

13

## Возможность наблюдения изотопного эффекта полевого испарения

© О.Л. Голубев, Н.М. Блашенков

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

Поступило в Редакцию 19 марта 2015 г.

С помощью магнитного масс-спектрометра с полевым источником ионов изучалось полевое испарение вольфрама при высоких температурах  $T \sim 2000$  К. В процессе испарения наблюдались только низкозарядные ионы  $W^{+2}$  и  $W^+$  для всех изотопов вольфрама. При этом только для однозарядных ионов количество ионов самого тяжелого изотопа  $^{186}W^+$  было на порядок меньше по сравнению со стандартным изотопным отношением для природного вольфрама. Приведено объяснение подобного аномального явления.

Явление полевого испарения состоит в испарении поверхностных атомов в виде положительных ионов под воздействием только сильного электрического поля напряженностью  $F$  порядка нескольких десятков вольт на нанометр (обычно  $F \sim 10\text{--}60$  В/нм); известно это явление довольно давно [1]. Используется подобное явление обычно как метод получения идеальной атомарно-гладкой поверхности эмиттера в полевой ионной микроскопии, а также и как метод элементного анализа состава поверхности полевого эмиттера в атомных зондах [2]. Для создания сильного испаряющего электрического поля обычно используются эмиттеры-катоды из проводящего материала в виде острий с радиусом закругления в конце острия  $r \sim 50\text{--}150$  нм, к аноду же прикладывается высокое стационарное напряжение  $U \sim 10\text{--}15$  кВ, которое совмещается с импульсным напряжением  $U \sim 0.2\text{--}0.3$  кВ в случае использования времяпролетных атомных зондов.

Было проведено множество экспериментов по полемому испарению различных металлов, сплавов и различных сложных соединений; было показано, что при разных полях возможно появление ионов разной зарядности и состава — атомарных, молекулярных, комплексных. Однако никто и никогда не наблюдал какой-либо зависимости процесса полевого испарения от массы испаряемого изотопа, и это естественно,

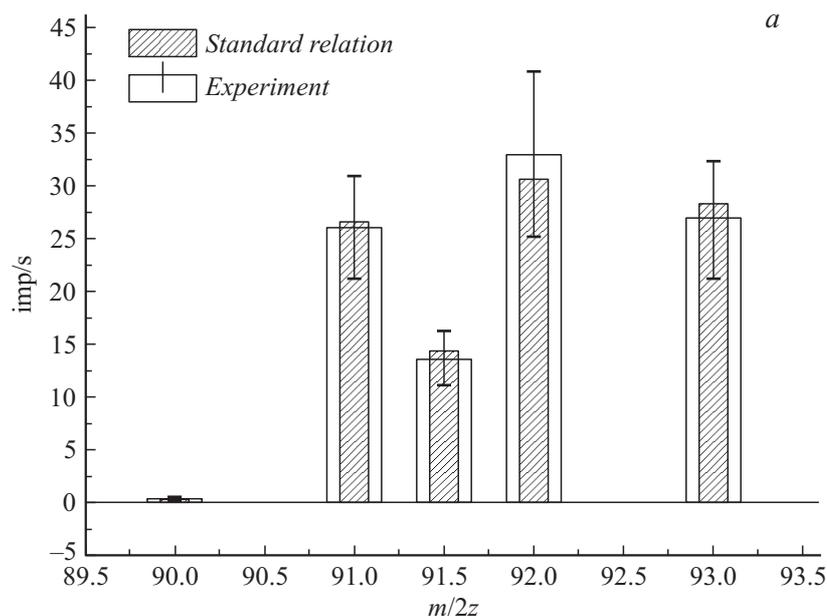
поскольку, как хорошо известно, электростатическое поле дисперсией по массе не обладает. Например, в работе [3] приведен масс-спектр полевого испарения вольфрама, полученный во времяпролетном атомном зонде высокого разрешения при криогенной температуре. Спектр показан только для трехзарядных ионов  $W^{+3}$  всех основных четырех изотопов вольфрама, при этом стандартное изотопное отношение (процентный состав содержания изотопов в природном вольфраме) для вольфрама —  $^{182}W: ^{183}W: ^{184}W: ^{186}W = 26.5 : 14.3 : 30.6 : 28.4$ , а соответствующие экспериментальные данные при полевым испарении  $W$  для этих изотопов были  $26.3 : 12.9 : 31.1 : 29.7$ .

Таким образом, определенным выводом из всех предыдущих работ было утверждение, что действительно процесс полевого испарения никак не связан с величиной массы испаряемого изотопа. Однако все проведенные эксперименты относились к полевому испарению при криогенных температурах  $T \leq 77$  К, при которых используются очень сильные электрические испаряющие поля  $F = 40\text{--}60$  В/нм, когда внешнее электрическое поле снимает потенциальный барьер для испарения ионов практически до нуля, при этом самые тугоплавкие металлы могут испаряться с огромными скоростями даже при гелиевых температурах и в процессе испарения наблюдаются только ионы наиболее высоких зарядов. Например, вольфрам при этом испаряется главным образом в виде ионов  $W^{+3}$ , меньше испаряется ионов  $W^{+2}$  и  $W^{+4}$ , наблюдались даже ионы  $W^{+5}$  и  $W^{+6}$ , но никогда не наблюдались однозарядные ионы  $W^{+}$  [1,2].

Однако если использовать полевое испарение при достаточно высоких температурах  $T$  эмиттера, то ситуация становится принципиально иной. Нами был выполнен ряд работ по изучению полевого испарения ряда металлов, сплавов и соединений при высоких  $T \geq 1000$  К [4–6]. Основными особенностями полевого испарения при высоких  $T$  были резкое понижение заряда испаряемого иона с ростом  $T$  вследствие заметного снижения величин испаряющих полей, а также появление заметной величины энергии активации процесса испарения вместо практически нулевых значений в случае испарения при криогенных  $T$ . Интересным явлением, которое наблюдалось при испарении при высоких  $T$ , было наблюдение того факта, что в ряде случаев изотопный состав ионного тока не соответствовал стандартному изотопному отношению для природного вольфрама. Для изучения подобного явления были проведены определенные эксперименты.

Эксперименты проводились с эмиттерами из W, который имеет удобный набор изотопов различной массы на установке статического магнитного масс-спектрометра, который обладал умеренным разрешением по массам ( $m/\Delta m = 200$ ), однако такое разрешение позволяло уверенно разрешать четыре изотопа вольфрама —  $^{182}\text{W}$ ,  $^{183}\text{W}$ ,  $^{184}\text{W}$  и  $^{186}\text{W}$  (имеется еще один изотоп  $^{180}\text{W}$ , но его содержание мало, около 0.6%). Электронно-оптическая система источника позволяла изменять ускоряющее напряжение  $U$  (и соответственно электрическое поле у вершины острия  $F$ ) в пределах двух порядков при сохранении фокусировки ионов с постоянной энергией на выходной щели источника. Это обеспечивало постоянную чувствительность и точность измерения ионного тока в широком диапазоне изменения испаряющих полей. Вакуум в приборе был не слишком высоким  $p \sim 10^{-8}$  Торр, однако это не имело принципиального значения при проведении экспериментов при высоких  $T \sim 2000$  К.

Как уже отмечалось, в случае испарения при комнатной  $T$  на спектрах наблюдались в основном только ионы  $\text{W}^{+3}$ , рост  $T$  эмиттера приводил к заметному появлению ионов  $\text{W}^{+2}$ , при  $T \geq 2000$  К основным пиком становятся ионы  $\text{W}^{+2}$ , совсем исчезают ионы  $\text{W}^{+3}$  и появляются однозарядные ионы  $\text{W}^{+}$ , которых примерно на порядок меньше, чем двухзарядных. Превалирование двухзарядных ионов понятно, поскольку энергия активации испарения для двухзарядных ионов составляет  $Q_2 = 1.98 \pm 0.19$  eV, а для однозарядных  $Q_1 = 2.7 \pm 0.27$  eV [5]; при этом величины испаряющих полей лежат в интервале  $F = 20\text{--}30$  V/nm. Для того чтобы корректно провести изотопный анализ ионного тока полевого испарения для одно- и двухзарядных ионов, необходимо набрать достаточно большую статистику, чтобы исключить влияние случайного отклонения состава эмиттера от стандартного изотопного отношения. На рисунке, *a* приведен масс-спектр ионного тока полевого испарения для всех изотопов двухзарядных ионов  $\text{W}^{+2}$  при  $T = 2267$  К и испаряющем поле  $F \sim 25$  V/nm. Значительный разброс данных, показанный в виде „усов“, отражает не точность самого эксперимента, а соответствующий характер процесса испарения, когда наблюдается так называемый эффект схлопывания колец — периодического образования и испарения заметных кристаллических наростов на поверхности эмиттера вследствие процессов полевой диффузии и полевого кристаллического роста [7]. По причине подобного процесса ионный ток носит пульсирующий характер даже при постоянном испаряющем поле [4,5].



Масс-спектр полевого испарения для двухзарядных ионов  $W^{+2}$  (a) и для однозарядных ионов  $W^+$  (b) при  $T = 2267$  К и  $F \sim 25$  В/нм.

Как видно из рисунка, наблюдаемое распределение изотопов по массам в общем ионном токе очень хорошо соответствует стандартному изотопному отношению для природного W. Однако для случая однозарядных ионов картина принципиально другая, хотя и однозарядные, и двухзарядные ионы наблюдаются в общем ионном токе с одного и того же эмиттера и при одних и тех же условиях, только система сбора ионов настраивается на разные массы, поскольку регистрирует отношение массы иона к его заряду. Масс-спектр испарения для однозарядных ионов, представленный на рисунке, b, показывает, что для самых тяжелых ионов  $^{186}W^+$  наблюдаемый сигнал примерно на порядок меньше, чем это должно соответствовать стандартному изотопному отношению. При этом для других изотопов наблюдается соответствие стандартному отношению. Такое поведение — понижение сигнала на порядок или во многие разы для иона изотопа  $^{186}W^+$  — наблюдается

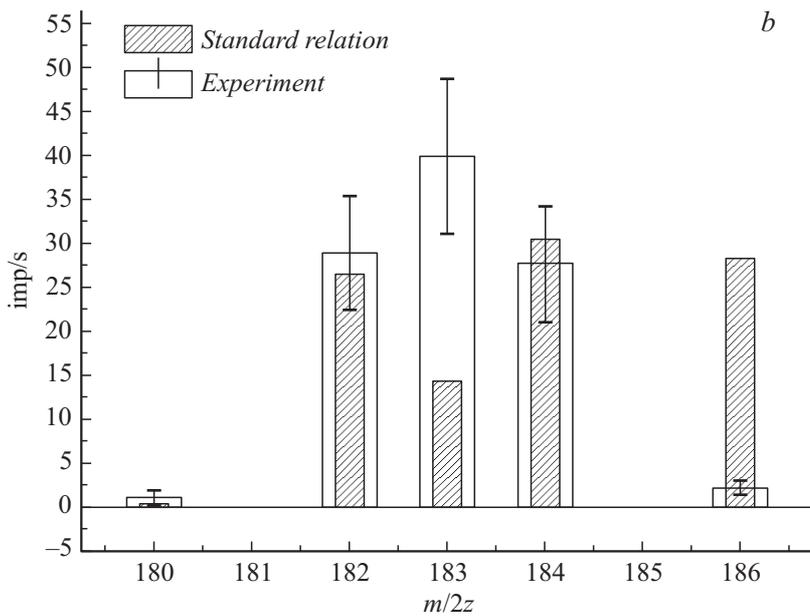


Рисунок (продолжение).

для многих эмиттеров и для всех изученных  $T$  эмиттера в диапазоне  $2000 \leq T \leq 2600$  К. Результат этот является, с нашей точки зрения, статистически достоверным, поскольку при каждой  $T$  эмиттера ионный ток наблюдался при скорости испарения порядка 30–40 импульсов в секунду в течение нескольких минут и при этом каждый импульс содержал несколько сотен ионов.

Как же объяснить подобный „изотопный эффект полевого испарения“, который наблюдается только для однозарядных ионов и не наблюдается для двухзарядных одного и того же изотопа  $^{186}\text{W}$ ? На наш взгляд, причина состоит в следующем. При таких высоких  $T$  и  $F$  ионы  $\text{W}$  испаряются, как уже отмечалось, через заметный барьер  $Q_n$  [5], который отнюдь не равен практически нулю, как в случае криогенного испарения при очень сильных полях. Атомы эмиттера покидают поверхность в виде одно- и двухзарядных ионов, при этом судьба этих ионов может быть разной. Двухзарядные ионы быстро

покидают зону испарения — зону сильного поля в узкой области непосредственно вблизи эмиттера толщиной  $\sim 0.1$  nm и попадают на коллектор, тогда как однозарядные ионы могут также попасть непосредственно на коллектор, а могут и ионизоваться до двухзарядных ионов, находясь в зоне ионизации вблизи поверхности острого эмиттера. Так как приложенное  $U$ , а также  $F$  и  $T$  для испарения всех изотопов одинаковы, то одинаковы и энергии, с которыми ионы испаряются. Однако скорости движения ионов разных масс при этом, естественно, разные и самые тяжелые ионы движутся с самыми малыми скоростями. Вследствие этого тяжелые ионы большее время находятся в зоне ионизации, а следовательно, имеют большую вероятность еще раз ионизоваться и превратиться в двухзарядные ионы, поэтому для самого тяжелого изотопа  $^{186}\text{W}$  и наблюдается уменьшение на порядок количества однозарядных ионов. Соответствующего увеличения количества двухзарядных ионов при этом не наблюдается, поскольку самих однозарядных ионов образуется примерно на порядок меньше, чем двухзарядных. Таким образом, главный вывод данной статьи следующий: для однозарядных ионов в случае полевого испарения при высоких температурах можно наблюдать „изотопный эффект полевого испарения“ — зависимость величины ионного тока полевого испарения от массы изотопа иона, хотя сама по себе масса испаряемого в виде иона атома на процесс испарения видимо не влияет. При этом рисунок,  $b$  показывает и еще одно отличие наблюдаемого тока однозарядных ионов от стандартного изотопного отношения — ионов средней массы  $^{183}\text{W}^+$  наблюдается, наоборот, примерно вдвое больше стандартного отношения; авторы пока не могут объяснить подобное экспериментально наблюдаемое явление.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 14-08-00317-а в части модернизации системы сбора и обработки данных полевого магнитного масс-спектрометра.

## Список литературы

- [1] Мюллер Э.В., Цонг Т. Автоионная микроскопия. М. Металлургия, 1972. 360 с.
- [2] Мюллер Э.В., Цонг Т.Т. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация, полевое испарение. М.: Наука, 1980. 217 с.
- [3] Толстогузов А.Б. // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6. В. 4. С. 280–288.

- [4] *Голубев О.Л., Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 20. С. 46–51.
- [5] *Голубев О.Л., Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 10. С. 11–15.
- [6] *Голубев О.Л., Блашенко Н.М., Логинов М.В.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. В. 3. С. 111–116.
- [7] *Бутенко В.Г., Голубев О.Л., Конторович Е.Л., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 8. С. 86–91.