

11;12

Полевое испарение гексаборида церия

© 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 гексаборида церия исследовалось в атомном зонде. Для ионного потока полевого испарения характерны ионы Ce^{+4} и полимеризованные кластерные ионы вида $(\text{CeB}_n)_k^+$, где $n = 1-6$, $k = 2, 3$, что сильно отличается от типичных продуктов испарения LaB_6 , аналога CeB_6 . Отличие объясняется большей прочностью кристаллической решетки CeB_6 и четырехвалентностью церия.

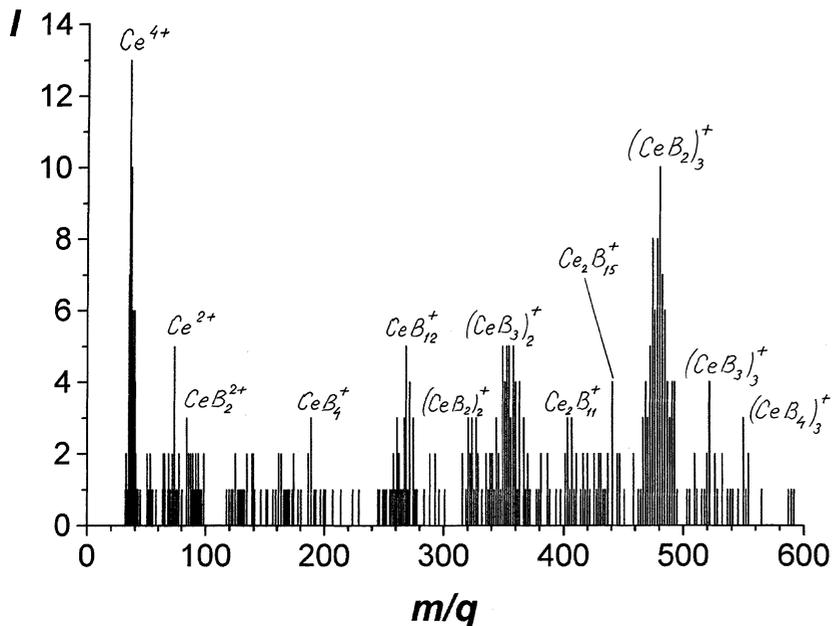
Монокристаллы гексаборида церия (CeB_6), так же как и гексаборида лантана (LaB_6), — интересный объект исследования как с точки зрения создания эффективных электронных и ионных эмиттеров, так и в плане изучения внутренних межатомных связей. Полевое испарение — эффект, ответственный за образование ионов в сильном электрическом поле, обусловленный, в частности, разрывом определенных связей в поверхностном слое. При полевым испарении неоднocomпонентных проводников образуются комплексные молекулярные (радикальные и кластерные) ионы, природа которых также определяется соотношением между прочностью различных межатомных связей. Поэтому задача изучения полевого испарения гексаборидов с анализом продуктов испарения в атомном зонде представляется актуальной проблемой как физики твердого тела, так и эмиссионной электроники.

Исследование полевого испарения LaB_6 при комнатной температуре обнаружило множество заряженных кластеров вида LaB_n^{+m} (где $n = 0, 1, 2, \dots, 6$ и $m = 1-4$) в ионном потоке [1]. Спектры полевого испарения, полученные в атомном зонде [2], позволяют судить о распределении кластеров различного вида среди продуктов испарения, о составе поверхности, о примесях в зависимости от изменяющихся условий опыта (напряженности электрического поля, температуры и др.). В данной работе впервые в атомном зонде исследуется ближайший аналог гексаборида лантана — гексаборид церия.

Игольчатые кристаллы CeB_6 , необходимые для изготовления эмиттеров-острий, выращивались из раствора в расплаве алюминия [3]. Кристаллы прикреплялись к дужке из тантала (которая могла быть прогрета пропуском тока) с помощью аквадага, вытравливались на острия в концентрированной H_2SO_4 и устанавливались в качестве объекта во времяпролетный атомный зонд, подробно описанный в [4]. В последнее время система детектирования ионов в этом зонде была усовершенствована, что позволило ускорить сбор информации не менее чем в 30 раз и получать таким образом быстрее и легче статистически более надежные спектры. Эксперименты проведены при комнатной температуре острия.

Было получено более десятка информативных спектров полевого испарения CeB_6 . Один из таких спектров с типичным распределением пиков показан на рисунке. Ему предшествовало получение трех спектров: двух при тех же напряжениях — базовом $V_b = 11 \text{ kV}$ и импульсном $V_p = 5.6 \text{ kV}$ и одном при более высоком $V_b = 12 \text{ kV}$ и том же V_p . Таким образом, поверхность, отвечающая спектру, изображенному на рисунке, была очищена от примесей, а острие при $V_b = 12 \text{ kV}$ было несколько затуплено. Поэтому можно было быть уверенным, что при $V_b = 11 \text{ kV}$ в обсуждаемом опыте полевого испарения "на базе" было пренебрежимо малым сравнительно с испарением в импульсе и спектр содержал мало шумовых сигналов и, следовательно, его расшифровка корректно соответствовала составу ионного потока. Независимо от такой предварительной обработки само соотношение импульсного и полного напряжений $V_p/V_b + V_p = 5.6/16.6 = 0.34$ свидетельствовало о корректности спектра.

Далее полученные результаты сравниваются с таковыми для LaB_6 , поскольку последний уже был основательно изучен. Следует отметить, что до опытов мы не ожидали сильных отличий, учитывая химическую "родственность" CeB_6 и LaB_6 . Однако первые же измерения показали, что отличия эти весьма существенны. Таких отличий в основном два. 1) Основной пик редкоземельного металла, особенно выделяющийся, когда на поверхности имеется избыток этого металла, в случае LaB_6 — La^{3+} , а в случае CeB_6 — всегда Ce^{4+} . 2) В случае LaB_6 кластеры вида LaB_n^{+m} , были в основном мономерными, лишь в небольшом количестве и в редких случаях встречались димеризованные ионы. Однако в случае CeB_6 наиболее высокие пики соответствовали не мономерным относительно легким кластерным ионам (хотя они присутствовали в



Типичный спектр полевого испарения монокристалла CeB_6 , полученный в атомном зонде. Базовое напряжение $V_b = 11 \text{ kV}$, импульсное напряжение $V_p = 5.6 \text{ kV}$. Число поданных импульсов 2035, из них результативных — 200. Температура кристалла CeB_6 — комнатная. Вакуум в камере зонда 10^{-10} Торр . По оси абсцисс отложено m/q — отношение массы иона к его заряду, по оси ординат I — число зарегистрированных ионов.

спектрах), а димеризованным и полимеризованным до более высокой степени (тримеры и более) кластерным ионам. Все это хорошо видно на примере спектра, показанного на рисунке, где имеется высокий пик Ce^{4+} и мощные пики $(\text{CeB}_2)_3^+$ и $(\text{CeB}_3)_2^+$.

Анализ других спектров, полученных при тех же $V_b + V_p (11 + 5.6 \text{ kV})$, а также при $V_p = 6.2 \text{ kV}$ и V_b от 10.4 до 14 kV, приводит к следующим заключениям: 1) в диапазоне легких масс (точнее m/q — масс, отнесенных к заряду) чаще всего встречаются: Ce^{4+} (практически во всех спектрах), реже CeB^{4+} , B_3^+ (или B_6^{++}) и еще реже разнообразные трехзарядные и двухзарядные ионы вида CeB_n^{+m} ; 2) в диапазоне димеров

чаще других встречаются $(\text{CeB}_3)_2^+$ и $(\text{CeB}_4)_2^+$ и реже $(\text{CeB})_2^+$ и $(\text{CeB}_2)_2^+$; 3) в диапазоне тримеров — $(\text{CeB}_2)_3^+$ и реже $(\text{CeB})_3^+$.

Полимерные ионы реализуются не всегда с точно соответствующим числом атомов бора. Нередко (особенно при интенсивном полевом испарении) пик с максимумом в области иона $(\text{CeB}_2)_3^+$ т.е. Ce_3B_6^+ выглядит достаточно широким и содержит участки, соответствующие составам с недостающим и (или) избыточным атомом бора, т.е. C_3B_5^+ и C_3B_7^+ . Это в той же мере относится и к димерным пикам. Наконец, имеются соображения в пользу того, что вообще вместо однозарядных мономерных ионов в спектре присутствуют димеризованные двухзарядные ионы, например вместо $\text{CeB}_4^+ \rightarrow (\text{CeB}_4)_2^{++}$ (такие ионы масс-анализ с обычным разрешением не может различить). В этом случае обсуждаемые пики могут также содержать кластеры с более высокой степенью полимеризации и с недостатком или же избытком одного атома бора, а их m/q будут отличаться на ± 5.5 единиц массы, что отвечает половине массы атома бора.

Объяснение наблюдаемых отличий в случаях LaB_6 и CeB_6 по-видимому кроется в особенностях кристаллической решетки этих веществ и в различиях электронных свойств атомов металла. Для соединений лантана характерной является валентность +3, тогда как для церия возможны характерные валентности +4 и +3 [5]. Поэтому в сильном электрическом поле покидающий поверхность свободный атом церия теряет чаще всего 4 электрона. Кристаллические решетки LaB_6 и CeB_6 , структурно идентичные, отличаются параметром решетки: 4.1569 Å для LaB_6 и 4.1396 Å для CeB_6 [6], длина межатомной связи В–В составляет соответственно 1.659 и 1.650 Å. Различия во втором знаке после запятой для длин равновесных межатомных связей приводит к заметным различиям в силах сцепления. Решетка CeB_6 , особенно ее остов из атомов бора, прочнее, чем решетка LaB_6 . По-видимому, это и проявляется в большей вероятности образования полимеризованных ионов при полевом испарении CeB_6 . Это общее объяснение достаточно прозрачно. Вместе с тем остается не до конца ясным механизм образования полимеризованных кластерных ионов, где мономер представляет собой лишь осколок элементарной ячейки, и тем не менее эти осколки способны объединяться, например, в часто встречающийся ион $(\text{CeB}_2)_3^+$ [или, тем удивительнее, в ион $(\text{CeB}_2)_6^{++}$]. Этот вопрос имеет смысл проанализировать в деталях в связи с дальнейшими экспериментами.

В заключение следует отметить еще одно обстоятельство. Для масс-спектров полевого испарения CeV_6 типичны максимумы, отвечающие ионам чистого церия или кластерам состава CeV_2 , CeV_3 , а отнюдь не CeV_6 . Это соответствует избытку церия (сравнительно с составом CeV_6) в ионном потоке. Этот избыток не всегда может быть скомпенсирован ионами наблюдающегося пика бора V_3^+ , даже если считать, что это пик V_6^{++} или V_9^{+++} . Избыток церия, так же как и избыток La в случае LaV_6 [1], следует объяснить наличием свободных атомов церия на поверхности иглы, которые, мигрируя при комнатной температуре, затягиваются полем в область вершины острия. Это обстоятельство может быть использовано для создания эффективного точечного источника ионов церия, или, во всяком случае, источника, сильно обогащенного такими ионами.

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

Список литературы

- [1] Бустани И., Бюнкер Р., Хириш Г., Гурин В.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 23. С. 43–49.
- [2] Миллер М., Смит Г. // Зондовый анализ в автононной микроскопии. М.: Мир, 1999. 301 с.
- [3] Gurin V.N., Korsukova M.M. // Progr. Crystal Growth Charact. 1983. V. 6. P. 59–101.
- [4] Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1994. Т. 64. С. 123–131.
- [5] Некрасов Б.В. // Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1967. 399 с.
- [6] Korsukova M. // Jap. J. Appl. Phys. 1994. Ser. 10. P. 15–18.