

02;11;12

Влияние температуры эмиттера и потенциалов ионизации атомов эмиттера на процесс полевого испарения

© О.Л. Голубев, М.В. Логинов

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

(Поступило в Редакцию 8 февраля 2006 г.)

С помощью времяпролетного атомного зонда и полевого эмиссионного микроскопа изучалось полево испарение Ni, нихрома и карбида W при различных температурах T эмиттера. Рост T эмиттера не влияет на заряд испаряемых ионов, понижение заряда происходит вследствие соответствующего снижения величины напряженности испаряющего поля F_{ev} . Если при изменении T величина F_{ev} не меняется, остается неизменным и заряд ионов. При полево испарении неоднородных эмиттеров, содержащих элементы с различными потенциалами ионизации, все элементы испаряются при одной и той же величине F_{ev} как в виде атомарных, так и в виде кластерных ионов. Механизм такого испарения состоит в том, что первичное испарение более легко ионизируемого элемента приводит к понижению энергии связи более трудно ионизируемого до такой величины, когда и его испарение становится возможным при той же величине поля.

PACS: 79.70.+q, 83.60.Np

Введение

В области изучения полевого испарения при температуре T выше комнатной выполнено немного работ, хотя данная область в настоящее время выглядит весьма перспективной в связи с проблемой создания точечных источников заряженных частиц, столь необходимых прежде всего для целей нанотехнологии. При рассмотрении физических проблем процесса полевого испарения, и прежде всего высокотемпературного, обращают на себя внимание две проблемы. Еще в пионерских работах по изучению полевого испарения с изменением T эмиттера [1–3] авторы обратили внимание на два обстоятельства. Во-первых, рост T вызывал заметное уменьшение величины испаряющего поля F_{ev} при фиксированной скорости испарения, что не вызывало удивления. Во-вторых, рост T приводил к быстрому изменению заряда испаряемых ионов. Классики изучения полевого испарения Мюллер и Цонг в [4] писали: „быстрое изменение ионного заряда с повышением температуры должно, пожалуй, вызывать удивление“. Дело в том, что согласно всем теоретическим рассуждениям, хорошо проверенным на эксперименте, температура вообще не должна влиять на заряд иона. Почему же температура так сильно влияет на заряд испаряемых ионов — действительно интересно. Другая проблема состоит в том, что при полево испарении эмиттеров сложного состава на поверхности эмиттера могут встречаться атомы с весьма разными величинами потенциалов ионизации I_n , а так как величина потенциалов ионизации, согласно существующим представлениям, очень сильно влияет на F_{ev} , то и испарение этих атомов должно происходить при совершенно различных полях, и трудно испаряемые атомы с большой I_n должны накапливаться на поверхности. Однако многочисленные эксперименты с различными по составу эмиттерами показали, что при

испарении сложных по составу эмиттеров все атомы испаряются при одних и тех же действующих полях, и накопления трудно испаряемых атомов на поверхности не наблюдается. Рассмотрению данных проблем и посвящена эта работа.

Техника эксперимента

Для экспериментов по изучению влияния T на заряд испаряемого иона был выбран Ni — материал, достаточно изученный полевыми методами. При изучении влияния величины потенциала ионизации на процесс испарения использовались сплав нихром марки X20H80 и карбидизированный вольфрам. Сплав нихром содержит компоненты не сильно, но достаточно заметно различающиеся величиной I_n ($I_1 = 7.63$ для Ni и 6.76 eV для Cr), а в случае карбида W величина I_n для атомов углерода и вольфрама различается значительно ($I_1 = 8.67$ для W и 11.36 eV для атома углерода) [5]. Изучение полевого испарения никеля и нихрома интересно еще и с точки зрения проблем нанотехнологии, поскольку Ni и Cr являются элементами, не окисляющимися на воздухе, и пригодны для получения схемного рисунка в режиме сканирующего туннельного микроскопа. Острия с радиусом в доли микрон получались с помощью обычного электролитического травления в соответствующих растворах электролитов [6], Ni и нихром — в смеси кислот 30% HNO₃, 50% ледяной CH₃COOH, 10% H₂SO₄ и 10% H₃PO₄ травление переменным током, а W травилась в классическом растворе 3% NaOH. Полученных из W острия прогревались в парах вакуумного масла до получения либо карбида WC гексагональной плотноупакованной структуры, либо так называемого „ребристого кристалла“, имеющего состав W₂C [7], но структуру объемноцентрированного куба, как и чистый W. Такая струк-

тура всегда предшествует образованию карбида при науглероживании W и предшествует получению чистого W при высоковакуумном прогреве карбида и удалении углерода. Эксперименты проводились как на установке комбинированного полевого эмиссионного микроскопа, позволявшей сочетать электронный и ионный режимы, так и на масс-спектрометрической установке времяпролетного атомного зонда, которая представляет собой комбинацию полевого эмиссионного микроскопа и времяпролетного масс-спектрометра, средним разрешением по массе $m/\Delta m \sim 30$. Температура острия определялась методами оптической пирометрии с точностью $\sim 20^\circ$. Напряженность электрического поля F определялась обычным способом из наклонов эмиссионных характеристик Фаулера-Нордгейма в предположении, что работа выхода $\phi = 4.4$ для карбида W, 4.5 для Ni и 4.55 eV для нихрома [8].

Результаты эксперимента

1. Никель

В экспериментах использовалась никелевая проволока марки НПОЭ чистоты 99.99% с основными примесями Co, Fe и Mn. При полевым испарении на эмиттер подавалось постоянное базовое испаряющее напряжение положительной полярности U_b и импульсное напряжение U_p длительностью ~ 10 ns. В случае испарения при криогенной $T = 80$ K в вакууме $\sim 10^{-9}$ Торр масс-спектр, показанный на рис. 1, *a* демонстрирует пики ионов адсорбированной воды H_2O^+ и протонированный пик воды H_2OH^+ с величиной отношений массы к заряду $m/q = 18$ и 19 соответственно. В интервале $m/q = 27.5-31.0$ наблюдался большой пик $m/q = 29.0$, соответствующий двухзарядному иону Ni_{58}^{+2} , а также меньшие по амплитудам пики $m/q = 27.5, 28.0, 29.5, 30.0$ и 31.0, соответствующие, скорее всего, двухзарядным ионам $Mn_{55}^{+2}, Fe_{56}^{+2}, Co_{59}^{+2}, Ni_{60}^{+2}$ и Ni_{62}^{+2} . Таким образом, при испарении в случае $T = 80$ K и испаряющих напряжениях $U_{ev} = U_b + U_p = 6.5 + 4.0 = 10.5$ kV наблюдаются только двухзарядные ионы металлов. В случае испарения при комнатной температуре спектр, представленный на рис. 1, *b*, демонстрирует помимо наблюдаемых на рис. 1, *a* пиков двухзарядных ионов еще и меньшие по амплитуде пики однозарядных ионов практически тех же металлов с $m/q = 58-63$. Сигналы от ионов воды пропадают, поскольку при комнатной температуре вода десорбируется уже на базовом напряжении. При этом величина испаряющего напряжения снижена до $U_{ev} = 5.0 + 4.5 = 9.5$ kV. Наконец, рис. 1, *c* показывает спектр полевого испарения при гораздо более высокой $T \sim 1200$ K и при еще более низком испаряющем напряжении. На спектре наблюдается только большой пик однозарядного Ni_{58}^+ и гораздо меньший пик Co_{59}^+ , испаряющее напряжение при этом снижено до $U_{ev} = 4.75 + 1.8 = 6.55$ kV.

Характер процесса испарения при различных T проявляют дифференциальные кривые накопления ионов,

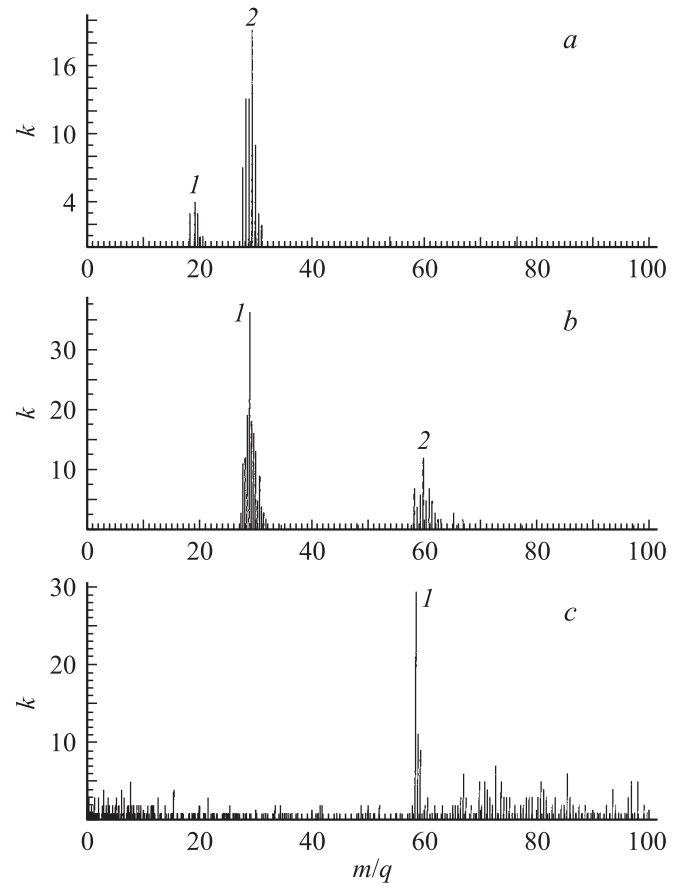


Рис. 1. Масс-спектр полевого испарения Ni при различных T эмиттера: *a* — $T = 80$ K: 1 — H_2O^+ , H_2OH^+ , 2 — Ni_{58}^{+2} ; *b* — 300 K: 1 — Ni_{58}^{+2} , 2 — Ni_{58}^+ ; *c* — 1200 K: 1 — Ni_{58}^+ .

представленные на рис. 2. Данные кривые отражают зависимость числа зарегистрированных ионов k от числа испаряющих импульсов N . Видно, что если для случаев испарения при азотной T (рис. 2, *a*) зависимость k от N линейная (при комнатной температуре зависимость

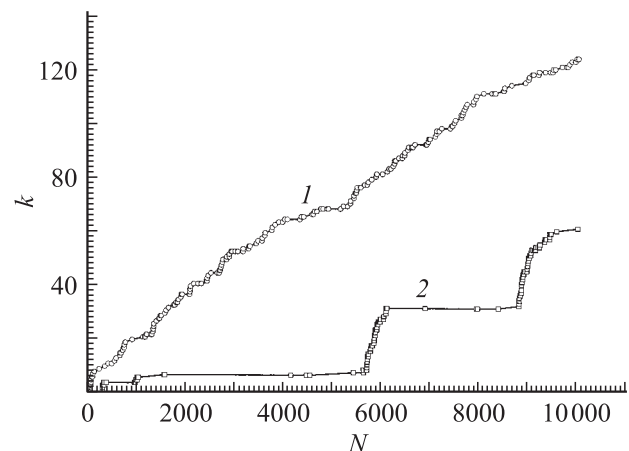


Рис. 2. Зависимости числа зарегистрированных сигналов k от числа десорбирующих импульсов N при полевым испарении Ni: 1 — $T = 80$, 2 — 1200 K.

такая же), то при высокой $T \sim 1000$ К (рис. 2, *b*) наблюдаются на кривой большие плато, когда рост N не приводит к увеличению k , и происходят резкие всплески увеличения k при малых изменениях N . Происходит это по той причине, что при высокой T вследствие процессов термополевого изменения формы эмиттера [9] на его поверхности вырастают и испаряются термополевые микровыступы. Именно с их поверхности и происходит испарение ионов, и кривые с плато и всплесками отражают процесс периодического роста и испарения этих микровыступов. Таким образом, рост T при снижении U_{ev} и соответственно F_{ev} приводит к понижению заряда испаряемого иона.

2. Нихром

В экспериментах использовалась проволока марки X20H80, т.е. состав сплава 20% Cr и 80% Ni, а основные примеси — Co, Zn, Si, Al. В случае испарения при $T = 80$ К и испаряющем напряжении $U_{ev} = 6.5 + 4.0 = 10.5$ кВ масс-спектр, показанный на рис. 3, *a*, демонстрирует пик наибольшей интенсивности, соответствующий двухзарядным ионам Ni_{58}^{+2} , пик

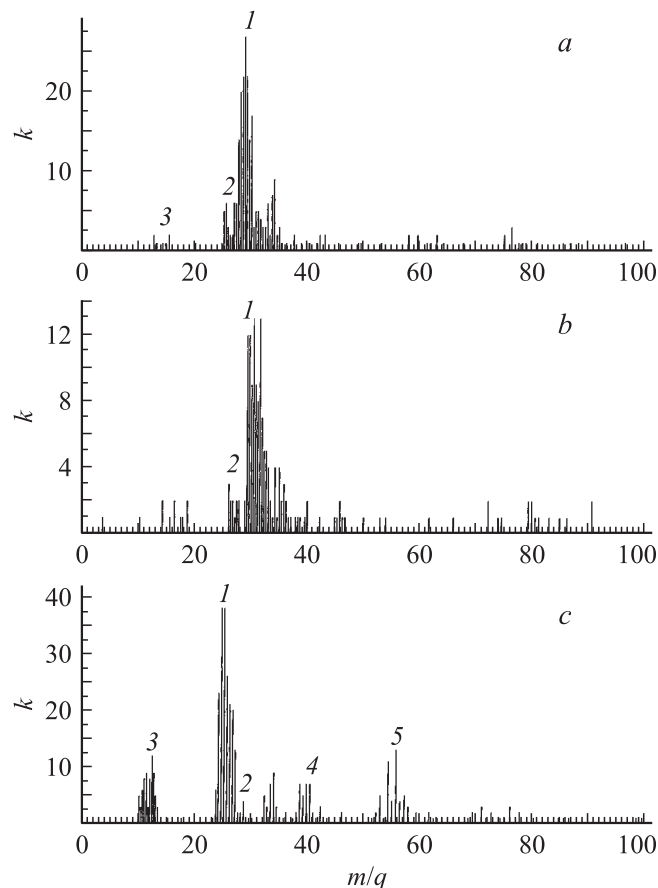


Рис. 3. Масс-спектр полевого испарения нихрома при различных T эмиттера: *a* — $T = 80$ К: 1 — Ni_{58}^{+2} , 2 — Cr_{52}^{+2} , 3 — Si_{28}^{+2} , Al_{27}^{+2} , *b* — $T = 300$ К: 1 — Ni_{58}^{+2} , 2 — Cr_{52}^{+2} , *c* — масс-спектр при 300 К после прогрева эмиттера при высоких T и F_{ev} : 1 — Cr_{52}^{+2} , 2 — Ni_{58}^{+2} , 3 — C_{12}^{+} , Al_{27}^{+2} , Si_{28}^{+2} , 4 — K_{39}^{+} , Ca_{40}^{+} , 5 — Cr_{52}^{+} , Ni_{58}^{+} .

меньшей интенсивности, соответствующий двухзарядным ионам Cr_{52}^{+2} , и пики других ионов различных изотопов Ni, Cr, Co и Zn. Очень слабые пики наблюдались в области $m/q \sim 13-15$, соответствующие, по-видимому, пикам двухзарядных ионов Si и Al. Однозарядные ионы в данном случае не наблюдались. На рис. 3, *b* демонстрируется масс-спектр испарения при комнатной T и практически том же $U_{ev} = 10.0$ кВ. Видно, что вид спектра практически не изменился, основные пики двухзарядных ионов Ni и Cr, однозарядные ионы практически не наблюдаются. Рис. 3, *c* демонстрирует спектр, полученный также при комнатной T , но после длительного прогрева эмиттера при высоких T , поскольку снять спектр непосредственно при высоких T для данного сплава не удалось вследствие большого количества паразитных сигналов при испарении на постоянном базовом напряжении различных примесей. Вследствие сильного загущения эмиттера после длительных прогревов реальное испаряющее поле несколько понизилось несмотря на значительный рост напряжения до $U_{ev} = 12.5 + 6.2 = 18.7$ кВ. Спектр демонстрирует наибольший пик, соответствующий ионам Cr_{52}^{+2} , при прогреве эмиттера произошла сегрегация, т.е. обогащение поверхности атомами хрома, пик двухзарядных ионов Ni заметно ниже. Наблюдаются также заметные пики в области легких масс, соответствующие ионам C^{+} , а также Si_{28}^{+2} и Al_{27}^{+2} , в области $m/q \sim 40$ заметны однозарядные ионы K и Ca. Обращает на себя внимание появившиеся незначительные по амплитуде пики в области $m/q \sim 52-58$, соответствующие однозарядным ионам Ni и Cr. Следовательно, рост T при неизменном F_{ev} не меняет заряд иона, меняется заряд лишь при изменении поля.

3. Карбидизированный W

Сначала на установке комбинированного полевого эмиссионного микроскопа в вакууме порядка $10^{-9}-10^{-10}$ Торр формировалось чистое W-острие. После получения электронного изображения поверхности чистого W (рис. 4, *a*) производился прогрев острия в парах вакуумного масла до получения картины, соответствующей кубическому карбиду, так называемому ребристому кристаллу (рис. 4, *b*). Ребристый кристалл соответствует первой стадии карбидизации вольфрама, очевидно, что это структура ОЦК (объемноцентрированная кубическая), как и сам W, однако с совершенно иным развитием граней — резко разросшимися прикубовыми областями $\{001\}$, которые окаймлены ребрами, увеличившимися в размерах гранями $\{112\}$ и ребрами в области центральной грани $\{110\}$. При дальнейшем науглероживании наблюдаются картины карбида гексагональной плотноупакованной структуры (ГПУ) ориентации либо гранью $\{0001\}$, либо $\{11\bar{2}0\}$. Подобная электронная картина, соответствующая карбиду, ориентированному базовой гранью $\{0001\}$, показана на рис. 4, *c*. Видна характерная для ГПУ-структур гексагональная симметрия — шесть ярко эмиттирующих ребер в направлении $\langle 01\bar{1}0 \rangle$, разделяющих зоны $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ низкой

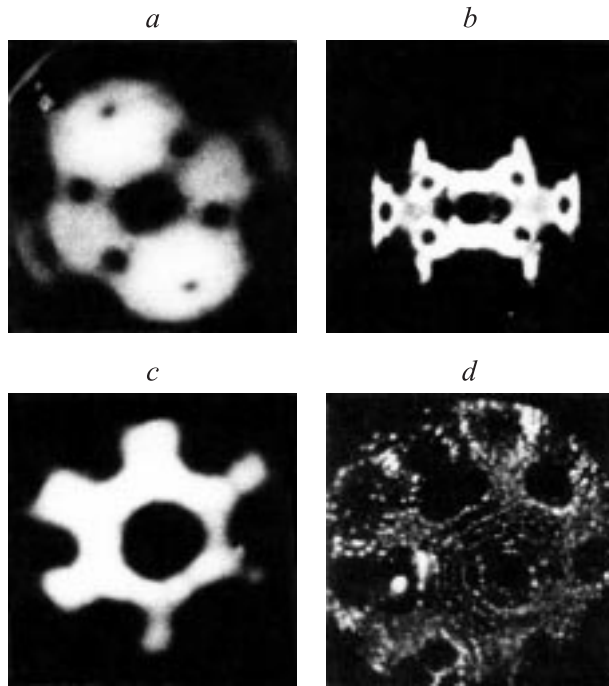


Рис. 4. Полевые эмиссионные изображения поверхности карбида W: *a–c* — полевые электронные изображения исходного чистого W (*a*), ребристого кристалла W_2C (*b*) и гексагонального карбида WC (*c*), *d* — полевое гелиевое ионное изображение поверхности WC после испарения ~ 1000 моноатомных слоев.

эмиссии с гранями $\{10\bar{1}5\}$, наиболее близко расположенных к базе $\{0001\}$. После получения подобной картины производился напуск He и наблюдались ионные изображения поверхности. На рис. 4, *d* показано полевое ионное изображение острия с атомарным разрешением, видны хорошо сформированные грани типа $\{10\bar{1}5\}$, $\{10\bar{1}3\}$, а также несколько хуже и грани $\{11\bar{2}4\}$. Кроме того, в области центральной грани $\{0001\}$ хорошо заметны моноатомные ступени в количестве 6–7 ступеней, окружающие центральную плоскую сетку этой грани.

Детальное изучение процесса полевого испарения карбида W, полученного в чистых вакуумных условиях, позволяет корректно определить величину испаряющих полей F_{ev} для карбидных эмиттеров. Базовой величиной для этого служила хорошо известная величина поля наилучшего изображения для He — $F_{biv} = 4.4 \text{ V/\AA}$. Наблюдая какой-либо участок поверхности с наилучшей

резкостью, мы фиксировали соответствующее напряжение U_1 , при повышении напряжения до некоторого U_2 наблюдалось полевое испарение этого участка и $F_{ev} = F_{biv}(U_2/U_1)$. Величины F_{ev} для различных участков поверхности представлены в таблице, видно, что во-первых, величина F_{ev} заметно ниже по сравнению с чистым W, для которого $F_{ev} = 5.5–5.7 \text{ V/\AA}$ и, во-вторых, наблюдается заметное различие между этими величинами для граней типа $\{0001\}$ и $\{01\bar{1}1\}$ и остальными гранями острия.

Масс-спектры полевого испарения эмиттеров из карбидизированного W на стадии ребристого кристалла демонстрируют при комнатной и азотной T , как уже указывалось в [7], только атомарные ионы углерода типа C^+ , C^{+2} , разнообразные кластерные ионы типа $(W_mC_k)^{+s}$, например WC_3^{+2} , W_2C^{+3} , $W_3C_2^{+2}$ и многие другие, а также и кластерные ионы атомов углерода и вольфрама типа W_2^{+3} или C_3^{+2} . Атомарные ионы W наблюдаются только после испарения карбидного слоя и достижения поверхности чистого W.

Обсуждение результатов

1. Зависимость заряда испаряемых ионов от T

Испаряющие поля для различных элементов, приведенные во многих обзорах, например [4], рассчитаны по известному выражению

$$F_{ev} = (\lambda_0 + \sum_n I_n - n\phi - 3.6n^2/r)/nr, \quad (1)$$

где λ_0 — теплота испарения элемента, $\sum_n I_n$ — суммарный потенциал ионизации n -кратно заряженного иона, n — заряд иона, ϕ — работа выхода эмиттера, r — радиус атома в \AA . Согласно этому выражению, величины F_{ev} для одно- и двухзарядных ионов Ni составляют 3.37 и 3.30 V/\AA , а для одно- и двухзарядных ионов Cr — 2.68 и 2.63 V/\AA соответственно. Таким образом, во всех случаях двухзарядные ионы должны значительно преобладать, поскольку изменение величины F_{ev} на проценты приводит к изменению скорости испарения на порядки. Температура же вообще практически не влияет на величины, составляющие F_{ev} , если пренебречь температурной зависимостью работы выхода, которая, во-первых, мала, а во-вторых, одинакова для ионов разных зарядов, поскольку характеризует не ион, а поверхность, с которой ион испаряется и, следовательно, на заряд иона не влияет.

Однако подобное рассмотрение всегда проводится для случая полевого испарения при криогенных T , когда тепловое возбуждение мало и поле снимает потенциальный барьер испарения практически до нуля, именно в предположении нулевой энергии активации Q_n и выводится выражение (1). Такое рассмотрение справедливо, поскольку при испарении при криогенных T величины Q_n , оцененные экспериментально, действительно весьма малы и составляют $Q_n \sim 0.1 \text{ eV}$ [10], но справедливо это только для данного случая.

Величины F_{ev} для различных участков острия из карбида W

Область на поверхности $\{h, k, l\}$	F_{ev} (V/\AA)
Ребра вокруг $\{0001\}$ в направлении $\langle 11\bar{2}0 \rangle$	4.75–5.2
Края граней $\{01\bar{1}3\}$	4.75–4.93
Грани $\{11\bar{2}0\}$	4.80–5.02
Края граней $\{01\bar{1}0\}$	4.84–4.93
Края граней $\{01\bar{1}1\}$	5.15–5.32
Грани $\{0001\}$ и $\{01\bar{1}1\}$	5.19–5.32
Ребристый кристалл	5.60–5.70

Зависимость скорости полевого испарения от T характеризуется обычным законом Аррениуса. Согласно [11], величина тока ионов полевого испарения определяется выражением

$$i = n_{\text{nr}} \nu_0 \exp(-Q_n/kT), \quad (2)$$

где n_{nr} — число атомов на поверхности, находящихся в положении „высокого риска“ испарения (high risk, как указывал Форбс [11]), иначе говоря, число активных эмиссионных центров на поверхности; Q_n — энергия активации испарения n -кратно заряженного иона; ν_0 — предэкспоненциальный множитель. Выражение для Q_n можно представить в следующем виде:

$$Q_n = \lambda_0 + \Sigma_n I_n - n\varphi - 3.8n\sqrt{nF} + 0.0345\alpha F^2, \quad (3)$$

где α — поляризуемость атома. При такой записи выражения величина Q_n получается непосредственно в eV, если F определяется в V/\AA и α — в \AA^3 .

Таким образом, температура сама по себе не влияет на величины, составляющие F_{ev} и Q_n , однако рост T вызывает значительное увеличение скорости испарения, т. е. ионного тока i , особенно при работе в стационарном режиме испарения, характерном для магнитных атомных зондов. Для того чтобы мгновенно не испарить эмиттер и работать с разумными скоростями испарения, необходимо при росте T соответственно понижать поле F_{ev} , а величина F_{ev} влияет на Q_n , которая становится неравной нулю, и соотношение величин Q_n будет определять заряд испаряемых ионов. Если внешнее поле отсутствует вообще (случай чистой поверхностной ионизации), испаряются практически только однозарядные ионы, поскольку при этом величина энергий активации составляет $Q_1 = \lambda_0 + I_1 - \varphi$ и $Q_2 = \lambda_0 + I_1 + I_2 - 2\varphi$ для одно- и двухзарядных ионов соответственно. Величина Q_1 всегда меньше Q_2 поскольку $Q_2 - Q_1 = I_2 - \varphi$, второй потенциал ионизации $I_2 > 10 \text{ eV}$ для всех элементов (самый малый $I_2 = 10.05 \text{ eV}$ у бария, для большинства металлов $I_2 \sim 13-20 \text{ eV}$), а φ всегда меньше 10 eV (самая большая для металлов $\varphi = 5.7 \text{ eV}$ у грани $\{111\}$ Ir). При наличии внешнего поля изменение F приводит к изменению заряда ионов, причем чем выше F , тем больше заряд испаряющегося иона, поскольку для иона более высокого заряда будет ниже величина Q_n . На рис. 5 показаны рассчитанные по выражению (3) зависимости величин Q_1 и Q_2 от F_{ev} для одно- и двухзарядных ионов Ni, а на рис. 6 — такие же зависимости для ионов Cr. Видно, что кривые пересекаются в точках $F_{ev} = 3.75 \text{ V/\AA}$ для Ni и $F_{ev} = 2.9 \text{ V/\AA}$ для Cr. В точке пересечения величины Q_n равны, следовательно, равны и скорости их испарения. Поэтому снижение F_{ev} ниже величины, соответствующей точке пересечения, приведет к преобладанию однозарядных ионов, а соответствующее увеличение F_{ev} — двухзарядных. При использовании полевого испарения при постоянном испаряющем напряжении (случай использования магнитных атомных зондов) снижать поле при росте T совершенно необходимо, поскольку, например для W, простой расчет

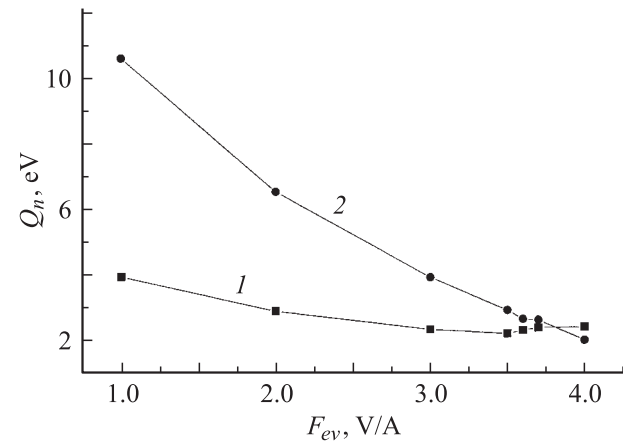


Рис. 5. Расчетные зависимости энергии активации полевого испарения Q_n от приложенного поля F_{ev} для ионов Ni: 1 — однозарядные ионы Ni^+ , 2 — двухзарядные ионы Ni^{2+} .

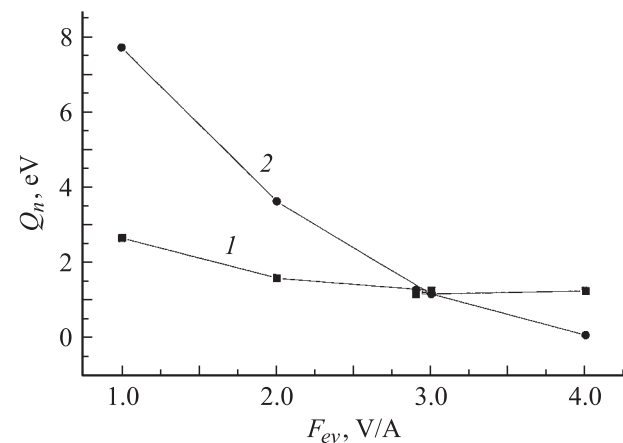


Рис. 6. Расчетные зависимости энергии активации полевого испарения Q_n от приложенного поля F_{ev} для ионов Cr: 1 — однозарядные ионы Cr^+ , 2 — двухзарядные ионы Cr^{2+} .

показывает, что при росте T от 50 до 100 К скорость испарения возрастает на 6 порядков. Таким образом, влияние T на заряд иона сводится к тому, что рост T вызывает необходимость уменьшения F_{ev} , что приводит соответственно к изменению Q_n и заряда испаряемого иона.

Постороние графиков зависимости $Q_n = f(F_{ev})$ может быть полезно как метод оценки величины испаряющих полей для ряда случаев, когда определить величину F_{ev} экспериментально бывает практически невозможно. Ведь если при какой-то величине F_{ev} на спектре наблюдаются одновременно сигналы ионов разных зарядов, это означает, что мы находимся непосредственно вблизи точки пересечения графиков $Q_n = f(F_{ev})$ для этих ионов. При экспоненциальной зависимости ионного тока от Q_n даже небольшое отклонение от точки пересечения приводит к исчезновению сигнала от одного из ионов. Определить же величину Q_n , соответствующую точке пересечения, нетрудно для ионов практически

любого элемента. Определенная таким образом величина F_{ev} для Ni оказалась равной 3.75, а для Cr — 2.95 V/Å, экспериментально же определенные в работе [12] величины для этих элементов составляют $F_{ev} = 3.6$ и 3.1 eV соответственно. Таким образом, точность подобного весьма простого метода оценки величин испаряющих полей оказывается неплохой.

Анализ ранее проведенных экспериментов показывает, что при полевом испарении при криогенных T , когда используются очень сильные внешние поля, величина Q_n близка к нулю и испаряются в основном высокозарядные ионы. В случае испарения Pt в поле $F = 4.8$ V/Å при $T = 78$ K наблюдались ионы Pt^{+3} , Pt^{+2} и Pt^{+} [4] в порядке падения интенсивности, а испарение той же Pt при $T \sim 1000$ K и $F = 1.2$ V/Å дает практически только однозарядные ионы [3]. Снижение испаряющего поля при росте T от комнатной до 500 K приводило [13], где использовался магнитный атомный зонд, к снижению заряда испаряемых ионов W от W^{+3} до W^{+2} . Весьма интересной в этом смысле представляется работа Келлога [14]. В данной работе с помощью лазерного атомного зонда изучалось полевое испарение W, Mo, Si. Острие, охлажденное до $T = 40-60$ K нагревалось лазерным импульсом до более высоких, но неопределенных T , при этом полагалось, что при одной и той же мощности излучения достигается одна и та же температура. В процессе экспериментов скорость испарения изменялась на два порядка, причем это повышение достигалось двумя способами — ростом T при неизменном F_{ev} и ростом F_{ev} при неизменной T . Рост F_{ev} от 3.36 до 4.21 V/Å при постоянной T вызывал увеличение отношения испаряемых ионов $W^{+3}/(W^{+3} + W^{+2})$ от нуля до единицы, т.е. при низком поле наблюдались только ионы W^{+2} , а при высоком — W^{+3} . При этом рост T вообще не вызывал изменения заряда ионов несмотря на такой же рост скорости испарения, подобные зависимости получались также для ионов Mo и Si. Для образования ионов с более высоким зарядом существует механизм постиионизации, когда ион, испаряющийся с поверхности с низким зарядом, дополнительно ионизуется вблизи поверхности. Однако расчеты Кинема [15], проведенные для 44 элементов именно с использованием модели постиионизации, показывают, что для тех же ионов Pt снижение F_{ev} от 3 до 1.6 V/Å приводит к уменьшению доли ионов Pt^{+2} на 5 порядков, а ионы Pt^{+3} пропадают совсем.

Однако при использовании в экспериментах с времяпролетным атомным зондом полевого испарения под действием коротких импульсов наносекундной длительности возможно проведение опытов, когда можно не менять, или слегка изменять F_{ev} при повышении T эмиттера. Эмиттер при этом тупится гораздо медленнее, чем в случае испарения в непрерывном режиме постоянного поля. На рис. 1 показано, что если при испарении Ni при $T = 80$ K и испаряющем $U_{ev} = 6.5 + 4.0 = 10.5$ kV наблюдается испарение только ионов Ni^{+2} , то при комнатной T и слабом понижении испаряющего поля

до $U_{ev} = 5.5 + 4.0 = 9.5$ kV помимо ионов Ni^{+2} появляется второе меньший по амплитуде пик однозарядных ионов Ni^{+} , а при заметном понижении испаряющего $U_{ev} = 4.7 + 1.8 = 6.5$ kV наблюдается только значительный по амплитуде пик однозарядных ионов Ni^{+} . С другой стороны, в случае испарения никрома при азотной и комнатной T и практически неизменном испаряющем поле наблюдаются только двухзарядные пики ионов Ni^{+2} и Cr^{+2} (рис. 3, *a, b*), и только после значительного затупления эмиттера при более слабом F_{ev} появляются малые по амплитуде сигнала от однозарядных ионов Ni^{+} и Cr^{+} (рис. 3, *c*). Таким образом, изменение T эмиттера при неизменном испаряющем поле не приводит к изменению заряда испаряемого иона, заряд меняется только при изменении поля.

Однако все вышеизложенное ни в коем случае не означает, что при любом снижении F_{ev} всегда будет наблюдаться снижение заряда иона и, понижая F_{ev} , можно получить ионы любого низкого заряда вплоть до единичного. В ряде случаев точка пересечения кривых $Q_n = f(F_{ev})$ для ионов определенных зарядов может соответствовать таким большим Q_n и таким малым F_{ev} , что образование ионов станет вообще невозможным. Например, для случая испарения W точка пересечения кривых Q_2 и Q_3 соответствует $F_{ev} = 4.8$ V/Å и выше этой величины поля образуются предпочтительно ионы W^{+3} , а ниже — W^{+2} , однако точка пересечения кривых Q_2 и Q_1 соответствует $F_{ev} = 3.6$ V/Å, при этом $Q_n = 7.2$ eV. При таких низких полях и больших Q_n образование ионов W невозможно, во всяком случае, при низких $T \leq 300$ K. По-видимому, образование однозарядных ионов W может быть возможно только при очень высоких T эмиттера.

2. Зависимость процесса полевого испарения от потенциала ионизации испаряемого иона

Как показывают эксперименты, описанные в данной работе, а также данные предыдущих работ, при полевом испарении эмиттеров сложного состава атомы с разными величинами I_n испаряются при одних и тех же полях, хотя согласно выражениям (1) и (3) атомы с большими значениями I_n должны обладать и большими значениями F_{ev} и накапливаться на поверхности эмиттера при испарении атомов с малыми I_n при малых F_{ev} . В случае испарения никрома величины F_{ev} для Ni и Cr близки, и одновременное появление ионов Ni и Cr возможно, однако в случае карбида W ситуация принципиально иная. Испаряющие поля для гексагонального карбида, состав которого соответствует, по-видимому, монокарбиду WC, лежат в интервале $F_{ev} = 4.8-5.3$ V/Å для различных кристаллографических областей, наиболее устойчивыми являются области $\{0001\}$ и $\{01\bar{1}1\}$ — $F_{ev} = 5.15-5.35$ V/Å, а наименее устойчивыми — более рыхлые грани $\{01\bar{1}0\}$ и $\{11\bar{2}0\}$ — $F_{ev} = 4.8-5.05$ V/Å. Для ребристого кристалла, состав которого W_2C , величина $F_{ev} = 5.6-5.7$ V/Å, т.е. такая же, как и для чистого W.

Таким образом, если при испарении карбида W величина F_{ev} такая же, как и для чистого W, либо несколько меньше, возникает вопрос, почему же в таком случае испаряются ионы углерода. Ведь если провести расчет F_{ev} по выражению (1), то для иона C^+ и C^{+2} получаются величины $F_{ev} = 11.94$ и 9.17 V/\AA соответственно. Такие гигантские поля совершенно недостижимы, поскольку пондеромоторная сила электрического поля при этом много больше энергии связи атомов в решетках даже самых прочных металлов. Для ответа на этот вопрос полезно определить по измеренным F_{ev} величину теплоты испарения для атомов C и W из решетки карбида, т.е. энергия связи атомов в решетке — λ_0 . Исходя из выражения (1) можно получить

$$\lambda_0 = F_{ev}nr + n\varphi + 3.6n^2/r - \Sigma_n I_n. \quad (4)$$

Согласно (4), для наибольших значений $F_{ev} = 5.3 \text{ V/\AA}$ в случае WC получим для трехзарядного иона W^{+3} величину $\lambda_0 = 8.45 \text{ eV}$, если принять $\varphi = 4.4 \text{ eV}$ [8]. Понижение величины λ_0 для атома W 8.7 для чистого W до 8.45 eV в решетке карбида неудивительно, с понижением теплоты испарения, по-видимому, и связано понижение температуры плавления и твердости карбидов W по сравнению с W [16]. Однако какова же должна быть величина λ_0 для атомов C, чтобы они испарялись с такой же скоростью и при том же поле, что и атомы W? Расчет по выражению (4) дает $\lambda_0 = 1.96$ в случае испарения ионов C^+ и $\lambda_0 = 1.16 \text{ eV}$ при испарении ионов C^{+2} . Таким образом, для того чтобы атомы C испарялись в виде одно- и двухзарядных ионов их энергии связи в процессе испарения должны понижаться от исходной величины $\lambda_0 = 6.7-7.0$ до $1-2 \text{ eV}$, иначе атомы C не будут испаряться при таких низких полях $F_{ev} \sim 5 \text{ V/\AA}$.

Можно предположить следующую причину понижения величины λ_0 для атомов C в решетке карбида W: атомы C занимают, например, на грани $\{0001\}$ карбида положения в октаэдрических пустотах решетки. В этих положениях каждый атом C имеет три ближайших соседа — атомы W. Атом W, находящийся во втором слое — сосед второго порядка. При полевом испарении испаряются вначале все три атома W, окружающие атом C, и этот атом оказывается адсорбированным на вершине атома W второго слоя в положении „top“. Таким образом, вместо трех соседей первого порядка у него оказывается лишь один (возможно, этот атом будет соседом второго порядка). Изменение числа соседей, т.е. поверхностной координации, приводит к значительному понижению энергии связи и соответственно величины F_{ev} .

По-видимому, такой механизм полевого испарения характерен и для других систем с примесями с большими потенциалами ионизации, такими как азот и кислород. Иначе невозможно объяснить обнаруженное, например, в работе [17] практическое стехиометрическое полевое испарение атомарных ионов железа и азота из системы нитрида Fe — 4.24% атомных единиц азота и атомарных ионов железа и углерода из системы цементита

Fe — 7.89% атомных единиц углерода, где использовался атомный зонд предельно высокого разрешения $m/\Delta m \sim 1200$. Ведь в этом случае испаряющие поля для железа $F_{ev} = 3.5-4.0 \text{ V/\AA}$, а для азота и углерода $10-13 \text{ V/\AA}$. В нашем случае такой механизм испарения и обеспечивает стехиометрический характер испарения нихрома.

Подобное рассмотрение проведено для испарения атомарных ионов C. Однако, как уже указывалось, возможен и механизм испарения кластерных ионов. Значительной части ионов углерода выгодно уходить в виде кластерных ионов как вида $(W_m C_k)^{+s}$, так и вида C_m^{+s} , например, наблюдались ионы типа $W_3 C_2^{+2}$, WC_4^{+2} , C_3^{+2} и другие. В случае кластерного испарения выражение (4) следует переписать в виде [18]:

$$m\lambda_0 = F_{ev}nr + n\varphi + 3.6n^2/r - \Sigma_n I'_n + E_b(m), \quad (5)$$

где m — число атомов в кластере, I'_n — потенциал ионизации кластера и $E_b(m)$ — полная энергия когезии кластера. Для большинства кластерных ионов произвести расчет величины λ_0 невозможно, поскольку для кластеров неизвестны величины $E_b(m)$ и I'_n , однако для кластеров C_2^+ и C_2^{+2} подобный расчет возможен. Если принять величину энергии когезии равной энергии разрыва C-C-связи, т.е. $E_b(m) = 6.14 \text{ eV}$, величину $I'_1 = 11.9$, а $I'_2 = 24.3 \text{ eV}$, такую же, как и для одиночного атома C [5] (величина I'_2 для кластеров углерода неизвестна), тогда получим $\lambda_0 = 3.7 \text{ eV}$ для иона C_2^+ и $\lambda_0 = 1.3 \text{ eV}$ для C_2^{+2} . Следовательно, и в случае кластерного испарения ионов механизм испарения, по-видимому, такой же и определяется понижением энергии связи кластера с поверхностью эмиттера.

Выводы

Заряд испаряемых ионов в процессе полевого испарения не зависит от температуры эмиттера. Наблюдаемое в экспериментах снижение заряда ионов с ростом T эмиттера вызвано снижением при этом испаряющего поля, если величина поля не меняется, не меняется и заряд ионов при любом изменении температуры.

Предложен новый метод оценки величины испаряющих полей, заключающийся в расчете величины энергии активации Q_n и определении точки пересечения графиков $Q_n = f(F)$ для ионов разных зарядов различных элементов.

При полевом испарении эмиттеров сложного состава, содержащих элементы с различной величиной потенциалов ионизации, все элементы испаряются в виде как атомарных, так и кластерных ионов при одной и той же величине испаряющего поля, и процесс испарения носит в основном стехиометрический характер.

Механизм полевого испарения неоднородных систем, содержащих компоненты с большой разницей потенциалов ионизации, состоит в том, что испарение более легко испаряемого компонента приводит к снижению энергии связи λ_0 трудно испаряемого до такой величины, когда и его испарение становится возможным при той же величине испаряющего поля.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-02-17658) и программы Федерального агентства научных исследований (госконтракт № 02.434.11.2027, лот № 2005-ИН-12.1/008).

Список литературы

- [1] *Nakamura S., Kuroda T.* // Surf. Sci. 1969. Vol. 17. P. 346–358.
- [2] *Barofsky D.F., Muller E.W.* // Surf. Sci. 1968. Vol. 10. P. 177–185.
- [3] *Vanselow R., Schmidt W.A.* // Zs. Naturfor. 1966. Bd 21a. S. 1690–1696.
- [4] *Мюллер Э., Цонг Т.* Автоионная микроскопия. М.: Металлургия. 360 с.
- [5] Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [6] *Тезарт В.* Электролитическое и химическое полирование металлов. М.: ИЛ, 1957. 184 с.
- [7] *Логинов М.В., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 13. С. 1–9.
- [8] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка. 1981. 338 с.
- [9] *Шредник В.Н.* Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 68–79.
- [10] *Мюллер Э.В., Цонг Т.Т.* Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация, полевое испарение. М.: Наука, 1980. 224 с.
- [11] *Forbes R.D.* // Surf. Sci. 1982. Vol. 116. P. L195–L201.
- [12] *Nakamura S.* // Electron Microscopy. 1966. Vol. 15. P. 279–287.
- [13] *Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 12. С. 50–55.
- [14] *Kellog G.L.* // Surf. Sci. 1982. Vol. 120. P. 5320–5329.
- [15] *Kingham D.R.* // Surf. Sci. 1982. Vol. 116. P. 273–301.
- [16] *Самсонов Г.В., Винницкий И.М.* Тугоплавкие карбиды. М.: Металлургия, 1976. 558 с.
- [17] *Sha W., Chang L., Smith G.D.V. et al.* // Surf. Sci. 1992. Vol. 266. P. 416–423.
- [18] *Tsong T.T.* // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 30. N 9. P. 4946–4961.