

11

Полевое испарение карбидированного вольфрама

© М.В. Логинов, В.Н. Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 27 января 2003 г.

Полевое испарение карбидированного вольфрама — так называемого ребристого кристалла — изучено с помощью атомного зонда при различных температурах образца: криогенной, комнатной и повышенной до 1300–1600 К. Показано, что при высокой доле (не менее 40%) импульсной компоненты в испаряющем поле масс-спектры полевого испарения, полученные при комнатной температуре образца, корректно отражают состав испаряемой поверхности. Выявлено большое разнообразие молекулярных, в том числе полимеризованных (кластерных) ионов. Методами полевой ионной десорбционной микроскопии показано, что высокотемпературное полевое испарение ребристого кристалла реализуется через ионную эмиссию блуждающих и схлопывающихся термополевых микровыступов.

При осаждении углерода на вольфрамовое острие [1] или же на различных стадиях взаимодействия вольфрама с углеводородами [2] образуется характерная кристаллическая форма на конце вольфрамового острия (рис. 1). Она сохраняет симметрию и ориентацию монокристалла вольфрама, но в отличие от типичной для чистого вольфрама сглаженной формы характеризуется резкой огранкой: острыми ребрами между развитыми гранями. Такую форму нередко называют ребристым кристаллом. Мы тоже будем использовать это название для краткости.

Изучение полевого испарения ребристого кристалла интересно с двух точек зрения. Во-первых, достаточно нетривиально выглядят

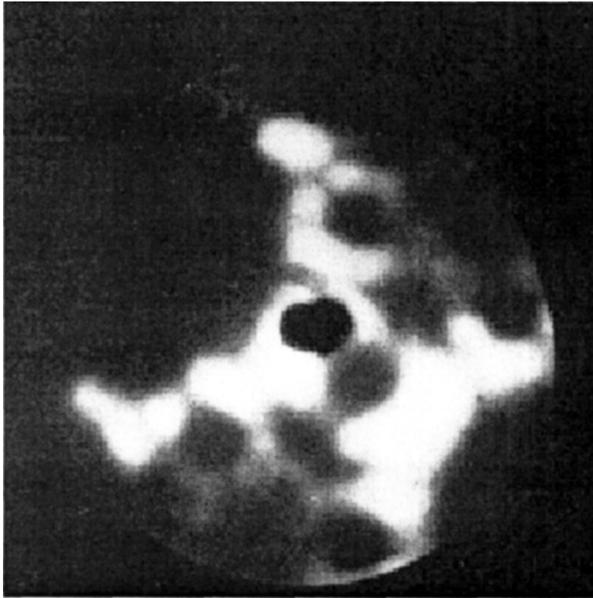


Рис. 1. Автоэлектронное изображение типичного ребристого кристалла. Кристалл ориентирован по направлению [011]. Слева от него виден темный круг зондирующего отверстия.

ионные потоки при полевым испарении, проводимом при комнатной температуре. Как было показано в работе [3], они в малой степени содержат атомарные ионы вольфрама и углерода, но в большей мере состоят из молекулярных ионов. В большинстве своем эти ионы не отвечают по формуле известным карбидам вольфрама WC и W_2C [4]. Во-вторых, интересен химический состав науглероженной корки вольфрама от самой поверхности до глубины, где остается чистый вольфрам. И то и другое лишь в предварительном плане обсуждено в [3].

Задачей настоящей работы было более обстоятельное изучение состава ионного потока при полевым испарении ребристого кристалла и строгое определение химического состава его поверхности. Полевое испарение проводилось, как и в [3], во времяпролетном атомном зонде [5,6]. При этом для анализа состава поверхности было важно, чтобы полевым испарением при базовом напряжении V_b не имело места

и все ионы, приходящие на детектор, образовывались только при суммарном: базовом и импульсном ($V_b + V_p$) напряжении.

Первой и естественной мерой, обеспечивающей нулевое испарение при V_b , было глубокое охлаждение образца. В ножку с вводами, к которым в вакуумной части крепилось острие, заливался жидкий азот. Температура T острия могла быть на $10\text{--}20^\circ$ выше T жидкого азота, тем не менее она была достаточно низка, чтобы испарение при базовом V не вносило никаких помех.

Ребристый кристалл выращивался *in situ* прогревом вольфрамового острия в вакууме, содержащем углеводороды, источником которых служил паромасляный насос ЦВЛ-100.

На рис. 2 показаны два масс-спектра полевого испарения, полученные первый при комнатной и второй при криогенной температуре образца. В обоих случаях ребристый кристалл выращивался одним и тем же стандартным способом: прогревом образца при T 1740 К в течение двух минут с приложением к острию положительного потенциала 2 кВ, чтобы предотвратить затупление острия. Этой обработке предшествовали другие опыты с полевым испарением с вершины острия. Отмеченный стандартный прогрев выравнивал концентрацию углерода на боковой поверхности и вершине острия и создавал ребристый кристалл типа представленного на рис. 1. В итоге полевого испарения, проводившегося в обоих случаях при одних и тех же $(V_b + V_p) = (8 + 5.6)$ кВ, с набором практически одинакового числа результативных импульсов n (104 и 111), возникла „негативная“ эмиссионная электронная картина [3,7], свидетельствовавшая об удалении более чем моноатомного слоя вещества. Кривые накопления всех ионов (интегральные кривые накопления) в случае обоих спектров содержали примерно $2 - 2\frac{1}{2}$ волны, соответствовавшие испарению $2 - 2\frac{1}{2}$ моноатомных слоев, собрав около 200 ионов.¹ Спектр рис. 2, *b* был получен непосредственно после спектра рис. 2, *a* (разумеется, после восстановления ребристого кристалла стандартным способом), без изменения нацеливания зондового отверстия (оно было нацелено на область кристаллической ступени на краю грани $\{100\}$). На рис. 2 спектры *a* и *b* построены в одном и том же масштабе по обеим осям.

¹ 200 ионов при $n \approx 100$ означает, что, хотя результативные импульсы составляли 5–8.3% всех поданных импульсов N , каждый из них уносил в среднем 2 иона (реально могло быть и 3 и 4 и соответственно 1).

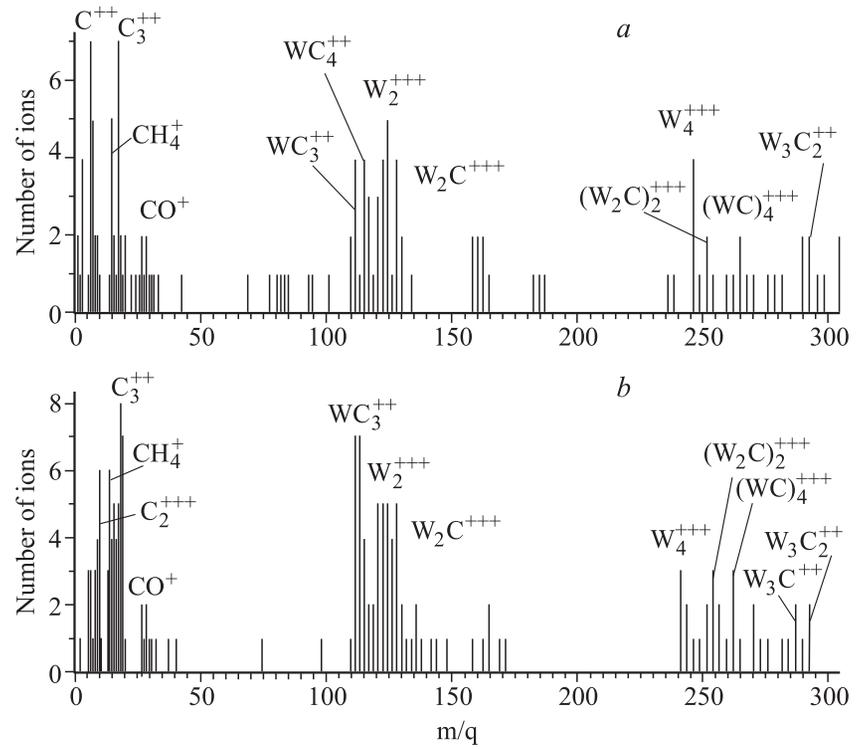


Рис. 2. Масс-спектры полевого испарения ребристого кристалла. $V_b + V_p = (8 + 5.6)$ kV. *a* — образец при комнатной температуре, $n/N = 104/1246$, *b* — образец охлаждается жидким азотом $n/N = 111/2179$.

Сравнение спектров рис. 2, *a* и *b* не выявляет существенных различий. Мы наблюдаем практически тот же набор ионов с отличиями в высоте пиков в пределах статистических ожиданий. Подобные опыты с получением подряд с того же места и при одних и тех же параметрах V_b , V_p n пар спектров при комнатной и криогенной температуре были повторены еще несколько раз. Результат сравнения спектров всегда демонстрировал большое их сходство. Во всех таких опытах отношение $\omega = V_p/V_b + V_p$ — доля импульсного напряжения, составляло 0.4–0.41. Из этого делается вывод, что в таких случаях определение состава испаряемой поверхности при комнатной T образца так же корректно, как и при криогенной его T . Состав испаренного слоя в случае спектров 2, *a* и *b*, определенный прямым подсчетом числа атомов С (кроме тех, что входили в состав остаточных газов: СО и СН₄) и атомов W, отвечал формулам $CW_{1.6}$ и $CW_{1.5}$ соответственно. В других случаях получения спектров при комнатной T при $\omega \geq 0.4$ можно было надежно определить состав поверхности ребристого кристалла. Оказалось, что x в формуле WC_x мог варьировать от $x = 2.3$ на начальных стадиях образования ребристого кристалла, богатого углеродом, который еще не удалялся полевым или тепловым испарением, до $x = 1.3 \div 1.8$ в большинстве случаев „средней“ концентрации углерода и вплоть до $x = 0$, когда науглероженная корка удалялась полностью, а вольфрамовая „сердцевина“ характеризовалась типичными для этого случая ионами W^{+3} , W^{+4} , W^{+2} .

Спектры рис. 2 (и многие другие) обнаружили большое разнообразие молекулярных и кластерных ионов. Наблюдались заметные пики почти всех ионов, укладывающихся в схему $(W_m C_k)_f^{+s}$ ($m = 1, 2, 3$; $k = 1, 2, 3, 4$; $f = 1, 2$; $s = 2, 3$). Наряду с вольфрам-углеродными ионами отмечались ионы углерода и вольфрама C^{++} , C_2^{+++} , C_3^{++} , W_2^{+++} , W_4^{+++} . Такое разнообразие ионов, наличие среди них полимеризованных (кластерных) ионов удивительно лишь на первый взгляд. Кластерные ионы углерода, например, типичны для полевого испарения графита [8], хотя они требуют в этом случае крайне высоких полей. Кристаллическая корка науглероженного вольфрама содержит избыток углерода сравнительно с тем, что может в равновесном соединении принять решетка. Тот материал, что образуется в приповерхностных слоях ребристого кристалла, по-видимому, не уравновешен, содержит наряду с сильными ослабленные межатомные связи и поэтому при полевым испарении возможен отрыв образований типа $(WC)_4^{+++}$, $(W_2C)_2^{+++}$, $W_3C_2^{++}$.

Решетка стехиометрически уравновешенного кристалла CeV_6 [9] при полевом испарении тем не менее легко эмиттировала кластерные ионы именно по причине ослабления некоторых внутренних связей. Потому такой ион, как W_4^{+++} , имеет возможность образоваться на фоне разрушения неуравновешенного углеродно-вольфрамового материала. Энергия ионизации при образовании иона W_4^{+++} несомненно меньше, чем, скажем, таковая для образования иона W^{+++} , а о разрыве необходимо большего числа связей можно повторить то, что сказано выше о слабых связях.

Существование чисто углеродных ионов (C_3^{++} , C_2^{+++} и др.) требовало специального обоснования, так как в этой же области масс (точнее, m/q — отношение массы к заряду) могли присутствовать ионы остаточных газов. Выяснить природу ионов в этой области помогли кривые накопления определенных избранных ионов. В случае рождения ионов из материала решетки такие кривые бывают крупноступенчатыми [10], если же ионы возникают из адсорбированного газа, молекулы которого прибывают в зону ионизации равномерно, кривые накопления оказываются плавными мелкоступенчатыми [11]. Таким путем подтверждалось решеточное происхождение углеродных кластерных и атомарных ионов.

Добиться исключительно атомного испарения W и C, как это бывает в случае испарения карбидов [12] и многих металлических сплавов [5], нам не удалось ни при комнатной, ни при криогенной температуре образца. По-видимому, такой результат более вероятен, если образец изготовлен из химически равновесного кристалла, например WC, и при этом используются низкие температуры и весьма сильные электрические поля.

Что касается „пестрого“ набора молекулярных и кластерных ионов, испаряемых с ребристого кристалла, то необходимые поля оказываются заметно более низкими, чем необходимые для испарения чистого углерода или вольфрама. Калибровка поля по автоэлектронным вольт-амперным характеристикам [13] с привлечением данных для работы выхода карбидизированного вольфрама из работы [7] (4.27 и 4.34 eV для исходной и конечной поверхности в процессе полевого испарения) показала, что напряженность электрического поля, необходимого для испарения разнообразных молекулярных ионов типа W_mC_k , равно как и ионов W_2^{+++} и W_4^{+++} , лежит в пределах от $9 \cdot 10^7$ до $1.9 \cdot 10^8$ V/cm для разных спектров и разных моментов сбора ионов. По мере

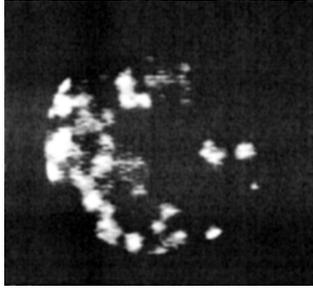


Рис. 3. Полевое ионное десорбционное изображение термополевых микровыступов на поверхности ребристого кристалла, нагретого до T около 1300 К.

удаления карбидированной корки и снижения концентрации углерода (в формуле WC_x при x от единицы до нуля) необходимое для испарения напряжение (а следовательно, и поле) возрастает, так что при испарении уже чистого вольфрама с атомарными ионами W^{+++} и W^{++++} поле вполне соответствует известному [5] значению около $5 \cdot 10^8$ В/см.

При температуре образца 1300–1600 К в режиме десорбционного полевого ионного микроскопа наблюдалось интенсивное полевое испарение. На поверхности кристалла выростали микровыступы, которые визуализировались в лучах собственных ионов (рис. 3). Микровыступы блуждали, образовывали пунктирные кольца вокруг плоских граней, а затем эти кольца схлопывались в центре граней вполне подобно тому, как это наблюдалось при высокотемпературном полевым испарении некоторых чистых металлов, например иридия [14]. Однако для чистого вольфрама схлопывание колец из микровыступов не наблюдалось, хотя не исключено, что оно могло иметь место при существенно более высоких температурах.

Получить масс-спектр полевого испарения при высоких температурах, к сожалению, не удалось. Активное полевое испарение шло уже при базовом напряжении V_b , и атомный зонд регистрировал типичный шумовой спектр из отдельных линий, иногда удвоенных, утроенных и т.д. по высоте. Однако можно было получить чисто шумовой спектр при некотором V_b и $V_p = 0$ и сравнить его с шумовым спектром при том же V_b и $V_p \neq 0$, максимально возможным (в нашем случае 6.2 kV). В области относительно легких масс: m/q от 0 до 300 (а весь зареги-

стрированный спектр равномерно покрывал область m/q от 0 до 2000), в последнем случае наблюдалось более частое присутствие линий с большими значениями амплитуд, заметно превышающее статистически оправданное их количество, регистрируемое, например, в первом случае. Однако сопоставлять эти линии с определенными m/q , отвечающими ожидаемым ионам, не представляется оправданным. Достаточно сказать, что в этой области ощущался вклад испарения при импульсном напряжении. Тем не менее при испарении даже только при V_b было интересно получить кривые накопления зарегистрированных ионов. Эти кривые содержали несколько (до 5–6) крутых участков, чередующихся с почти горизонтальными промежутками. Области крутого роста отвечали моментам, когда блуждающий микровыступ проходил под зондовым отверстием. Общее число ионов, испаряемых „на базе“ V_b , позволило оценить величину ионного тока при высокотемпературном полевом испарении в режиме движущихся микровыступов. Со всей вершины остря в этом режиме может отбираться ионный ток до 10^{-14} – 10^{-13} А.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-17803) и Министерства науки и технологий Российской Федерации (контракт № 10-012-1-1-1152).

Список литературы

- [1] Klein R.J. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. N 8. P. 1406–1423.
- [2] Комар А.П., Таланин Ю.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1958. Т. 22. № 5. С. 580–593.
- [3] Логинов М.В., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 11. С. 45–52.
- [4] Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Галиакбаров З.К., Каиштанов А.И. Особо тугоплавкие элементы и их соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1969. С. 260–263.
- [5] Смит Г., Миллер М. Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. 301 с.
- [6] Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 8. С. 123–131.
- [7] Голубев О.Л., Шайхин Б.М., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. В. 5. С. 714–718.
- [8] Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 7. С. 1–3.

- [9] *Гурин В.Н., Корсукова М.М., Логинов М.В., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 10. С. 74–78.
- [10] *Логинов М.В., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. В. 8. С. 102–109.
- [11] *Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 24. С. 71–78.
- [12] *Sha W., Chang L., Smith G.D.W., Cheng Liu, Mittemeijer E.J.* // Surface Science. 1992. V. 266. P. 416–423.
- [13] *Шредник В.Н.* Ненакаливаемые катоды. М.: Сов. радио, 1974. С. 165–169.
- [14] *Бутенко В.Г., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 8. С. 80–91.