

11;12

Ионы кластеров в спектрах полевого испарения гексаборида лантана при комнатной и высокой температурах

© В.Н. Гурин, М.М. Корсукова, М.В. Логинов, В.Н. Шредник

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

Поступило в Редакцию 18 января 2001 г.

Полевое испарение монокристалла LaB_6 исследовалось в атомном зонде при комнатной, а также более высокой (1145–1260 К) температуре (T) образца. В спектрах полевого испарения LaB_6 обнаружилось неожиданно большое разнообразие кластерных ионов вида LaB_n^{+m} (где $n = 1-9$, $m = 1-4$) или же вида $\text{La}_2\text{B}_n^{+m}$ (где $n = 1-15$, $m = 2, 3$) при комнатной T и двухзарядные ионы вида LaB_n^{+2} ($n = 1-5$) при высокой T образца. Обсуждаются физические аспекты этого явления.

В обсуждаемых далее экспериментах для изучения полевого испарения гексаборида лантана (LaB_6) использовался времяпролетный атомный зонд [1]. В стандартных аналитических применениях атомного зонда обычно используется низкая криогенная температура объекта. Многокомпонентный проводник, сплав или соединение, испаряется при этом, как правило поатомно, что и позволяет легко определить локальный состав избранного участка его испаряемой приповерхностной области. Однако аналитическая задача оказывается главной не всегда, так, например, состав изучаемого материала может быть хорошо известен заранее, как это и имеет место в нашем случае. Использованные в данной работе совершенные игольчатые монокристаллы LaB_6 были выращены из раствора в расплаве алюминия [2]. Их стехиометрия и однородность состава в объеме кристалла подтверждены с помощью химического и рентгеноструктурного анализов [2].

В случае многокомпонентных соединений их полевое испарение приобретает интерес с нескольких (помимо аналитических) точек зрения. Чем выше температура такого объекта, тем выше вероятность не поатомного, а кластерного испарения. При этом возникает интересная задача определения состава кластерных ионов, их относительного содержания в потоке, природы их образования и устойчивости. Одна из

таких задач решалась в предыдущих исследованиях [3,4], где содержание различных заряженных кластеров в потоке полевого испарения LaV_6 сравнивалось с их стабильностью, рассчитанной теоретически. При этом было показано, что в потоке ионов с большей вероятностью оказываются наименее стабильные и даже метастабильные кластеры. При этом рассматривались наиболее часто встречающиеся при полевым испарении LaV_6 при комнатной температуре кластеры вида LaV_n^{m+} , где $n = 0, 1, \dots, 6$, а $m = 1, 2, 3, 4$. Дальнейшее развитие подобных экспериментов обнаружило существование и иных, более сложных образований в потоке ионов, о которых пойдет речь ниже.

Повышение температуры полевого испарения многокомпонентных проводников может преследовать еще одну, несколько прикладную, цель. Это — построение точечных ионных источников, перспективных в задачах современной нанотехнологии [5,6]. Повышение температуры объекта позволяет снижать напряженность испаряющего электрического поля, а следовательно, и величину рабочего напряжения. При этом интересно исследовать состав испаряемого потока, поскольку он не всегда совпадает с объемным составом острия-объекта. Например, высокотемпературное поленое испарение некоторых сплавов приводит к сегрегации на поверхности и преимущественному испарению поверхностно-активного компонента [7,8]. Наконец, испарение при комнатной температуре существенно упрощает технологию применения точечных ионных источников.

В данной работе поленое испарение LaV_6 проводилось и исследовалось при комнатной температуре острия и при высоких температурах (1145–1260 К). Иглы LaV_6 длиной 4–7 мм и толщиной 0.2–0.4 мм вытравливались электролитически в концентрированной H_2SO_4 и прикреплялись к аноду-держателю атомного зонда с помощью аквадага или же проводящей эпоксидной смолы. Применявшийся атомный зонд умеренного масс-спектрометрического разрешения, $M/\Delta M$ не ниже 30, описан в [9]. Его детектирующая система в последнее время была существенно улучшена, что позволило увеличить скорость сбора ионов не менее чем в 30 раз.

Типичный масс-спектр развитого полевого испарения LaV_6 демонстрирует рис. 1. Наряду с пиками бора, лантана и некоторых примесей и загрязнений (H_2O^+ , CO^+ и др.) спектр обнаруживает множество двух- и трехзарядных кластерных ионов вида LaV_n^{m+} ($n = 1-6$, $m = 2, 3$). Анализ десятков подобных спектров позволяет выделить, наряду с

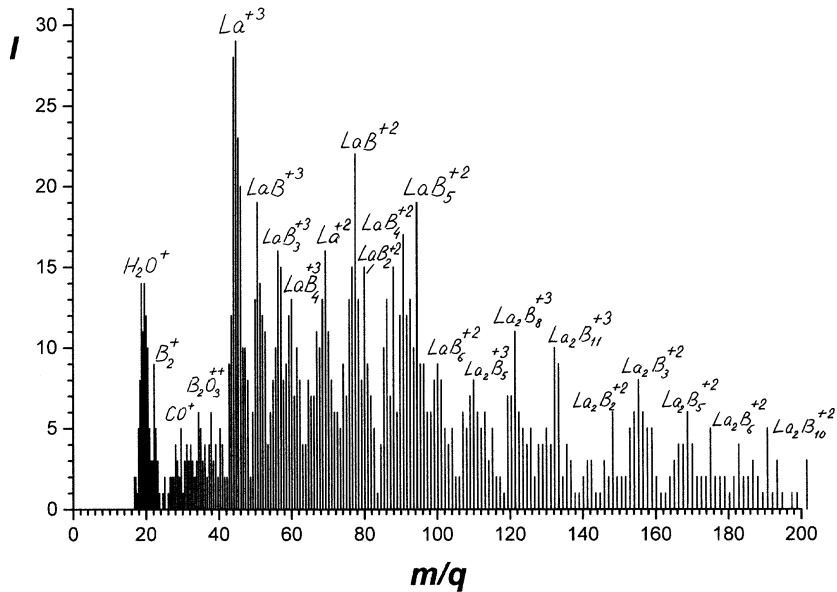


Рис. 1. Спектр полевого испарения LaB_6 , полученный при комнатной температуре образца. Базовое постоянное напряжение $V_b = 12.5 \text{ kV}$, импульсное напряжение $V_p = 5.6 \text{ kV}$. Число результативных импульсов $h = 919$ на фоне полного числа поданных импульсов $N = 8000$. По оси абсцисс отложено m/q — отношение массы иона к его заряду, по оси ординат отложено число I зарегистрированных ионов.

отмеченными и другие систематически регистрируемые пики ионов. Среди них: LaB_7^{+2} , LaB_8^{+2} и LaB_9^{+2} ; эти пики хорошо выделяются, не смешиваясь с другими. Соответствующие трехзарядные ионы LaB_7^{+3} с m/q — отношение массы к заряду — 72 и соответственно LaB_8^{+3} — 76 и LaB_9^{+3} — 79.3, по-видимому, также присутствуют в спектрах, но они оказываются вблизи обычно мощных пиков: La^{+2} , $m/q = 69.5$, LaB^{+2} — 75 и LaB_2^{+2} — 80.5, которые нередко "затеняют" их. Доказано также существование двухзарядных ионов вида $\text{La}_2\text{B}_n^{+2}$ для нечетных $n = 1, 3, 5$ и др., из чего следует, что располагающиеся по соседству пики однозарядных ионов вида LaB_n^+ с n от 1 и выше, скорее всего, на самом деле отвечают димеризованным ионам вида $\text{La}_2\text{B}_2^{+2}$, $\text{La}_2\text{B}_4^{+2}$,

$\text{La}_2\text{B}_6^{+2}$ и т.д. Кроме того, пики вида $\text{La}_2\text{B}_n^{+m}$ встречаются нередко и в виде трехзарядных ионов (например, на рис. 1: $\text{La}_2\text{B}_5^{+3}$, $\text{La}_2\text{B}_8^{+3}$, $\text{La}_2\text{B}_{11}^{+3}$. . .). Об этих ионах можно говорить с уверенностью, поскольку их расчетные и измеренные величины m/q часто совпадают с точностью ± 1 atomic mass unit на фоне $m/q = 100-200$, как это имеет место, например, для перечисленных последних трех ионов, где измеренные m/q составляют соответственно: 110, 121, 132, а расчетные: 111, 122 и 133. Анализ спектров дает основания полагать, что в потоке ионов полевого испарения LaB_6 встречаются в небольшом количестве также и более тяжелые полимеризованные кластерные ионы вида, например $(\text{LaB}_n)_3^{+m}$. Для CeB_6 , аналога LaB_6 , как выяснилось [10], такие ионы образуют в спектрах полевого испарения заметные высокие пики. Таким образом, резко неравновесный процесс разрушения кристаллической решетки LaB_6 за счет полевого испарения при комнатной температуре порождает неожиданно широкое разнообразие кластерных ионов, которые устойчивы, по крайней мере, в течение времени пролета (т.е. времени порядка микросекунды). Механизм их образования ясен не до конца (его еще предстоит выяснить), однако само существование таких химически неравновесных образований можно считать доказанным.

Если рассматривать вопрос о сегрегации какого-либо компонента на поверхности LaB_6 и преимущественного его присутствия в ионном потоке, то это относится главным образом к лантану, пики которого (La^{+3} , La^{+2}) в спектрах полевого испарения оказываются наиболее высокими и мощными. В таких случаях, как правило, выделяются также и богатые лантаном кластерные пики LaB^{+3} и LaB^{+2} . Обогащение пучка испаряемых ионов лантаном, сравнительно с объемным составом кристалла LaB_6 , связано с затягиванием в область сильного поля свободно мигрирующих по поверхности кристалла атомов лантана. Этот вопрос подробнее обсуждается в работе [11].

Эксперименты с полевым испарением LaB_6 при высоких температурах от 1140 до 1260 К проведены при нулевом базовом напряжении ($V_b = 0$) и импульсном зондирующем напряжении (импульс шириной 10^{-8} с) V_p от 4.8 до 6.2 kV. Испарение при ненулевом V_b и при таких температурах искажает спектр, внося множество шумовых сигналов. С другой стороны, такие спектры ($0 + V_p$) полностью устраняют сомнения в аналитической достоверности спектров из-за предположения, что какой-то компонент может селективно уходить при $V_b \neq 0$. В обсуждаемых опытах испаряющее поле и соответственно напряжение

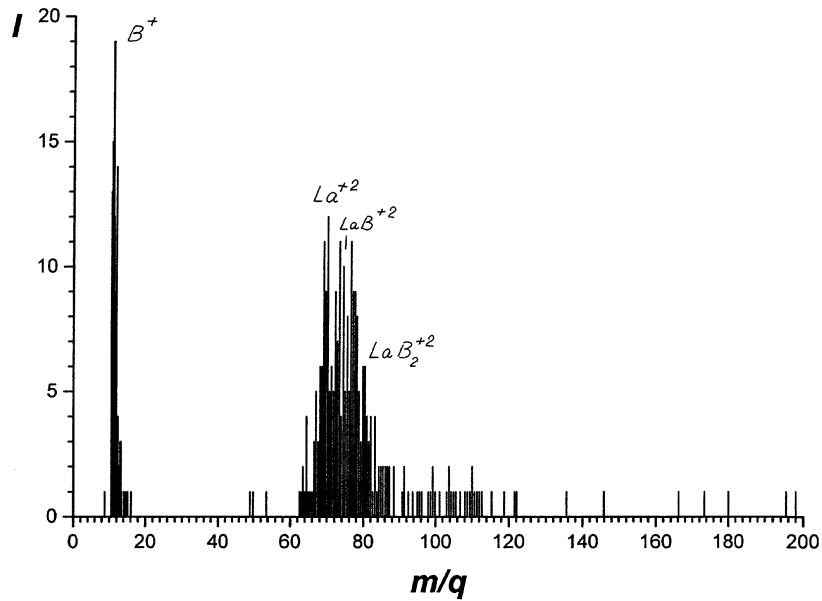


Рис. 2. Спектр полевого испарения LaB_6 , полученный при T образца = 1235 К. Базовое напряжение $V_b = 0$, $V_p = 6.2$ kV, $h/N = 310/10000$. На осях то же, что и на рис. 1.

существенно уменьшаются (в $3 \div 5$ раз) при высоких T по сравнению с таковыми при комнатной температуре. Разумеется, качество спектров, разрешение пиков снижаются вследствие полевого испарения не только на самой вершине импульса, но и при подходе к этой вершине.

Пример спектра, полученного при $T = 1235$ К и $V_b + V_p = 0 + 6.2$ kV, показан на рис. 2. Спектр демонстрирует узкий пик B^+ (или B_2^{+2}) и группу пиков двухзарядных ионов от La^{+2} до LaB_2^{+2} . Вообще же для 10 спектров этой серии опытов были характерны уширенные, с плохим разрешением пики двухзарядных ионов от La^{+2} до LaB_4^{+2} . Максимумы таких размытых пиков отвечали ионам La^{+2} , LaB^{+2} или LaB_2^{+2} . Недостающий бор "сбрасывался" в виде атомарных или кластерных ионов (B^+ , B_2^{+2} и др.). При этом дифференциальные кривые накопления ионов в спектре (отдельно для иона бора и кластерного

иона) свидетельствовали иногда о параллельно идущем испарении, а в иных случаях — о накоплении бора, который затем испарялся резко, с большой скоростью. Отсутствие трехзарядных ионов в этих опытах естественно, так как опыты проводились при более низком электрическом поле, чем при комнатной температуре. При высоких температурах решетка LaB_6 разрушается так же неравновесно, как и при комнатной температуре. В потоке испарения молекула LaB_6 не превалирует, при этом она распадается на осколки по схеме $\text{LaB}_6 = \text{LaB}_n + \text{B}_{6-n}$. В исследуемых спектрах при высоких T мы не обнаруживали следов димеризованных (и вообще полимеризованных) кластеров вида LaB_n .

В заключение отметим, что и при криогенных температурах спектры полевого испарения некоторых соединений обнаруживают не только атомарные, но и кластерные ионы. Это явление многократно наблюдалось для купратно-оксидных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). В спектрах полевого испарения таких соединений и при температуре жидкого азота наблюдались разнообразные ионы оксидов меди и других металлов [12,13]. Материалы ВТСП — достаточно сложные многоэлементные соединения со сложной элементарной ячейкой и такое их разрушение представляется логичным. Тем не менее, изучая полевое испарение науглероженного вольфрама, образовавшего в приповерхностной зоне карбидную корку простого состава WC , мы недавно обнаружили ионы WC_3^{+2} , W_2C^{+3} и даже димеризованный ион $(\text{W}_2\text{C})_2^{+3}$ в спектре WC не только при комнатной T , но и при охлаждении острия жидким азотом. Таким образом, даже у простых бинарных соединений наблюдается образование сложных кластеров, в том числе и при низких температурах. Все это свидетельствует о перспективности исследования мало изученных процессов полевого испарения тугоплавких соединений при различных температурах.

Работа выполнена в рамках программы Министерства науки "Поверхностные атомные структуры", проект № 4.12.99.

Список литературы

- [1] *Миллер М., Смит Г.* // Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1999. 301 с.
- [2] *Корсукова М.М., Гурин В.Н.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 3–28.
- [3] *Бустани И., Бюнкер Р., Хирш Г., Гурин В.Н.* и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 23. С. 43–49.

- [4] *Boustani I., Buenker R., Shrednik V.N., Loginov M.V.* et al. // J. Chem. Phys. 2001 (в печати).
- [5] *Шредник В.Н.* // Поверхность. 1998. № 2. С. 102–110.
- [6] *Логинов М.В., Шредник В.Н.* // Зондовая микроскопия-98. Материалы всероссийского совещания. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 1998. С. 119–123.
- [7] *Логинов М.В., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. В. 3. С. 69–73.
- [8] *Kontorovich E.L., Loginov M.V., Shrednik V.N.* // J. Vac. Sci. Technol. 1997. V. 15 (2). P. 495–498.
- [9] *Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 8. С. 123–131.
- [10] *Гурин В.Н., Корсукова М.М., Логинов М.В., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 10. С. 74–78.
- [11] *Гурин В.Н., Корсукова М.М., Логинов М.В., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 2001 (в печати).
- [12] *Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 9. С. 144–153.
- [13] *Shrednik V.N.* // Progr. Surf. Sci. 1993. V. 42. N 1–4. P. 131–142.