

10;11;12

Свойства неравновесной поверхности гексаборида лантана, образующейся в итоге полевого испарения

© В.Н. Гурин, М.М. Корсукова, М.В. Логинов, В.Н. Шредник

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

(Поступило в Редакцию 18 января 2000 г.)

С помощью времяпролетного атомного зонда исследовалась неравновесная поверхность игольчатого монокристалла гексаборида лантана, полученная в результате полевого испарения при комнатной температуре, и ее некоторые модификации. Масс-спектры полевого испарения позволяли судить о составе поверхности в области вершины острия при различных условиях, в том числе сразу после вытравливания острия, после коррозии в остаточных газах, после интенсивной очистки полевым испарением и после релаксации неравновесной поверхности при нагреве до 1250 К. Обсуждаются вопросы разрушения оксидной корки на поверхности острия и условия получения типичных масс-спектров полевого испарения чистого монокристалла гексаборида лантана, отражающих объемный состав или же обогащенных лантаном.

Введение

В работах [1,2] исследовались ионные потоки, возникающие в результате полевого испарения гексаборида лантана (LaB_6) при комнатной температуре. В этих работах решалась проблема стабильности свободных ионизованных кластеров вида LaB_n^{+m} (где $n = 1-6$ и $m = 1-4$), в избытке присутствовавших в ионном потоке. Было показано, что в потоке преобладают наименее стабильные и даже метастабильные ионы.

В данной работе, методически связанной с [1,2], главное внимание обращается на природу поверхности кристалла LaB_6 , образующейся в итоге полевого испарения. Именно такая поверхность активно поставляет испаряемые ионы. Вместе с тем не менее интересны модификации этой поверхности, изменяемой за счет нагрева или за счет взаимодействия с адсорбируемыми остаточными газами. Кроме того, интересно было выяснить свойства исходной поверхности кристалла LaB_6 , помещенного в вакуум, после вытравливания тонкого острия в концентрированной H_2SO_4 и пребывания на воздухе. Все эти вопросы оставались "за кадром" в работах [1,2] и теперь составляют одну из главных задач данной работы. Одной из параллельных ее задач является также выяснение условий обогащения потока ионов лантаном, что может быть важно для построения точечных ионных источников.

Техника эксперимента

Эксперименты проводились во времяпролетном атомном зонде, описанном в [3], с разрешением по массам $M/\Delta M \approx 30$. В последнее время его детектирующая система была усовершенствована: скорость сбора информации была повышена не менее чем в 30 раз и было улучшено временное разрешение системы. Это увеличило надежность масс-спектров и ускорило процесс их получения. Острия приготавливались из игольчатых

монокристаллов, полученных выращиванием из раствора в расплаве алюминия [4]. Опыты проводились при комнатной температуре острия, так же как и эксперименты в [1,2]. Вакуум в камере атомного зонда, полученный с помощью электроразрядного насоса, составлял $10^{-9} - 10^{-10}$ Торр. Главными компонентами остаточных газов были CO , H_2O и CH_4 . Кристаллы-острия крепились к держателю — аноду либо с помощью аквадага, либо с помощью проводящей эпоксидной смолы (содержащей мелкий порошок тантала). В первом случае камера и острие могли прогреваться соответственно до 200 и 1300°C, при этом в остаточных газах наблюдалось лишь незначительное количество воды. Во втором случае камера и острие оставались при комнатной температуре, и воды в остаточной среде было больше. Четкий пик воды мы использовали для калибровки масс-спектров.

Результаты экспериментов и их обсуждение

а) Типичные масс-спектры полевого испарения гексаборида лантана. Рис. 1 демонстрирует 3 масс-спектра, полученных в атомном зонде в пределах одной серии опытов с одним и тем же острием LaB_6 . Во всех трех случаях базовое (V_b) и импульсное (V_p) напряжение составляло соответственно 13 и 5.6 кВ. Все три спектра построены в одном и том же масштабе по осям. Спектры отличались своей предысторией, что, как видим, привело к их существенным различиям. Первый спектр (рис. 1, а) соответствует свежевытравленной поверхности LaB_6 и содержит незначительное количество ионов, полученных во время действия всего 59 результативных импульсов из числа 5000 поданных. В спектре выделяется лишь 1 пик — CO^+ (CO происходит из остаточного газа).

Отметим, что в спектре рис. 1, а отсутствует пик воды, хотя в этой серии опытов острие крепилось на

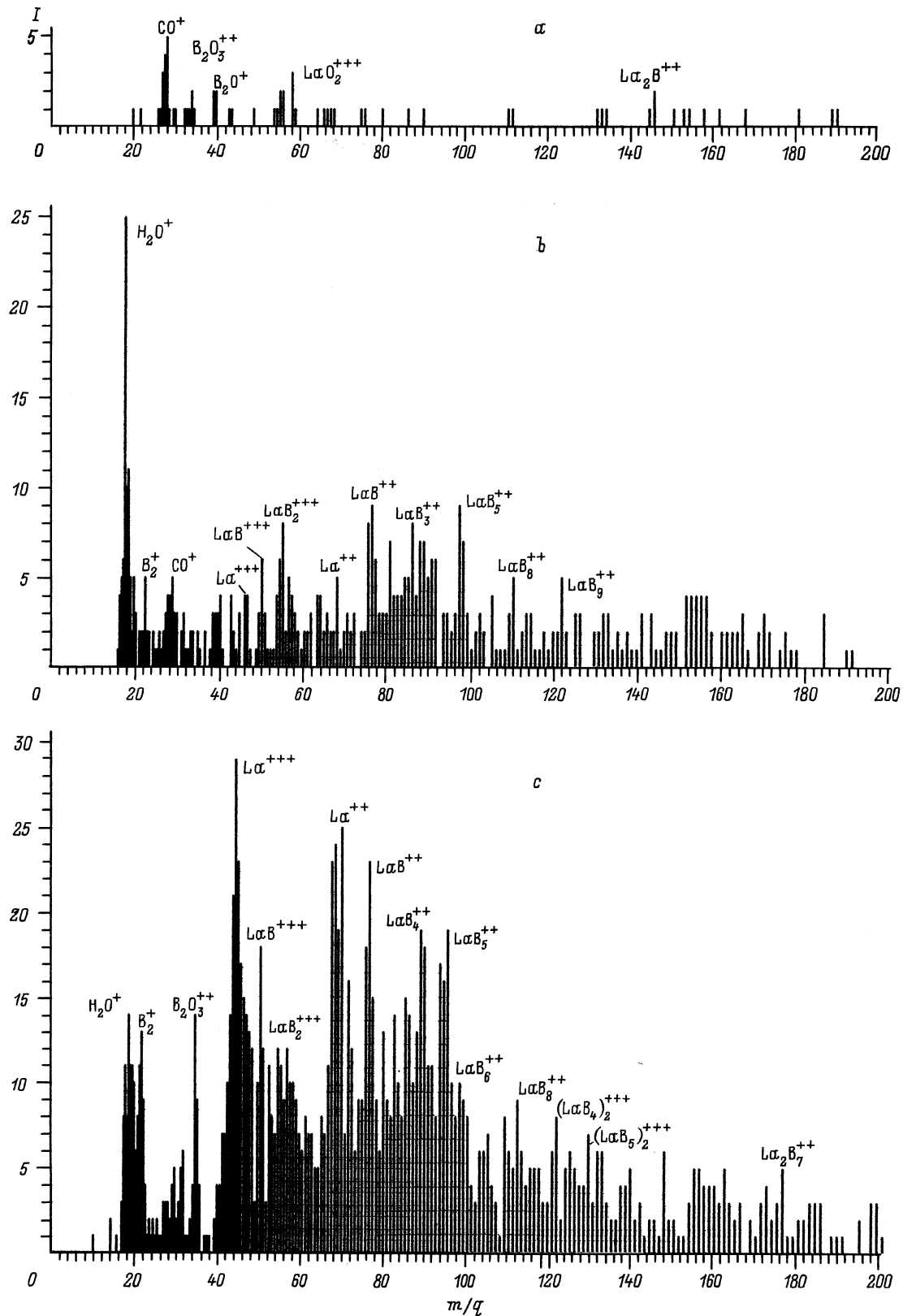


Рис. 1. Масс-спектры полевого испарения монокристалла LaB_6 , полученные в атомном зонде. Все три спектра получены на одном и том же образце, но после разной обработки; m/q — отношение массы иона к его заряду, I — число ионов, a — поверхность покрыта инертной коркой после вытравливания острия и пребывания на воздухе, $n/N = 59/5000$, N — число поданных импульсов, n — число результативных (породивших ионы) импульсов, b — поверхность после удаления оксидной корки, $n/N = 422/5000$, c — поверхность обогащена лантаном, $n/N = 1000/7586$.

эпоксидной смоле и установка не прогревалась. Несмотря на слабые пики, выделяющихся над единичными пиками (содержащими в том числе и шумовые сигналы), можно трактовать как соответствующие ионам оксидов ($B_2O_3^{++}$, B_2O^+ , LaO_2^{+++}) и иону La_2B^{++} . Этому спектру предшествовали 4 спектра с напряжениями $V_b = 8, 9$ и 11 kV и с тем же $V_p = 5.6$ kV. Все они содержали лишь 1 надежный пик CO^+ и примерно те же "мелкие" пики. Вода не содержалась ни в одном из этих спектров.

Повышение V_b до 15 kV привело к появлению богатого разнообразными пиками спектра, похожего на спектр рис. 1, b, но не содержащего ион H_2O^+ . Этот ион появился в виде мощного пика при снижении V_b на 1 kV (при $V_b + V_p = 14 + 5.6$ kV). Затем V_b было снижено до 13 kV и был получен спектр рис. 1, b. Спектр радикально отличается от такового на рис. 1, a: четкий и высокий пик H_2O^+ и множество кластерных ионов вида LaB_n^{+m} с максимальными пиками в области двухзарядных ионов. Спектр не содержит большого избытка лантана, хотя такой избыток свойственен большинству развитых ситуаций полевого испарения LaB_6 [1,2]. К этому типичному состоянию можно прийти, как оказалось, путем временного снижения V_b . В последующих за спектром рис. 1, b опытах V_b снижалось последовательно до 11, 9 kV и затем повышалось ступенями до 11, 12, 12.5 и, наконец, 13 kV. В последнем случае был получен интересный спектр рис. 1, c. Для него характерны высокие и мощные пики ионов La^{+++} и La^{++} , а также богатые лантаном пики LaV^{+++} и LaV^{++} наряду с большим разнообразием других пиков вида LaB_n^{+m} . Пик La^{+++} , такой же высокий, присутствовал уже при $V_b = 12-12.5$ kV, однако мы приводим здесь спектр рис. 1, c, поскольку он характеризуется теми же параметрами $V_b + V_p = 13 + 5.6$ kV, что и два предыдущих приведенных спектра.

Что же произошло по мере наращивания V_b от начальных 8 kV и последующего его изменения? Почему три спектра для одного и того же объекта при тех же параметрах $V_b + V_p$ так сильно различаются?

Поверхность неочищенного после подготовки на воздухе острия LaB_6 (которой соответствовал спектр рис. 1, a) инертна и прочна. Она не адсорбирует воду (ионы H_2O^+ не наблюдаются), ее атомы почти не испаряются полем при импульсном напряжении 18.6 kV. У этой поверхности возникают лишь ионы CO^+ . Те немногие ионы, что все-таки зарегистрированы, позволяют предположить, что поверхность покрыта коркой оксидов бора и лантана. Эта корка "пробивается", разрушается лишь при импульсном напряжении 20.6 kV. Но при этом вода в спектре отсутствует, по-видимому, из-за того, что ее нет на самой вершине острия. При $15 + 5.6$ kV сильное постоянное базовое поле (при $V_b = 15$ kV) удаляет ее уже на подступах к вершине. Снижение V_b на 1 kV позволяет адсорбированной воде достичь вершины, и далее ион H_2O^+ наблюдается при всех V_b от 14 до 9 kV.

Спектр рис. 1, b, так же как и два предыдущих (при $V_b = 15$ и 14 kV), содержит множество ионов вида LaB_n^{+m} , где n для максимально высоких пиков лежит в

диапазоне 1–5, а $m = 2$. Такого рода продукты полевого испарения типичны для разрушения кристаллической решетки LaB_6 при комнатной температуре. Всегда, когда по каким-либо причинам на чистую поверхность кристалла LaB_6 , обнаженную полевым испарением, не поступает избыточный лантан, мы получаем спектры типа рис. 1, b.

Спектр рис. 1, b основан на сборе ионов во время действия $n = 422$ результирующих импульсов при $N = 5000$ поданных. Ионов на самом деле было больше, чем n (а именно около 600), поскольку в некоторых случаях испарялись сразу 2 иона.

Спектр рис. 1, c, построенный на основе сбора большего числа ионов (около 1600) при $n = 1000$ и $N = 7586$, должен быть богаче спектра рис. 1, b. Однако, если бы он качественно повторял спектр рис. 1, b, те же пики были бы в $1600/600 = 2.67$ раза выше. Это и наблюдается, например, для пика B_2^+ , который вырос в 2.6 раза. Тем не менее пики ионов La^{+++} и La^{++} выросли соответственно в 7 и 5 раз. Пики в этих оценках сравниваются по высоте. Более строгая оценка с учетом ионов, попавших не только в канал максимального их накопления, но также и в соседние каналы (т.е. подсчет всех ионов такого вида во всей массе пика) скорее всего усилила бы эти различия. Однако такой точный подсчет ионов затруднен из-за сильного перекрытия пиков в их нижней части. Что же касается ионов вида LaB_n^{+m} для n от 1 до 5 и $m = 2$ и 3, то здесь не наблюдается избирательного роста. Эти пики в более богатом спектре (рис. 1, c) выросли в 2–3 раза, что неудивительно. Пики CO^+ и H_2O^+ уменьшились заметно при переходе от спектра рис. 1, b к спектру рис. 1, c, что соответствует улучшению вакуума по мере получения масс-спектров.

б) Природа избыточного лантана в масс-спектрах типа рис. 1, c. Спектр рис. 1, c отвечает поверхности с заметно избыточным содержанием La. Если попытаться оценить полное содержание La и B в испаренном потоке на основе спектра такого типа, оно не будет отвечать формуле LaB_6 , а будет соответствовать формуле LaB_n , где n лежит в пределах 1–3. Избыточный La, по-видимому, типичен и для спектра типа 1, b, но не в такой степени; вероятно, $6 > n > 3$. За счет чего поток полевого испарения LaB_6 в последнем случае обогащен лантаном? Вряд ли следует предполагать, что монокристалл LaB_6 настолько неоднороден по составу, чтобы спектры рис. 1, b и c отвечали объемному содержанию элементов. Элементный состав используемых игольчатых кристаллов LaB_6 с высокой точностью подтвержден химическим гравиметрическим анализом, а однородность состава следует из рентгеноструктурных измерений [4].

Отношение V_p к суммарному напряжению $\eta = V_p/V_b + V_p$ составляет 0.3. Вряд ли стационарное полевое испарение при $V_b = 13$ kV (особенно учитывая, что до этого уже были получены спектры при $V_b = 15$ и 14 kV) обеспечивает активное и к тому же селективное испарение бора, так что лантана остается больше. Отметим, что при $V_b = 11$ kV и том же V_p (при этом

$\eta \approx 0.34$) спектр уже был обогащен лантаном. Кроме того, вся практика полевого испарения LaV_6 показывает, что при селективном испарении в первую очередь будет уходить лантан, а не бор. Следовательно, причина избытка лантана в спектре, по-видимому, лежит в чем-то другом.

После того, как оксидная корка была удалена с области вершины острия (при $V_b + V_p = 15 + 5.6 \text{ kV}$), обнажилась поверхность чистого кристалла, которая в дальнейшем и испаряла разнообразные, в том числе кластерные ионы. Эта сугубо неравновесная поверхность содержит в определенном количестве атомы La. Разрушаясь при полевым испарении, решетка кристалла LaV_6 генерирует среди поверхностных атомов La часть таких, которые могут мигрировать по поверхности при комнатной температуре. Эти атомы имеют определенное время жизни по отношению к испарению или к закреплению в узлах решетки. В стационарном случае создается некоторая поверхностная концентрация таких атомов, зависящая от поля и температуры.

Сами по себе эти атомы никакой избыточной концентрации не создают. Они в принципе при наличии определенных условий могут создать локально повышенную концентрацию в одном месте за счет понижения ее в другом, если поле и температура обеспечат значительный пробег таких атомов на поверхности за время их жизни. Такой пробег должен быть не меньше диаметра испаряющей площади на вершине острия. Эта площадь примерно на три порядка превышает площадь так называемой зоны зондирования, проектирующейся на диафрагму, через которую анализируемая часть ионов уходит в дрейфовое пространство. У нас она располагается на самой вершине острия. Спектр в атомном зонде регистрирует избыточный над стехиометрическим соотношением La/6V лантан, если будет создана избыточная концентрация свободных атомов лантана в зоне зондирования за счет обеднения им периферической части испаряющей площади.

Постоянно действующее базовое напряжение V_b создает у искривленной поверхности градиент напряженности электрического поля E , направленный к вершине острия. Мигрирующие электроположительные атомы лантана при наличии такого градиента E создают градиент концентрации C лантана с максимумом на самой вершине [5], т.е. в области зоны зондирования. С другой стороны, скорость полевого испарения (как и диффузия в поле) зависит от E и поток уносимых полем атомов La создает градиент C противоположного знака. Баланс между диффузионным притоком на вершину и оттоком за счет испарения атомов La полем определит в конечном итоге поверхностную концентрацию лантана. При этом возможны различные случаи.

1) Имеет место полево испарение "на базе" (при установленном V_b), превышающее диффузионный приток в области вершины. В этом случае на каком-то расстоянии от вершины установится граница (где два обсуждаемых потока равны), такая что за ее пределами

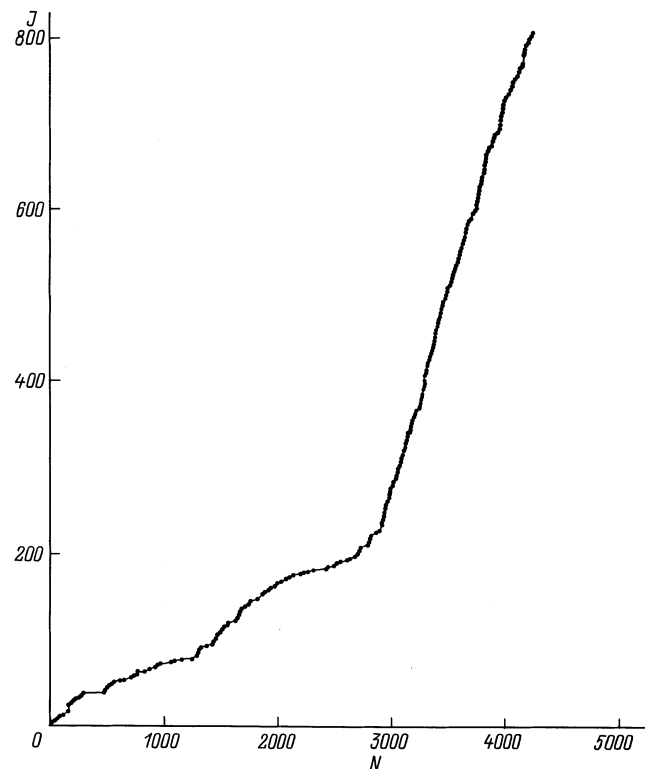


Рис. 2. Кривая накопления ионов для случая спектра, представленного на рис. 3. $V_b + V_p = 11 + 5.6 \text{ kV}$. Для законченного спектра $n/N = 500/4250$. J — число собранных ионов.

избыточный лантан будет находиться, а внутри привершинной области его не будет. По-видимому, такая ситуация реализовывалась сразу после пробоя инертной корки при $V_b = 15 \text{ kV}$ и затем при $V_b = 14 \text{ kV}$. Спектр в этих случаях примерно отвечал объемному составу.

2) По мере снижения V_b или же по мере затупления острия эта граница приближается к вершине, и, когда она войдет в зону зондирования, спектр обнаружит избыточный лантан. Упомянутая граница может полностью исчезнуть (схлопнуться) в центре зоны зондирования, при дальнейшем уменьшении V_b относительное количество избыточного La в спектре будет возрастать.

3) Полево испарение "на базе" может быть несущественным, тогда фактором, влияющим на концентрацию La в зоне зондирования (а вообще и за ее пределами), будет импульсное испарение при $V_b + V_p$.

Почему же так различаются по содержанию лантана спектры рис. 1, *b* и *c*? Вряд ли в случае рис. 1, *b* имело место ошутимое испарение La при V_b . Если бы это было так, мы не увидели бы пика воды, так как вода испаряется при меньшем поле, чем лантан. Скорее всего, мощное полево испарение в двух предыдущих спектрах при $V_b = 14$ и 15 kV сильно обеднило всю испаряющую вершину избыточным лантаном и за время получения спектра рис. 1, *b* лантан не успел накопиться. Снижение V_b до 9, 10, 11 kV слабо испаряло La, но

зато позволило ему существенным образом перераспределиться за счет диффузии и подготовить обогащение лантаном зоны зондирования.

Резкое изменение концентрации лантана в этой зоне наступило в одном из предшествовавших спектру рис. 1, *c* случаев при $V_b = 11$ kV. Кривая накопления ионов (рис. 2) для этого случая претерпевает переход к крутому подъему спустя 2800 поданных (после включения $V_b + V_p$) импульсов. Для этого случая были построены два частичных спектра (рис. 3) до и после излома кривой накопления. Эти спектры убедительно показывают, что подъем скорости накопления связан главным образом с испарением избыточного лантана. Спектр до излома (рис. 3, *a*) слаб и беден и похож по составу на предыдущие спектры при малых V_b (10 и 9 kV). Спектр после излома (рис. 3, *b*) более интенсивен. Заметно выросли пики не только чистого лантана (La^{+++} и La^{++}), но и пики кластеров LaB_n^{+m} и прежде всего LaB^{+++} , LaB_2^{+++} . Из этого следует, что избыточный лантан не только уносится в виде простых атомных ионов, но может также захватывать один или более атомов бора.

При дальнейшем повышении V_b до 12, 12.5 и, наконец, 13 kV (спектр рис. 1, *c*) ситуация с притоком лантана в зону зондирования не изменилась. По мере испарения полем острие могло лишь несколько затупляться. Поэтому, если при $V_b = 13$ kV в случае спектра рис. 1, *b* стационарное испарение La не имело места, его тем более не было в случаях $V_b = 11$ –12.5 kV и далее при 13 kV (спектр рис. 1, *c*) (при этом, заметим, всегда наблюдался ощутимый пик H_2O^+). Во всех этих случаях разрушение решетки на испаряющей площади порождало заметное количество свободного лантана, а достаточно большие V_b устанавливали градиент концентрации La, обогащавший им зону зондирования. Вместе с тем импульсное полеовое испарение не успевало скомпенсировать диффузионный приток, хотя тенденции к такой компенсации имели место: наклон кривой накопления ионов для спектра рис. 1, *c* снижался по мере ее роста.

в) Образование инертной корки на поверхности LaB_6 после экспозиции в вакууме. Резюмируя разделы а и б отметим, что для одного и того же острия, при тех же $V_b + V_p$ возможны различные ситуации на поверхности в зоне зондирования на вершине острия: инертная и оксидная корка, дающая бедный спектр (рис. 1, *a*); поверхность, отвечающая объемному составу после прорыва корки с разнообразными пиками кластеров в спектре (рис. 1, *b*); наконец, поверхность, заметно обогащенная лантаном, с интенсивным, развитым спектром полевого испарения (рис. 1, *c*). Отметим также, что после накопления избыточного лантана на вершине острия, спектры, качественно подобные спектру рис. 1, *c* (но, может быть, менее интенсивные), были получены уже при $V_b + V_p = 11 + 5.6$ kV (спектр рис. 3), т. е. при напряжении, заметно меньшем, чем $13 + 5.6$ kV, когда оксидная корка почти ничего не испаряла.

Подобная инертная корка образуется и при достаточно долгой выдержке в среде остаточных газов (при давлении

их на уровне 10^{-7} Torr), особенно если они содержат воду. Например, после пятидневной экспозиции в такой среде (во время паузы между экспериментами) уже знакомое острие (разделы а, б) не отличалось развитыми спектрами в интервале V_b от 9 до 14 kV (при $V_p = 5.6$ kV). Все эти спектры были вполне подобны спектру рис. 1, *a* с единственным отличием: невысокий пик H_2O^+ присутствовал уже при $V_b = 12$ kV, а при $V_b = 13$ и 14 kV он стал наиболее интенсивным. Эта корка, возникшая за счет окисления поверхностного бора и лантана в остаточных газах, видимо, несколько тоньше той изначальной (после травления и атмосферы) корки спектра рис. 1, *a*. Эта корка также препятствует активному полеовому испарению кристаллического LaB_6 , но, возможно, она обладает лучшей электрической проводимостью, отличается несколько иным составом, что и приводит к адсорбции и ионизации воды. Эта поверхностная инертная корка была пробита при $V_b + V_p = 15 + 5.6$ kV с образованием развитого спектра, богатого лантаном и вполне подобного спектру рис. 1, *c*. В отличие от корки спектра рис. 1, *a*, которая была пробита где-то при подъеме V_b от 13 до 15 kV, в этот раз сам пробой произошел во время образования спектра, как это показала кривая накопления ионов. В спектре до пробоя кроме ионов бора и его оксидов было немало ионов углерода и адсорбированной СО. После пробоя спектры с высоким пиком La^{+++} наблюдались не только при $15 + 5.6$ kV и $15 + 6.2$ kV, но и при $13 + 6.2$ kV и даже при $12 + 6.2$ kV (что гораздо меньше $14 + 5.6$ kV, когда испарению противодействовала устойчивая инертная корка). Во всех последующих после пробоя интенсивных спектрах при $V_b + V_p$ от $12 + 6.2$ до $16 + 6.2$ kV кроме яркого набора пиков La^{+++} , La^{++} и кластеров вида LaB_n^{+m} наблюдался более или менее заметный пик H_2O^+ , из чего можно заключить, что существенного испарения "на базе" La и кластеров LaB_n не происходило и спектры были корректными.

Острие заметно затупилось, постоянное электрическое поле, создаваемое V_b , было умеренным, поэтому избыточный лантан присутствовал всегда и спектров типа рис. 1, *b* (без избыточного лантана) не наблюдалось. Подбирая величины $V_b + V_p$ так, чтобы V_b было не слишком сильным, чтобы не испарять лантан, но достаточным для затягивания свободного лантана в зону зондирования, а V_p достаточным для интенсивного его испарения, можно создать условия, когда пик La^{+++} становится наиболее выделяющимся и мощным, что важно для построения точечных ионных источников лантана или же источников ионов бора и лантана, обогащенных лантаном.

При экспозиции в остаточных газах образование инертной корки наблюдалось и во многих других случаях. При этом выполнялись следующие правила: корка была "тоньше" и легче пробивалась, если экспозиция в вакууме была заметно меньше (часы, а не дни) и вакуумные условия были чище: отсутствовала вода (в прогретой установке). Осторожно повышая V_b от спектра к спектру, мы могли и в других случаях заметить пробой

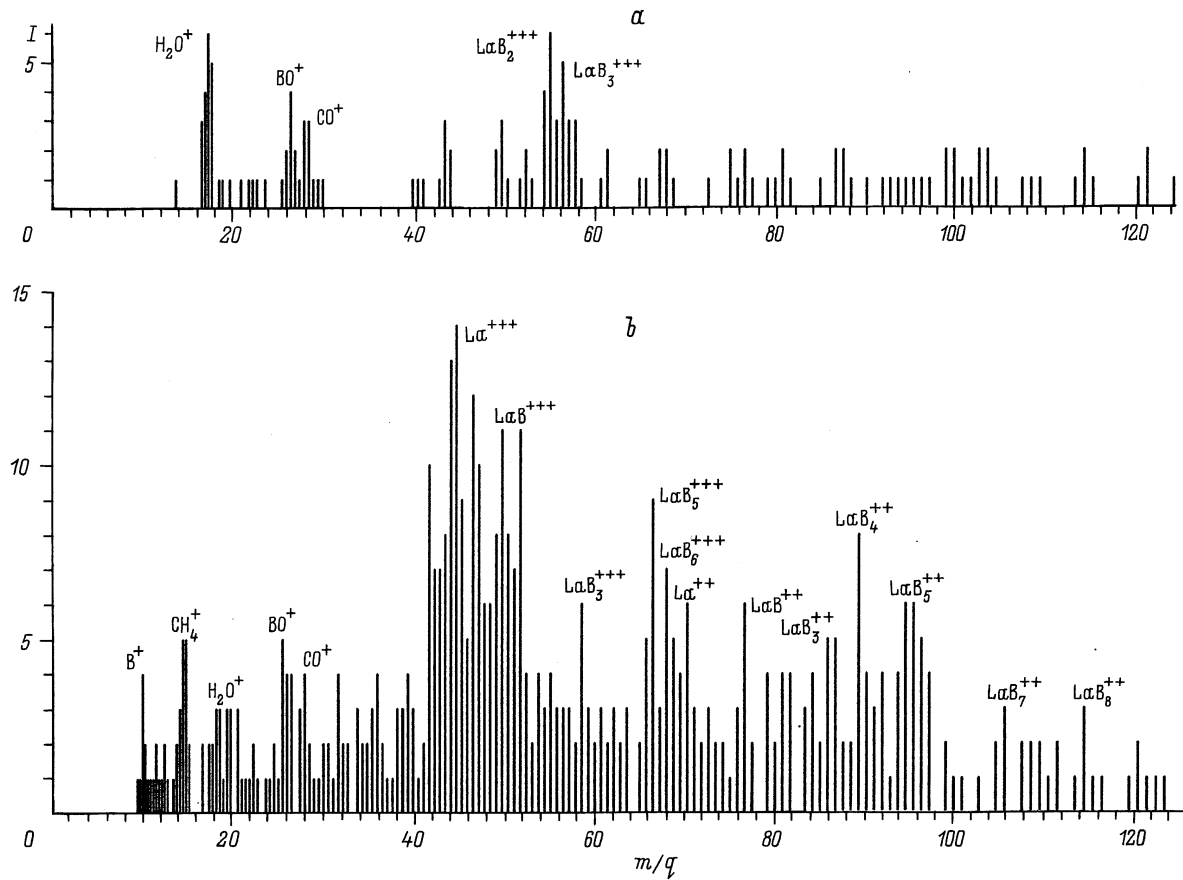


Рис. 3. Масс-спектр полевого испарения LaB_6 , отвечающий кривой накопления на рис. 2. $V_b + V_p = 11 + 5.6 \text{ kV}$. *a* — до излома кривой на рис. 2. (для N от 1 до 2800), *b* — после излома (для N от 2801 до 4250). Для законченных частей спектра $n/N = 220/2800$ (*a*) и $280/1450$ (*b*).

внутри спектра и, проанализировав спектры по частям до и после пробоя, убедиться, что до пробоя спектры содержали больше ионов оксида бора, соединений углерода, а возможно, и оксидов лантана, которые, однако, регистрировались с трудом, так как их пики попадали в область LaB_n -кластеров.

г) Релаксация неравновесной поверхности LaB_6 в результате прогрева. Острие LaB_6 , закрепленное на танталовой дужке с помощью аквадага, давало возможность прогреть его, пропуская ток через дужку. В этой серии опытов в итоге интенсивного полевого испарения при $V_b + V_p = 15 + 6.2 \text{ kV}$ был получен спектр типа рис. 1, *b* с высокими и широкими максимумами в области ионов LaB_3^{+++} , LaB_4^{+++} , LaB_6^{+++} , La^{++} , LaB^{++} (избыточного лантана было мало). Затем V_b было понижено до 13 kV , что снизило интенсивность полевого испарения, но не изменило спектр качественно. При $V_b + V_p = 13 + 6.2 \text{ kV}$ несколько раз была повторена следующая процедура: был получен спектр при комнатной температуре, затем острие было прогрето до 1250 K в высоком (10^{-10} Torr) вакууме в отсутствие поля и при комнатной температуре был получен спектр после прогрева. Спектры и кривые накопления ионов

до и после прогрева сравнивались. Основное отличие при этом состояло в том, что интенсивность испарения увеличивалась примерно в 2 раза. Спектр до прогрева обнаружил при $N = 10000$ поданных импульсов $n = 185$ результативных импульсов, а последующий спектр после прогрева при том же N обнаружил $n = 315$; в другом подобном случае при том же N были получены $n = 202$ и 379 соответственно. Качественно спектры до и после прогрева были примерно теми же: пропорционально возрастали все пики. В этих опытах по автоэлектронному изображению острие было наведено на темное место (с большей работой выхода). Ранее в тех случаях, когда наблюдались пики избыточного лантана, острие наводилось всегда на ярко эмиттирующий участок. Максимумы в области кластеров от LaB_3^{+++} до LaB_2^{+++} были типичны для всех рассмотренных спектров. Кривые накопления ионов, две из которых показаны на рис. 4, обнаруживают примерно линейный ход для очищенной полей поверхности (рис. 4, *a*) и тенденцию к снижению крутизны с ростом N (рис. 4, *b*) при испарении прогретой поверхности.

Объяснение эффекта усиления интенсивности сбора ионов после прогрева (при прочих равных условиях) несложно. Поверхность после глубокого испарения по-

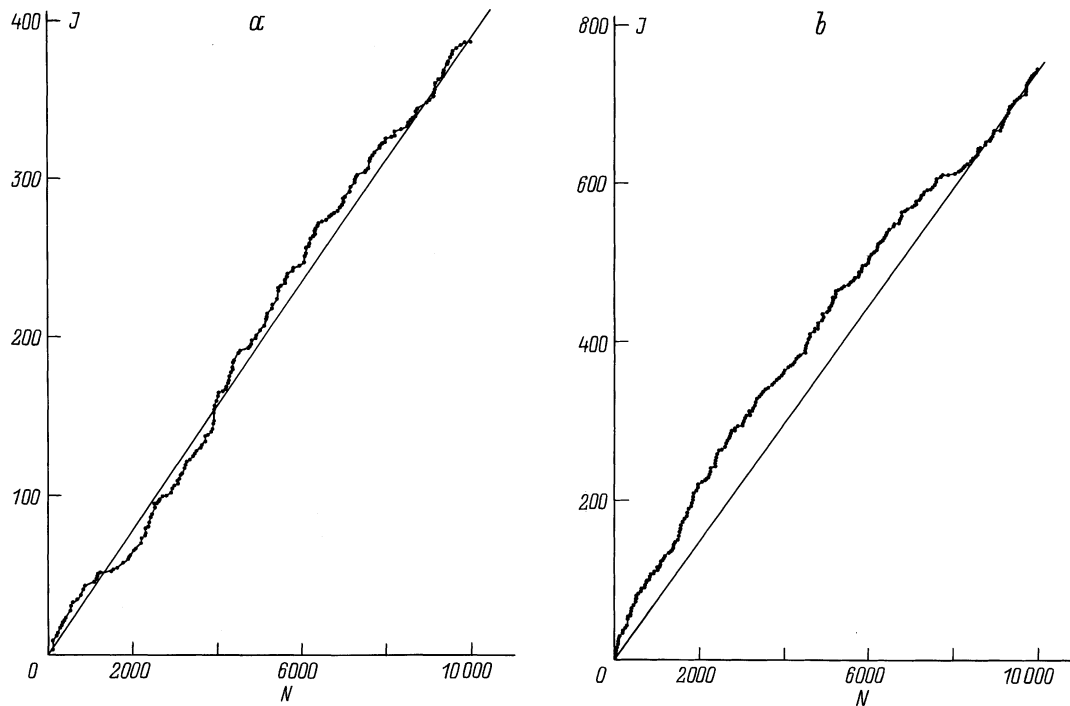


Рис. 4. Кривые накопления ионов для спектров полевого испарения LaB_6 , полученных при $V_b + V_p = 13 + 6.2 \text{ kV}$ для одного и того же образца. *a* — после интенсивного полевого испарения при $V_b = 13$ и 15 kV , $V_p = 6.2 \text{ kV}$, $n/N = 202/10000$; *b* — после прогрева образца до 1250 K при выключенном поле и после охлаждения образца до комнатной температуры, $n/N = 379/10000$. Тонкие вспомогательные прямые проведены для сравнения кривых с чисто линейным ростом.

лем выглажена в атомном масштабе: все, что выступало, испарилось. Оставшаяся структура такова, что она максимально противостоит испаряющему действию поля. Эта поверхность резко неравновесна, она сохраняется такой только потому, что была образована при достаточно низкой (комнатной) температуре. Нагрев позволяет атомам поверхности занять более естественные, более равновесные позиции — релаксировать. Однако такая поверхность содержит больше выступающих атомов, которые и создают регистрируемый увеличенный сбор ионов. Хотя мы предполагали и не без основания, что какая-то часть поверхностных атомов лантана может перемещаться уже при комнатной температуре, эти последние опыты показывают, что окончательная форма полевого испарения LaB_6 при комнатной температуре действительно представляет собой резко неравновесную, замороженную поверхность.

Выводы

Эксперименты, проведенные в атомном зонде, показали следующее.

1. Поверхность свежевывтравленного и помещенного в вакуум монокристалла LaB_6 покрыта оксидной, по видимому, плохо проводящей коркой, которая значительно противостоит полемому испарению кристалла.

2. При достаточно сильном электрическом поле E оксидная корка пробивается и испаряется, после чего интенсивное поленое испарение кристалла LaB_6 может происходить и при заметно меньшем E .

3. В зависимости от соотношения базового постоянного напряжения V_b и импульсного V_p предыстории образца и локального участка сбора ионов при полевоом испарении LaB_6 при комнатной температуре реализуется 2 типичных вида спектров: а) спектр без избыточного лантана, более или менее отвечающий объемному составу кристалла; б) спектр с избыточным над стехиометрическим соотношением $\text{La}/6\text{B}$ количеством La . Для последнего характерны мощные пики ионов La^{+++} и (или) La^{++} , а также LaB^{+++} и LaB^{++} наряду с меньшими пиками других кластерных ионов вида LaB_n^{+m} , которые типичны и для спектра пункта (а).

4. Наличие избыточного лантана в масс-спектрах типа 1, *c*, 3, *b* связывается с его перераспределением по поверхности под влиянием постоянного электрического поля, задаваемого напряжением V_b . Подбирая V_b и V_p , можно добиться значительного обогащения лантаном ионных потоков полевого испарения LaB_6 , что существенно для построения управляемых точечных ионных источников.

5. Инертная корка, похожая по своему характеру на описанную в пункте 1, образуется при взаимодействии чистой поверхности LaB_6 (после полевого испарения)

с остаточными газами в камере атомного зонда. Чем дольше время экспозиции и больше H_2O в остаточных газах, тем легче такая корка образуется. При достаточно высоком напряжении $V_b + V_p$ корка может быть пробита и испарена, после чего интенсивное полевое испарение кристалла может происходить при напряжениях, в том числе меньших, чем напряжение пробоя.

б. Резко неравновесная поверхность окончательной формы полевого испарения LaB_6 релаксирует при нагреве кристалла (в отсутствие поля) до 1250 К. Релаксированная поверхность обнаруживает при прочих равных условиях примерно вдвое большую интенсивность полевого испарения, чем исходная неравновесная.

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

Список литературы

- [1] Бустани И., Бюнкер Р., Хири Г. и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 23. С. 43–49.
- [2] Boustani I., Buenker R., Shrednik V.N. et al. // J. Chem. Phys. 2001. In press.
- [3] Логинов М.В., Савельев О.Г., Шредник В.Н. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 8. С. 123–131.
- [4] Корсукова М.М., Гурин В.Н. // Успехи химии. 1987. Т. LVI. С. 3–28.
- [5] Наумовец А.Г. // УФЖ. 1964. Т. 9. № 2. С. 223–226.