

05;10;11;12

Полевое испарение науглероженного молибдена

© М.В. Логинов, В.Н. Шредник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 23 января 2004 г.)

Полевое испарение кристалла науглероженного молибдена исследовалось с помощью атомного зонда. В потоке испаряемых ионов были обнаружены разнообразные радикальные ионы, содержащие Mo и C, а также ионы чистого Mo. Анализ масс-спектров полевого испарения и соответствующих кривых накопления ионов позволили сделать выводы о составе и сложном упорядочении приповерхностных областей кристалла.

Введение

Молибден — химический аналог вольфрама вполне подобно вольфраму активно взаимодействует с углеводородами (а также и с атомарным углеродом), образуя различные кристаллические формы химических соединений с углеродом. При нагреве молибденовых острий в вакууме, содержащем в остаточных газах углеводороды (метан, бензол и другие), наблюдается резкая огранка скругленных до этого кристаллов без изменения их симметрии. Внешне эти так называемые „ребристые“ кристаллы мало отличаются от таковых в случае науглероженного вольфрама. Полевое испарение карбидированного вольфрама детально исследовалось по меньшей мере в трех работах [1–3]. Что касается молибдена, химически более активного, чем вольфрам, такие исследования не проводились, хотя подобные эксперименты, как любые опыты по полемому испарению неоднородных поверхностей, представляют несомненный интерес. Ребристые кристаллы вольфрама не соответствовали уравновешенному химическому соединению, отличаясь переменным составом, который измерялся по мере удаления вглубь от поверхности [2,3]. Этого же можно было ожидать и от науглероженных острий молибдена. Как всегда в таких случаях, два аспекта эксперимента представляли особый интерес: состав потока испаряющихся ионов и состав испаряемой поверхности, ее физико-химические свойства. В задачи этой первой работы по полемому испарению науглероженного молибдена входило изучение явления с точки зрения этих двух моментов.

Техника эксперимента

Адекватной задачам работы методикой была методика времяпролетного атомного зонда [4]. Применялся зонд невысокого масс-спектрометрического разрешения [5,6], но достаточно высокой светосилы. Разрешение около 30 позволяло определять элементный (но не изотопный) состав ионов, а большая светосила давала возможность получения многих детальных масс-спектров с одного острия до его затупления. Особенностью нашего атомного зонда было крепление острия на прогреваемой

электрическим током дужке. Это позволяло проводить различную термическую и термополевую обработку объекта, рассматривать полевые эмиссионные изображения объекта, как в холодном, так и в нагретом состоянии, а также получать масс-спектры при повышенных температурах в тех случаях, когда полезный сигнал существенно превышал шумы, порождаемые главным образом испарением при базовом постоянном напряжении (V_b). Базовое напряжение могло изменяться в пределах от 0 до 20 kV, а импульсное испаряющее V_p — от 3 до 6.2 kV.

Наряду с получением масс-спектров полевого испарения система обработки экспериментальных данных позволяла строить кривые последовательного накопления ионов как всей их совокупности (интегральные кривые накопления), так и ионов, принадлежащих выбранным массовым пикам (дифференциальные кривые). Эти кривые несли важную информацию о скорости испарения, об очередности следования ионов и др.

Объект — кристалл науглероженного молибдена изготавливался следующим образом. Острие из Mo, вытравленное в разбавленном растворе NaOH, тщательно вымытое, устанавливалось в камеру зонда, в вакууме на уровне 10^{-7} – $5 \cdot 10^{-8}$ Torr и прогревалось до температуры (T) 2200–2500 K в течение нескольких секунд. При этом, чтобы тонкое острие не затупилось, прогрев осуществлялся при подаче на острие положительного потенциала 1.5 kV. В остаточных газах в камере содержался метан и другие углеводороды, возникающие при работе насосов: электроразрядного типа НОРД и паромасляного ЦВЛ-100. В итоге такой стандартной обработки на конце острия образовывался ребристый кристалл. Типичные полевые эмиссионные картины его показаны на рис. 1. Диафрагма атомного зонда диаметром 3 mm (круглое отверстие в микроканальной пластине, экране и зеркале, расположенная на расстоянии 100 mm от острия) наводилась на одно из ярких ребер между гранями типа {001} и {110} (рис. 1, b). Получение спектра затупляло кристаллическое ребро. На электронной картине оно выглядело размазанным и требовало большего в 1.3–1.8 раза напряжения для наблюдения эмиссионной картины прежней яркости. По мере циклов выращивания кристалла — получение спектра острие затуплялось (несмотря на приложенное „обратное“ напряжение

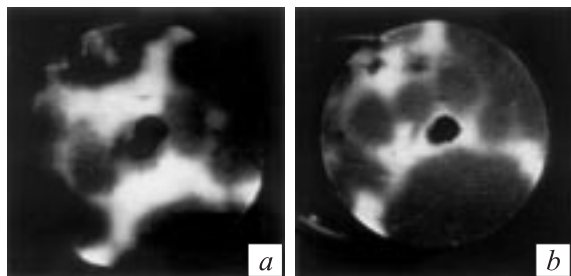


Рис. 1. Автоэмиссионные изображения кристалла науглероженного молибдена, полученные после прогрева при $T = 2400$ К в течение 10 с при положительном потенциале на острие 1.2 кВ. *a* — комнатная температура, $V = -1.9$ кВ; *b* — комнатная температура, $V = 1.7$ кВ. На центральную часть нижней „скобки“ наведено отверстие диафрагмы.

1.5 кВ) и требовало для получения дальнейших спектров увеличения базового напряжения V_b (в данной работе от 4 до 15 кВ при $V_p = 6.2$ кВ). Вместе с тем по мере интенсивных прогревов для формирования кристалла количество углерода на его поверхности и в приповерхностной области уменьшалось, вплоть до полной очистки, когда при $V_b + V_p = 15 + 6.2$ кВ был получен спектр практически чистого Мо с выделяющимся пиком Mo^{+++} , который был использован для дополнительной калибровки параметров зонда. Все спектры получены при комнатной температуре острия.

1. Результаты экспериментов и их обсуждение

Всего было получено 8 удовлетворительных спектров. Условия получения некоторых из них повторяли условия предыдущего (при $V_b + V_p = 7 + 6.2$ кВ спектры были получены дважды, при $V_b + V_p = 10 + 6.2$ кВ — трижды), обнаруживая хорошую воспроизводимость. Исходные ситуации (естественно, до полной очистки от углерода) отвечали кристаллам, эмиссионные изображения которых представлены на рис. 1. Как и в случае с науглероженным W [3], в спектрах наблюдались заметные пики молибденуглеродных и чисто молибденовых ионов с зарядами +4, +3 и реже +2. Примерный их список по мере убывания частот появления в спектрах выглядит так: Mo^{+4} , MoC^{+4} , MoC_3^{+4} , MoC_3^{+3} , MoC_2^{+2} , Mo_2C^{+3} , Mo^{+3} , Mo^{+2} , Mo_2C^{+2} . Эти ионы собирались при испарении с одного и того же места, с ребра кристалла (рис. 1, *b*). После очистки от углерода с центральной грани {110} испарялись главным образом ионы Mo^{+3} . В качестве небольших примесей в последнем случае встречались также ионы MoC_2^{+2} , $(\text{MoC}_3)_2^{+3}$ и др.

Рассмотрим один из наиболее интересных полученных масс-спектров полевого испарения, показанный на рис. 2. Кристалл был выращен прогревом до 2500 К в течение 30 с при потенциале на острие +1.5 кВ. В таком режиме обычно вырастает весьма острое ребро, на которое и

была нацелена диаграмма. При напряжениях $10 + 6.2$ кВ за 10 000 испаряющих импульсов было собрано всего 234 иона. Рис. 2 отражает основную часть спектра в пределах m/q (отношение массы иона к его заряду) до 150, хотя регистрировались ионы вплоть до $m/q = 2000$. Однако далее встречалось множество пиков единичной и удвоенной высоты, часть из которых должна быть отнесена к шумам (вообще мы проидентифицировали пики высотой, начиная с 3, хотя многие пики ростом в 2 иона отвечали вполне вероятному составу). В спектре на рис. 2 обращает на себя внимание интенсивный пик с $m/q \approx 24$, что отвечает иону Mo^{+4} . Тонкий, отдельно отстоящий пик с m/q около 27 идентифицируется как MoC^{+4} , выделяются также пики MoC_3^{+4} , MoC_3^{+3} и MoC_2^{+2} . Все отмеченные на рис. 2 выделяющиеся пики хорошо воспроизводились в двух последующих спектрах при тех же $V_b + V_p = (10 + 6.2)$ кВ с той разницей, что острие затуплялось и ионов становилось меньше. Для пиков Mo^{+4} , MoC^{+4} , MoC_3^{+4} , MoC_3^{+3} были построены дифференциальные кривые накопления. Такие кривые для первых двух ионов показаны на рис. 3, *a*. Очевидна, особенно на первой половине сбора (точнее, до 6000 импульса), „противофазность“ сбора: когда идут ионы Mo^{+4} , нет ионов MoC^{+4} , и наоборот. После шеститысячного импульса эта же тенденция продолжается, но обозначается не так ярко. Для этого видны две причины. Процесс испарения затухает, идет с меньшей скоростью, так как быстро затупляется область острого ребра; кроме того, по мере „раскопок“, углерода становится меньше. Карбидированная корочка в нашем случае (в отличие от многих случаев, описанных для W [2,3]) тонка. Поэтому после цикла испарения мы не наблюдали негативного изображения [1,2] „скобок“. Несомненная очередность появления ионов может быть объяснена испарением Мо с накоплением углерода до некоторого критического состояния, когда далее он удаляется в виде МоС, или же послойным испарением, когда в самой структуре кристалла слои атомов Мо и С перемежаются.

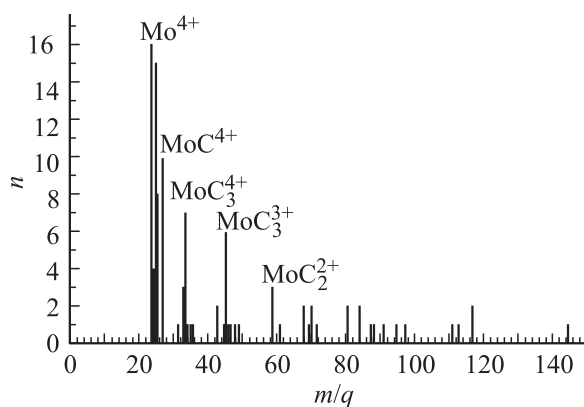


Рис. 2. Масс-спектр, полученный с ребристого кристалла Мо при $V_b + V_p = (10 + 6.2)$ кВ. По осям отложены число зарегистрированных ионов n и отношение массы иона к его заряду m/q .

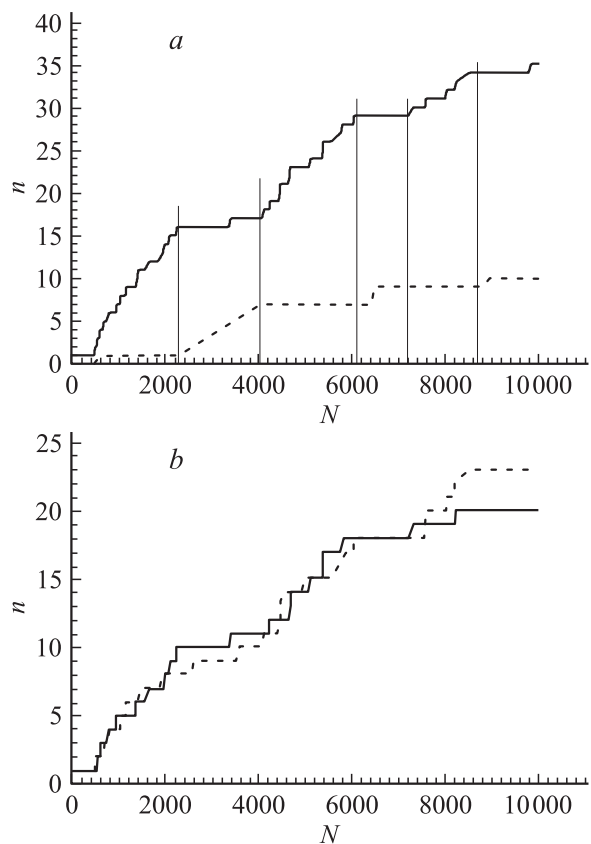


Рис. 3. Дифференциальные кривые накопления ионов. Число зарегистрированных ионов n в зависимости от числа поданных импульсов N . *a* — для пиков Mo^{4+} (сплошная кривая), MoC^{4+} (пунктир); *b* — для двух ветвей пика Mo^{4+} : $m/q = 24$ (сплошная кривая), $24.5-25.5$ (пунктир).

В первом случае „противофазность“ не должна была бы (при постоянных $V_b + V_p$) проявиться так четко. Наряду с ионами Мо могли бы испаряться и ионы МоС, раз они испаряются в том же поле. Картина выглядела бы так, что рост числа ионов обоих сортов происходил бы синхронно, например, как это показано на рис. 3, *b*. Пик Mo^{4+} расщеплен, и мы решили в отдельности рассмотреть нарастание ионов в обеих ветвях этого пика. Оказалось (рис. 3, *b*), что ионы из обеих ветвей следуют синхронно, со статическим разбросом, что подтверждает единую физическую природу ионов пика $m/q \approx 24$. Разброс и разделение ионов на два тонких подпика объясняются прежде всего ионизацией не только на вершине колоколообразного импульса, но и на его склонах. В меньшей степени (из-за невысокого разрешения по массам) это может быть также связано с весьма широким набором стабильных изотопов Мо (от 92 — 15.1% до 100 — 9.7% при максимуме 98 — 24% [7]). Кстати, тонкий (одноканальный) пик, такой как пик MoC^{4+} из 10 ионов в одном канале анализатора, означает ионизацию точно на вершине импульса, т. е. при максимально возможном поле.

Таким образом, следует предположить, что после стандартного приготовления ребристого кристалла на вершине его ребра в верхнем слое лежат ионы Мо, именно они испаряются в первую очередь. Слой атомов С упорядоченно располагается под слоем Мо. И когда этой слой обнажается, атомы углерода уходят, увлекая с собой по атому Мо. Видимо, такое испарение энергетически выгоднее. Известно, что углерод с углерода (в графите, например) требует невероятно высоких полей для испарения [8]. Далее, следующим слоем опять оказывается слой атомов Мо, и только под ним может оказаться опять слоя атомов С, в нашем случае уже недостаточно мощный. Для невысоких, но заметных пиков MoC_3 , трех- и четырехзарядных, были также построены кривые накопления, которые показали времена (измеренные в числе поданных на острие импульсов) появления таких ионов. На рис. 1, *a* они не показаны. Они оказались (по своему появлению) статистически распределенными по областям нарастания ионов Mo^{4+} и MoC^{4+} . В первой области возникло 6 ионов MoC_3 : 4 четырехзарядных и 2 трехзарядных. Во второй области (т. е. при нарастании MoC^{4+}) родились 7 ионов MoC_3 (3 четырехзарядных и 4 трехзарядных). Никаких закономерностей здесь не видно. Появление ионов MoC_3 связано, очевидно, с неидеальностью слоистой структуры атомов углерода, которых несколько больше и которые оказываются также и среди слоя атомов Мо. Испарение атома Мо с тремя атомами углерода, по-видимому, также энергетически выгодно. Эти ионы отражают флуктуации состава приповерхностной карбидизированной области. Если учесть только ионы первых четырех пиков спектра (а именно они „делают погоду“), окажется, что в слоях, богатых молибденом, содержится 40 атомов Мо и 18 атомов С, что близко к составу Mo_2C , а в слоях, богатых углеродом, содержится 17 атомов Мо и 31 атом С, что близко к составу MoC_2 . В среднем же по всем четырем пикам можно насчитать 57 атомов Мо и 49 атомов С, что, учитывая множество малых пиков, содержащих С больше, чем Мо, позволяет предположить, что средний состав приповерхностной области близок к MoC .

Выводы

1. Приповерхностная область науглероженного ребристого кристалла Мо близка по составу к монокарбиду MoC .
2. Однако детальный анализ пиков масс-спектров и кривых дифференциального накопления обнаруживает тенденцию к упорядочению атомов в кристалле (после стандартного выращивания), такую что на поверхности оказывается слой молибдена, под ним слой углерода, под которым располагается не меньше двух слоев Мо. Все это с точностью до некоторых флуктуаций расположения атомов С.

3. Даже с учетом отмеченных флуктуаций слоистость остается, но перемежающимся слоям следует приписать состав Mo_2C и MoC_2 .

4. В потоке ионов присутствуют как ионы чистого Mo (Mo^{4+} , Mo^{3+} и редко Mo^{2+}), так и разнообразные радикальные ионы из атомов Mo и C, прежде всего MoC^{4+} , MoC_3^{4+} , MoC_3^{3+} , MoC_2^{2+} и др.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 01-01-17803) и программы Министерства науки и технологий Российской Федерации (контракт № 40.012.1.1.1152).

Список литературы

- [1] Голубев О.Л., Шайхин Б.М., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. Вып. 15. С. 714–718.
- [2] Логинов М.В., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 11. С. 45–52.
- [3] Логинов М.В., Шредник В.Н. Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 13. С. 1–9.
- [4] Миллер М., Смит Г. Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. 301 с.
- [5] Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 8. С. 123–131.
- [6] Гурин В.Н., Корсукова М.М., Логинов М.В., Шредник В.Н. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 9. С. 97–104.
- [7] Кэй Дж., Лэби Т. // Таблицы физических и химических постоянных. М.: ГИФМЛ, 1962. 247 с.
- [8] Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 7. С. 57–59.