

Нестационарные процессы в электрическом поле при совместной адсорбции атомов золота и щелочных металлов на вольфраме

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов, В.И. Палеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bernatskii@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 7 ноября 2006 г.)

Исследуются процессы в адсорбционных системах вольфрам–золото–щелочной металл в сильном электрическом поле. При полевой десорбции ионов K^+ и Cs^+ происходят нестационарные процессы, состоящие в пульсациях ионного тока и в периодических перемещениях областей десорбции при постоянных условиях эксперимента. Наблюдаемым эффектам дается объяснение на основе процессов образования пленки соединения щелочной металл–золото, обладающей свойствами широкозонного полупроводника, ее разрушения и восстановления в электрическом поле, накопления и релаксации электрического заряда.

Работа выполнена при частичной поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт № 02.434.11.2027) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-08-18047-а).

PACS: 68.37.Vj, 71.20.Dg, 71.30.+h, 79.70.+q

1. Введение

В работах [1,2] исследована полевая десорбция ионов щелочных металлов с металлических поверхностей и изучены зависимости напряженности десорбирующего ионы электрического поля от концентрации атомов щелочного металла на поверхности. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с моделью сил изображения для полевой десорбции [3]. Полевая десорбция щелочных металлов, адсорбированных на вольфраме, может происходить при выполнении определенных условий. В частности, лавинообразная десорбция всех адсорбированных атомов щелочного металла с поверхности происходит, если напряженность электрического поля становится больше некоторого порогового значения. Обнаружен режим стационарной (непрерывной) полевой десорбции ионов щелочных металлов. В этом режиме получены полевые десорбционные изображения поверхности и предложен метод полевой десорбционной микроскопии поверхности в непрерывном режиме [1,2].

При совместной адсорбции атомов щелочных металлов и атомов золота на вольфрамовом острие (в отличие от системы щелочной металл–вольфрам) возникает нестационарный режим полевой десорбции ионов щелочных металлов. Он проявляется в периодическом движении зон десорбции по поверхности и в колебаниях ионного тока (автоколебания) при сохранении постоянных условий эксперимента (разность потенциалов, температура). В работе [4] описаны первые наблюдения колебаний ионного тока полевой десорбции щелочных металлов (K и Cs) с вольфрама в присутствии адсорбированных атомов золота.

Известно, что золото при сплавлении со щелочными металлами образует соединения, обладающие свойствами диэлектрика или широкозонного полупроводника (ширина запрещенной зоны 2.6–2.8 eV) [5,6]. Поэтому можно предположить, что образование диэлектрической

пленки на поверхности существенно влияет на десорбционные и диффузионные процессы с участием атомов щелочного металла.

Далее были обнаружены эффекты, связанные с диффузией атомов и ионов щелочных металлов в пленке соединений золота со щелочным металлом и с влиянием электрического поля на скорость диффузии [6]. Были изучены процессы разрушения и восстановления пленок соединений золото–щелочной металл в электрическом поле [7–9].

Работа посвящена исследованию процессов полевой десорбции ионов щелочных металлов при совместной адсорбции золота и атомов Na , K и Cs на вольфраме, анализу динамики полевых десорбционных изображений поверхности в непрерывном режиме и объяснению процессов, приводящих к колебаниям ионного тока при полевой десорбции.

2. Экспериментальная методика

Эксперименты проводились с использованием сверхвысоковакуумного полевого эмиссионного микроскопа (рис. 1), который мог работать в режиме полевой электронной и полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима [2,7], а также в режиме широкоугольного атомного зонда с времяпролетным масс-анализом продуктов полевой десорбции. Давление остаточных газов в приборе на превышало 10^{-10} mm Hg. Изображения поверхности, получаемые с помощью микроканальных пластин и люминесцентного экрана, и масс-спектры с экрана запоминающего осциллографа регистрировались с помощью видеокамеры и вводились в компьютер для обработки и анализа.

Натрий, калий и цезий наносились из промышленных прямоканальных источников ИНО-34-9, ИКО-34-9 и ИЦО-20-9. Для нанесения золота были изготовлены

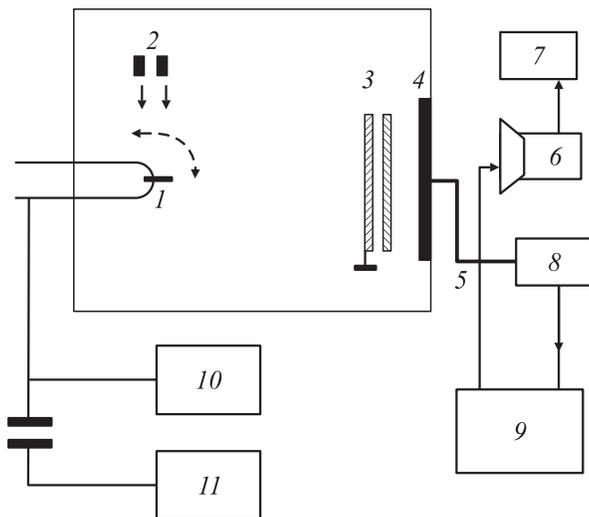


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — образец (вольфрамовое острие), 2 — напылители золота и щелочных металлов, 3 — шевронная сборка микроканальных пластин, 4 — люминесцентный экран, 5 — световод, 6 — видеокамера, 7 — компьютер, 8 — фотоэлектронный умножитель, 9 — запоминающий осциллограф, 10 — источник постоянного напряжения (0–30 кВ), 11 — источник импульсного напряжения (0–4 кВ, 2–10 нс).

источники из танталовой фольги, прогреваемые током, проходящим через фольгу и через обмотанную вокруг источника спираль. После обезгаживания источника прогревом в вакууме в него помещался кусок проволоки из золота чистотой 0.999. Для нанесения золота на поверхность острия его держатель мог поворачиваться в положение, при котором вершина острия находилась напротив источника.

Определение поверхностной концентрации адсорбатов и контроль образующейся пленки проводились по измерению работы выхода с помощью вольт-амперных характеристик полевой электронной эмиссии, по полевым электронным и десорбционным изображениям поверхности и по масс-спектрам полевой десорбции.

3. Результаты эксперимента

Нанесение золота на вольфрам осуществлялось при комнатной температуре. Щелочные металлы (M) наносились либо сразу после нанесения золота, либо после отжига пленки золота при температуре $T = 400–900$ К, либо во время отжига.

После адсорбции атомов щелочных металлов на Au–W снимались масс-спектры полевой десорбции, которые показали, что в интервале полей $10^7–10^8$ В/см в ионном токе присутствуют в основном ионы M^+ щелочных металлов и незначительное количество многоатомных ионов щелочных металлов M_n^+ , что и ранее наблюдалось в аналогичных условиях эмиссии с чистых металлических поверхностей [10].

Образование пленки соединения щелочной металл–золото происходило в области температур 400–800 К. Это было видно по изменению масс-спектров полевой десорбции. В масс-спектрах были зарегистрированы кластерные ионы соединения щелочной металл–золото. Характерно, что кластерные ионы образовывались в полях $\sim 5 \cdot 10^7$ В/см, близких к полям десорбции ионов щелочных металлов. На рис. 2 в качестве примера приведены масс-спектры ионов щелочных металлов и кластерных ионов образовавшегося соединения.

Анализ масс-спектров и полевых десорбционных изображений поверхности в непрерывном режиме показал, что при увеличении электрического поля происходит несколько этапов десорбции щелочного металла. Вначале десорбируются атомы щелочного металла, адсорбированные на поверхности пленки соединения щелочной металл–золото (свободные атомы щелочного металла).

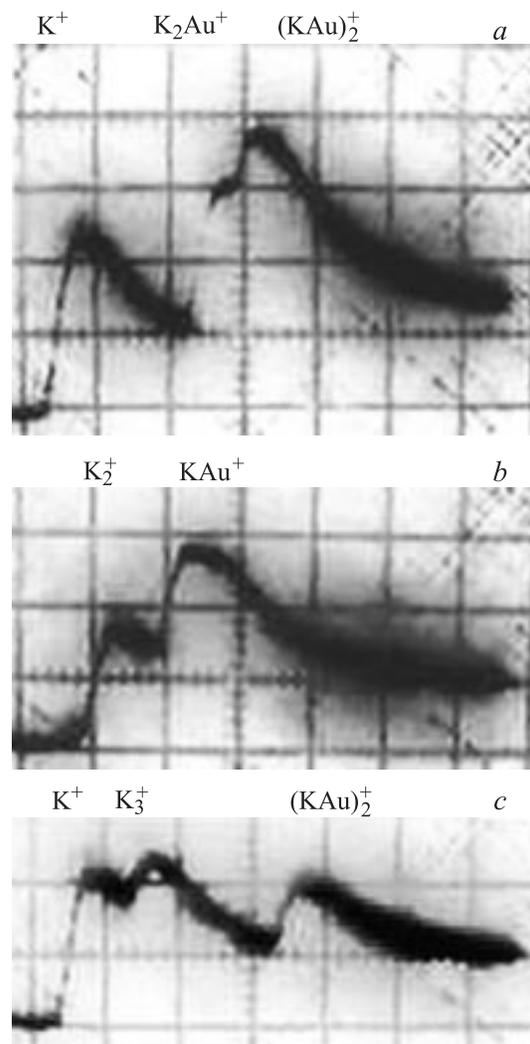


Рис. 2. Времяпролетные масс-спектры полевой десорбции пленки соединения KAu ($U = 13$ кВ, $U_{\text{pulse}} = 1.5$ кВ). *a* — масс-спектр, содержащий ионы калия и ионы соединения калия с золотом; *b* и *c* — масс-спектры, содержащие многоатомные ионы калия и ионы соединения.

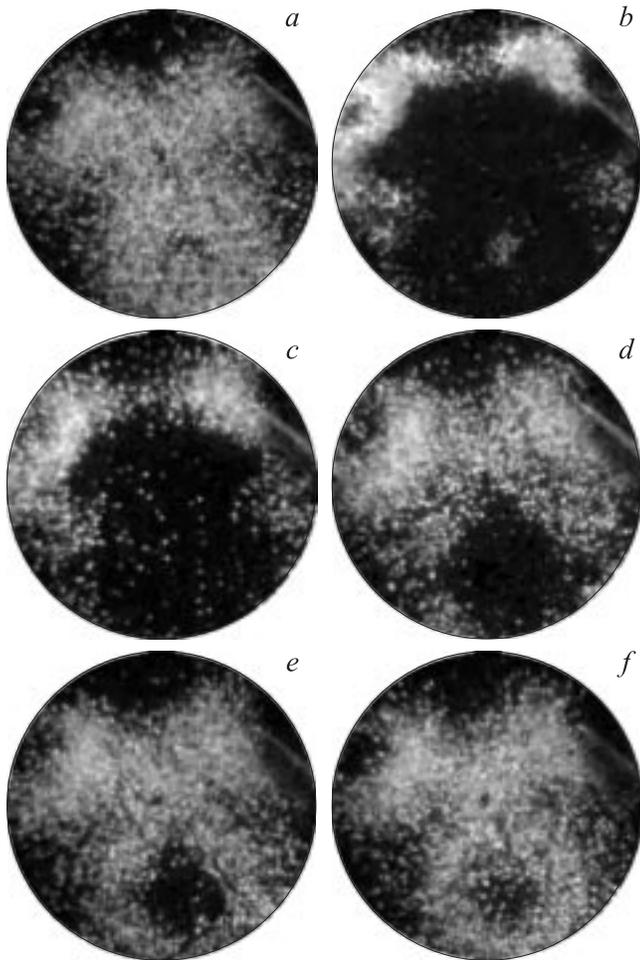


Рис. 3. Видеокадры изменения полевого десорбционного изображения поверхности пленки CsAu в течение одного периода колебаний при десорбции ионов Cs^+ .

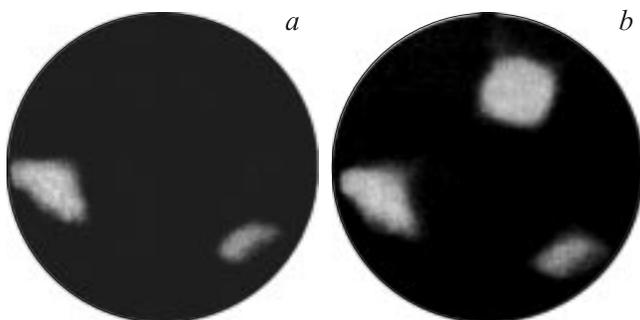


Рис. 4. Изменение полевого десорбционного изображения поверхности пленки CsAu при пульсации ионного тока Cs^+ с грани типа $\{011\}$ W (верхняя грань на рисунке). *a* — десорбция с двух граней типа $\{011\}$, *b* — десорбция со всех трех граней.

При дальнейшем увеличении поля наблюдается десорбция связанных, входящих в состав соединения, и внедренных в пленку атомов щелочного металла. Этот процесс обратим: при уменьшении поля за счет диффузии

атомов щелочного металла с периферии острия происходит восстановление разрушенного поверхностного слоя соединения. При десорбции в еще более сильных полях в масс-спектрах наблюдается появление кластерных ионов типа $M_n\text{Au}_m$ и необратимое разрушение поверхностного слоя соединения.

Нестационарные эффекты наблюдались на пленках соединения золото–щелочной металл (CsAu, KAu) при $T = 300\text{--}700\text{ K}$ в интервале полей $(1\text{--}4) \cdot 10^7\text{ V/cm}$ в режиме непрерывной полевой десорбции. Эти эффекты проявлялись при постоянных условиях эксперимента и состояли либо в периодических перемещениях зон десорбции по поверхности острия, либо в периодических пульсациях ионного тока с определенного участка поверхности. Период колебаний составлял от долей до нескольких десятков секунд и зависел от температуры и поля.

На рис. 3 и 4 приведены полевые десорбционные изображения непрерывного режима системы Cs–Au–W. Рис. 3 иллюстрирует пример периодических перемещений зоны десорбции ионов Cs^+ , а рис. 4 — пульсаций ионного тока.

Видеокадры на рис. 3 показывают изменение полевого десорбционного изображения пленки за один период колебаний при десорбции ионов Cs^+ с толстой (было нанесено несколько десятков монослоев золота) пленки соединения CsAu на W при наличии на поверхности пленки свободных адсорбированных атомов Cs. На рис. 3, *a* представлен начальный момент колебания. Происходит десорбция с поверхности всей вершины острия и достаточно интенсивная поверхностная диффузия атомов Cs с боковой поверхности острия. В некоторый момент времени наблюдается вспышка: исчезновение десорбции с центральной части острия и кратковременное усиление десорбции с его периферии (рис. 3, *b*). Затем начинается постепенное распространение зоны десорбции с краев к центру картины (рис. 3, *c–f*) и возвращение к исходному состоянию. Снова происходит вспышка и процесс повторяется. Время одного цикла не было строго постоянным и при данных условиях эксперимента составляло 8–14 с.

На рис. 4 показан пример другого типа колебаний (пульсации тока) и для другого количества золота (среднее его количество на острие составляло меньше одного монослоя). При данных условиях эксперимента десорбционный процесс состоял в постоянной десорбции ионов Cs^+ с двух граней типа $\{011\}$ и в периодических (на время менее 1 с) появлениях десорбции с третьей грани $\{011\}$ с промежутком между ними около 10 с.

Оба типа колебаний наблюдались в адсорбционных системах K–Au и Cs–Au при различных толщинах пленки и при изменении режимов переходили из одного типа в другой. В системе Na–Au–W наблюдалось только образование и разрушение соединения. Об этом свидетельствовало появление в масс-спектрах кластерных ионов соединения щелочной металл–золото. Нестационарных эффектов обнаружено не было.

4. Обсуждение результатов

Колебания ионного тока при полевой десорбции щелочных металлов с чистого вольфрама и других металлических подложек ранее не наблюдались. При всех условиях, когда происходила непрерывная полевая десорбция, ток был стабилен. Нанесение даже небольшого количества золота на поверхность вольфрама кардинально изменяло картину десорбции, приводя к описанным выше автоколебательным процессам. Таким образом, возникновение наблюдаемых нестационарных процессов связано с определенными свойствами данных адсорбционных систем, образованных на поверхности острия.

Предлагаемая нами модель, объясняющая возникновение наблюдаемого процесса колебаний полевой десорбции, основана на свойствах пленки соединения MAu (интерметаллической фазы сплава), образующегося на поверхности острия при адсорбции атомов золота и щелочных металлов, а также на особенностях поверхностной диффузии атомов щелочных металлов по пленке, полевой десорбции ионов M^+ с поверхности сплава и разрушения соединения в электрическом поле.

При построении модели учитывались следующие факты: скорость поверхностной диффузии и интенсивность полевой десорбции в случае пленки соединения значительно выше, чем на металлах, в том числе и на пленке золота на вольфраме, если соединение не образовано; диффузия щелочного металла с поверхности в объем золота и образование соединения при нанесении щелочного металла на золото в вакууме начинаются только тогда, когда поверхностная концентрация щелочного металла приближается к монослою; скорость диффузии атомов M в соединении MAu существенно выше, чем в металлическом золоте; в результате объемной диффузии атомов щелочного металла в объем пленки соединения на границе пленки с металлом происходит ионизация атомов щелочного металла и их движение обратно в виде положительно заряженных ионов; скорость перемещения ионов в диэлектрической пленке зависит от приложенного электрического поля [7,11–13].

При полевой десорбции щелочного металла с пленки соединения могут реализоваться три состояния поверхности пленки: пленка соединения с адсорбированными на ней атомами щелочного металла; пленка соединения без свободных поверхностных атомов щелочного металла; пленка с разрушенным приповерхностным слоем соединения с частичным удалением связанных атомов щелочного металла. Колебательный процесс связан с переходами из одного состояния в другое.

Первоначально, до приложения десорбирующего электрического поля, имеется пленка соединения с адсорбированным щелочным металлом. Десорбция начинается с удаления адсорбированного щелочного металла из области наибольшей напряженности поля в форме кратковременной вспышки ионного тока, аналогично случаю полевой десорбции щелочных металлов с чистых металлических подложек. На чистых металлах после

вспышки десорбция с центральной части острия не наблюдается — весь входящий с боковой поверхности острия щелочной металл десорбируется на периферии. Для получения десорбции с вершины острия необходимо снизить поле. Однако в отличие от чисто металлической поверхности диффузионные и десорбционные процессы на пленке соединения после вспышки не прекращаются. В освобожденной от адсорбированных атомов области щелочной металл из пленки соединения может выходить на поверхность и десорбироваться. Происходит разрушение поверхностного слоя соединения. Кроме того, вследствие быстрой десорбции положительных ионов щелочного металла во время вспышки на пленке соединения, обладающей свойствами широкозонного полупроводника (диэлектрика), остается отрицательный электрический заряд. Наличие отрицательного заряда на ограниченном участке поверхности приводит к скачкообразному уменьшению напряженности электрического поля и скорости полевой десорбции, что позволяет щелочному металлу диффундировать в эту область и там накапливаться. Начиная с краев области разрушенного соединения происходит постепенное восстановление покрытия пленки щелочным адсорбатом. В тех местах, где поверхностная концентрация адсорбата приближается к монослойной, происходит восстановление поверхностного слоя соединения. При этом возрастает скорость поверхностной диффузии по пленке. Из-за перепада скоростей диффузии на границе восстановленной зоны и разрушенного слоя восстановление пленки происходит медленно по сравнению со скоростью поверхностной диффузии по пленке восстановленного соединения. Большая часть приходящего адсорбата десорбируется с поверхности восстановленного соединения. Наблюдается распространение зоны десорбции внутрь области разрушенного соединения. Одновременно с процессом поверхностной диффузии идет процесс релаксации отрицательного заряда. Пленка соединения и покрытие ее щелочным металлом восстанавливаются, состояние системы возвращается к первоначальному и процесс повторяется.

В рамках этой модели можно объяснить и наблюдаемый эффект автоколебаний при субмонослойном покрытии золота на поверхности. Присутствие золота в этом случае не приводит к существенному изменению работы выхода поверхности вольфрама и полевых эмиссионных изображений. Примером таких колебаний являются периодические кратковременные вспышки тока полевой десорбции с граней типа $\{011\}$ (рис. 4) с относительно более длительными периодами отсутствия эмиссии ионов.

Объяснение этого факта может быть связано со свойством золота „декорировать“ кристаллические ступени на поверхности. При напылении золота его атомы перемещаются по плотно упакованным плоскостям и достраивают их ступени. Происходит процесс, аналогичный начальной стадии образования так называемых „воротничков“ [14]. Плоская грань оказывается окруженной пленкой золота. При напылении достаточного

количества щелочного металла и соответствующей температуре пленка золота превращается в пленку МАu, и при полевой десорбции на „воротничках“ происходят процессы, аналогичные описанным выше. Приложение электрического поля вызывает десорбцию щелочного металла с грани и с „воротничков“ в форме вспышки. На „воротничках“ происходит разрушение поверхностного слоя соединения и накапливается отрицательный заряд. В следующие моменты времени происходят диффузия щелочного металла в область „воротничков“, восстановление соединения и релаксация отрицательного заряда. После восстановления соединения возобновляются диффузия через „воротнички“ на грань и соответственно полевая десорбция атомов щелочного металла с этой грани. Появляется десорбционное изображение грани. По мере релаксации заряда увеличиваются электрическое поле на поверхности „воротничков“ и грани, что приводит к усилению десорбции атомов щелочного металла и разрушению соединения. Процесс повторяется и принимает автоколебательный характер.

Натрий (по сравнению с калием и цезием) обладает меньшей скоростью диффузии, большей энергией связи как с вольфрамом, так и с пленкой соединения и меньшим понижением работы выхода при его адсорбции. Отсутствие нестационарных эффектов в системе Na–Au–W, возможно, связано с меньшей скоростью диффузии атомов натрия по поверхности, а повышение температуры для ускорения диффузии приводит к увеличению проводимости соединения и уменьшению времени релаксации заряда в полупроводниковой пленке.

5. Заключение

Особенностью полевой десорбции ионов щелочных металлов из пленки, состоящей из атомов золота и щелочных металлов, является нестационарность этого процесса. В результате проведенных исследований удалось установить, что на процесс полевой десорбции ионов щелочных металлов помимо физико-химических свойств поверхности существенное влияние оказывает взаимодействие адсорбатов между собой, приводящее к образованию полупроводникового соединения. При этом оказывается, что при постоянных условиях (электрическое поле, температура) в системе щелочной металл–золото могут протекать процессы периодического разрушения и восстановления первоначального состояния системы, проявляющиеся в колебаниях ионного тока полевой десорбции. Основными факторами, влияющими на поток диффузии атомов щелочных металлов по поверхности, приводящий к восстановлению нарушенного слоя, являются переход поверхностного слоя из металлического в полупроводниковое состояние и оставляемый ионами на поверхности полупроводниковой пленки отрицательный заряд в процессе полевой десорбции, от времени релаксации которого, в частности, зависят параметры нестационарного процесса полевой десорбции.

Список литературы

- [1] Ю.А. Власов, Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. ЖТФ **57**, 2257 (1987).
- [2] D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov. Proc. 9th Int. Vac. Microelectron. Conf. St. Petersburg (1996). P. 47.
- [3] E.W. Müller, T.T. Tsong. Field ion microscopy, field ionization and field desorption. Pergamon Press. (1973). 139 p. [Э.В. Мюллер, Т.Т. Цонг. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. Наука, М. (1980)].
- [4] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Письма в ЖТФ **26**, 22 (2000).
- [5] W. Spicer, A.H. Sommer, J.C. White. Phys. Rev. **115**, 57 (1959).
- [6] М.В. Кнатько, В.И. Палеев, М.Н. Лапушкин. ЖТФ **68**, 104 (1998).
- [7] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. В кн.: Автоионная и автоэлектронная микроскопия и спектроскопия: история, достижения, современное состояние, перспективы / Под ред. А.Л. Суворова. Академпринт, М. (2003). С. 340.
- [8] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. ФТТ **46**, 1494 (2004).
- [9] D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov. Phys. Low-Dim. Struct. **7**, 93 (1997).
- [10] Д.П. Бернацкий, Ю.А. Власов, В.Г. Павлов. Письма в ЖТФ **12**, 806 (1986).
- [11] М.В. Кнатько, В.И. Палеев, М.Н. Лапушкин. Письма в ЖТФ **24**, 48 (1998).
- [12] M.V. Knat'ko, V.I. Paleev, M.N. Lapushkin. Phys. Low-Dim. Struct. **5/6**, 85 (1998).
- [13] М.В. Кнатько, М.Н. Лапушкин, В.И. Палеев. ЖТФ **75**, 109 (2005).
- [14] E.W. Müller. Z. Phys. **126**, 642 (1949).