

05;11;12

## Эрозия поверхности автоэммиттеров под действием низкоэнергетичной ионной бомбардировки

© Т.И. Мазилова, И.М. Михайловский

Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“,  
310108 Харьков, Украина

(Поступило в Редакцию 19 марта 2001 г. В окончательной редакции 5 октября 2001 г.)

Методами полевой ионной и электронной микроскопии исследовалась радиационно-стимулированная эрозия поверхности вольфрамовых автоэммиттеров в условиях низкоэнергетичной ионной бомбардировки. Показано, что изменение эмиссионных характеристик эмиттеров в процессе бомбардировки связано со смещением поверхностных атомов в положения с пониженными значениями координационных чисел и скачкообразным возникновением нановыступов, характеризующихся повышенной локальной напряженностью электрического поля. При полевом испарении нановыступов вскрывались полости, что свидетельствовало о возможности описания такого типа эрозии в терминах блистерообразования. Проанализированы квазистатические механизмы эрозии поверхности и показано, что наноблистеринг может быть связан с абсорбцией гелия в приповерхностных слоях металла.

### Введение

Радиационно-стимулированная поверхностная эрозия играет существенную роль в процессах, контролируемых иницированием вакуумного электрического разряда и радиационную повреждаемость автоэлектронных эмиттеров [1–4]. В последние годы интерес к этому явлению возрос в связи с развитием нанотехнологии, основанной на использовании туннельной электронной эмиссии, и разработкой высоколокализованных когерентных полевых ионных и электронных эмиттеров [5–7]. Эволюция атомной топографии микрозондов с субмикронными радиусами кривизны эмитирующей поверхности в условиях ионной бомбардировки, неизбежно сопутствующей их работе, определяется в основном радиационно-стимулированными диффузионными процессами [1,4].

Возникновение атомной шероховатости в процессе ионной бомбардировки эмиттеров, приводящее к повышению миграционной подвижности поверхностных атомов, обычно связывается с генерированием приповерхностных атомных столкновений [1–4,8] и диффузионным выходом на поверхность междоузельных атомов радиационного происхождения [9]. Однако возможность использования этого явления для формирования поверхности наноэммиттеров, характеризующихся низкими рабочими напряжениями и соответственно малыми средними значениями энергии бомбардирующих ионов [7,8], ставит под сомнение возможность реализации какой-либо разновидности столкновительного механизма эрозии поверхности. В настоящей работе методами полевой ионной и электронной микроскопии исследовалась радиационно-стимулированная эрозия поверхности вольфрамовых автоэммиттеров в условиях низкоэнергетичной ионной бомбардировки.

### Методика эксперимента

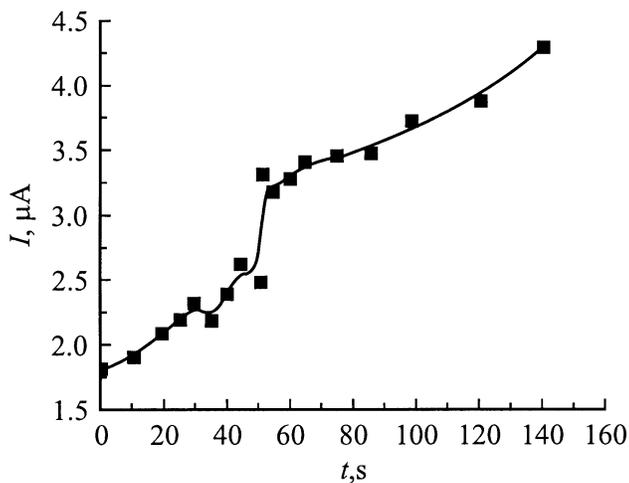
Исследования проводились с помощью двухкамерного полевого эмиссионного микроскопа с охлаждением образцов и криогенных сорбционных сверхвысоковакуумных насосов жидким водородом. В ионном режиме рабочее напряжение изменялось в пределах 2–15 кВ, в автоэлектронном — 0.2–1 кВ. Давление остаточных газов во внутренней рабочей камере поддерживалось в пределах  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  Па, давление изображающего газа — гелия — составляло  $2$ – $4 \cdot 10^{-3}$  Па. Игольчатые образцы изготавливались из вольфрама марки ВА-3 чистотой 99.98% методом электрохимического травления с радиусами кривизны у вершины 5–40 нм. Температура образцов в процессе ионной бомбардировки поддерживалась в пределах 21–300 К пропусканием тока через дужку-держатель и измерялась по изменению пороговой напряженности полевого испарения образцов [10]. Эмитирующая поверхность автокатодов очищалась и окончательно формировалась испарением при 21 К со скоростью  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  нм/с в электрическом поле положительной полярности напряженностью  $5.8 \cdot 10^{10}$  В/м.

Параметры облучения автоэммиттеров ионами гелия при напряженностях поля  $E = 2$ – $4 \cdot 10^9$  В/м определялись по методике, описанной в [1,11]. Энергия бомбардирующих ионов лежала в широком интервале от энергии ионизации атомов гелия (24.5 эВ) до энергии, соответствующей рабочему напряжению. Средняя энергия ионов гелия приблизительно равна  $eE r_0$ , где  $e$  — заряд электрона,  $r_0$  — радиус кривизны полусферической части поверхности эмиттера. В проводившихся экспериментах средняя энергия варьировалась в пределах 25–200 эВ. Для предотвращения вакуумного пробоя последовательно с эмиттерами включались сопротивления, ограничивающие ток короткого замыкания на уровне 10–15 мА. После облучения автоэммиттеров

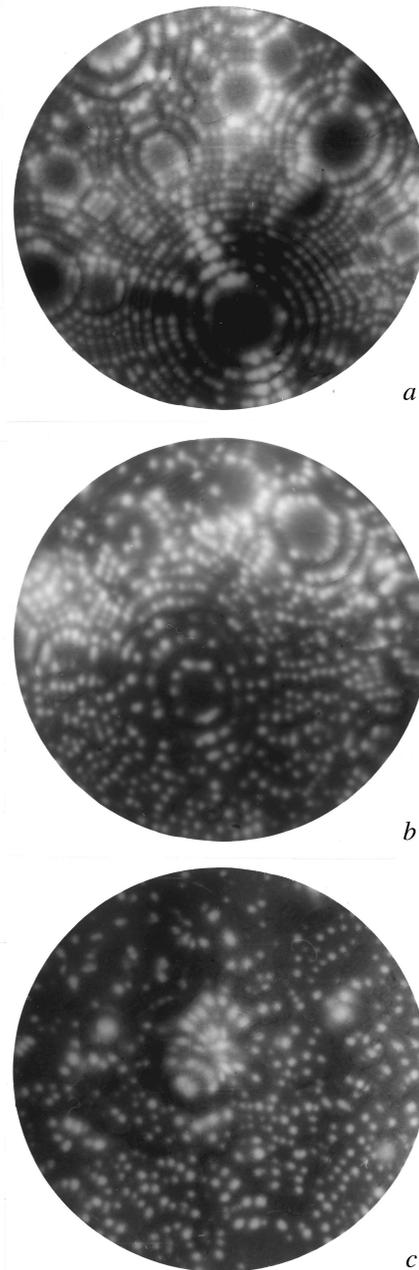
полярность напряжения изменялась и производился анализ эрозии поверхности в полевом ионном режиме.

## Результаты эксперимента

Ионная бомбардировка игольчатых наноэмиттеров при температурах 21–300 К приводила к росту электронного тока, как правило, завершавшемуся разрушением эмиттеров при сравнительно небольших средних значениях плотностей тока  $10^9$ – $10^{10}$  А/м<sup>2</sup>. На фоне монотонного роста тока (рис. 1) при флюенсах, больших  $5 \cdot 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>, наблюдались скачки амплитудой до 50%. Такие скачки тока сопровождалась практически полной локализацией эмиссии на одном из участков поверхности. На рис. 2 приведены полевые ионно-микроскопические изображения игольчатого эмиттера радиусом 30 нм до (а) и после облучения в автоэлектронном режиме ионами гелия со средней энергией 150 эВ, флюенсом  $3.5 \cdot 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup> (b) и  $8.8 \cdot 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup> (c) при 21 К. В результате облучения регулярность расположения атомов в поверхностном слое существенно снижается и нарушается характерная для атомно-гладких поверхностей кольцевая конфигурация атомных ступенек. При флюенсах, меньших  $5 \cdot 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup>, на поверхности наблюдались хаотически расположенные эмиссионные центры (рис. 2, b), большинство из которых представляло собой изображения отдельных атомов. Некоторое повышение локального контраста изображения связано с тем, что в результате бомбардировки эти атомы оказались смещенными в положения с пониженными значениями поверхностных координационных чисел, характеризующиеся повышенной локальной напряженностью. При увеличении флюенса до  $5 \cdot 10^{18}$ – $10^{19}$  ions/m<sup>2</sup> помимо одиночных атомов на поверхности образуются микровыступы поперечником 1–5 нм (рис. 2, c). В отличие от

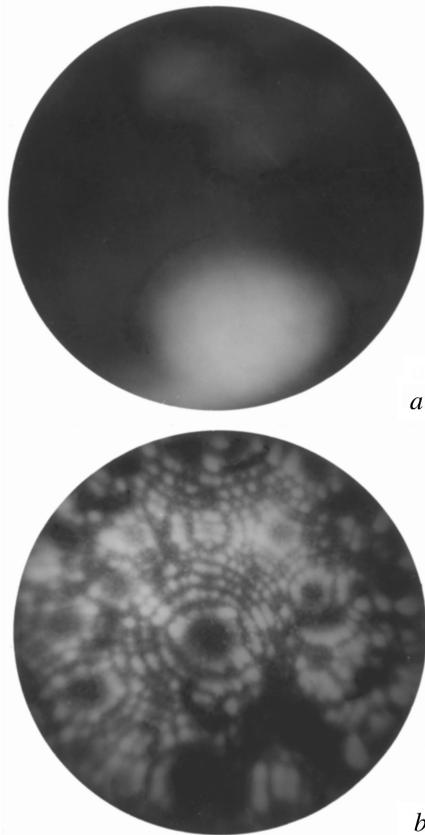


**Рис. 1.** Изменения автоэлектронного тока со временем с острейного вольфрамового эмиттера с исходным радиусом 30 нм при давлении гелия  $4.8 \cdot 10^{-4}$  Па.



**Рис. 2.** Ионно-микроскопические изображения автоэмиттера до (a) и после облучения флюенсом ионов гелия  $3.5 \cdot 10^{18}$  (b) и  $8.8 \cdot 10^{18}$  ions/m<sup>2</sup> (c).

описанного в [1,4] плавного диффузионного прорастания микровыступов за счет протекания диффузионных процессов, активированных ионной бомбардировкой, часть таких микровыступов образовывались скачкообразно. Их возникновение приводило к соответствующим скачкам автоэлектронного тока (рис. 1). Детальное исследование атомной структуры поверхности в окрестности микровыступов методами полевой ионной микроскопии затруднено, так как обычно при попытке получить в ионном режиме изображение поверхности таких микровыступов под действием механических напряжений,



**Рис. 3.** Полевые эмиссионные изображения микровыступа (*a*) в электронном режиме и микрополости (*b*) в ионном режиме, выявленной после вскрытия купола микровыступа.

создаваемых электрическим полем, происходило их разрушение. Однако в тех случаях, когда удавалось осуществить контролируемое полевое испарение куполов, под ними обнаруживались микрополости (рис. 3). Глубина микрополостей, вскрываемых при полевом испарении или механическом разрушении, была приблизительно пропорциональна диаметру микровыступов и обычно варьировалась в пределах 3–6 нм.

## Обсуждение результатов

Анализ изменения атомной топографии поверхности наноэммиттеров, бомбардируемой низкоэнергетичными ионами, не обнаружил каких-либо следов кумулятивного катодного распыления, что удовлетворительно согласуется с выводами, сделанными на основании исследования радиационной повреждаемости автокатодов с микронными и субмикронными размерами эмиттирующей поверхности [1–4]. Однако описание эрозии поверхности автоэммиттеров в рамках модели радиационно-стимулированной поверхностной самодиффузии нуждается в существенном уточнении. Возникновение атомной шероховатости в процессе ионной бомбардировки — смещения атомов в низкокоординационные положения

на поверхности, наблюдавшееся в настоящей работе (рис. 2, *b*), приводит к повышению миграционной подвижности и может рассматриваться как один из механизмов радиационно-стимулированной поверхностной самодиффузии. При модифицировании поверхности низковольтных наноэммиттеров энергия, передаваемая приповерхностным атомам вольфрама при облучении, не превышает 10% энергии атомов гелия. В большинстве проведенных в настоящей работе экспериментов переданная энергия была много меньше таких энергетических параметров, как радиационный порог образования устойчивых френкелевских пар — порог смещения, теплота сублимации и энергия поверхностной самодиффузии, контролирующей скорость радиационной перестройки поверхности. Таким образом, радиационная стойкость наноэммиттеров, характеризующихся малыми, допороговыми средними значениями энергии бомбардирующих ионов, не может быть описана в рамках какого-либо столкновительного механизма радиационно-стимулированной эрозии поверхности.

При низкоэнергетичной бомбардировке наноэммиттеров в условиях, когда практически исключены динамические каналы, существенную роль могут играть релаксационные процессы в поверхностных слоях, насыщенных внедренными атомами гелия. В частности, известно, что при сравнительно больших флюенсах ионов гелия в металлах в результате релаксации внутренних напряжений всестороннего растяжения возможно протекание процессов бистеринга — образования газонаполненных куполов на поверхности облученных металлов. Блистеринг металлов достаточно полно исследован лишь в области сравнительно высоких энергий ионов инертных газов от  $10^4$  до  $10^6$  eV [12–14], однако данные, проведенные в настоящей работе, показывают, что скачкообразное возникновение на поверхности микровыступов (рис. 2, *c*) относится к этому классу явлений. В то время как основные закономерности повреждения металлов под действием внутреннего давления внедренного гелия достаточно хорошо известны в связи с решением материаловедческих проблем реакторостроения [12–14], поведение атомов гелия в приповерхностных слоях металлов остается неизученным. Известно, что взаимодействие атомов гелия с атомами металлов носит характер отталкивания и их внедрение в кристаллическую решетку приводит к локальному смещению окружающих его атомов матрицы. Расчетные значения энергии образования междоузельного атома гелия зависят от его расположения в решетке и изменяются в вольфраме в пределах 5.5–7.4 eV [12].

Для описания особенностей квазистатического поведения атомов гелия в приповерхностных слоях металлов можно воспользоваться зависимостью энергии внедрения атомов гелия в электронный газ. В работе [15] было показано, что энергия внедрения в электронный газ с локальной плотностью  $n$  в точке  $r$  в основном определяется возрастанием кинетической энергии электронов

проводимости и равна

$$E_{he} = 2\pi L n(r), \quad (1)$$

где  $L$  — длина рассеяния электрона на атоме гелия; в этом соотношении используется атомная система единиц ( $\hbar = e = m = 1$ ).

На поверхности металлов электронная плотность изменяется практически скачкообразно от объемного значения до нуля. Ширина переходной области порядка дебаевского радиуса экранирования. Для определения локальной электронной плотности в некоторой точке  $k$  локализации анализируемого атома может быть применено суммирование электронных плотностей  $n_a$ , создаваемых в данной точке отдельными атомами [16],

$$n_k = \sum_j n_a(r_{jk}). \quad (2)$$

При количественном анализе распределение электронной плотности вблизи поверхности следует учесть осцилляционный характер релаксационных смещений атомных плоскостей в поверхностном слое. Большая часть количественных данных о структуре поверхности и взаимодействии с ней различного типа дефектов решетки к настоящему времени получена в приближении парных потенциалов. Разработка в последнее время многочастичных потенциалов позволила существенно уточнить характер атомных смещений в приповерхностных областях. Для описания особенностей релаксационного поведения приповерхностных слоев и связанного с ними распределения электронной плотности может быть использован метод погруженного атома [16,17].

Для определения электронной плотности  $n_k$  заменим поатомное суммирование в формуле (2) расчетом суммарного вклада в электронную плотность атомных слоев, параллельных поверхности. С целью получения аналитического выражения для электронной плотности воспользуемся методом, развитым в работах [18,19]. Обозначим множество узлов в  $j$ -м атомном слое как  $\{\mathbf{X}^j\}$ , а множество векторов в обратном пространстве представим как  $\{\mathbf{G}^j\}$ . Вклад в электронную плотность в точке  $k$  атомов, расположенных в  $j$ -й плоскости, может быть представлен в виде

$$n_{jk} = \frac{1}{A_j} \sum_{\mathbf{G}^j} \tilde{n}(\mathbf{G}, z_{jk}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}_{jk}). \quad (3)$$

Здесь  $A_j$  — площадь примитивной элементарной ячейки плоской решетки;  $z_{jk}$  — расстояние между  $j$ -й решеткой и точкой  $k$ ;  $\mathbf{G}$  — двумерный вектор обратной решетки;  $\mathbf{T}_{jk}$  — вектор смещения точки  $k$  относительно начала координат, связанных с плоской решеткой;  $\tilde{n}$  — двумерный фурье-образ электронной плотности.

Фурье-образ электронной плотности для произвольно-го двумерного волнового вектора равен

$$\tilde{n}(\mathbf{G}, z) = 2\pi \int_0^\infty y J_0(Gy) n[(y^2 + z^2)^{1/2}] dy, \quad (4)$$

где  $J_0$  — функция Бесселя нулевого порядка.

Введем ортогональную систему координат  $x-y$ , связанную с кристаллографическими направлениями  $\langle 100 \rangle$ . Для плоскости  $\{100\}$  периоды решетки в направлениях  $x$  и  $y$  обозначим соответственно  $a_x = a_y = a$  и  $|\mathbf{G}| = \sqrt{g_{xl}^2 + g_{ym}^2}$ , где  $g_{xl} = 2\pi l/a_x$ ,  $g_{ym} = 2\pi m/a_y$  и  $l, m$  — индексы суммирования в обратном пространстве,  $a$  — параметр трехмерной решетки. Модуль вектора смещения точки  $k$  равен  $|\mathbf{T}_{jk}| = \sqrt{T_{xjk}^2 + T_{yjk}^2}$ .

Для описания зависимости  $n_a$  от расстояния  $r_{jk}$  в вольфраме используем эмпирическое выражение для функции  $n_a(r_{jk})$ , приведенное в [17]. При расстояниях, много больших расстояния между ближайшими соседними атомами, можно воспользоваться экспоненциальной аппроксимацией

$$n_a(r_{jk}) = n_0 \exp(-cr_{jk}), \quad (5)$$

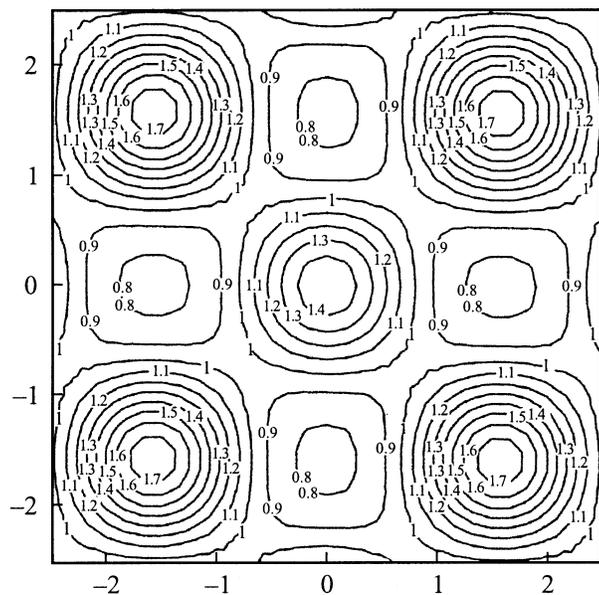
где  $n_0 = 417.04$ ,  $c = 2.2046$ .

Подстановка соотношений (5) и (4) в (3) с последующим интегрированием дает

$$n_k = 2\pi c n_0 \sigma \sum_j \sum_{l,m} \left( \frac{1 + t_{lm}|z_{jk}|}{t_{lm}^3} \exp(-t_{lm}|z_{jk}|) \right) \times \cos(g_{xl} T_{xjk}) \cos(g_{ym} T_{yjk}), \quad (6)$$

где  $t_{lm} = \sqrt{c^2 + g_{xl}^2 + g_{ym}^2}$ .

Вблизи поверхностей  $\{100\}$  вольфрамовых монокристаллов наблюдается многослойная атомная релаксация осцилляционного типа: расстояние между первым и вторым слоем уменьшается на 5.5%, между вторым и третьим увеличивается на 2.3% и между третьим и четвертым снова уменьшается на 0.6% [17]. Анализ выражения (6) показывает, что минимальные значения электронной плотности лежат на прямой линии, ориентированной вдоль кристаллографического направления  $\langle 100 \rangle$  и проходящей через центры окта- и тетраэдров кристаллической решетки. Наиболее глубокий минимум электронной плотности наблюдается на расстоянии 0.233 нм от поверхностного слоя. На рис. 4 приведено распределение электронной плотности в плоскости  $\{100\}$ , расположенной на расстоянии 0.233 нм от поверхности. Электронная плотность нормирована на усредненную электронную плотность в данном сечении. Минимум плотности находится в центре октаэдрической поры и, как следует из соотношения (1), атому гелия, находящемуся в этом положении, должна соответствовать максимальная энергия связи. Таким образом, приповерхностные



**Рис. 4.** Распределение электронной плотности в плоскости  $\{100\}$  на расстоянии  $0.233 \text{ nm}$  от поверхности. Значение  $n = 1$  соответствует среднему значению плотности в данном сечении.

слои  $\{100\}$  вольфрама являются ловушками для атомов гелия. Для вычисления абсолютных значений энергии междоузельных атомов гелия в приповерхностных слоях по формуле (1) необходим самосогласованный расчет релаксации в окрестности атома гелия. При достаточно низких температурах следует ожидать возникновения скоплений атомов гелия в приповерхностных слоях, приводящих к смещению групп поверхностных атомов вольфрама — наноблистерингу. В настоящей работе наноблистеринг поверхности автоэммиттеров наблюдался при низкоэнергетической бомбардировке при флюенсах порядка  $10^{19} \text{ ions/m}^2$ , существенно меньших критических флюенсов блистерообразования в макрокристаллах при высокоэнергетичной бомбардировке ионами гелия [13]. Однако при низкоэнергетичной (допороговой) ионной бомбардировке в объеме микроишени не создаются точечные центры захвата атомов гелия — вакансии и собственные междоузельные атомы. В результате уже при небольших флюенсах значительная часть атомов гелия может оказаться захваченной в приповерхностном слое кристалла. При этом локальная концентрация атомов гелия в поверхностном слое может достигнуть уровня, соответствующего пределу насыщения в ОЦК металлах ( $0.6$  атомов гелия на атом металла [13]), чем и могут объясняться низкие значения критических флюенсов наноблистеринга.

В заключение авторы выражают глубокую признательность В.И. Герасименко за обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] Дранова Ж.И., Михайловский И.М. // ФТТ. 1970. Т. 12. Вып. 1. С. 132–137.
- [2] Дранова Ж.И., Михайловский И.М. // ФТТ. 1971. Т. 31. Вып. 5. С. 1108–1111.
- [3] Cavaille J.Y., Drechsler M. // Rev. Phys. Appl. 1977. Vol. 12. N 10. P. 1631–1640.
- [4] Cavaille J.Y., Drechsler M. // Surf. Sci. 1978. Vol. 75. P. 342–354.
- [5] Фурсей Г.Н., Глазанов Д.В., Баскин Л.М. и др. // Вакуумная микроэлектроника. 1997. Т. 26. № 2. С. 89–96.
- [6] Баскин Л.М., Владимиров Г.Г., Шредник В.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999. № 7. С. 67–71.
- [7] Мазилова Т.И. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 2. С. 102–105.
- [8] Knoblauch A., Miller Ch., Kalbizer S. // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. 1998. Vol. B139. P. 20–27.
- [9] Герасименко В.И., Дранова Ж.И., Михайловский И.М. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 8. С. 2456–2461.
- [10] Miller M.K., Cerezo A., Hetherington M.G., Smith G.D.W. Atom Probe Field Ion Microscopy. Oxford: Clarendon press, 1996. 509 p.
- [11] Березняк П.А., Слезов В.В. // РИЭ. 1972. № 2. С. 354–358.
- [12] Залужный А.Г., Сокурский Ю.Н., Тебус В.Н. Гелий в реакторных материалах. М.: Энергоатомиздат. 1988. 224 с.
- [13] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Вып. II / Под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1986. 488 с.
- [14] Курсанов В.В., Суворов А.Л., Трушин Ю.В. Процессы образования радиационных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 272 с.
- [15] Герасименко В.И. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 10. С. 2862–2868.
- [16] Foiles M., Baskes M.I., Daw M.S. // Phys. Rev. 1986. Vol. B33. N 12. P. 7983–7991.
- [17] Foiles S.M. // Phys. Rev. 1993. Vol. 48. N 7. P. 4287–4298.
- [18] Sutton A.P. // Phil. Mag. A. 1991. Vol. 63. N 4. P. 793–818.
- [19] Герасименко В.И., Мазилова Т.И., Михайловский И.М. // ФММ. 2001. № 4.