

11;12

Полевое испарение гексаборида лантана и оценка стабильности образующихся кластеров

© И. Бустани, Р. Бюнкер, Г. Хирш, В.Н. Гурин,
М.М. Корсукова, М.В. Логинов, В.Н. Шредник

Бергише университет, Вупперталь, Германия
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 28 июля 1999 г.

В масс-спектрах полевого испарения гексаборида лантана (LaB_6) наряду с ионами бора и лантана обнаруживаются разнообразные ионизированные кластеры вида LaB_n^{+m} , где $n = 1, 2, \dots, 6$, $m = 1, 2, 3, 4$. Вероятность обнаружения определенных кластеров в потоке ионов сравнивается с энергетической стабильностью свободных кластеров, рассчитанной теоретически. Поверхность легче покидают кластеры, отличающиеся низкой стабильностью в свободном состоянии, или же вообще нестабильные, склонные к диссоциации.

1. Введение

С помощью атомного зонда [1,2] исследовано полевое испарение [1] монокристаллов гексаборида лантана (LaB_6). Тонкие игольчатые кристаллы LaB_6 выращивались раствор-расплавным методом [3]. Подробные масс-спектры испарения были получены при комнатной температуре (T) образца при различных напряженностях электрического поля (F) и после различной предварительной обработки. Многочисленные пики этих спектров (рис. 1) соответствовали ионам лантана (La^{+++} , La^{++}), бора (B^{++} , B_2^{+++} и др.), а также более сложным ионам кластеров (фрагментов) состава LaB_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Заряд ионов чаще всего составлял +2 или +3, реже встречались ионы с зарядом +1 или +4.

Экспериментальные спектры позволяли оценить относительное содержание того или иного фрагмента вида LaB_n^{+m} в ионном потоке.

Теоретически оно определяется значениями параметров F и T , а также энергией, затрачиваемой на отрыв данного фрагмента от твердого

тела и на его ионизацию до определенного заряда [1]. На это также должна влиять энергия, определяющая химическую стабильность данного свободного фрагмента-кластера. Первые два вида энергии (теплота испарения и энергия ионизации) известны лишь для простых, обычно атомных (немолекулярных) ионов. В случае многокомпонентных материалов эти величины, как правило, неизвестны. Что же касается свободных, в том числе заряженных кластеров, их стабильность (связанная с энергией, выигрываемой при их образовании из отдельных атомов) может быть оценена теоретически. Представляло интерес сравнить экспериментальную вероятность появления определенных кластеров в продуктах полевого испарения со стабильностью таких кластеров, рассчитанной теоретически. Такое сравнение для кластеров вида LaB_n^{+m} впервые проводится в данной работе.

2. Расчет стабильности кластеров

Для расчета полной энергии кластеров вида La_n^{+m} ($n = 1 \dots 6$, $m = 0 \dots 4$) применялись точные *ab initio* квантово-химические методы в приближении молекулярных орбиталей с учетом ограниченного самосогласованного поля по Хартри–Фоку и конфигурационного взаимодействия. Использовался стандартный ($9s3p/4s2p$) базис Даннинга [4], дополненный для учета всех электронов бора поляризационными *d*-функциями с экспонентой вида $0.34a_0^{-2}$. Кроме трех валентных электронов из $5d^16s^2$ оболочек лантана в расчетах рассматривались также электроны из оболочек $5s^2$ и $5p^6$, которые обычно включают в атомный остов, что позволило надежно рассчитывать энергию связи.

Для внутренних электронных оболочек атома лантана использовались релятивистские компактные эффективные потенциалы (РКЭП). Соответствующий базис для 11 активных электронов лантана, равно как и РКЭП остовных электронов, приведен в [5].

Конфигурационное взаимодействие рассматривалось в рамках геометрических форм, полученных при поиске локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии с использованием энергии основного состояния по Хартри–Фоку.

Все вычисления были выполнены с применением пакета программ GAMESS-UK [6] на компьютере SGI-Challenge в вычислительном центре университета города Вупперталь.

Таблица 1.

m	0	1	2	3	4
LaB^{+m}	1.9	2.27	1.43	–	–
LaB_2^{+m}	4.11	4.26	1.71	–	–
LaB_3^{+m}	8.12	8.05	4.38	–	–
LaB_4^{+m}	10.22	10.12	9.03	0.77	–
LaB_5^{+m}	14.98	15.36	7.33	3.81	–
LaB_6^{+m}	18.53	19.63	17.89	11.70	–

Стабильность кластеров может быть выражена через энергию связи. Последняя представляет собой разность энергии кластера и энергии составляющих его отдельных атомов (или ионов). Для нейтральных кластеров энергия связи E_b определяется по формуле:

$$E_b(\text{LaB}_n) = nE(\text{B}) + E(\text{La}) - E(\text{LaB}_n), \quad (1)$$

а для заряженных кластеров, с учетом наиболее удобного канала диссоциации, по формуле

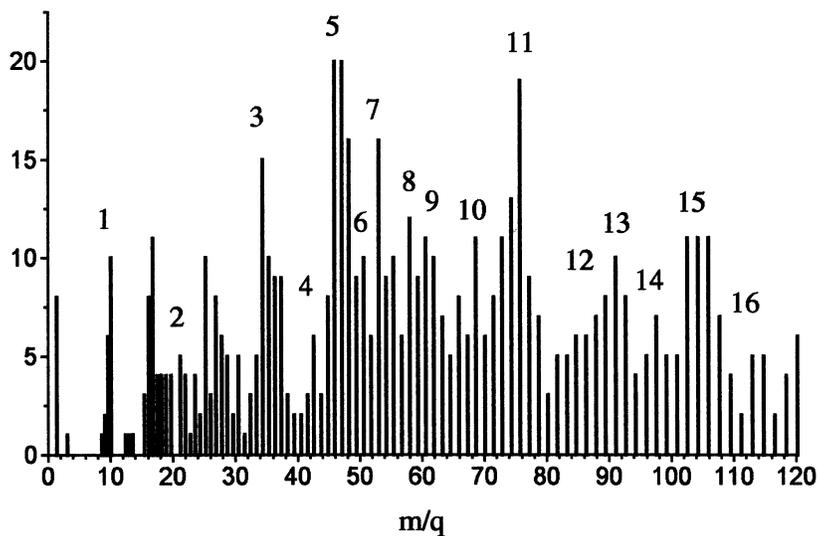
$$E_b(\text{LaB}_n^{+m}) = (n-m+1)E(\text{B}) + (m-1)E(\text{B})^+ + E(\text{La})^+ - E(\text{LaB}_n^{+m}). \quad (2)$$

Для нахождения наиболее стабильных систем рассматривались различные конфигурации LaB_n^{+m} изомера.

Энергии связи (в eV) стабильных лантан-боридных кластеров, полученных на основе теории самосогласованного поля, приводятся в табл. 1. Прочерк в таблице соответствует распадающемуся кластеру.

3. Анализ данных эксперимента и сравнение с теорией

Были получены 8 масс-спектров полевого испарения LaBa_6 . Анализировались данные 5 из них, наиболее полных и надежных. Эти спектры были получены при следующих базовых V_b и импульсных V_p напряжениях ($V_b + V_p$): (4 + 3) kV (2 спектра), (5 + 4), (8 + 4) и (10 + 4.8) kV. Число результативных импульсов напряжения (таких, которые породили регистрируемые ионы) n , отнесенное к полному



Спектр (масс-спектр) полевого испарения LaB_6 при комнатной температуре. На оси абсцисс дано число зарегистрированных ионов. Базовое напряжение $V_b = 8 \text{ kV}$, импульсное напряжение $V_p = 4 \text{ kV}$. Число результирующих импульсов $n = 300$, число всех поданных импульсов $N = 534$. m/q — отношение массы иона к его заряду. 1 — B^+ , B_2^{++} ; 2 — B_2^+ , B_4^{++} ; 3 — La^{4+} ; 4 — LaB_3^{4+} ; 5 — La^{+++} ; 6 — LaB_6^{4+} ; 7 — LaB_2^{+++} ; 8 — LaB_3^{+++} ; 9 — LaB_4^{+++} ; 10 — La^{++} ; 11 — LaB^{++} ; 12 — LaB_3^{++} ; 13 — LaB_4^{++} ; 14 — LaB_5^{++} ; 15 — LaB_6^{++} ; 16 — $\text{La}_2\text{B}_5^{+++}$.

числу импульсов N составило: 300/339, 300/375, 300/358, 300/534, 507/515 соответственно. Из отношений n/N видно, что режим испарения был интенсивный. Это значит, что весьма часто в одном результирующем импульсе регистрировалось несколько (2–3, а не один) ионов, т.е. полное число полученных ионов превышало, например, в первых четырех спектрах $n = 300$.

На начальных стадиях (в хронологически первых спектрах) наиболее интенсивным пиком оказывался какой-либо пик бора (B^{++} , B_2^{++} или B_2^{+++}). Следующим по высоте, а в двух последних спектрах преобладающим, пиком был пик La^{+++} , который было удобно использовать для калибровки спектра. Нестехиометричность суммарного

Таблица 2. Наиболее часто встречаемые ионы в порядке убывания их "рейтинга"

Ион	LaB_4^{+++}	LaB_2^{+++}	LaB_3^{+++}	LaB^{++}	LaB_4^{++}
Рейтинг	2.49	2.32	1.98	1.9	1.81

состава ионного потока (несоответствие его составу LaB_6) объясняется преимущественным полевым испарением лантана, легко мигрирующего по поверхности LaB_6 при комнатной температуре. Наряду с ионами В, La и LaB_n -кластеров регистрировались ионы остаточных газов. Один из спектров, использованных для анализа, показан на рисунке.

Наиболее часто встречающиеся, наиболее интенсивные и наиболее надежно идентифицированные пики LaB_n кластеров приведены в табл. 2 вместе с их "рейтингом"— суммой их амплитуд, нормированных к наибольшему LaB_n^{+m} -пику. Ионы LaB_4^{+++} встречались в 4 из 5 рассматриваемых спектров, остальные — в 3 из 5, давая пики, занимающие первые места среди наиболее интенсивных.

Сравнение экспериментальных данных с данными теории (табл. 1) обнаруживает, что первые 4 пика кластеров LaB_n^{+m} соответствуют наименее стабильным LaB_4^{+++} и LaB^{++} с энергиями (см. табл. 1) 0.77 и 1.43 eV соответственно, или даже распадающимся, нестабильным (LaB_2^{+++} , LaB_3^{+++}) образованиям. Единственный относительно стабильный кластер LaB_4^{++} , с наименьшим рейтингом, имеет энергию образования 9.03 eV, далеко не наивысшую из набора, предлагаемого в таблице. Таким образом, на опыте в спектре полевого испарения присутствуют нестабильные или же наименее стабильные кластеры. Объяснить это можно, исходя из модели неравновесного полевого испарения многокомпонентного материала, обсуждавшейся, например, при анализе полевого испарения материалов ВТСП [7–9].

Сложная элементарная ячейка LaB_6 в редких случаях испаряется (полем) как целое. Реально ее может покинуть в виде иона (ионов) какая-то ее часть, например атом лантана или один или несколько атомов бора. Оставшаяся часть ячейки в целом виде или по частям испаряется в последующие импульсы. Если при этом на стадии отде-

ления от поверхности и ионизации фрагмент оказывается внутренне нестабильным, шансы отделиться от поверхности, ионизоваться и улететь, будучи подхваченным полем, у такого кластера выше, чем у стабильного. Разумеется, пока фрагмент тесно связан с твердым телом, его энергетика иная, чем у свободного кластера. Но в какой-то промежуточный момент, когда фрагмент равновероятно может оторваться от поверхности или же остаться связанным, стабильный кластер, скорее всего, не испарится, а нестабильный, несущий в себе тенденцию к распаду, отделится от поверхности и испарится.

Для того чтобы нестабильный фрагмент был зарегистрирован детектором атомного зонда как целое, он должен сохраняться лишь в течение короткого времени ускорения τ_a . Это время, вследствие резкой неоднородности поля у острия, составляет менее 10^{-10} s, тогда как время дрейфа τ_f составляет микросекунды. За время τ_f фрагмент может в принципе диссоциировать, однако его осколки придут на детектор одновременно, если время жизни кластера было не меньше τ_a . Если же это время жизни меньше τ_a , но соизмеримо с ним, могут быть зарегистрированы "странные" массы (поскольку масса иона может изменяться по мере его ускорения), что однако не наблюдается на опыте. Небольшой сдвиг массы для некоторых ионов мог бы быть зарегистрирован с помощью масс-спектрометра высокого разрешения. Такие эксперименты, претендующие на оценку времени жизни нестабильных кластеров, могли бы составить отдельный предмет исследования.

Таким образом, опыт показывает, что наиболее стабильные кластеры испаряются с меньшей вероятностью. Менее стабильные и нестабильные кластеры оказываются в потоке испаренных ионов за счет необратимости процессов, происходящих по мере их удаления от поверхности и наращивания заряда при так называемой постиионизации. Отметим, что нейтральные кластеры и ионы с зарядом +1 и +2 (табл. 1) стабильны и лишь при последующей ионизации часть из них переходит в распадающиеся формы. Ионы кластеров с низкой энергией образования (такие как LaV_4^{+++}), по-видимому, имеют меньше возможностей для связи с поверхностью, чем более стабильные, и легче покидают ее при полевом испарении.

Работа выполнена при поддержке гранта NATO NTESCH.L.G. 972010.

Список литературы

- [1] *Мюллер Э.В., Цонг Т.Т.* // Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М., Наука. 1980. 220 с.
- [2] *Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 1994. В. 64. С. 123.
- [3] *Корсукова М.М., Гурин В.Н.* // Успехи химии. 1987. Т. LVI. С. 3.
- [4] *Dunning Jr. T.H.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 2823.
- [5] *Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
- [6] *Guest M.F., Kendrick J.* // Daresbury Laboratory Report No.CCP1/86.
- [7] *Shrednik V.N.* // VI International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, 23–30 May 1994. Moscow–St.Petersburg. Russia. Proceedings. 497.
- [8] *Власов Ю.А., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 1995. В. 65. С. 70.
- [9] *Golubev O.L., Kontorovich E.L., Saveljev O.G., Shrednik V.N., Vlasov Yu.A.* // 41-st International Field Emission Symposium, Rouen, France, July 11–15, 1994, Program and Abstracts, P. GB-2.