

03;11

Полевое испарение вольфрама в присутствии адсорбированной воды

© Н.М. Блашенков, Г.Я. Лаврентьев, В.Н. Шредник

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

Поступило в Редакцию 22 января 2004 г.

В статическом магнитном масс-спектрометре с разрешением 200 исследовано полевое испарение вольфрама при температурах T 300 и 600 К в присутствии в остаточном газе паров воды. В первом случае спектр испарения содержал только трехзарядные ионы, во втором к ним добавились почти с той же интенсивностью двухзарядные ионы. Испаряющее поле было в $2 \div 2.5$ раза снижено присутствием адсорбированной воды. При комнатной температуре повышение концентрации воды в остаточном газе приводило к заметному усилению полевого травления. Однозарядные и четырехзарядные ионы вольфрама обнаружены не были. Из опытов следует активируемый механизм полевого испарения при отмеченных выше температурах и существенное снижение испаряющего поля в присутствии воды.

Полевое испарение тугоплавких металлов наиболее полно изучено для атомарно-чистой поверхности и при криогенных температурах (обычно при охлаждении жидким азотом) [1]. При этом для вольфрама типичны ионы W^{++} , W^{+++} и W^{++++} и испаряющие поля около $5.5 \cdot 10^8$ В/см. Присутствие на поверхности химически активной примеси изменяет характер межатомных связей и существенно облегчает полевое испарение. Это так называемое „полевое травление“ было давно обнаружено для таких активных адсорбатов, как вода или азот [2]. Однако детальное изучение этого эффекта, равно как и заряда ионов при повышенных температурах, не проводилось. Цель данной работы состоит в исследовании полевого испарения вольфрама при комнатной и более высоких температурах в присутствии в среде остаточных газов воды. В задачи работы входило определение заряда ионов, напряженности испаряющих электрических полей и относительной интенсивности испарения при различных температурах и давлениях остаточных газов. Для этого использовался магнитный статический масс-спектрометр умеренного разрешения $M/\Delta M = 200$, легко разрешавший изотопы

вольфрама. Угол сбора ионов с острия составлял 6° . Электронно-оптическая система источника ионов позволяла изменять ускоряющее напряжение (и соответственно поле у острия) в пределах двух порядков при сохранении фокусировки ионов с постоянной энергией на выходной щели источника. Это обеспечивало постоянную чувствительность и точность измерения десорбируемого потока ионов в широком диапазоне изменения электрических полей [3].

Давление остаточных газов в камере масс-спектрометра составляло $8 \cdot 10^{-7}$ Торр, а в режиме полевого травления до $(2.5 \div 3.5) \cdot 10^{-6}$ Торр, что определялось по масс-спектру с дополнительным источником ионов, образуемых электронным ударом. Основным компонентом остаточных газов была вода. Протонированные ионы воды $\text{H}_2\text{O.H}^+$ и $2\text{H}_2\text{O.H}^+$ с массами 19 и 37 соответственно всегда присутствовали в масс-спектрах. Появление иона $\text{H}_2\text{O.H}^+$ с повышением напряжения использовалось для калибровки напряженности электрического поля (этому соответствовала величина около $7 \cdot 10^7$ V/cm). Полевое испарение вольфрама происходило, таким образом, в условиях полевого травления водой и требовало для этого полей, пониженных сравнительно с обычными.

Вольфрамовые острия вытравливались электролитически в разбавленном растворе NaOH. Температура острия определялась в области его свечения оптическим пирометрированием, а при более низких температурах определялась по интерполяции сопротивления дужки, несущей острие, между комнатной температурой и пирометрической.

Масс-спектры полевого испарения были получены для двух температур: комнатной — около 300 К (рис. 1) и около 600 К (рис. 2). В обоих случаях устанавливалось одно и то же испаряющее напряжение, отвечающее начальному полю испарения $2 \cdot 10^8$ V/cm, которое в течение опытов незначительно убывало за счет затупления острия. Таким образом, это поле всегда было в $2 \div 2.5$ раза ниже поля интенсивного полевого испарения вольфрама в высоком вакууме (около $5 \cdot 10^8$ V/cm). Следует отметить, что в нашем случае испарение проходило с малой скоростью. Ионы регистрировались в режиме счета импульсов детектором с вторично-электронным умножителем.

Хронологически первый опыт состоял в обнаружении и исследовании полевого испарения при комнатной температуре. На рис. 1 представлены 2 спектра по 4 пика трехзарядных ионов основных изотопов вольфрама (соответствующие им точные значения отношения

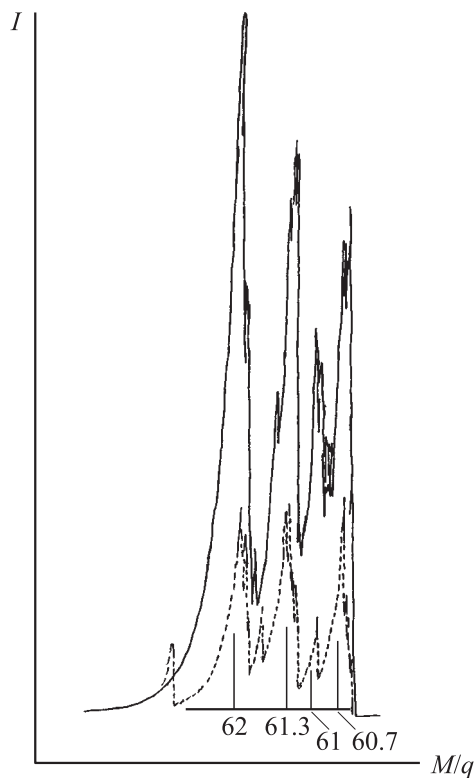


Рис. 1. Масс-спектры полевого испарения трехзарядных ионов вольфрама при комнатной температуре, полученные при двух давлениях остаточных газов: $1.5 \cdot 10^{-6}$ (пунктир) и $2.5 \cdot 10^{-6}$ Торр (сплошные линии). По вертикальной оси — интенсивность испарения I (примерно пропорциональная числу зарегистрированных ионов), по горизонтальной оси M/q — отношение массы иона к заряду. Внизу рисунка реперные линии, соответствующие и по M/q , и по высоте табличным данным относительно изотопов вольфрама.

массы к заряду M/q показаны вертикальными реперными линиями внизу рисунка в масштабе, отвечающем доле каждого изотопа).

Полученные пики (их ширина и форма определяются приборными параметрами) точно совпадали с реперными вертикалями по своим

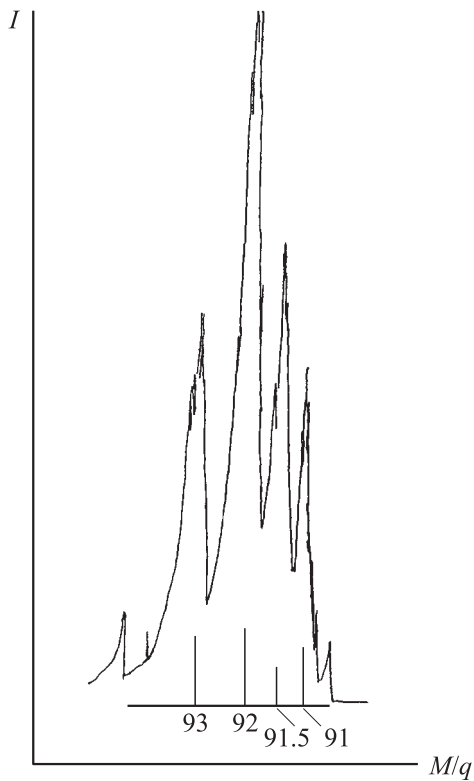


Рис. 2. Масс-спектр полевого испарения двухзарядных ионов вольфрама при 600 К. Масштаб по оси I тот же самый, что и на рис. 1. Внизу вертикальные реперные линии, отвечающие основным изотопам вольфрама.

максимумам и примерно из-за статистического разброса по доле каждого изотопа. Последнее связано с флуктуациями числа ионов определенных изотопов, так как число регистрируемых ионов было невелико. При комнатной температуре никакие другие ионы вольфрама не наблюдались. (Как уже отмечалось, в спектрах присутствовали протонированные ионы воды с массой 19 и 37).

При комнатной температуре измерения были проведены для двух различных величин давления остаточных газов: $1.5 \cdot 10^{-6}$ и

$2.5 \cdot 10^{-6}$ Торг. Соответственно интенсивность полевого испарения выросла примерно втрое. Пики ионов W^{+++} в первом случае показаны на рис. 1 пунктиром, а во втором случае сплошными линиями.

Повышение температуры до 600 К привело к общему росту в $1.2 \div 1.3$ раза всех пиков ионов W^{+++} . Но наряду с ними появились ионы W^{++} (рис. 2) с хорошим соответствием реперам M/q по максимумам пиков и со значительным статистическим разбросом по доле изотопов. Масштаб по вертикальной оси на рис. 2 тот же, что и на рис. 1. Иными словами, ионы W^{++} при 600 К проявились достаточно ярко. Специальные поиски однозарядных ионов W^+ как при 300 К, так и при 600 К обнаружили надежное отсутствие таких ионов. Что касается ионов W^{++++} с M/q в области 45, их тоже не наблюдали в обоих случаях при развертке спектра магнитным полем для наблюдения ионов воды. Отметим, что при криогенных температурах и высоких интенсивностях испарения ион W^{++++} наблюдался практически всегда [4]. При этом наиболее интенсивным пиком отличался ион W^{+++} .

Таким образом, даже относительно небольшое повышение температуры от 300 до 600 К приводило к значительному повышению вероятности двукратной ионизации атомов вольфрама при полевым испарением. Из этого следуют два важных вывода. Роль активированного преодоления потенциального барьера остается значительной, несмотря на напряженность поля около $2 \cdot 10^8$ В/см. Даже при 600 К вода (видимо, в силу высокой поляризации ее молекул) создает достаточную концентрацию в адсорбированном слое, поскольку поле интенсивного испарения W остается низким, не приближается к значениям, типичным для высокого вакуума.

Что касается однозарядных ионов W , их следует ожидать, по видимому, при весьма высоких температурах, которые были недоступны в данных экспериментах. При таких температурах испарение происходит столь быстро, что острие затупляется и процесс испарения прекращается за время, меньшее времени записи спектра.

Заметное увеличение интенсивности полевого травления с ростом концентрации воды в остаточном газе (рис. 1) свидетельствует о сильном каталитическом влиянии полярных молекул воды на ослабление внутренних связей $W-W$. Этот эффект может использоваться для повышения интенсивности ионных источников тугоплавких металлов, работающих к тому же при существенно более низких полях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01–02–17803) и программы Министерства науки и технологии Российской Федерации (контракт № 40.012.1.1.1152).

Список литературы

- [1] *Миллер М., Смит Т.* // Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир, 1993. 301 с.
- [2] *Beckey H.D.* // Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass-Spectrometry. Pergamon Press, 1977. 335 p.
- [3] *Блаженков Н.М., Лаврентьев Г.Я., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 22. С. 30–35.
- [4] *Логинов М.В., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 11. С. 45–52.