

11;12

## Полевое испарение сплава Hf–Mo

© М.В. Логинов, В.Н. Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 27 ноября 1996 г.)

Полевое испарение сплава Hf–Mo (15 весовых % Hf) исследовалось с помощью времяпролетного атомного зонда. Умеренно прогретое острие обнаружило на поверхности примесь окислов Hf и Mo. Термополевые микровыступы, выращенные при температуре  $T = 1440\text{--}1850\text{ K}$  и в электрическом поле (тормозящем электроны) напряженностью  $E = (3.2\text{--}5) \cdot 10^7\text{ V/cm}$  анализировались при комнатной и более высоких температурах.

### Введение

Эффект полевого испарения [1] в применении к новым материалам интересен сам по себе как результат взаимодействия сильного электрического поля с твердым телом. Вместе с тем он лежит в основе создания точечных ионных источников, перспективных в нанотехнологии [2]. Тонкий пучок ионов может быть использован при осаждении на подложку, для письма или рисования в нанометровой шкале. При низкотемпературном (холодном) полевым испарением острие — источник материала по мере его использования будет затупляться и его нужно будет затачивать (желательно *in situ*) подобно тому, как это необходимо делать с карандашом. Если же источник работает в режиме высокотемпературного (горячего) полевого испарения [3], ионная струя сама формируется в процессе работы и может быть различной по стабильности, геометрическим свойствам и по ионному составу [2]. Все это определяет качество "авторучки" или "фломастера" для письма в нанометровом масштабе. На это качество можно влиять, опираясь на особенности горячего полевого испарения. Это было продемонстрировано на примере нескольких тугоплавких металлов: W, Mo, Ir, Pt [3–6]. Сплавы вызывают в связи с этим интерес, так как их применение разнообразит испаряемые компоненты и, кроме того, облегчает получение тонких ионных пучков ряда материалов, снижая, например, рабочие температуры и поля.

Если обычное холодное полевое испарение сплавов изучалось многократно [7], главным образом в аналитических цепях, то их горячее полевое испарение не изучалось вообще. С другой стороны, и при использовании режима холодного полевого испарения метод "заточки карандаша", например, путем выращивания термополевых микровыступов применительно к сплавам также практически не рассматривался. Можно отметить лишь одну работу, где такие микровыступы выращивались на базе адсорбционной системы Si {110}–W [8]. Однако детальное изучение полевого испарения силицидов из микровыступов получило развитие лишь недавно [9].

Выбрав в качестве удобной и полезной модели сплав Hf–Mo (15 весовых % Hf), мы ставили в данной работе две новые задачи: изучить холодное полевое испарение термополевых микровыступов, выращиваемых на остриях из этого сплава, и горячее высокотемпературное полевое испарение сплава. Следует отметить, что условия кристаллического роста в поле, состав соответствующих ростовых образований, равно как и состав и геометрия ионных пучков (особенно при горячем полевым испарении) — все это в малоизученном случае сплавов имеет самостоятельный физический интерес и безотносительно к проблеме создания нанометрового пишущего средства.

### Техника эксперимента

Адекватной поставленным задачам методикой является техника атомного зонда [7] — масс-спектрометра, совмещенного с полевым эмиссионным микроскопом. В данной работе использовались режимы полевого электронного микроскопа, полевого ионного десорбционного микроскопа и масс-анализа ионов, прошедших через зондовое отверстие в микроканальном усилителе изображения. Используемый в работе времяпролетный атомный зонд среднего разрешения (разрешение около 30) подробно описан в [10]. Необходимость нагрева острия потребовала введения в его электрическую цепь схемы накала дужки, к которой острие приварено. Нагрев острия можно было проводить одновременно с подачей на острие высокого (как постоянного, так и импульсного) напряжения. При исследовании полевого испарения использовались температуры острия в интервале от комнатной до 2030 K. В пирометрической области температура определялась с помощью оптического микропирометра "Pigo", а в непирометрической области — по экстраполяционному графику. Регистрировалась температура по току накала дужки. В условиях высоких температур трудно избежать полевого испарения при постоянном (базовом) напряжении. Удовлетворительные корректные масс-спектры, выборочные по своему характеру, могли быть получены лишь при высоком контрасте между скоростями испарения во время приложения импульсного напряжения и при базовом напряжении. Контраст

(т.е. отношение отмеченных скоростей) от  $10^4$  до  $10^6$  можно считать достаточным, хотя при этом, разумеется анализируются не все испаряемые с поверхности атомы.

Для оценки напряженностей рабочих электрических полей на основе измеренных напряжений использовались автоэмиссионные характеристики объекта. Опыт показал, что гафний в нашем сплаве ведет себя, как поверхностно-активный материал, концентрируясь в поверхностном и приповерхностном слоях. Поэтому в таких оценках работа выхода ( $\varphi$ ) поверхности принималась равной  $\varphi$  гафния — 3.5 eV [11]. Вакуум в камере в рабочих условиях составлял примерно  $10^{-8}$  Торр. Основные компоненты остаточных газов (азот, окись углерода и, несмотря на предварительный прогрев установки, вода) регистрировались в масс-спектрах. Однако они не могли повлиять на характер ростовых и эмиссионных процессов, происходивших при высоких температурах.

## Результаты экспериментов и их обсуждение

а) Условия роста и состав термополевых микровыступов. Острия из сплава HfMo прогревались для очистки поверхности до температур  $T = 1400\text{--}1650$  К в отсутствие электрического поля. Использование более высоких температур было нежелательно, так как это приводило к затуплению острий и соответственно повышению рабочих напряжений  $V$  (последние ограничивались на уровне +20 kV для постоянного и 5.6 kV для импульсного напряжения). Умеренно прогретое острие из сплава Hf15%–Mo85% содержало на поверхности неустраняемые таким прогревом нерегулярности. Электронное эмиссионное изображение содержало набор ярких пятен, не всегда симметрично расположенных. Ввиду большого содержания Hf на поверхности можно полагать, что эти пятна близки по своей природе к тем неустраняемым нагревом загрязнениям на поверхности Zr (аналог Hf), о которых писал Э. Мюллер [12]. Мы проанализировали масс-спектры холодного (при  $\sim 300$  К) полевого испарения с этих пятен и обнаружили, что в них кроме металлических ионов  $\text{Hf}^{+++}$ ,  $\text{Hf}^{++}$ ,  $\text{Mo}^+$ ,  $\text{Mo}^{++}$ ,  $\text{Hf}_2^+$ ,  $\text{HfMo}^+$ ,  $(\text{HfMo})^{++}$ ,  $(\text{HfMo})^{+++}$ ,  $\text{Hf}^+$  и др. содержались ионы окислов  $\text{HfO}_2^{+++}$ ,  $\text{HfO}^{++}$ ,  $\text{MoO}^+$ ,  $\text{MoO}_3^{+++}$ ,  $\text{HfMoO}_2^{++}$ , и  $\text{HfMoO}_3^{++}$ . Соответствующие спектры с темного поля (вне ярких пятен) содержали практически тот же самый набор ионов, однако относительные амплитуды пиков, соответствующих ионам, содержащим Mo ( $\text{Mo}^+$ ,  $\text{Mo}^{++}$ ,  $\text{MoO}^{+++}$ ,  $\text{MoO}^+$ ,  $(\text{HfMo})^{+++}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Mo}^{+++}$ ), заметно возрастали по сравнению со спектрами с ярких, сильно эмиттирующих электроны пятен. Таким образом, основными термостойкими поверхностными загрязнениями являлись, несомненно, окислы гафния.

Чтобы вырастить на такой поверхности термополевые микровыступы, необходимо было прогреть острие до  $T$  от 1440 до 1850 К (обычно в течение 1 min) в присут-

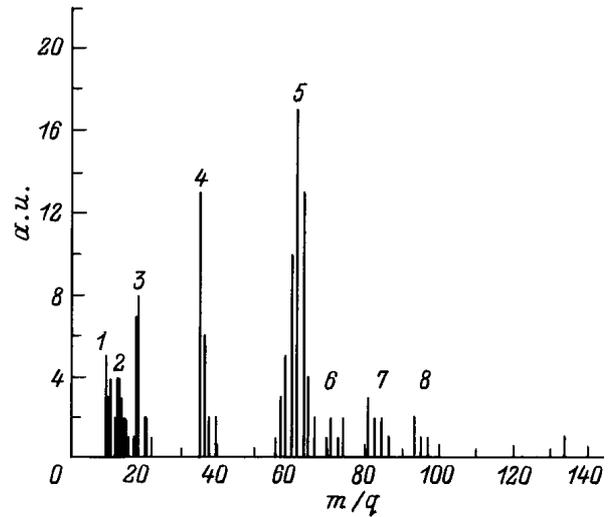


Рис. 1. Спектр полевого испарения термополевого микровыступа, полученный при комнатной температуре острия. 1 —  $\text{C}^+$ , 2 —  $\text{N}^+$ , 3 —  $\text{H}_2\text{O}^+$ , 4 —  $\text{Mo}^{+++}$ , 5 —  $\text{Hf}^{+++}$ , 6 —  $\text{HfMo}^{4+}$ , 7 —  $\text{HfMoO}_3^{4+}$ , 8 —  $\text{HfMo}^{5+}$ . Вакуум  $10^{-8}$  Торр,  $V_b = 12$  kV, амплитуда приложенных импульсов 4 kV.

ствии положительного электрического поля напряженностью  $E = (3.2\text{--}5.0) \cdot 10^7$  V/cm. Напряжение отрицательной полярности, необходимое для наблюдения электронного эмиссионного изображения фиксированной яркости, снижалось в результате такой обработки обычно вдвое. В случае высоких температур (1850, 2030 К) на экране десорбционного ионного микроскопа можно было наблюдать изображения выросших микровыступов в ионах собственного материала. При  $T = 1440$  К и умеренных полях выращивания десорбционные изображения микровыступов наблюдались значительно реже и были существенно более тусклыми. При "замораживании" выращенных микровыступов сначала выключался нагрев и только потом убиралось напряжение. При этом конкурирующие процессы роста и испарения по мере охлаждения затухали с разной скоростью и это могло, в принципе, изменить геометрию и состав вершины оставшего микровыступа. Поэтому мы осторожно делаем утверждения не об измерении, а об оценке полей по автоэмиссионным характеристикам. В зависимости от остроты кончика микровыступа начальные испаряющие напряженности базового поля ( $E_b$ ) и суммарного (базовое + импульсное) поля ( $E_p$ ) лежали в пределах для  $E_b$  от  $1.1 \cdot 10^8$  до  $1.8 \cdot 10^8$  V/cm и для  $E_p$  от  $1.44 \cdot 10^8$  до  $2.4 \cdot 10^8$  V/cm. Отношение амплитуды импульсного напряжения к величине суммарного напряжения составляло при получении 6 спектров обсуждаемой ниже серии 0.25 и лишь в одном случае 0.235. По мере полевого испарения микровыступ нередко затуплялся и при постоянных  $V_b$  и  $V_p$  соответствующие напряженности поля снижались к концу опыта на 15–20%. Все спектры этой серии были получены при комнатной температуре острия.

Типичный спектр "холодного" полевого испарения термополевого микровыступа из исследуемого сплава показан на рис. 1. Два наиболее мощных пика соответствуют трехзарядным ионам Hf и Mo. Пик Hf при этом заметно больше. Присутствуют пики остаточных газов и некоторых примесей ( $C^+$ ,  $N^+$ ,  $H_2O^+$ ), наблюдаются также пики с  $m/q = 72$ , 81 и 93 (на рисунке показана их предположительная идентификация). По нашим оценкам, по мере получения спектра на рис. 1  $E_b$  снижалась от величины  $1.66 \cdot 10^8$  до  $1.35 \cdot 10^8$  В/см, а  $E_p$  — от  $2.22 \cdot 10^8$  до  $1.8 \cdot 10^8$  В/см. Это следует, например, и из зависимости накопления зарегистрированных ионов  $n$  от числа испаряющих импульсов  $N$  (рис. 2). Средняя эффективная скорость испарения во время действия испаряющего импульса до 230-го импульса составляет  $2 \cdot 10^7$  ions/s, а от 230-го до 900-го  $1.1 \cdot 10^7$  ions/s. Характер этой зависимости позволяет предположить, что в первый период (до 230-го импульса) завершилось испарение (имевшее место главным образом при базовом напряжении) моноатомного слоя на вершине микровыступа (зондирующее отверстие было наведено на изображение микровыступа и закрывало центральную его часть). По мере завершения испарения первого слоя интенсивность его (испарения) возрастает. Второй слой, проходящий в зоне зондового отверстия, испаряется медленнее, особенно в начале. Если предположить, что микровыступ был равновесным относительно пондермоторных и капиллярных сил и его диаметр у вершины был не более  $300 \text{ \AA}$  [13], то верхней, вероятно, завышенной, оценкой числа атомов, проецирующихся на диафрагму, будет  $10^4$  атомов. Это позволяет оценить и верхнюю границу скорости испарения при базовом напряжении —  $40$  ions/s в первой области до 230-го импульса и  $15$  ions/s во второй. Соответственно контраст по скорости испарения во время действия импульса и при базовом напряжении  $\omega$  составляет  $5-7 \cdot 10^5$  или более. В случае других спектров этой серии, по подобным оценкам, величина  $\omega$  лежала в пределах  $10^5-10^6$ . Наиболее ярко выраженные пики в спектрах были пики, соответствующие  $Hf^{+++}$  и  $Mo^{+++}$  (иногда меняющиеся местами по интенсивности), а также  $HfMo^{4+}$  ( $m/q = 71-72$ ). Среди прочих заметных пиков встречались пики, соответствующие  $Hf^{++}$ ,  $Mo^{++}$ ,  $HfMoO_3^{4+}$  ( $m/q = 80-81$ ). В начальных опытах, с недостаточно очищенным острием, заметную долю составлял пик  $HfO^{++}$ . Общій вывод из этой серии экспериментов таков: термополевые микровыступы, вырастающие на исследуемом сплаве, по составу сильно обогащены гафнием. Микровыступы могут быть многократно выращены воспроизводимым образом. В зависимости от их исходной остроты они допускают холодное испарение от нескольких до десятка моноатомных слоев при одной установке напряжения (т. е. не затупляясь заметным образом). В умеренных для холодного испарения полях  $1.1-1.8 \cdot 10^8$  В/см можно осаждать за счет полевого испарения довольно тугоплавкий материал — гафний (правда, с некоторой примесью молибдена).

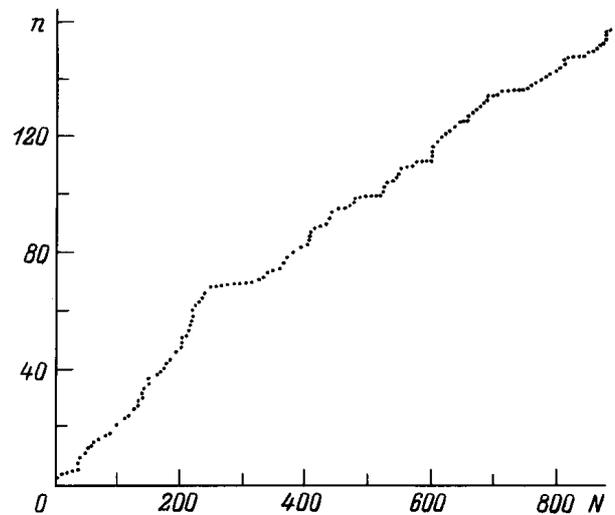
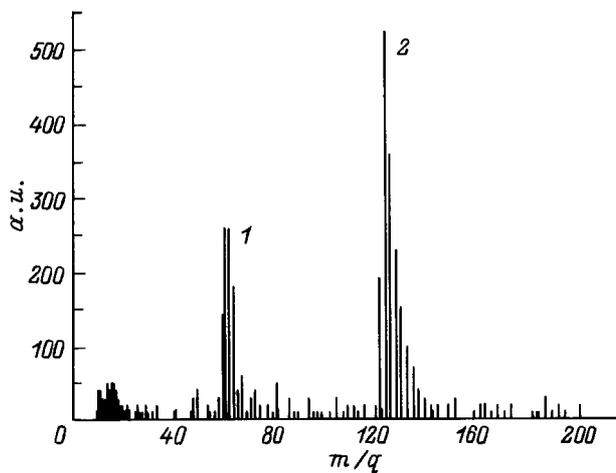


Рис. 2. Кривая накопления числа зарегистрированных ионов в зависимости от числа прошедших импульсов напряжения для спектра рис. 1.

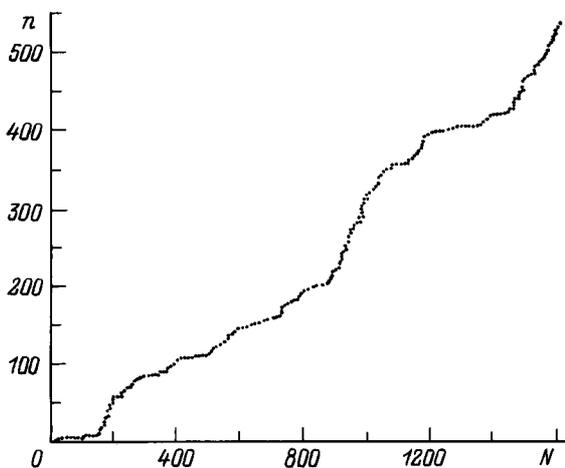
б) Высокотемпературное полево испарение сплава HfMo. Повышая температуру и поле, ускоряющего положительные ионы знака, легко добиться появления на экране десорбционного микроскопа изображения микровыступа в собственных ионах. Для нашего сплава такие изображения наблюдались при  $T > 1300-1350$  К в полях от  $5-6 \cdot 10^7$  В/см и выше. При наименьших  $T$  и  $E$  пятна микровыступов были тусклыми и локально стабильными. При наибольших значениях  $E$  (до  $9 \cdot 10^7$  В/см при  $T = 1440$  К) и особенно при предельно высоких  $T$  (до 1850 К в наших опытах) пятен было много, они были яркими и подвижными.

Вырастив *in situ* испаряющий ионы микровыступ, устанавливали определенное базовое напряжение  $V_b$ , а затем, изменяя  $T$ , выбирали желаемый режим, например, испарение с локально устойчивого микровыступа (на него наводилось зондирующее отверстие — диафрагма) или же из множества блуждающих микровыступов, которые время от времени проходили в зоне диафрагмы. Варьируя амплитуду импульсного напряжения, добивались контрастности скорости испарения, достаточной для получения удовлетворительных выборочных спектров испарения с низким уровнем шумов и четко выделенными массовыми пиками. В большинстве опытов этой серии отношение  $V_p/(V_p + V_b)$  составляло 0.33 и этого было достаточно. В отдельных случаях использовалось отношение 0.25 или (для перестраховки) 0.41.

Один из типичных и статистически надежных спектров горячего полевого испарения сплава HfMo приведен на рис. 3. Спектр содержит два ярко выраженных пика, соответствующих  $Hf_2^{+++}$  и  $Hf^{+++}$ . Напряженности поля на базе и во время приложения импульса оценивались как  $6 \cdot 10^7$  и  $8 \cdot 10^7$  В/см соответственно. Температура острия была около 1400 К. Рис. 4 демонстрирует кривую накопления импульсов от всех зарегистрированных



**Рис. 3.** Спектр высокотемпературного полевого испарения микровыступа, полученный при  $T$  острия 1400 К. 1 —  $\text{Hf}^{+++}$ , 2 —  $\text{Hf}_2^{+++}$ . Вакуум  $10^{-8}$  Торр,  $V_b = 12$  кВ, амплитуда приложенных импульсов 4 кВ.



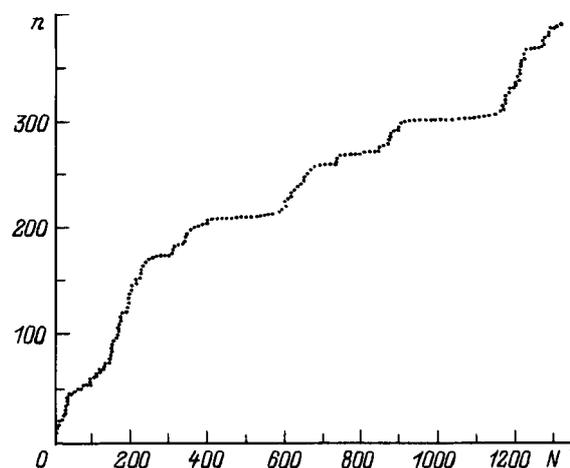
**Рис. 4.** Кривая накопления числа зарегистрированных ионов в зависимости от числа прошедших импульсов напряжения для случая спектра на рис. 3.

ионов для случая спектра рис. 3. Весьма характерная кривая рис. 4 свидетельствует о неравномерности сбора ионов: на крутых участках кривой средняя эффективная скорость испарения во время приложения импульса достигает  $6 \cdot 10^7$  ions/s и в то же самое время имеются и более пологие участки и даже паузы в сборе ионов. Из вида кривой следует, что движущиеся микровыступы по крайней мере трижды (в крутых участках) подходили точно под диафрагму, интенсивно при этом испаряясь. В иные моменты они захватывали диафрагму краем или же (в паузах) проходили мимо нее. Небольшие колебания кривой связаны в флуктуациями испарения микровыступов. Еще ярче прохождение микровыступов через зону диафрагмы демонстрирует кривая накопления для другого спектра (рис. 5), где отчетливо наблюдается

5 ступенек, связанных с прохождением эмиттирующего пятна через зону диафрагмы. Спектр, соответствующий рис. 5, был получен при  $T = 1440$  К и больших напряженностях поля  $E_b = 9 \cdot 10^7$ ,  $E_p = 1.35 \cdot 10^8$  В/см и  $V_p/(V_p + V_b) = 0.33$ . И в этом случае наблюдались те же два пика ионов  $\text{Hf}^{+++}$  и  $\text{Hf}_2^{+++}$ , только пик димера был ниже пика, соответствующего мономеру.

Анализ 12 спектров горячего полевого испарения показал, что основными компонентами в спектрах являются ионы  $\text{Hf}^{+++}$  и  $\text{Hf}_2^{+++}$ , в случаях более сильных полей на первое место выходит пик мономера  $\text{Hf}^{+++}$ . Кластерные полимерные ионы присущи испарению при высоких температурах. Так, при 900 К ион  $\text{Hf}_2^{+++}$  еще не наблюдался (но пик  $\text{Hf}^{+++}$  был самым интенсивным в спектре), а при  $T = 1325$ –1850 К пик  $\text{Hf}_2^{+++}$  присутствует всегда и почти всегда он самый мощный. Из иных ионов в спектрах наблюдаются ионы  $\text{HfMo}^{+++}$ ,  $\text{Hf}^{++}$ ,  $\text{Hf}_2\text{Mo}^{+++}$  (при 1325 К и относительно невысоких скоростях испарения в импульсе  $4.5 \cdot 10^7$  impuls/s). При  $T = 1620$ –1660 К кроме выше упомянутых ионов  $\text{Hf}^{+++}$  и  $\text{Hf}_2^{+++}$  в спектре появляется мощный пик, соответствующий ионам  $\text{HfMo}_2^{+++}$ , иногда самый высокий в спектре. При максимальной использованной температуре  $T = 1850$  К в порядке убывания интенсивности пики  $\text{Hf}_2^{+++}$ ,  $\text{Hf}_3^{+++}$ ,  $\text{Hf}^{+++}$  и  $\text{HfMo}_2^{+++}$  заметно выделялись над уровнем "шума". Для высоких температур (1600–1850 К) были типичны скорости испарения в импульсе от  $10^8$  до  $2 \cdot 10^8$  ions/s, тогда как в интервале  $T = 1300$ –1440 К ее величина составляла от  $4.5 \cdot 10^7$  до  $8 \cdot 10^7$  ions/s.

Таким образом, в режиме горячего полевого испарения сплав, содержащий менее 10 атомных процентов Hf, в ионных потоках поставляет преимущественно Hf. Стационарные токи ионов (испарение при базовом напряжении) регулируются изменением  $T$  и  $V_b$  и могут составлять, по-видимому, от  $10^5$ – $10^6$  ions/s с одного



**Рис. 5.** Спектр накопления ионов  $n(N)$  для спектра горячего полевого испарения сплава Hf–Mo, полученного при 1440 К,  $V_b + V_p = (8 + 4)$  кВ и относительно высоких испаряющих полях (до  $1.35 \cdot 10^8$  В/см).

пятна [3] до заметно меньших величин. Отбор относительно слабых токов, по-видимому, более удобен для использования в нанотехнологии, учитывая, что при этих условиях микровыступ локально застabilизирован. При стационарных токах менее  $10^3$  ions/s изображения пятен на экране полевого ионно-десорбционного микроскопа уже наблюдаются с трудом. Однако, следя за темпом накопления ионов, можно убедиться, что микровыступы существуют и могут перемещаться. С другой стороны кривые накопления свидетельствуют о заметной локальной стабилизации микровыступа, когда нарастающие с небольшими флуктуациями, но с постоянным средним наклоном зависимости  $n(N)$  отвечают временам в десятки и сотни секунд<sup>1</sup>. Такая стабильная ионная эмиссия в течение времени от 150 до 400 с наблюдалась нами в половине изученных случаев. Регистрируемая стабильная эмиссия ионов в импульсе соответствует и стабильной стационарной эмиссии. Причем если при высоких  $T$  (1620–1660 К) можно предположить, что наблюдаемая стабильность лишь кажущаяся (за счет многих быстро движущихся микровыступов), то при 1300–1400 К такая стабильность определенно соответствует длительной эмиссии с единичного неперемещающегося микровыступа. Подбирая величины  $T$  и  $V$ , можно продлить стабильную во времени и пространстве эмиссию на существенно большие времена.

Работа выполнена в соответствии с государственной программой "Физика твердотельных наноструктур", проект № 2-002 "Фломастер".

## Список литературы

- [1] *Мюллер Э.В., Цонг Т.Т.* Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М.: Наука, 1980. 220 с.
- [2] *Golubev O.L., Kontorovich E.L., Shrednik V.N., Vlasov Yu.A.* Nanostructures: Physics and Technology. Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers. Intern. Symposium. St. Petersburg, Russia. 1994. P. 223–234.
- [3] *Власов Ю.А., Павлов В.Г., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 9. С. 548–552.
- [4] *Vlasov Yu.A., Golubev O.L., Shrednik V.N.* // J. de Phys. 1988. Vol. 49. Colloque C6. Supplement N 11. S. C6-131–C6-136.
- [5] *Golubev O.L., Kontorovich E.L., Shrednik V.N.* // 8<sup>th</sup> Intern. Vacuum Microelectronics Conf. Portland (Oregon, USA), 1995. Technical digest. P. 447–449.
- [6] *Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 3. С. 97–106.
- [7] *Миллер М., Смит Г.* Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. 301 с.
- [8] *Butenko V.G., Vlasov Yu.A., Golubev O.L., Shrednik V.N.* // Surf. Sci. 1992. Vol. 266. P. 165–169.
- [9] *Логинов М.В., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 9. С. 102–109.
- [10] *Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н.* ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 8. С. 123–131.
- [11] *Фоменко В.О., Подчерняева И.А.* Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов (справочник). М.: Атомиздат, 1975. 320 с.
- [12] *Muller E.W.* // *Ergebn. d. exakten Naturwiss.* 1953. Bd. 27. S. 290–360.
- [13] *Власов Ю.А., Голубев О.Л., Шредник В.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 8. С. 1538–1543.

<sup>1</sup> Частота повторения импульсов составляет 1 Hz, поэтому  $N$  на оси абсцисс на графиках кривых накопления (рис. 2, 4, 5) одновременно отвечает времени в секундах.