

05;11

О природе поверхностных фаз на карбидированном вольфраме, образующихся при полево испарении

© М.В. Логинов, В.Н. Шредник

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

Поступило в Редакцию 21 января 1998 г.

С помощью атомного зонда показано, что приповерхностные области науглероженного вольфрамового острия (так называемого ребристого кристалла) по составу отвечают карбидам вольфрама, обогащенным углеродом сравнительно с WC. Выявлены особенности неравновесных поверхностных фаз, образующихся в результате анизотропного полевого испарения кристалла, и рассмотрены механизмы релаксации этих фаз к равновесному состоянию.

Полевое испарение [1], протекающее при низкой температуре, удаляя поверхностные слои кристалла, создает новую поверхность. Даже в случае однокомпонентных материалов эта поверхность оказывается неравновесной и релаксирует при минимальном нагреве, достаточном для перемещения атомов [2]. Тем более неравновесной может оказаться в итоге полевого испарения поверхность неоднородного материала. Если полевое испарение затрагивает лишь часть исходной поверхности, новая поверхность будет содержать участки с различными приповерхностными фазами: старой — равновесной и новой — неравновесной. Эти фазы могут заметно отличаться по своим свойствам. При нагреве поверхность будет стремиться прийти к равновесному состоянию. Этот процесс, реализующийся в виде фазовых переходов, — интересный предмет исследования.

В данной работе мы исследовали природу поверхностных фаз описанного выше типа, а также фазовые переходы, приводящие к релаксации поверхности после полевого испарения, используя в качестве объекта карбидированный вольфрам. Основная методика этих исследований — полевая электронная микроскопия и анализ состава поверхности с помощью времяпролетного атомного зонда [1]. Был использован атомный зонд, описанный в работе [3].

Взаимодействуя с углеродом или содержащими углерод соединениями, вольфрам образует известные карбиды: WC и W_2C [4]. Получение на вольфрамовых остриях таких карбидов с присущей им гексагональной структурой и соответствующим габитусом кристалла — особая и часто непростая задача [5]. С другой стороны, даже небольшая примесь углеводородов в вакуумной установке легко приводит к образованию на вольфрамовом острие так называемого “ребристого кристалла” (рис. 1, *a*), который полностью отвечает симметрии исходного кубического кристалла вольфрама, но в отличие от сглаженного прогревом чистого вольфрама имеет ярко выраженную огранку с развитыми гранями и острыми ребрами между ними. Давно установлено, что такой кристалл связан с присутствием углерода на поверхности и в приповерхностном слое вольфрама [5–7]. Его можно получить в результате осаждения углерода на вольфрам [7] или же как одну из промежуточных стадий при образовании или разрушении гексагональных кристаллов карбидов вольфрама [5]. В нашем случае ребристый кристалл формировался в результате прогрева W -острия в металлической вакуумной установке, оснащенной электроразрядным и масляным насосами.

Полевое испарение ребристого кристалла изучалось ранее на качественном уровне (без анализа образующихся ионов) в работе [8]; и тогда было обнаружено, что эмиссионная картина после полевого испарения — как электронная, так и ионная — выявляла инверсию контраста: темные прежде грани выглядели яркими. Однако до сих пор природа ребристого кристалла оставляла много нерешенных вопросов. Не было известно, сколько углерода содержит ребристый кристалл, каков состав ионов при его полевого испарения, каково строение его поверхности до и после полевого испарения, что происходит в результате релаксационных процессов после полевого испарения. Ответить на эти вопросы, полностью или частично, входило в задачи этой работы.

Рис. 1, *a–d* демонстрирует, кроме исходного ребристого кристалла (рис. 1, *a*), примеры образования неравновесных поверхностных фаз (рис. 1, *b, c*), темных на эмиссионных изображениях, и пример релаксации такой фазы (рис. 1, *d*), когда прежде темные области стали светлыми (подробности в подписях к рисункам).

Углерод по отношению к вольфраму электроотрицателен. Поэтому в случае рис. 1, *b, c* логично считать, что в итоге полевого испарения (в областях ребер прежде всего) обнажается поверхность, обращенная атомами углерода в вакуум (в большей мере, чем атомами вольфра-

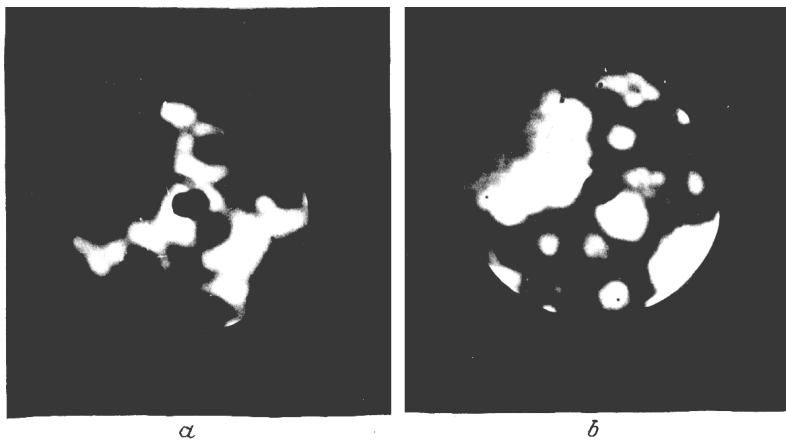


Рис. 1. Автоэлектронные изображения монокристалла науглероженного вольфрама (ребристого кристалла) на конце острия радиусом около 3000 \AA . В центре грань $\{110\}$, слева и справа по диагонали — грани куба $\{100\}$. В центре (особенно на *a, d*) просматривается зондирующее отверстие, наведенное во всех случаях на один и тот же участок поверхности: *a* — исходный ребристый кристалл; отверстие наведено на острый край грани $\{110\}$; напряжение при фотографировании $V_0 = 2.2 \text{ kV}$; *b* — кристалл *a* после регистрации масс-спектра полевого испарения при 10 kV базового напряжения (V_b) и 6.2 kV — импульсного (V_p); эмиссионная картина в сравнении с *a* представляет собой почти идеальный негатив; $V_0 = 2.76 \text{ kV}$; *c* — тот же кристалл после восстановления исходного состояния (типа *a*) и глубокого полевого испарения. Образование "темной" поверхностной фазы подобно *b*; $V_0 = 2.45 \text{ kV}$; *d* — релаксация темных участков поверхности *c* после прогрева кристалла при 1150 K в течение одной минуты; темные на *c* области стали светлыми; $V_0 = 2.3 \text{ kV}$.

ма), с другой стороны, светлые области на эмиссионном изображении (рис. 1, *b, c*), по-видимому, отвечают поверхности, где атомы вольфрама выступают в большей мере, чем атомы углерода. Не исключено также, что в этих областях в итоге испарения повышается атомарная шероховатость (особенно на плоских гранях). Светлые области после релаксации (рис. 1, *d*) обогащены вольфрамом, как это будет видно из дальнейшего.

На рис. 2, *a, b* приведены примеры типичных масс-спектров. Первый (рис. 2, *a*) соответствует начальным стадиям испарения (в области

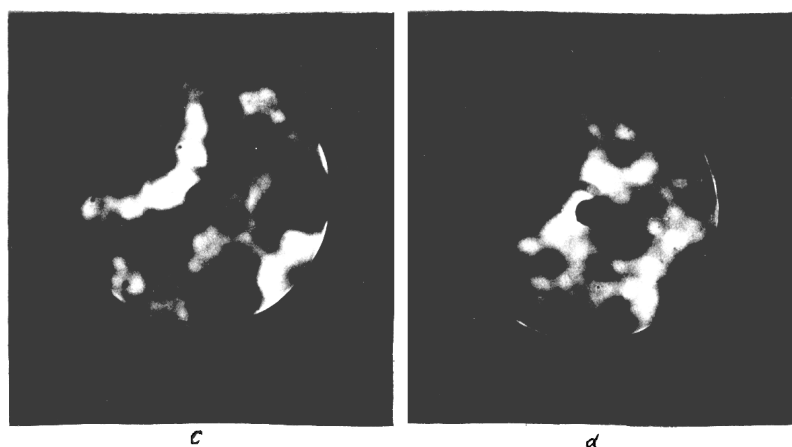


Рис. 1 (продолжение).

ребер), второй (рис. 2, *b*) — стадии почти полного удаления карбидной корки (она составляет много атомных слоев). Анализ множества (около сотни) масс-спектров, полученных для случаев двух острий, убедительно показал, что углерод в приповерхностной корке ребристого кристалла не является малой примесью. Эта корка состоит из карбида вольфрама состава WC или даже с большим содержанием углерода вплоть до WC_2 . В потоке ионов полевого испарения преобладают ионы WC_3^{++} , кроме того, наблюдаются ионы WC_2^{++} , WC^{++} и W_2C^{+++} . Этот последний компенсирует избыток вольфрама, возникающий по мере ухода углерода в составе WC_3 , WC_2 (в небольшом количестве в спектрах наблюдались и однозарядные ионы этого состава).

Анализ кривых накопления ионов, наряду со спектрами, показал, что ионы вида W_2C^{+++} образуются либо с некоторым запаздыванием (по мере накопления на поверхности избыточного вольфрама), либо затем образуются в изобилии наряду с ионами, богатыми углеродом. Однако в тех областях поверхности, где полевым испарением был снят исходный моноатомный слой, после некоторой релаксации (как на рис. 1, *d*) масс-спектры, и особенно начальные во времени их части, содержали повышенное количество вольфрама (об этом свидетельствовало относительное возрастание пика W_2C^{+++}).

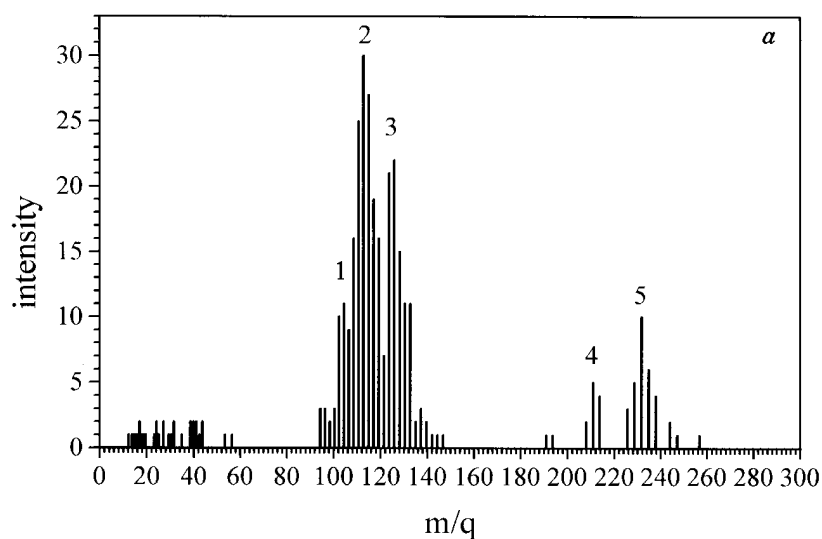


Рис. 2. Масс-спектры полевого испарения "ребристого кристалла", полученные в атомном зонде. По оси ординат — интенсивность (число ионов), по оси абсцисс — масса иона, отнесенная к его заряду: *a* — спектр, полученный на начальной стадии полевого испарения; корка карбида на вольфраме еще не разрушена; цифрами обозначены пики, соответствующие ионам: 1 — WC_2^{++} , 2 — WC_3^{++} , 3 — W_2C^{+++} , 4 — WC_2^+ , 5 — WC_3^+ . $V_b + V_p = (14 + 6.2)$ kV; *b* — спектр, полученный на стадии истощения карбидной корки; цифрами обозначены пики, соответствующие ионам: 1 — CH_4^+ , 2 — C_2^+ , 3 — W^{++++} , 4 — W^{+++} , 5 — WC^{+++} , 6 — W^{++} , 7 — WC^{++} , 8 — WC_3^{++} , 9 — WC^+ . $V_b + V_p = (14 + 4.8)$ kV.

Полевое испарение проводилось в данной работе при комнатной температуре. Характерно, что при этом карбидная корка ребристого кристалла испарялась в виде молекулярных ионов. Ионы углерода (одиночные или кластерные) уверенно зарегистрированы не были, а ионы вольфрама появлялись в спектрах (рис. 2, *b*) лишь на стадии почти полного удаления карбидированного слоя. Присутствие ионов состава WC_3 или W_2C в потоке испарения вовсе не означает, что этому составу отвечает и испаряемая поверхность. Как следует из прямого

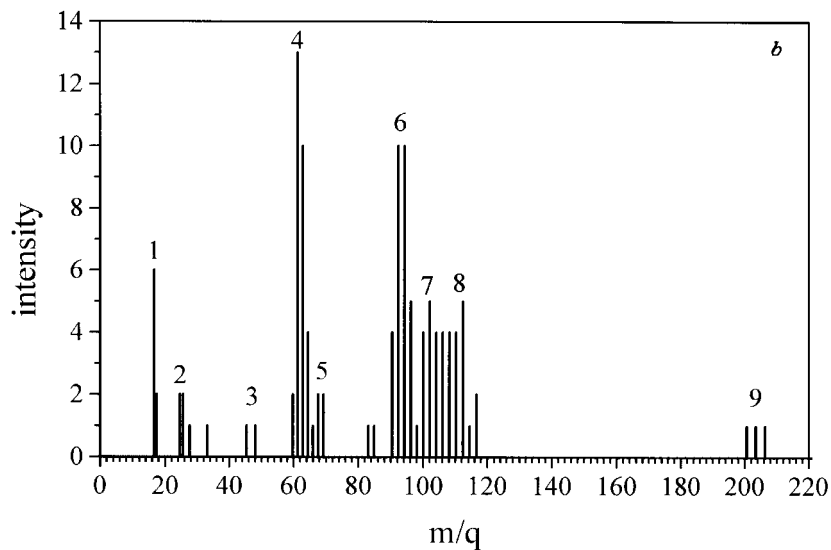


Рис. 2 (продолжение).

подсчета определенных атомов в испаряемом потоке, она отвечает стехиометрии WC_x , где x может лежать между 1 и 2. В акте полевого испарения разрывались наиболее слабые связи и освобождалась частица с наименьшей энергией ионизации. Процесс сам выбирал энергетически наиболее легкий путь. Надо полагать, что последовательное испарение карбида в виде ионов различного состава было энергетически наиболее выгодным и поддерживало определенный баланс частиц на поверхности. Последовательность полевого испарения различных ионов была статистической.

После глубокой релаксации обнаженных полевым испарением участков поверхности (рис. 1, *d*) полевого испарения с них требовало существенного увеличения напряженности электрического поля сравнительно с тем, которого было бы достаточно для дальнейшего полевого испарения этих областей без релаксации. Так же трудно происходило полевого испарения светлых областей на поверхности типа рис. 1, *b, c*. Наблюдавшиеся фазы (условно "темная" и "светлая") характеризова-

лись: "светлая" — меньшей работой выхода (большей эмиссионной способностью) и большей прочностью по отношению к полевому испарению; "темная" — большей работой выхода и относительной легкостью полевого испарения. По составу фазы отличались: "светлая" содержала несколько больше вольфрама, однако установить это удавалось с трудом, так как полевое испарение "светлой" фазы происходило в условиях, далеко не эквивалентных таковым для "темной". Мы полагаем, как уже отмечали, что равновесная "светлая" фаза обращена в вакуум в большей мере атомами вольфрама, а "темная" — атомами углерода.

Процесс релаксации, начинающийся при довольно низких температурах 600–800 К и быстро завершающийся при 1000–1100 К, может реализоваться по двум механизмам.

1. Это могут быть миграционные диффузионные перемещения атомов W и C в области, обедненные каждым из компонентов соответственно. Для этого следует предположить наличие свободных атомов W и C или же подвижных молекул вида WC₂ или W₂C, носителей избыточного над WC углерода или вольфрама. И то и другое требует значительных энергий и соответственно высоких температур. Предварительное полевое испарение убирает прежде всего свободные, не встроенные в решетку, слабо связанные атомы и молекулы. Их концентрация таким образом может быть понижена.

2. Другим механизмом релаксации может быть поворот, переориентация молекул карбида за счет небольших локальных смещений атомов W и C в пределах их ближайшего соседства. Это не требует большого количества относительно свободных частиц, но некоторых энергетических затрат требует. Последнее облегчается тем, что неравновесная область решетки на поверхности напряжена (потому-то она легче и испаряется полем) и необходимые энергетически выгодные перемещения атомов могут произойти за счет меньшей активации. Отметим, что для восстановления исходной формы ребристого кристалла необходим достаточно интенсивный прогрев при T — 1700–2000 К. Он обычно приводит к затуплению тонкого острия. Чтобы избежать этого, прогрев проводят при приложении умеренного электрического поля, препятствующего затуплению.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 97–02–18066.

Список литературы

- [1] *Мюллер Э.В., Цонг Т.Т.* // Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. М.: Наука, 1980. 220 с.
- [2] *Bassett D.W.* // Proc. Roy. Soc. 1965. V. 286-A. № 1405. P. 191–203.
- [3] *Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 8. С. 123–131.
- [4] *Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Галиакбаров З.Г., Каитанов А.И.* // Особо тугоплавкие элементы и соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1969. 372 с.
- [5] *Комар А.П., Таланин Ю.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1958. Т. 22. № 5. С. 580–593.
- [6] *Müller E.W.* // *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* 1953. В. 27. S. 290–360.
- [7] *Klein R.* // *J. Chem. Phys.* 1954. V. 22. N 8. P. 1406–1413.
- [8] *Голубев О.Л., Шайхин Б.М., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. Т. 1. В. 15. С. 714–718.