составила 110 эВ при токе эмиссии 10 мкА (для сравнения: в ЖМИИ, например, галлия эта величина составляет 5–10 эВ), сделан вывод о бесперспективности применения ЭГД источника с LiNO_3 в микротехнологии для получения сфокусированных пучков.

В работе [7] нашей группой сообщалось о получении ЭГД эмиссии как положительных, так и отрицательных ионов из расплавов галогенидов щелочных металлов в режиме малых токов.

В настоящей работе приводятся результаты дальнейшего исследования ЭГД эмиссии ионов обоих знаков из расплавов веществ с ионным типом связи, а также результаты, полученные при фокусировке тока ЭГД эмиссии из расплавов этих веществ.

Эксперимент

а) Выбор рабочего вещества. Типичными представителями веществ с ионным типом связи являются соли, в частности галогениды щелочных металлов. Температура их плавления невелики (400 – 700°C), однако давление паров при температуре плавления составляет 10^{-1} – 1 мм рт.ст. Так как для получения стабильной ЭГД эмиссии давление паров жидкости не должно превышать 10^{-3} мм рт.ст., то мы использовали эвтектические смеси фторидов, хлоридов и иодидов лития, калия, рубидия и цезия типа $(\text{LiCl})_{58}(\text{CsCl})_{42}$ ($T_{\text{пл}} = 332^\circ\text{C}$), $(\text{LiCl})_{59}(\text{KCl})_{41}$ ($T_{\text{пл}} = 352^\circ\text{C}$), $(\text{LiCl})_{57.5}(\text{KCl})_{16.5}(\text{CsCl})_{26}$ ($T_{\text{пл}} = 260^\circ\text{C}$), $(\text{CsF})_{32}(\text{CsCl})_{34}(\text{CsI})_{34}$ ($T_{\text{пл}} = 365^\circ\text{C}$), $(\text{LiF})_{50}(\text{RbF})_{50}$ ($T_{\text{пл}} = 450^\circ\text{C}$). Применение таких эвтектических смесей позволяет снизить давление паров при температуре плавления до 10^{-5} – 10^{-6} мм рт.ст. Кроме вышеперечисленных смесей в качестве рабочего вещества мы использовали нитрат лития LiNO_3 .

б) Экспериментальная установка. Экспериментальная установка для измерения характеристик ЭГД эмиссии включала в себя источник ионов, ионно-оптическую систему и масс-спектрометр.

За основу конструкции источника ионов была взята конструкция жидкометаллического источника ионов резервуарного типа [8]. Существенное отличие использовавшегося нами источника заключалась в том, что нагреватель 1 (рис. 1) находился не снаружи, а внутри резервуара 2 с расплавом соли 3, что позволило улучшить чистоту эксперимента, избежав эмиссии заряженных частиц с поверхности накаливаемого нагревателя. Игла 4 изготавливалась методом электрохимического травления из вольфрамовой или стальной проволоки, радиус острия в различных источниках варьировался от 1 до 10 мкм.

С целью предотвращения обратной бомбардировки иглы вторичными частицами в зазоре между входной апертурной диафрагмой 6 ионно-оптической системы и экстрактором 5 создавалось либо бесполеовое пространство, либо поле, препятствующее вторичным частицам попадать на иглу.

Источник устанавливался на вращающуюся платформу с осью вращения, проходящей через острие иглы, что позволяло измерять угловые характеристики ЭГД эмиссии.

Для проверки возможности получения сфокусированных пучков из солевых ЭГД источников была изготовлена четырехэлектродная линза, снабженная дефлектором. Острые иглы источника устанавливались на

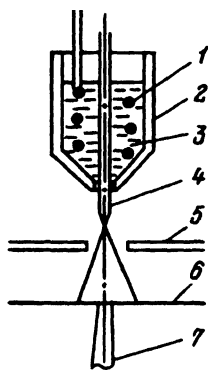


Рис. 1. Схема источника ионов.

1 — нагреватель, 2 — резервуар, 3 — расплав соли, 4 — игла, 5 — экстрактор, 6 — диафрагма, 7 — ионный пучок.

ось линзы в процессе сборки устройства с точностью ± 50 мкм, возможность юстировки в вакууме отсутствовала. Измерение диаметра пучка проводилось путем сканирования пучком по острому краю или поперек вольфрамовой проволоки диаметром 20 мкм.

Измерения проводились в вакуумной камере с безмасляной откачкой при давлении $10^{-6} - 10^{-7}$ мм рт.ст. Изготовленные нами солевые ЭГД источники позволяли получать стабильные пучки ионов в течение нескольких десятков часов до последующей заправки.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) полного тока источника ионов для смеси солей $(\text{LiCl})_{58}(\text{CsCl})_{42}$ в режиме эмиссии положительных I_+ и отрицательных I_- ионов при температуре, близкой к температуре плавления. Аналогичные ВАХ получены и для других исследованных смесей солей. Приведенные ВАХ имеют вид, характерный для ЭГД режима. Ток эмиссии возникает скачком величиной около 0.1 мкА при достижении напряжением между иглой и экстрактором порогового значения, величина которого примерно в три раза меньше, чем при эмиссии из расплавленного металла (галлия, олова) с острия с таким же радиусом кривизны [9], что, по-видимому, связано с меньшим коэффициентом поверхностного натяжения расплава соли. При повышении температуры расплава обе ВАХ ведут себя идентично: пороговое напряжение уменьшается, а крутизна увеличивается. При увеличении радиуса кривизны острия иглы и пороговое напряжение, и крутизна ВАХ увеличиваются.

При возникновении ионных токов обоих знаков наблюдаются светящиеся пятна: одно в виде светящейся точки вблизи острия, другое — эмиссионное пятно на поверхности апертурной диафрагмы в ее центре. Цвет пятен зависит от состава рабочего вещества: так, если в нем содержится соль лития, то пятна имеют красный цвет, для смеси Cs/F, Cl, I цвет пятен голубоватый.

Из рис. 2 видно, что на начальном участке вольт-амперные характеристики ведут себя одинаково. Это позволяет предположить, что при эмиссии ионов обоих знаков в режиме малых токов мы имеем дело с одним и

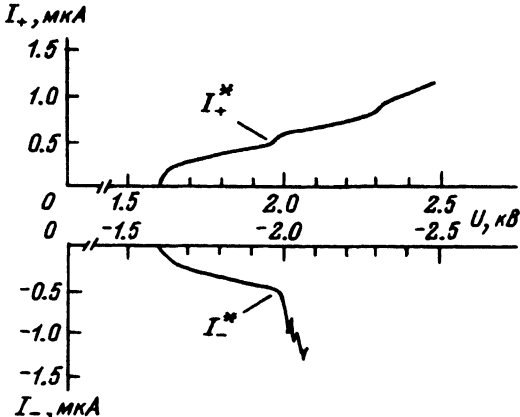


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики полного тока эмиссии для смеси $(\text{LiCl})_{58}(\text{CsCl})_{42}$.

I_+ — ток положительных ионов, I_- — ток отрицательных ионов.

тем же механизмом. Однако при дальнейшем увеличении тока эмиссии наблюдаются различия при эмиссии положительных и отрицательных ионов.

При достижении током положительных ионов некоторого значения I_+^* на ВАХ появляется скачок, подобный начальному, а светящееся пятно на поверхности диафрагмы разбивается на два устойчивых пятна; при дальнейшем увеличении тока появляется еще один скачок и возникает третье пятно, и т.д. Положение скачков на ВАХ и пятен на диафрагме достаточно воспроизводимо при нескольких циклах увеличения-уменьшения ионного тока. Дробление эмиссионных пятен наблюдалось и для ЖМИИ [10] при малых токах (при радиусе острия менее 0.5 мкА), что связывают с возникновением нескольких конусов Тейлора.

Отрицательный ток ведет себя несколько иначе. При достижении значения I_-^* ток перестает быть стабильным, а пятно на диафрагме расплывается и начинает хаотически перемещаться по поверхности диафрагмы, причем при уменьшении тока до значений, меньших I_-^* , стабильность не восстанавливается. Для восстановления стабильности необходимо было на несколько минут выключить вытягивающее напряжение при включенном накале, либо на несколько секунд переключить источник в режим эмиссии положительных ионов.

Значение токов I_-^* и I_+^* зависят от температуры рабочего вещества и от радиуса острия иглы: при увеличении температуры и радиуса происходит увеличение I_-^* и I_+^* . Так, при радиусе порядка 10 мкм и при повышенной температуре рабочего вещества удается получить стабильную эмиссию ионов обоих знаков с одним центральным пятном вплоть до токов 50 мкА.

На рис. 3 приведены зависимости угловой плотности токов обоих знаков в центральной части пучка от полного тока эмиссии для смеси $(\text{LiCl})_{58}(\text{CsCl})_{42}$.

При эмиссии положительных ионов при токе I_+^* наблюдается провал в угловой плотности, а при дальнейшем увеличении тока эмиссии происходит спад угловой плотности тока в центральной части пучка до нуля,

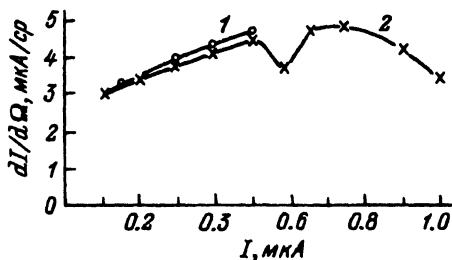


Рис. 3. Зависимость угловой плотности тока от полного тока эмиссии для смеси $(\text{LiCl})_{58}(\text{CsCl})_{42}$.

1 — отрицательные ионы, 2 — положительные ионы.

что вызвано разделением центрального эмиссионного пятна на несколько пятен, расположенных симметрично относительно оси источника.

При эмиссии отрицательных ионов измерения угловой плотности тока удается провести только при токах, меньших I^* , в связи с нестабильностью тока источника в области $I > I^*$.

Результаты измерений масс-спектров положительного и отрицательного токов эмиссии для различных смесей солей представлены в таблице 1. Доля ионов Li^+ в масс-спектрах эмиссии из смесей солей, содержащих соли лития, обычно мала (составляет менее 0.5%), несмотря на то, что его доля в этих смесях достаточно велика.

“Положительные” и “отрицательные” спектры получены при одинаковых значениях полных токов эмиссии источника. Просуммировав токи, образованные компонентами с разными массами, получим примерно равные значения для “положительного” и “отрицательного” спектров. Приняв во внимание, что угловые плотности токов положительных и отрицательных ионов почти равны друг другу, можно прийти к выводу, что эмиссия отрицательных ионов практически не сопровождается эмиссией электронов, что также говорит о том, что в основе эмиссии положительных и отрицательных ионов лежит один и тот же механизм.

Ввиду того, что расплав соли обладает ионным типом проводимости, ток, протекающий через расплав в процессе эмиссии ионов, нарушает химическое равновесие в области расплава, прилегающего к зоне эмиссии, т.е. имеет место электролиз. При эмиссии положительных ионов анионы (например, Cl^- в случае $\text{LiCl}-\text{CsCl}$), разряжаясь на поверхности иглы, образуют свободные атомы (атомы хлора); при эмиссии отрицательных ионов образуются свободные атомы металла (лития, цезия) после разрядки соответствующих катионов на поверхности иглы. Таким образом, зона расплава, прилегающая к поверхности иглы, в процессе эмиссии будет обогащаться нейтральными атомами, дальнейшая судьба которых определяется скоростью их диффузии в расплаве соли. При этом, с одной стороны, образовавшиеся атомы могут оказывать существенное влияние на проводимость расплава в зоне эмиссии. С другой стороны, выделяющиеся пузырьки газа (при эмиссии положительных ионов) могут возмущать поверхность жидкости.

Обогащением атомами металла области расплава, прилегающей к поверхности иглы, можно, видимо, объяснить особенности ЭГД эмиссии отрицательных ионов из солевого источника при токе $I > I^*$. Увеличение ионного тока сопровождается увеличением расхода жидкости, что может привести к возникновению двух новых конусов Тейлора вместо

(LiCl) ₅₈ (CsCl) ₄₂ , $I_+ = I_- = 0.15$ мкА	
Ионы	$I, 10^{-10}$ А
(LiCl)Li ⁺	0.6
(LiCl) ₂ Li ⁺	0.5
Cs ⁺	8.0
(LiCl)Cs ⁺	0.6
Cl ⁻	2.2
(LiCl)Cl ⁻	5.0
(LiCl) ₂ Cl ⁻	0.5
(CsCl)Cl ⁻	1.0
(CsLiCl ₂)Cl ⁻	0.2

(LiF) ₅₀ (RbF) ₅₀ , $I_+ = I_- = 0.3$ мкА	
Ионы	$I, 10^{-9}$ А
Rb ⁺	1.4
(RbF)Li ⁺	0.1
(RbF)Rb ⁺	0.3
(RbF) ₂ Li ⁺	0.1
F ⁻	0.3
(LiF)F ⁻	1.0
(LiF) ₂ F ⁻	0.2
(RbF)F ⁻	0.2
(RbLiF ₂)F ⁻	0.1

(CsF) ₃₂ (CsCl) ₃₄ (CsI) ₃₄ , $I_+ = I_- = 0.2$ мкА	
Ионы	$I, 10^{-10}$ А
Cs ⁺	2.7
(CsF)Cs ⁺	2.5
(CsCl)Cs ⁺	1.5
(CsI)Cs ⁺	0.9
(CsF) ₂ Cs ⁺	0.1
(Cs ₂ FCl)Cs ⁺	0.15
(Cs ₂ FI)Cs ⁺	0.1
F ⁻	0.1
Cl ⁻	2.8
I ⁻	5.0
(CsF)F ⁻	0.2
(CsF)Cl ⁻	0.6
(CsCl)Cl ⁻	0.8
(CsF)I ⁻	0.2
(CsCl)I ⁻	0.6
(CsI)I ⁻	0.1

одного старого (см., например, [10], при этом поверхность иглы может оголиться. При эмиссии положительных ионов это вызывает появление ступеньки на ВАХ и сопровождается делением пятен на диафрагме. При эмиссии отрицательных ионов, так как на поверхности иглы присутствуют свободные атомы металлов, выделившиеся при электролизе, при температуре выше температуры плавления этих металлов эмиссия отрицательных ионов может прерываться взрывной электронной эмиссией, приводящей к нарушению стабильности тока. Для восстановления стабильности необходимо “залечить” оголенный участок, что и может произойти, например, при кратковременном переключении источника в режим эмиссии положительных ионов.

На рис. 4 представлены угловые зависимости различных компонент масс-спектров при токах эмиссии 0.1 и 0.3 мкА для смеси (LiCl)₅₈(CsCl)₄₂. Видно, что при увеличении полного тока эмиссии происходит вытеснение на периферию пучка более тяжелых ионов.

При использовании линзы для фокусировки пучка отрицательных ионов из солевого (LiCl)₅₈(CsCl)₄₂ ЭГД источника получено пятно диаметром 2 мкм с током $I_{p-} = 0.4$ нА; при фокусировке пучка положительных ионов получено пятно диаметром 10 мкм с током $I_{p+} = 0.35$ нА (при полном токе эмиссии 0.1–0.2 мкА и энергии ионов 8.5 кэВ). Диаметр и ток пучка отрицательных ионов близки к рассчитанным для ЖМИИ с угло-

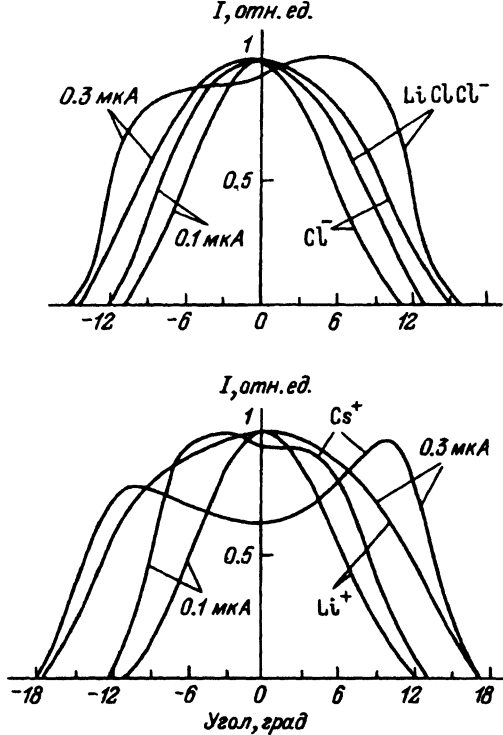


Рис. 4. Угловые зависимости различных компонент масс-спектров для смеси $(\text{LiCl})_{58}(\text{CsCl})_{42}$.

вой плотностью 4 мкА/ср и шириной энергораспределения 10 эВ. Для положительных ионов диаметр пучка оказался в несколько раз больше расчетного; по-видимому, это связано с большей шириной энергораспределения положительных ионов, что может быть обусловлено характером процессов электролиза, сопровождающего эмиссию ионов из расплава смеси солей (образование пузырьков газа).

Заключение

ЭГД эмиссия из расплавов веществ с ионной связью дает возможность получения пучков как положительных, так и отрицательных ионов путем простого переключения полярности питающего напряжения. Сконструированные нами источники ионов обеспечивают стабильные токи ионов Rb^+ , Cs^+ , K^+ , F^- , Cl^- , I^- в течение нескольких десятков часов. Их параметры сравнимы с параметрами обычных ЖМИИ, что позволяет использовать их для формирования сфокусированных ионных пучков. Таким образом, результаты исследования ЭГД эмиссии из расплавов галогенидов щелочных металлов позволяют надеяться, что солевые ЭГД источники наряду с ЖМИИ могут найти применение в микротехнологии.

- [1] *Ishitani T., Umemura K., Kawanami Y.* // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136. N 11. P. 3502-3505.
- [2] *Mahoney J.F., Yahiku A.Y., Daley M.L.* // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40. N 13. P. 5101-5106.
- [3] *Taylor G.* // Proc. Royal Soc. Ser. A. 1964. Vol. 280. N 1382. P. 383-397.
- [4] *Дудников В.Г., Шабалин А.Л.* // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 13. С. 808.
- [5] *Bell A.E., Swanson L.W., Rao S.* // Int. J. Mass Spectr. Proc. 1989. Vol. 88. N 1. P. 59-68.
- [6] *Panitz J.A., Pregonzer A.L., Gerber R.A.* // J. Vac. Sci Technol. 1989. Vol. A7. N 1. P. 64-68.
- [7] *Алякринская Н.В., Кавицкий В.В., Казначеев В.Б.* // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 19. С. 83-86.
- [8] *Кавицкий В.В., Казначеев В.Б., Мокров А.Б.* // Физические основы твердотельной электроники. Тез. докл. I Всесоюз. конф. Л., 1989. Т. V. С. 200-201.
- [9] *Кавицкий В.В., Казначеев В.Б., Мокров А.Б.* // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 20. С. 92-94.
- [10] *Bell A.E., Rao K., Schwind G.A.* // J. Vac. Sci. Technol. 1988. Vol. 6B. N 3. P. 927-930.

ФЕМТО

Малое

научно-производственное
предприятие
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию

8 июля 1991 г.

В окончательной редакции
13 марта 1992 г.