

05;10;11;12

## Термополевые формоизменения сплава молибден—гафний

© О.Л. Голубев, В.Н. Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: V. Shrednik@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 23 января 2003 г.)

С помощью полевых эмиссионных методов изучалось одновременное воздействие сильных электрических полей и высоких температур на острийные полевые эмиттеры из сплава Mo–15% Hf. Для подобных обогащенных эмиссионно-активным компонентом сплавов, состоящих из интерметаллида Mo<sub>2</sub>Hf, наблюдаются в принципе те же стадии термополевого формоизменения, что и для чистых металлов, хотя и с рядом характерных особенностей, обусловленных поверхностной сегрегацией Hf. Термополевая обработка эмиттеров сопровождалась высокотемпературным полевым испарением с эмиссией преимущественно ионов Hf, как атомарных, так и кластерных. Термополевая обработка приводит так же и к увеличению локализации эмиссии, однако в меньшей степени по сравнению со сплавами с малым содержанием Hf.

### Введение

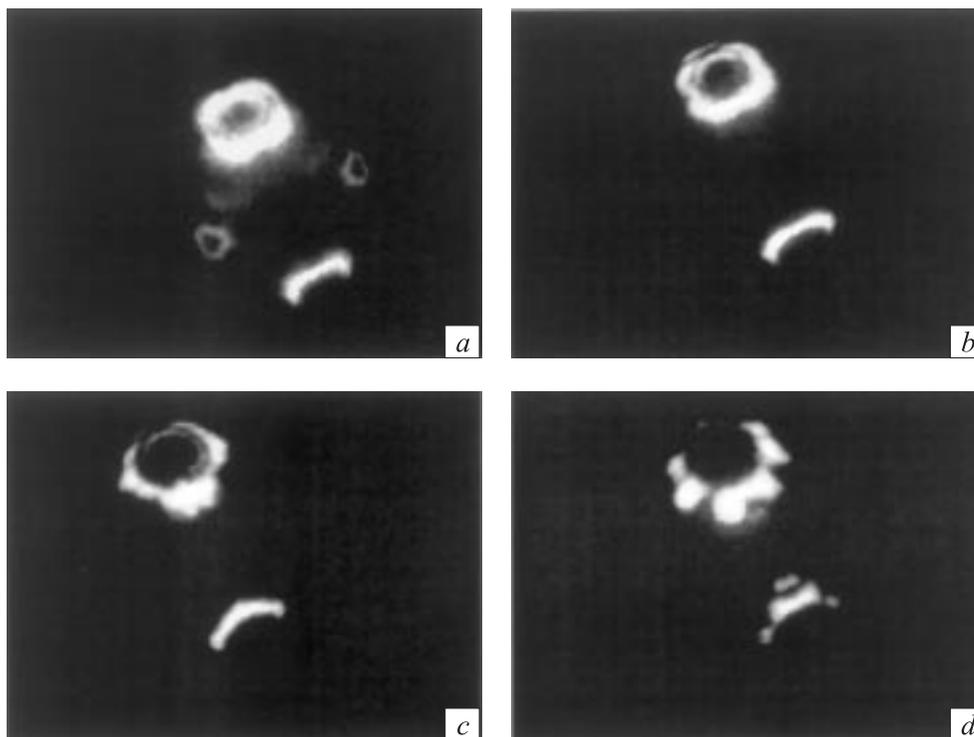
Термополевое воздействие, т.е. одновременное воздействие сильных электрических полей напряженностью  $F$  от десятых долей  $V/\text{Å}$  до нескольких  $V/\text{Å}$  и высоких температур  $T$ , достаточных для интенсивной поверхностной диффузии атомов эмиттера, является эффективным средством направленного изменения формы острийного полевого эмиттера электронов и ионов. Основные стадии подобного формоизменения хорошо изучены для чистых металлов, главным образом тугоплавких [1–3], и сводятся к следующему. Вначале при самых низких величинах  $T$  и  $F$  исходное скругленное прогретое острие перестраивается в ребристый многогранник с заметным расширением плотноупакованных граней острийного монокристалла — это стадия перестройки острия. Затем при более высоких  $T$  и  $F$  наступают дальнейшие стадии полевого кристаллического роста, когда вначале на ребрах и вершинах перестроенного острия возникают малые наросты-микровыступы, которые способствуют образованию главным образом на плотноупакованных гранях больших наростов-микровыступов, вершины и ребра которых при этом покрыты микровыступами. Однако в отличие от случая чистых металлов со сплавами подобные исследования в достаточном объеме не проводились, среди огромного многообразия современных сплавов изучено было только очень небольшое их число.

В данной работе исследовался сплав Hf–Mo (15 wt% Hf). Данный сплав изучался только в двух работах [4,5], где с помощью атомного зонда было изучено полевое испарение и показана заметная сегрегация Hf на поверхности, морфология же поверхности при этом совершенно не затрагивалась. В нашей работе [6] было подробно изучено термополевое воздействие на родственный сплав Hf–W, однако этот сплав содержал весьма малое количество Hf, менее 3%. Поэтому изучение формоизменений данного, богатого эмиссионно-активным адсорбатом сплава представляет несомненный

интерес. Диаграмма состояния данного сплава по-видимому неизвестна, однако известные диаграммы состояний похожих сплавов Hf–W и Zr–Mo [7,8] показывают, что растворимость Hf в объеме Mo составляет не более 3–5%, при более высоких концентрациях Hf образуется интерметаллид Mo<sub>2</sub>Hf. Подобного рода сплавы, содержащие такие компоненты, как Zr и Hf, существенно понижают работу выхода по поверхности. Кроме того, они локализуют эмиссию электронов в узком телесном угле, образуя, например, на W малые яркоэмиттирующие островки в областях граней {001} даже при прогреве в отсутствие внешнего поля [9,10]. Такие сплавы весьма перспективны с точки зрения создания точечных источников электронов и ионов. Причем особый интерес представляют именно богатые активным адсорбатом сплавы, поскольку они могут обеспечить достаточно большой ресурс работы источника ионов в связи с непрерывным испарением адсорбата с поверхности эмиттера, да и электронные источники, используемые в режиме катодов Шоттки, т.е. с подогревом катода [10] также требуют достаточно большой объемной концентрации эмиссионно-активного элемента.

### Техника эксперимента

Работа выполнялась с использованием классических методов полевой эмиссионной микроскопии. В качестве объектов исследования использовались образцы-штабики из объемного сплава Mo–15% Hf, из которых изготавливались острия-эмиттеры радиусом  $r$  в доли  $\mu\text{m}$  методом электролитического травления. Величины  $F$  и работы выхода  $\phi$  определялись обычным способом из наклонов характеристик Фаулера–Нордгейма в предположении, что изменение наклона характеристики соответствует изменению либо  $F$ , либо  $\phi$ . Исходная  $\phi$  для сплава Hf–Mo данного состава неизвестна и определить ее абсолютную величину корректно в нашем случае не представлялось возможным, поэтому в качестве исходной величины мы приняли значение  $\phi = 3.70 \text{ eV}$ ,



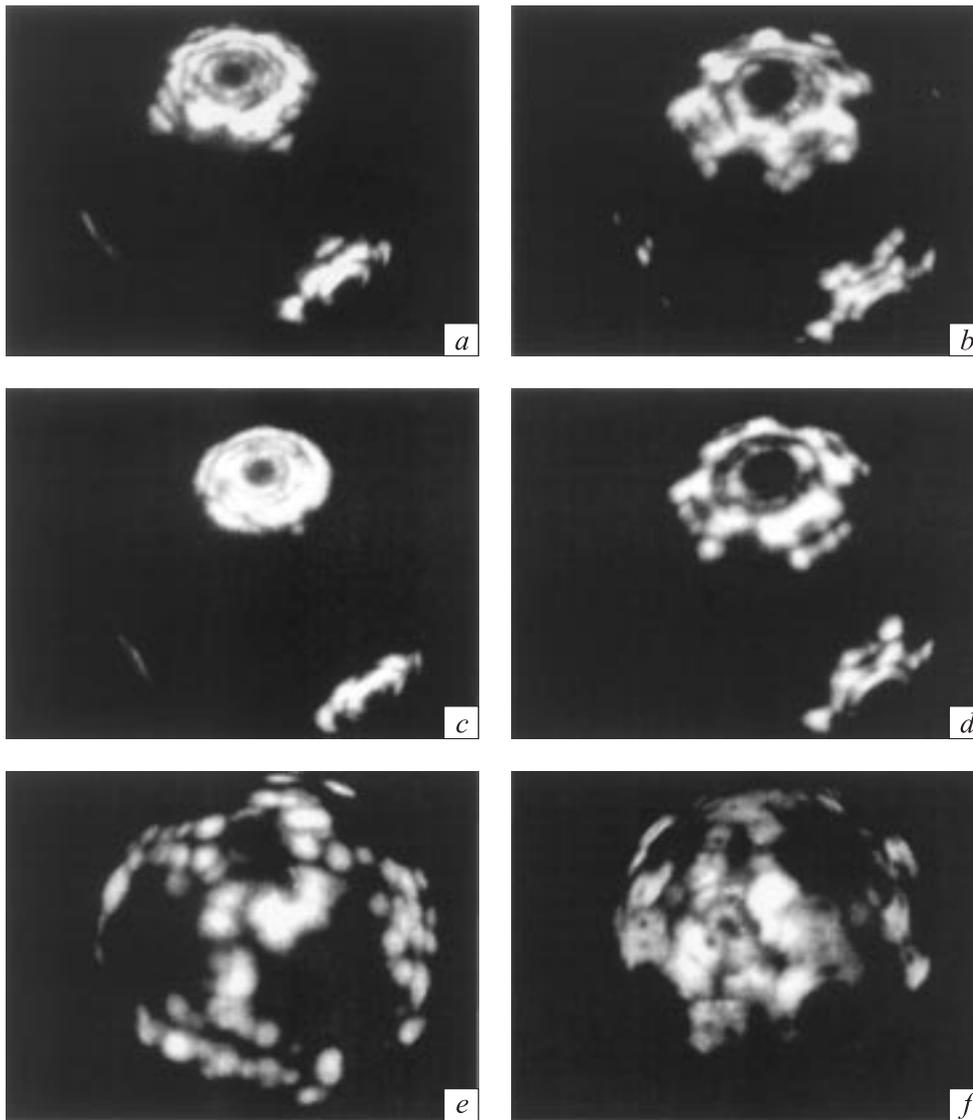
**Рис. 1.** Полевые электронные изображения поверхности эмиттера из сплава Mo–15% Hf при термополевым воздействии. Начальные стадии формоизменений эмиттера. *a* — после прогрева эмиттера при  $T = 2000$  К в отсутствие внешнего поля, *b* — после прогрева эмиттера при  $T = 1700$  К и  $F_{tr} = 0.60$  В/Å, *c* — после прогрева эмиттера при  $T = 1750$  К и  $F_{tr} = 0.43$  В/Å, *d* — после прогрева эмиттера при  $T = 1750$  К и  $F_{tr} = 0.65$  В/Å.

равное значению  $\varphi$  для сплава Mo–15% Zr, которое приводится в работе [11] и получено термоэмиссионным методом. Что касается экспериментально определяемых величин  $F$ , то в процессе термополевого воздействия на эмиттеры при неизменном приложенном напряжении  $U$  форма эмиттера меняется, поэтому меняется и поле. При этом необходимо различать начальное поле обработки  $F_{tr}$ , которое определяется относительно исходной сглаженной формы острия, и конечное поле  $F_{fin}$ , которое возникает у поверхности после изменения формы эмиттера и достижения стационарного состояния.

## Результаты эксперимента

На рис. 1, *a* приведено полевое электронное изображение исходной поверхности острийного монокристалла из данного сплава, сглаженного длительным прогревом в вакууме при  $T = 2000$  К в отсутствие внешнего поля — так называемая форма отжига. Видны протяженные яркоэмиттирующие области граней куба {001} и слабоэмиттирующие области граней {111}. Образование подобных областей вокруг {001} неудивительно, так как Hf может образовывать здесь плотноупакованную квадратную решетку [12], поскольку атомный диаметр Hf —  $3.18$  Å [13] близок к межатомному расстоянию на грани {001} Mo —  $3.15$  Å, образование таких яркоэмиттирующих областей характерно и при адсорбции Zr и Hf на

W [9,10]. Термополевое воздействие на эмиттер вплоть до  $T = 1700$  К не приводит практически к какому-либо заметному изменению формы даже при достаточно высоких  $F_{tr} = 0.6$  В/Å, только полевой множитель  $\beta$  слегка повышается от исходного  $\beta = 5800$  до  $6300$  1/см. Рис. 1, *b* соответствует обработке при  $T = 1700$  К и  $F_{tr} = 0.6$  В/Å, видно, что прикубовые области слегка перестроились, стали меньше по площади и исчезли на изображении области граней {111}. Лишь при повышении температуры до  $T = 1750$  К и  $F_{tr} = 0.43$  В/Å (рис. 1, *c*) заметно перестраиваются области {001} с образованием острых углов по контуру эмиттирующих уже узких колец и  $\beta$  возрастает до  $9520$  1/см и величина поля после обработки повышается до  $F_{fin} = 0.76$  В/Å. Наконец, при максимальном возможном поле обработки  $F_{tr} = 0.65$  В/Å (острия-эмиттеры имели достаточно большой радиус кривизны  $r \sim 0.6$ – $0.7$  мкм и для получения больших значений  $F_{tr}$  требовались напряжения  $U$  больше  $15$  кВ, что могло приводить к пробоям) и той же  $T = 1750$  К (рис. 1, *d*) области кубов превратились в многогранник с выступающими лепестками под углами примерно  $45^\circ$ , полевой множитель при этом возрастал до максимального значения  $\beta = 12740$  1/см, а величина  $F_{fin}$  достигает  $1.27$  В/Å. При этом необходимо отметить, что перестраиваются заметно только области {001}, обогащенные Hf, в остальных кристаллографических областях острия заметных следов перестройки

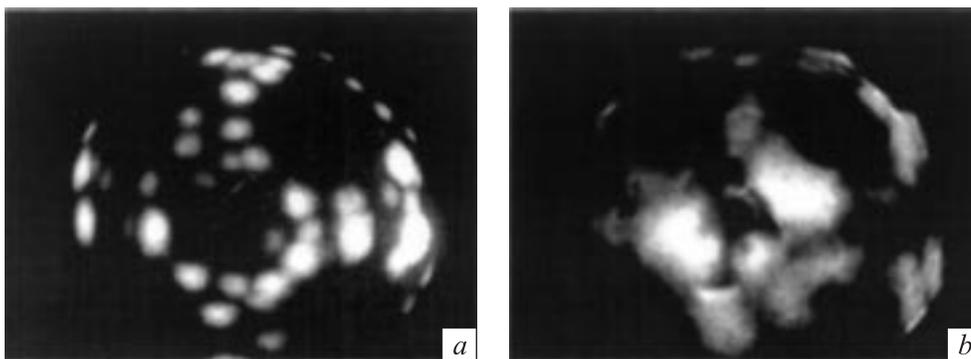


**Рис. 2.** Полевые электронные изображения поверхности того же эмиттера на стадии полевого кристаллического роста. *a* — после прогрева эмиттера при  $T = 1800$  К и  $F_{tr} = 0.58$  В/Å, *b* — после прогрева эмиттера при  $T = 1800$  К и  $F_{tr} = 0.65$  В/Å, *c* — после прогрева эмиттера при  $T = 1850$  К и  $F_{tr} = 0.38$  В/Å, *d* — после прогрева эмиттера при  $T = 1850$  К и  $F_{tr} = 0.58$  В/Å, *e* — после прогрева эмиттера при  $T = 1850$  К и  $F_{tr} = 0.65$  В/Å, *f* — после прогрева состояния „д“  $T = 1600$  К в отсутствие внешнего поля.

не видно даже при соответствующем повышении напряжения.

Если повысить  $T$  обработки до 1800 К, то при  $F_{tr} = 0.58$  В/Å наблюдается начальная стадия характерной перестройки в поле, заключающаяся в образовании большого количества атомных ступеней вокруг полюсов {001}, что видно на рис. 2, *a* и еще лучше на рис. 2, *b* при той же  $T$  и  $F_{tr} = 0.65$  В/Å. При этом фактор поля возрастает незначительно,  $\beta = 7470$  1/см для структуры, показанной на рис. 2, *a*, и  $\beta = 8147$  1/см на рис. 2, *d*. Впервые подобная стадия перестройки наблюдалась при высоких  $F_{tr}$  и низких  $T$  на *W* в работе [14], в нашей работе [15] такой тип перестройки острия позднее наблюдался и на *Re*. Дальнейший рост  $T$  до 1850 К приводит при величине  $F_{tr} = 0.38$  В/Å к образованию заметных колец

ступеней вокруг {001} (рис. 2, *c*), а при  $F = 0.58$  В/Å на перестроенных областях кубов видны четыре грани типа {510} и {310} в направлении граней {011}, данные грани никогда не обнаруживаются на сглаженном острие (рис. 2, *d*), величина  $\beta$  здесь 8697 1/см. Только при  $F_{tr} = 0.65$  В/Å при данной  $T$  по всей поверхности острия наблюдается большое количество микровыступов (рис. 2, *e*), однако величина  $\beta$  при этом падает до 7434 1/см, а величина  $F_{fin} = 1.12$  В/Å. Прогрев структуры, показанной на рис. 2, *e* при  $T = 1600$  К в отсутствие приложенного внешнего поля, обнаруживает большое количество макронаростов на различных гранях острия, как плотноупакованных, так и рыхлых, на вершинах и ребрах которых и вырастают микровыступы (рис. 2, *f*).



**Рис. 3.** Полевые электронные изображения поверхности того же эмиттера при отборе ионного тока. *a* — состояние поверхности после отбора ионного тока  $i = 2$  нА при  $T = 1930$  К,  $F_{tr} = 0.65$  В/Å и  $F_{fm} = 1.20$  В/Å, микровыступы на поверхности; *b* — после снижения  $F_{tr}$  до  $0.55$  В/Å при той же  $T = 1930$  К, отсутствуют микровыступы и ионный ток.

Подобные эмиттеры, как исходно сглаженные, так и перестроенные, могут служить эффективными источниками как электронов, так и ионов. Электронные токи  $i$  порядка нескольких  $\mu$ А легко достижимы при плотностях тока  $j \sim 10^3$ – $10^4$  А/см<sup>2</sup> для исходной формы отжига и  $j \sim 10^6$ – $10^7$  А/см<sup>2</sup> для перестроенных форм. Ионные токи получаются только при наличии микровыступов на поверхности эмиттера, с вершин которых и испаряются атомы в виде ионов, перестроенные формы ионных токов не дают, по крайней мере на уровне  $i \sim 10^{-11}$  А, которые можно было надежно зафиксировать. При  $T = 1850$  К и  $F_{tr} = 0.65$  В/Å величины ионных токов составляли  $i = 0.3$ – $0.5$  нА, а при том же  $F_{tr}$  и  $T = 1930$  К доходили до  $i = 1$ – $2$  нА. Эту ситуацию демонстрируют эмиссионные картины рис. 3. На рис. 3, *a* показано состояние поверхности эмиттера после отбора ионного тока  $i = 2$  нА при температуре  $T = 1930$  К и  $F_{tr} = 0.65$  В/Å,  $F_{fm} = 1.20$  В/Å и „замораживания“ поверхности резким выключением нагрева эмиттера. Видно, что на поверхности острия имеется большое количество микровыступов. Если после получения данного значения ионного тока снизить поле до  $F_{tr} = 0.55$  В/Å, то ток пропадает и последующее „замораживание“ поверхности показывает, что при этом пропадают и микровыступы (рис. 3, *b*).

Необходимо отметить еще одно свойство эмиттеров из данного сплава. Эмиссионные свойства поверхности эмиттера очень слабо чувствительны к адсорбции остаточных газов по сравнению с эмиттерами из чистых металлов. Выдержка эмиттера при комнатной  $T$  в вакууме  $\sim 10^{-10}$  Торр (состав газов — в основном водород и азот) в течение 1 ч практически не меняет работу выхода:  $\phi = 3.68 \pm 0.05$  эВ при исходной  $\phi = 3.70$  эВ, хотя за это время на поверхности адсорбируется примерно монослой молекул остаточных газов. Даже выдержка в течение 6 суток, когда адсорбированные газы могут вызывать уже и коррозию поверхности, величина работы выхода меняется по сравнению, например, с чистым W все-таки незначительно  $\phi = 4.40 \pm 0.05$  эВ. Такое слабое изменение  $\phi$  под воздействием остаточных газов

может объясняться либо уменьшением коэффициента прилипания молекул газов, либо слабым воздействием этих молекул на поверхностные атомы данного сплава. Явление это характерно как для эмиттеров исходной формы отжига, так и для эмиттеров, подвергнутых термополевому воздействию.

## Обсуждение результатов

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что и на данном, сильно обогащенном сплаве, представляющем собой уже не твердый раствор, а интерметаллид, наблюдаются те же стадии термополевого формоизменения, что и для чистых металлов — перестройка в поле и полевой кристаллический рост с образованием микровыступов и макронаростов, т.е. подобные изменения формы кристаллических полевых эмиттеров являются универсальными. Характерные же отличия от случая чистых металлов определяются заметной сегрегацией Hf на поверхности острия в кристаллографических областях {001}. Термополевые формоизменения острий наступают тогда, когда давление пондеромоторных сил электрического поля  $P_F = F^2/8\pi$  превышает лапласово давление сил поверхностного натяжения  $P_\gamma = 2\gamma/r$  ( $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения). Сегрегированный на поверхности в областях {001} Hf понижает величины  $\gamma$  и  $P_\gamma$  и создает условия для предпочтительного формоизменения именно в этих зонах.

Как уже отмечалось, эмиттеры из сплава Hf–Mo данного состава могут давать как электронные токи, при величинах  $U$ , заметно меньших по сравнению с чистыми металлами за счет более низкой  $\phi$ , так и ионные токи от долей пА до нескольких пА. Ионные токи состоят главным образом из ионов Hf различной зарядности. В работе [5], в которой изучалось высокотемпературное поленое испарение как раз данного сплава с помощью атомного зонда было показано, что, например, при  $T = 1400$  К и полях  $F = 0.6$ – $0.8$  В/Å масс-спектр показывал только ионы  $Hf^{+3}$  и  $Hf_2^{+3}$ , а при наиболее

высокой использованной  $T = 1850$  К наряду с этими ионами наблюдались также в небольшом количестве и кластерные ионы интерметаллида  $\text{Mo}_2\text{Hf}^{+3}$ . Следовательно, используя метод термополевого воздействия на эмиттеры из сплавов и явление высокотемпературного полевого испарения, можно получать токи ионов разной зарядности и состава, как атомарные, так и кластерные, для таких элементов, изготовление острых эмиттеров из которых либо невозможно, либо крайне затруднительно.

Еще один важный момент необходимо отметить. Для целей прежде всего нанотехнологии, да и для других областей эмиссионной электроники весьма важно получение точечных источников электронов и ионов. Для этого необходимо иметь эмиттеры, локализирующие эмиссию в узком телесном угле. Обычное острие-автоэмиттер эмиттирует электроны в телесном угле  $\alpha$  от 1 до 2 sr. Такие эмиттеры являются вполне точечными для многих областей применения, однако для целей нанотехнологии они малоэффективны из-за сильной расходимости пучка. Известно, что такие адсорбаты, как Hf и Zr на W, локализируют эмиссию в малом телесном угле в областях  $\{001\}$ , образуя там малые сильноэмиттирующие островки даже в отсутствие внешнего поля, при этом величины углов  $\alpha$  составляют 0.01–0.03 sr. Термополевая обработка таких эмиттеров может заметно понизить величины  $\alpha$ : так, для сплава Hf–W, содержащего малое (менее 3%) количество Hf, были получены предельно малые углы  $\alpha = 0.001$ – $0.002$  sr за счет выращивания единичных микровыступов именно в областях малых пятен Hf [6]. Эксперименты по сплавом Mo–15% Hf показывают, что в данном случае, хотя локализация эмиссии, безусловно, наблюдается при прогреве эмиттера и в поле и даже в отсутствие поля, подобной точечной локализации и выращивания единичных микровыступов достигнуть не удастся. Микровыступы вырастают по всей поверхности острия, и хотя каждый отдельный микровыступ обладает хорошей локализацией с  $\alpha = 0.003$ – $0.005$  sr и может давать ионные токи порядка  $10^{-11}$  А, что вполне достаточно для целей нанотехнологии, ситуация здесь не отличается в принципе от случая чистых металлов. Таким образом, сплавы, содержащие эмиссионно-активные компоненты, такие как Zr и Hf, и сильно обогащенные этими компонентами, дают преимущества в смысле большего ресурса работы, но менее перспективны, по-видимому, для достижения предельно высокой локализации эмиссии.

## Выводы

Изучено термополевое воздействие на эмиттеры из сплава Mo–15% Hf при широкой вариации величин  $T$  и  $F$ . Показано, что и для данного, сильно обогащенного гафнием сплава, содержащего интерметаллид, наблюдаются те же стадии формоизменения, что и для чистых металлов.

Особенности протекания процесса термополевого формоизменения связаны с поверхностной сегрегацией Hf, которая усиливается при одновременном воздействии высоких  $T$  и  $F$ .

При термополевым воздействием наблюдается явление высокотемпературного полевого испарения, которое приводит к испарению преимущественно ионов Hf разного заряда, как атомарных, так и комплексных. При этом ионные токи с единичного микровыступа могут достигать величин  $i \sim 10^{-11}$  А, а со всей поверхности эмиттера —  $i \sim 10^{-9}$  А.

С помощью термополевого воздействия можно получить локализацию эмиссии в телесном угле  $\alpha \sim 0.003$ – $0.005$  sr, однако в смысле получения предельно высокой локализации такие богатые гафнием сплавы уступают сплавам — твердым растворам с малым содержанием Hf, хотя и обладают гораздо большим ресурсом работы.

Эмиссионные свойства таких эмиттеров, как формы отжига, так и послетермополевого воздействия состоят в том, что они обладают весьма низкой чувствительностью к адсорбции остаточных газов, работа выхода при адсорбции меняется весьма мало по сравнению с эмиттерами из чистых металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 01-02-17803) программы Министерства науки и технологии Российской Федерации (контракт № 40.012.1.1.1152).

## Список литературы

- [1] Шредник В.Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 68–79.
- [2] Власов Ю.А., Голубев О.Л., Шредник В.Н. // Рост кристаллов. 1991. Т. 19. С. 5–21.
- [3] Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 7. С. 2045–2048.
- [4] Kontorovich E.L., Loginov M.V., Shrednik V.N. // J. Vac. Sci. Tech. B. 1996. Vol. 15. N 2. P. 495–498.
- [5] Логинов М.В., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 3. С. 69–73.
- [6] Голубев О.Л., Шредник В.Н. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 6. С. 118–122.
- [7] Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: ГНТИ по черн. и цв. мет., 1958. 1487 с.
- [8] Bill C. // Trans. Metall. Soc. AIME. 1962. Vol. 224. N 1. P. 61.
- [9] Шредник В.Н., Одишария Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 33. № 3. С. 536–543.
- [10] Swanson L.W., Crouser L.C. // J. Appl. Phys. 1969. Vol. 40. N 12. P. 4741–4749.
- [11] Дюбуа Б.Ч., Степанов Л.А. // Электрон. техн. Сер. Электрон. СВЧ. 1973. № 7. С. 70–73.
- [12] Шредник В.Н. // ФТТ. 1961. Т. 3. Вып. 6. С. 1750–1761.
- [13] Гафний // Сб. ст. / Под ред. Л.Н. Комиссаровой. М.: ИЛ, 1962. 234 с.
- [14] Кротевич Д.Н. // Канд. дис. Л.: ЛЭИС им. М.А. Бонч-Бруевича, 1985. 149 с.
- [15] Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 18. С. 72–77.