

Низкополевая ионная микроскопия

© В.А. Ксенофонтов, Е.В. Саданов, О.А. Великодная

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
61108 Зарьков, Украина
e-mail: ksenofontov@kipt.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 19 июня 2008 г.)

Представлены экспериментальные данные по полевой ионной эмиссии при больших парциальных давлениях паров воды комнатной температуры. Предложена методика формирования низкополевых ионных изображений в присутствии паров воды и рассмотрены возможности, ограничения и перспективы использования изображений в целях микроскопии.

PACS: 07.78.+s, 79.70.+q

Введение

В основе метода полевой ионной микроскопии, разработанного Э. Мюллером, лежат процессы автоионизации газов и полевого испарения, которые реализуются в сильных электрических полях при значениях напряженности поля 20–60 V/nm [1]. Ионно-микроскопические изображения формируются ионами инертных газов или ионами испаряемого материала образца (десорбционный режим). В ранних работах по полевой ионной микроскопии отмечалось, что присутствие в камере микроскопа таких газов, как водород, азот, и паров воды приводит к снижению испаряющих полей исследуемых материалов [2]. Такой эффект стимулированного полевого испарения рассматривался как явление, приводящее к неконтролируемому формоизменению образцов,

В результате развитие полевой ионной микроскопии шло по пути внедрения высоковакуумной техники и удаления из камеры микроскопа активных газов. Криогенная откачка и охлаждение образцов до низких температур приводили к практически полному отсутствию паров воды в камере микроскопа. Поэтому в стандартных ионно-микроскопических исследованиях вода не оказывала заметного влияния на формирование изображения.

При комнатной температуре образца вода из-за большого полярного момента концентрируется в областях с высокой неоднородностью электрического поля. В результате даже в условиях высокого вакуума трудно избежать присутствия паров воды на вершине острых образцов и ее влияния на формирование изображений. В частности, полевые масс-спектрометрические исследования в вакууме $(1.9\text{--}2.7) \cdot 10^{-4}$ Pa [3] показали, что вода снижает поле испарения вольфрама в 2.5 раза и приводит к появлению в спектрах испарения наряду с многозарядными ионами вольфрама (W^{3+}) ионов протонированной воды — $(H_2O)_nH^+$.

В работе [4] исследовалось полевое травление вольфрама под действием воды, которое сопровождается появлением эмиссии положительных ионов в полях менее 2 V/nm. Рассматривается последовательная диссоциация воды с образованием, в промежуточном состоянии,

радикала OH^- , связанного с металлической поверхностью и затем образование оксида, который удаляется электрическим полем. Возникающая при этом многокомпонентная ионная эмиссия может быть использована для получения специфических ионно-микроскопических изображений.

В настоящей работе приведены экспериментальные результаты по методике формирования низкополевых ионных изображений в присутствии паров воды. Рассмотрены возможности, ограничения и перспективы использования данной методики.

Методика эксперимента

Исследования проводились методом полевой ионной микроскопии при комнатной температуре образцов. Необходимое содержание паров воды в камере достигалось откачкой микроскопа до давления остаточного газа 10^{-1} Pa. Увеличение количества воды ограничивалось повышением вероятности вакуумных пробоев и работоспособностью микроканального усилителя яркости изображения. Наличие в камере микроскопа охлаждаемой стенки позволяло легко варьировать количество паров воды за счет эффекта вымораживания. Схема эксперимента соответствовала стандартным ионно-микроскопическим исследованиям. Образцы изготавливались из проволочных заготовок методом электрохимического травления. Форма и радиусы кривизны вершинной части образцов анализировались с помощью оптического микроскопа и растрового электронного микроскопа (SEM Gemini 1540 (FIB)). Скорость травления в присутствии паров воды определялась по изменению радиуса кривизны вершины и определенному с помощью оптического микроскопа углу конуса обраба. Измерение токов ионной эмиссии проводилось в независимой цепи источника питания изображающего экрана после микроканальной пластины. Пределы изменения тока составляли $1\text{--}5 \cdot 10^3$ nA. Учитывая стандартное усиление микроканальной пластины по току — 10^3 , реальные ионные токи составляли $1\text{--}5 \cdot 10^3$ pA.

Экспериментальная часть

Наличие большого количества паров воды в камере микроскопа обнаруживает появление ионных токов при низких значениях электрического поля. Эмиссия возникает при определенной напряженности поля на локальном участке поверхности. При фиксированном напряжении на образце эмиссия возрастает за счет увеличения площади эмитирующей поверхности. С течением времени ионная эмиссия падает.

При измерении вольт-амперных зависимостей обнаруживается гистерезис токов (рис. 1), а процесс увеличения и уменьшения площади эмиссии проявляется в виде неконтролируемых участков роста и падения тока. Как показали микроскопические исследования, такое поведение токов связано с травлением образцов. Величина ионных токов на образцах с большими радиусами кривизны достигает 3–5 нА.

Для определения значения напряженности поля, при которой начинается эмиссия, эмитирующие образцы подвергались длительной выдержке при фиксированном напряжении U до полного прекращения эмиссии. Конечная форма и размеры вершинной части образцов анализировались с помощью оптического микроскопа и растрового электронного микроскопа. Полученные результаты позволили определить пороговое значение напряженности поля появления эмиссии, которое составило 0.4 V/nm , что почти на два порядка ниже поля ионизации инертных газов ($20\text{--}40 \text{ V/nm}$).

Вследствие того что изображение формируется потоками испаряемого материала и продуктами химических реакций, протекающих на поверхности металла, данный режим является динамическим, сопровождающимся непрерывным увеличением радиуса вершины острейшего образца. Поэтому для сохранения изображения и поддержания требуемой напряженности поля необходимо плавное повышение напряжения на образце для выполнения условия $U = NF_0Rk$, где R — радиус вершины

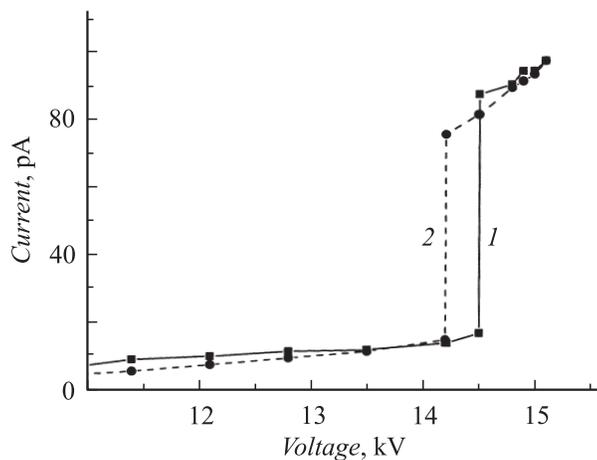


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика ионных токов в присутствии паров воды (кривая 1 — подъем напряжения, 2 — снижение напряжения).

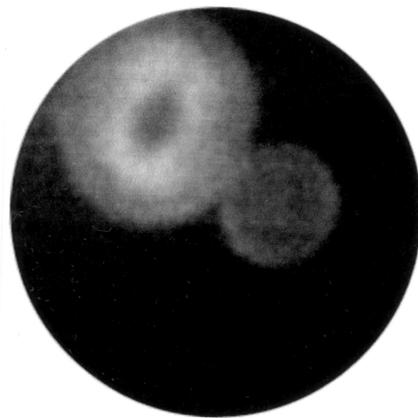


Рис. 2. Формирование колец на начальной стадии эмиссии.

острийного образца при появлении ионной эмиссии, k — фактор поля (зависящий от конструкции тянущего электрода полевого ионного микроскопа и формы острейшего образца с держателем, обычно изменяющийся в пределах 5–10), N — эмпирический коэффициент, изменяющийся в интервале 1–7 и представляющий собой отношение приложенного напряжения к напряжению появления ионной эмиссии, $F_0 = 0.4 \text{ V/nm}$ — пороговая напряженность ионной эмиссии в присутствии паров воды. Последовательное увеличение напряжения на образце в пределах изменения N от 1 до 7 обратимо изменяет тип получаемых изображений. В зависимости от величины N четко выделяются несколько стадий или зон, отличающихся характерными признаками. Каждой зоне отвечает свое значение N , т. е. некое превышение напряжения относительно начала процесса эмиссии с учетом постоянного изменения радиуса вершины образца.

На начальной стадии процесса при $N \leq 1$ изображение состоит из светящихся колец правильной формы, часто перекрывающих друг друга. Кольца обнаруживают внутреннюю структуру, изменяющуюся со временем.

При фиксированном напряжении кольца можно наблюдать без существенного изменения картины до нескольких минут, что указывает на чисто автоионизационный характер формирования изображений на этой стадии (рис. 2). Следует отметить, что изображение колец проявляется при низких значениях напряженности поля. Данный факт и наблюдение наложения изображений отдельных колец вследствие ионно-оптических эффектов позволяет сделать вывод о существовании на поверхности образцов сильных неоднородностей поля. При этом локальные поля достигают значений, характерных для ионизации газов ($12\text{--}40 \text{ V/nm}$).

При увеличении $N \geq 1$ в местах существования кольцевого контраста начинают появляться новые кольца, которые, накладываясь, формируют область высокой яркости изображений (рис. 3). Область неконтролируемо разрастается, охватывая большую площадь экрана и формируя передний фронт. На участках поверхности,

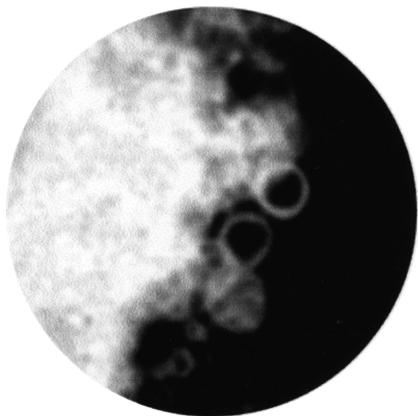


Рис. 3. Изображение сплава W-20%Re при напряженности поля ~ 0.4 V/nm.

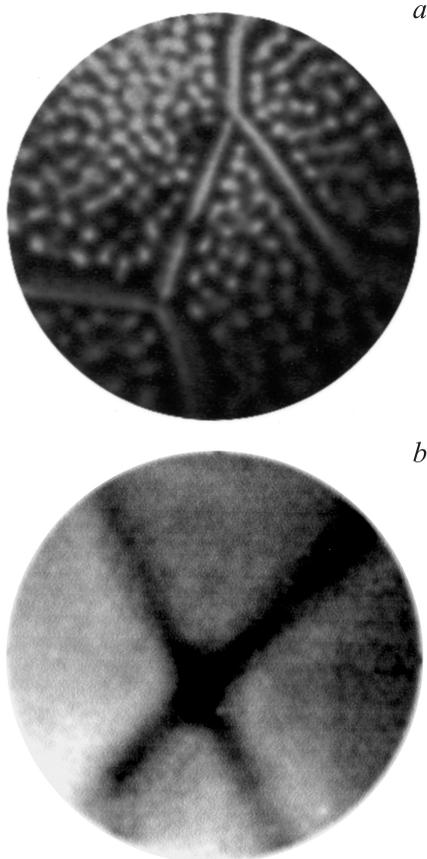


Рис. 4. Изображение динамической (а) и крестовой (b) зон в сплаве W-20%Re.

где прошел фронт, яркость постепенно начинает уменьшаться падая до нуля. Формирование изображения на этой стадии носит характер пространственно-временной цикличности, выражающийся в образовании постоянно изменяющихся и перемещающихся причудливых фигур. В результате такого процесса образец испаряется.

Дальнейшее повышение N в пределах $1 < N \leq 7$ приводит к разрастанию ярких областей до размеров полного изображения. Это позволяет две последующие стадии или зоны, зависящие от напряженности поля и обеспечивающие специфический контраст, использовать в целях прикладной микроскопии. По характерным признакам им были даны названия: „динамическая“ ($N = 1-4$) и „крестовая“ ($N = 4-7$) зоны, изображения которых приведены на рис. 4, а и b соответственно.

При изменении N в пределах 1–4 изображение характеризуется наличием специфических ярких пятен, на фоне которых для ряда сплавов хорошо прорабатываются межзеренные границы. В этом режиме изображение напоминает металлографическое, но наблюдается только в динамике при постоянном испарении. Скорость испарения вдоль оси образца была измерена и составляла ~ 20 nm/s.

В режиме динамической зоны для таких материалов, как молибден, вольфрам, вольфрам–рений, характерными элементами изображения являются яркие пятна с размерами 40–60 nm. Как показали исследования структуры поверхности в растровом электронном микроскопе, таким пятнам на изображении отвечают ямки, возникающие в результате полевого взаимодействия паров воды и металла в определенном интервале напряженности поля (рис. 5). Объяснить причину возникновения ямок можно на основании анализа характера зависимости скорости испарения от напряженности поля в присутствии активных газов.

Предположим, что характер зависимости скорости испарения в присутствии паров воды качественно подобен измеренным зависимостям скорости стимулированного полевого испарения металлов в присутствии водорода, имеющим максимум при низких напряженностях поля (рис. 6). Данная зависимость скорости испарения при 80 K определялась по изменению среднего радиуса кривизны образцов или при скорости, меньшей 10^{-1} атомных слоев в секунду, непосредственно

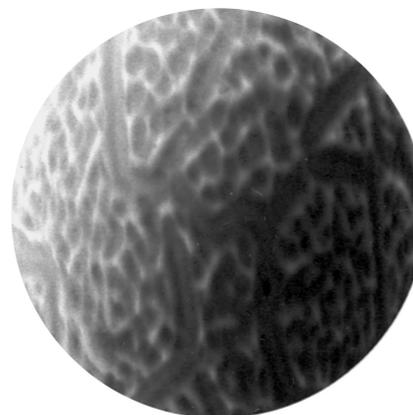


Рис. 5. SEM-изображение вершины острия сплава W-20%Re после формирования в динамической зоне (см. рис. 4, а).

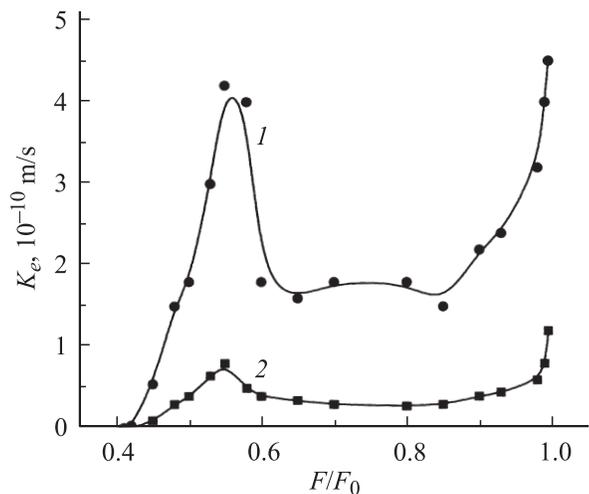


Рис. 6. Полевое испарение сплава Nb–Ti, стимулированное водородом при 0.82 (1) и 0.25 (2) Pa. K_e — скорость испарения, F_0 — напряженность испаряющего поля в высоком вакууме.

подсчетом числа испаренных в единицу времени атомных слоев [5]. По ряду причин получить подобную зависимость для воды указанным способом экспериментально не удастся.

Немонотонный ход зависимости при низких напряженностях поля и существование участка с отрицательным наклоном скорости испарения от напряженности поля приводят к неустойчивости испарения, когда интенсивность испарения выше в местах с более низкой напряженностью поля. В этой ситуации на поверхности возникают участки с отрицательной кривизной (ямки) и, как следствие, участки с высокой положительной кривизной, соответствующие перемычкам между ямками. Таким образом, в процессе непрерывного испарения на поверхности реализуется условие существования широкого диапазона напряженности поля, обеспечивающего одновременно и равномерность испарения материала, и неоднородность поверхностного рельефа. На этой стадии макроскопическая форма вершинной части образца, ответственная за формирование изображения, приобретает вид эллипсоида.

При дальнейшем увеличении напряжения на образце (в пределах $4 < N \leq 7$) характер изображения существенно изменяется — возникает режим крестовой зоны (рис. 4, b). На изображении проявляется характерная особенность в виде двух темных пересекающихся линий. Как показали ионно-микроскопические исследования при низкой температуре, такому изображению соответствует пирамидальная конфигурация вершины, связанная с кристаллогеометрией материала. Пересечению линий соответствует нормаль к наиболее плотноупакованной кристаллографической плоскости, а ребра отвечают поясу полюсов, содержащих минимальное межатомное расстояние. Образующаяся на поверхности конфигурация является фигурой растворения и определяется энергией связи атомов на различных гранях.

На изображении вольфрама, имеющего ОЦК структуру (рис. 4, b), пересечение темных линий соответствует полюсу [110], а сами линии, пересекающиеся под углами 72 и 108°, отвечают направлениям $\langle 112 \rangle$. Увеличение напряжения на образце позволяет раскрыть изображение в крестовой зоне на углы, превышающие 120°, до появления периферийных полюсов $\langle 110 \rangle$, располагающихся под углом 60° к центральному. Изображения, полученные в режиме крестовой зоны, демонстрируют ориентацию кристалла, что позволяет в случае попадания в поле зрения двух или более зерен определить угол взаимной разориентации (рис. 7). Качество формирующихся изображений не всегда позволяет определить положение границ на изображении из-за отсутствия контраста между зернами на отдельных участках изображения.

Работа в режимах динамической и крестовой зон дает взаимодополняющую информацию при изучении зернограничной структуры. Последовательное испарение образцов микронных размеров на большую глубину с непрерывной регистрацией изображений является основой для объемной (3D) металлографии.

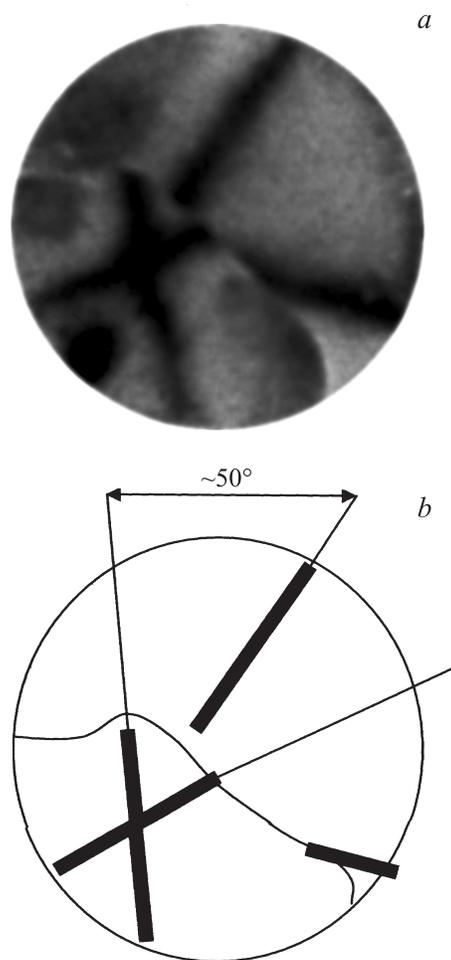


Рис. 7. Граница зерен в W (режим крестовой зоны) (a) и схема изображения (b). Угол разориентации зерен $\sim 50^\circ$ относительно оси [110].

Обсуждение результатов

Главными вопросами для исследований методами микроскопии являются увеличение, разрешение и физические принципы возникновения контраста при формировании изображений. Увеличение в режимах динамической и крестовой зон составляет $\sim 10^4$. Расчетное разрешение полевого ионного микроскопа δ при комнатной температуре — 7 nm [6]. В нашем варианте для динамической зоны, где все изображение формируется пятнами размером ~ 50 nm, данная величина является критерием разрешения и определяется протеканием специфических физико-химических реакций на поверхности. Тем не менее это ограничение разрешения позволяет решать ряд материаловедческих задач, таких как определение пространственной сети границ и тройных стыков зерен. В отличие от низкого разрешения в динамической зоне для изображений, полученных в режиме крестовой зоны, разрешение приближается к расчетному — 7 nm.

На рис. 8 приведено изображение межзеренной границы одновременно в режиме двух зон. Полукруглый участок в нижней трети экрана является областью перехода между зонами. Как видно, ширина границы зерна в различных режимах отличается почти на порядок.

Для анализа разрешения на изображениях начальной фазы эмиссии, содержащих кольца, необходимо рассмотрение объектов, способных обеспечить появление столь необычных картин. Следует отметить, что кольца всегда имеют совершенную форму и при перекрытии изображений полностью сохраняют индивидуальность (см. рис. 2). Изменение вида колец и появление субструктурных особенностей происходит за короткие отрезки времени. В редких случаях наблюдается перемещение колец. Эта совокупность экспериментальных фактов позволяет сделать вывод, что в данном случае объектами атомарных размеров создают большие локально-неоднородные поля. В соответствии с идеей, высказанной Н.К. Kreuzer [7], можно предположить, что появление кольцевого кон-

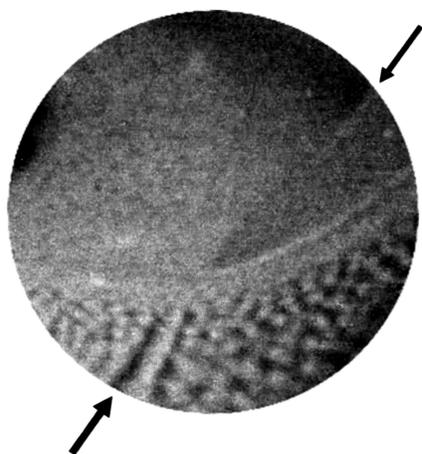


Рис. 8. Граница зерен W-20%Re (отмечена стрелками), наблюдаемая в динамической и крестовой зонах.

траста связано с „полимеризацией“ молекул воды в электрическом поле и образованием молекулярных цепочек с большим аспектным отношением. Таким образом, возможными кандидатами могут быть цепочки молекул воды, образующие линейные образования, вытянутые вдоль поля. В свете последних данных о возникновении углеродных цепочек под действием электрического поля путем анравелинга [8] сделанное нами допущение не кажется нереальным, но ставит много дополнительных вопросов. Если исходить из предлагаемой позиции, то на изображениях с кольцами можно ставить два масштаба: один, отвечающий макроповерхности образца и второй — для вершины цепочки, как для отдельного микроскопического острия одноатомного поперечного сечения. Учитывая фактор сжатия изображения, размеру отдельного кольца можно приписать размеры атома или молекулы (см. рис. 2 и 3). В этом случае увеличение и разрешение достигают высоких значений.

В рамках сделанного выше предположения возникает вопрос о механизме возникновения подобных цепочек. На наш взгляд, это связано с тем, что в сильном электрическом поле в результате многослойной адсорбции паров воды на поверхности образуется слой воды в жидкоподобном состоянии. При достижении некоторых значений величины поля на границе раздела фаз металл–вода реализуются условия диссоциации молекул воды на H^+ и OH^- , что делает ее электролитом. Наличие жидкого проводника на поверхности в результате электрогидродинамической неустойчивости неминуемо должно привести к образованию серии конусов микроскопического размера, подобных конусам Тейлора [9], на вершине которых реализуются высокие поля. Объем воды на поверхности ограничен толщиной адсорбированного слоя, что и определяет микроскопические размеры конусов и их множество. В области вершин конусов величина поля сильно возрастает, что, по нашему мнению, обеспечивает эмиссию продуктов химического взаимодействия металла с водой и условие возникновения линейных цепочек.

Основными режимами для изучения образцов микронных размеров являются режимы динамической и крестовой зон. В этих режимах происходит интенсивное травление образцов и десорбционная часть эмиссионного потока является преобладающей, что во многом определяет принцип формирования контраста. В отличие от полевых ионных изображений, где наиболее выступающим участкам поверхности соответствует повышенная яркость, в нашем случае контраст является инверсионным. Участкам с повышенной кривизной поверхности, например ребрам пирамиды в крестовой зоне или перемычкам между ямками в динамической зоне, соответствует снижение яркости изображения за счет ионно-оптических эффектов, которые становятся определяющими при условии постоянной скорости испарения.

Низкополевая ионная микроскопия занимает промежуточное место между оптической микроскопией и полевой ионной микроскопией на атомном уровне.

Выводы

Присутствие в камере полевого ионного микроскопа паров воды при комнатной температуре вызывает появление ионной эмиссии при напряженности поля $F_0 = 0.4 \text{ V/nm}$. Эмиссия при напряженности поля $F > 0.4 \text{ V/nm}$ сопровождается непрерывным полевым травлением, скорость которого достигает $\sim 20 \text{ nm/s}$ вдоль оси образца. Продукты химических реакций, протекающих на поверхности острейшего образца при травлении, обеспечивает формирование низкополевых ионных изображений. Обнаружено два характерных режима формирования изображений (в динамической и крестовой зонах), которые можно использовать в целях прикладной микроскопии. Для мелкозернистых сплавов режим динамической зоны позволяет определять вариации двугранных углов тройных стыков зерен, размеры и конфигурацию зерен, а режим крестовой зоны — определять углы взаимной разориентации зерен. Увеличение низкополевого ионного микроскопа в режимах динамической и крестовых зон составляет $\sim 10^4$. Расчетное разрешение полевого ионного микроскопа при комнатной температуре — 7 nm , что и реализуется в режиме крестовой зоны. Экспериментально определенное разрешение в режиме динамической зоны составляет $\sim 50 \text{ nm}$. Непрерывная регистрация изображений границ и выделений в режиме постоянного испарения является основой для объемной металлографии.

Авторы благодарны И.М. Михайловскому за обсуждение и полезные советы. Выражаем признательность N. Wanderka за проведение прецизионного SEM-анализа нанотопографии острых образцов.

Работа выполнена при частичной поддержке НАН Украины по программе № 80906UP0010.

Список литературы

- [1] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972 (Müller E.W., Tzong T.T. Field Ion Microscopy. N.Y.: American Elsevier Publishing Company, Inc., 1969).
- [2] Мюллер Э.В. УФН. 1962. Т. LXXVII. Вып. 3. С. 550 (Müller E.W. // Advances in Electronics and Electron Physics. 1960. Vol. 13. P. 82).
- [3] Блащенко Н.А., Лаврентьев А.К., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 12. С. 50.
- [4] Bruckner M., Morgner H. // Europhys. Lett. 1992. Vol. 18. N 5. P. 469.
- [5] Ксенофонтов В.А., Кулько В.Б., Михайловский И.М. // ВАНТ. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1980. Вып. 3 (14). С. 81.
- [6] Ксенофонтов В.А., Саданов Е.В., Михайловский И.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 20. С. 76.
- [7] Kreuzer H.J. // Surf. Interface Anal. 2004. Vol. 36. P. 372.
- [8] Mikhailovskij I.M., Wanderka N., Ksenofontov V.A. et al. // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 475 705.
- [9] Габович М.Д. УФН. 1983. Т. 140. Вып. 1. С. 137.