

12,13

Диффузия и полевая десорбция атомов бария с неоднородной поверхности рения

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

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

E-mail: bernatskii@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 23 мая 2023 г.

В окончательной редакции 23 мая 2023 г.

Принята к публикации 13 июня 2023 г.

С помощью полевой десорбционной микроскопии показано, что характер десорбции электрическим полем адсорбированных атомов бария на неоднородной по работе выхода квазисферической поверхности монокристалла рения зависит от скорости диффузии атомов адсорбата по поверхности. При отсутствии диффузии атомов бария по поверхности ($T = 300$ К) наблюдается импульсный характер десорбции. При температуре рения $T = 700$ К на поверхности устанавливается миграционное равновесие, при котором концентрация адатомов бария на гранях монокристалла рения может быть различной. Показано, что в этом случае реализуется стационарный режим полевой десорбции, при котором эмиссия ионов бария идет с граней, обладающих более высокой работой выхода.

Ключевые слова: полевая десорбционная микроскопия, миграционное равновесие, монокристалл рения, работа выхода.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56162.87

1. Введение

Десорбция в электрическом поле атомов щелочноземельных металлов, в частности, бария, предварительно адсорбированных на поверхности химически стойких тугоплавких металлов, изучение влияния параметров подложки на процессы образования ионов представляют как научный, так и практический интерес. В настоящее время получение ионных потоков в результате полевой десорбции достаточно широко используется в различных областях (ионно-лучевые технологии, масс-спектрометрия, полевая микроскопия и др.) [1–5].

Под десорбцией в электрическом поле (полевая десорбция) обычно понимается удаление с поверхности адсорбированных атомов или молекул в виде ионов (ионная эмиссия). Для реализации полевой десорбции необходимы поля с напряженностью $\sim 10^7 - 10^8$ В/см и более, и она существует в широкой области температур, в том числе низких. Чтобы получить такую высокую напряженность электрического поля на поверхности образца, его изготавливают в виде острия с радиусом закругления 10–1000 нм. Поверхность острия после температурной обработки приобретает квазисферическую монокристаллическую форму. Неоднородности, присутствующие на поверхности острия, такие как плоские низкоиндексные грани монокристалла, различные наноструктуры (микроноросты, графеновые и графитовые наноструктуры и др.) оказывают влияние на процесс полевой десорбции вследствие изменения локальной напряженности электрического поля, интеркаляции атомов адсорбата графеновыми наноструктурами, что позволяет визуализировать модификацию эмиссионной поверхно-

сти. Из теории сил изображения для полевой десорбции следует, что величина напряженности электрического поля, необходимая для десорбции, зависит от теплоты испарения адатома, потенциала ионизации адатома, работы выхода поверхности и от поляризуемостей адатома и образовавшегося иона. Для щелочных металлов значения поляризуемости адатома и свободного иона малы (менее 5 \AA^3) [6,7], и они не оказывают существенного влияния на величину напряженности электрического поля. Для адатомов бария ситуация иная. Поляризуемость адатома бария на порядок превышает поляризуемость свободного иона и резко уменьшается с увеличением степени покрытия, что должно отразиться на величине напряженности десорбирующего поля.

Особый интерес представляет использование полевой десорбции для получения увеличенного изображения поверхности образца, с которого происходит десорбция (полевая десорбционная микроскопия). В непрерывной десорбционной микроскопии в качестве источника ионов (изображающего адсорбата) преимущественно используются металлы, атомы которых сравнительно слабо связаны с поверхностью, диффундируют по поверхности и десорбируются с нее при относительно низких температурах и напряженностях электрического поля. Наиболее удобны в этом отношении и чаще всего используются щелочные металлы. В то же время, щелочноземельные металлы имеют некоторые потенциально полезные для полевой десорбционной микроскопии особенности. Атомы щелочных металлов при адсорбции на металлической подложке находятся в ионизованном состоянии и взаимодействуют между собой и с подложкой почти

полностью электростатически. Щелочноземельные атомы за счет второго валентного электрона могут осуществлять химическое взаимодействие. Взаимодействие с дефектами поверхности, кристаллическими ступенями, примесями и структурами адсорбатов может выявлять эти объекты. В связи с этим представляет интерес изучение особенностей полевой десорбции щелочноземельных металлов.

2. Методика эксперимента

Для получения полевых десорбционных и полевых электронных изображений поверхности в нанометровом масштабе использовался полевой эмиссионный микроскоп [8]. Увеличенное изображение образуется за счет проекции на люминесцентный экран поверхности образца эмитируемыми электронами (полевое электронное изображение) или ионами (полевое десорбционное изображение). Для регистрации слабых токов перед люминесцентным экраном располагалась сборка из двух микроканальных пластин диаметром 56 mm. Образец в виде острия с радиусом вершины порядка 500 nm изготавливался из рениевой проволоки путем электрохимического травления. Затем в высоком вакууме (давление $p \approx 5 \cdot 10^{-9}$ Torr) непосредственно в камере полевого эмиссионного микроскопа осуществляли отжиг образца при температуре $T = 2500$ K. Во время отжига происходила очистка образца и формирование монокристаллической квазисферической поверхности вершины острия с плоскими низкоиндексными гранями. Образование монокристаллической вершины рениевого эмиттера сопровождалось появлением стандартного для кристаллов с гексагональной плотноупакованной решеткой полевого электронного изображения [9]. В режиме полевого электронного микроскопа осуществлялась визуализация полевого электронного изображения, проводилось измерение тока полевой электронной эмиссии и снятие вольт-амперных характеристик Фаулера–Нордгейма для определения работы выхода поверхности и параметров острия. Режим полевой десорбционной микроскопии [10] позволял визуализировать процесс полевой десорбции бария с поверхности в нанометровом масштабе, определять места локализации эмиссии ионов бария, определять напряженность электрического поля, при котором происходила десорбция. Сравнение полевых десорбционных изображений с полевыми электронными изображениями позволяло определять влияние локальной работы выхода и напряженности электрического поля на локализацию десорбции на поверхности эмиттера.

3. Результаты и обсуждение

Для оценки величины напряженности электрического поля F на поверхности рениевого образца вычисляли фактор электрического поля β из экспериментально снятых характеристик Фаулера–Нордгейма для чистого

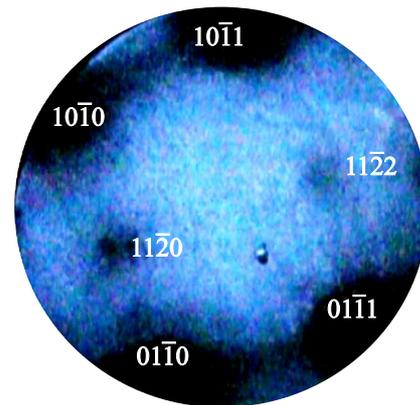


Рис. 1. Полевое электронное изображение рениевого образца.

эмиттера при известном значении работы выхода [11]. Величина β для полевого эмиттера, используемого в экспериментах, получилась равной $\beta = 3600 \text{ cm}^{-1}$. Напряженность десорбирующего поле F вычисляли по формуле

$$F = \beta \cdot U_d, \quad (1)$$

где U_d — напряжение на полевом эмиттере, при котором наблюдается десорбция. Максимальное напряжение, подаваемое на эмиттер в используемом полевом микроскопе, составляло 30 kV, что соответствует максимальному значению напряженности электрического поля F на поверхности образца $\sim 1.1 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$. Для оценки степени покрытия поверхности (θ) рения барием снималась зависимость работы выхода ϕ от времени напыления бария. Эта зависимость, характерная для щелочных и щелочноземельных металлов, проходит через минимум в области оптимального покрытия, соответствующего ~ 0.7 монослойного покрытия [12]. Работу выхода образца ϕ после напыления атомов бария определяли по формуле

$$\phi = \phi_0 \cdot (U/U_0)^{2/3}, \quad (2)$$

где ϕ_0 — работа выхода поверхности чистого рения ($\phi_0 = 5 \text{ eV}$), U_0 — напряжение на чистом эмиттере, и U — напряжение на эмиттере после адсорбции атомов бария, измеренные при одном и том же токе полевой электронной эмиссии [13]. На рис. 1 приведено полевое электронное изображение поверхности рениевого образца при напряжении 10 kV. Плоские низкоиндексные грани монокристалла рения изображены темными областями, на которых указаны индексы граней.

После напыления небольшой дозы бария при температуре рения $T = 300$ K напряжение на эмиттере понижалось до $U = 8.4 \text{ kV}$. Работа выхода, вычисленная по формуле (2) составила $\phi = 4.5 \text{ eV}$, что соответствует степени покрытия барием $\theta = 0.05$ от монослойного покрытия. Полевое электронное изображение при этом практически не изменялось, т.к. напыление проводилось равномерным потоком атомов бария на образец, и диффузия атомов бария по поверхности отсутствовала. В ре-

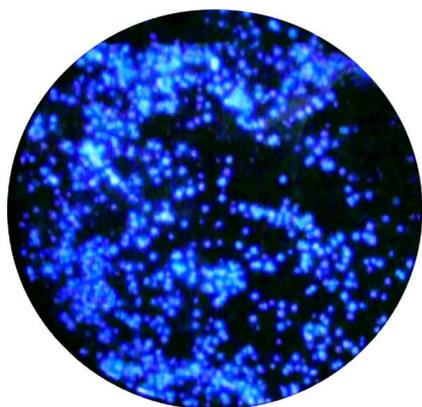


Рис. 2. Вспышка полевой десорбции бария при степени покрытия $\theta = 0.05$, 300 К и $U_d = 27$ kV.

жиме полевой десорбционной микроскопии полярность напряжения менялась (плюс на образце). Напряжение постепенно увеличивали, и при напряжении на эмиттере $U_d = 27$ kV наблюдалась полевая десорбция бария в виде вспышки (рис. 2). Напряженность электрического поля, вычисленная по формуле (1), при которой наблюдалась полевая десорбция бария при температуре $T = 300$ К, составила $0.97 \cdot 10^8$ V/cm.

Как видно из рис. 2, полевая десорбция бария при $T = 300$ К идет на всей площади эмиттера попавшей в область регистрации. Нет явно выделенных областей, на которых наблюдается более интенсивная эмиссия ионов бария.

Энергетический барьер $Q_n(F)$, который надо преодолеть при термической активации для удаления адсорбированного атома в виде n -кратно заряженного иона в модели сил изображения, определяется выражением [7]:

$$Q_n(F) = \Lambda(\theta) + \sum I_n - n\varphi(\theta) - (ne)^{3/2}F^{1/2} + \Delta E_p(\theta), \quad (3)$$

где Λ — теплота испарения атома, $\sum I_n$ — сумма потенциалов ионизации, φ — работа выхода поверхности, e — заряд электрона, F — напряженность приложенного электрического поля, ΔE_p — поляризационная поправка, равная $1/2(\alpha_a - \alpha_i)F^2$, где α_a — поляризуемость адсорбированного атома, α_i — поляризуемость десорбирующегося иона. Время τ , необходимое для полевой десорбции при термической активации, определяется уравнением Аррениуса

$$\tau = 1/\nu_0 \cdot \exp(Q_n/k_B T), \quad (4)$$

где ν_0 — вибрационная частота, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Из соотношений (3) и (4) можно написать выражение для оценки величины напряженности электрического поля, необходимого для десорбции

$$(ne)^{3/2}F^{1/2} = \Lambda + \sum I_n - n\varphi - k_B T \cdot \ln(\tau \nu_0) + \Delta E_p. \quad (5)$$

Полевая десорбция бария (рис. 2) наблюдается по всей области регистрации, в том числе с граней рения типа $(10\bar{1}0)$. Поэтому для оценки напряженности электрического поля F по формуле (5), величины теплоты испарения атомов бария Λ , работы выхода поверхности φ возьмем известные значения для грани рения $(10\bar{1}0)$ [14]. Время десорбции τ в наших экспериментах не превышало 1 s, а значение вибрационной частоты ν_0 примем равным $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [15]. Величина поляризуемости α_a адсорбированного атома бария зависит от степени покрытия θ и составляет $\alpha_a = 30 \text{ \AA}^3$ (при концентрации $n = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) и становится меньше 3 \AA^3

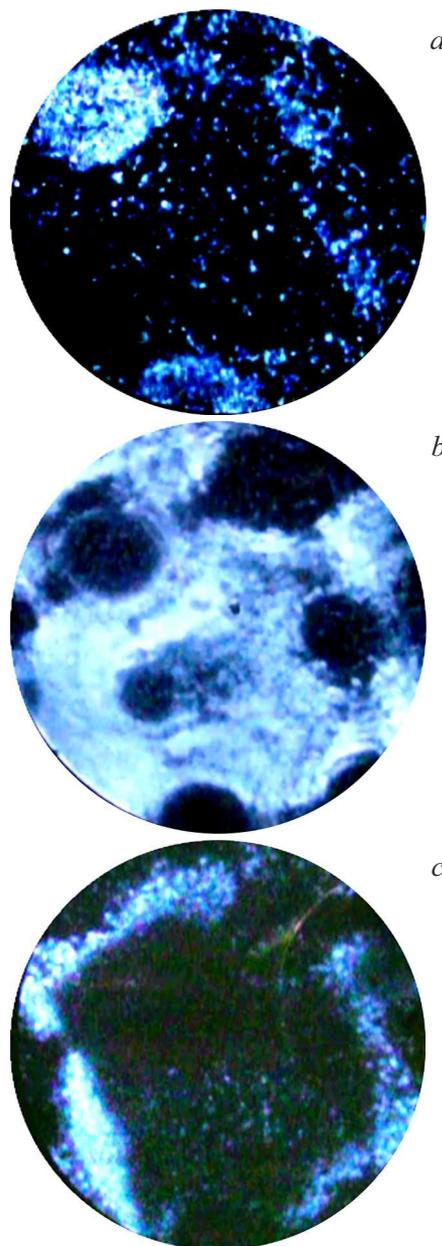


Рис. 3. Полевая десорбция бария при $T = 700$ К, степени покрытия 0.1 и напряжении десорбирующего электрического поля: а) 21 kV; б, в) 24 kV.

Таблица 1. Рассчитанные значения напряженности десорбирующих полей F для ионов Ba^{++} и Ba^+ при температуре рениевого острья $T = 300$ К

θ	$\sim 0.01 (< 10^{13} \text{ cm}^{-2})$	$0.1 (1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2})$	$0.2 (1.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2})$
$\Lambda, \text{ eV}$	4.8	4.4	4.2
$\varphi, \text{ eV}$	5.1	3.9	2.9
$Ba^{++}; F, \text{ V} \cdot \text{ cm}^{-1}$	$0.9 \cdot 10^8 (0.7 \cdot 10^8)$	$1.1 \cdot 10^8 (1.1 \cdot 10^8)$	$1.4 \cdot 10^8 (1.4 \cdot 10^8)$
$Ba^+; F, \text{ V} \cdot \text{ cm}^{-1}$	$1.7 \cdot 10^8$	$1.9 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^8$

Таблица 2. Значения десорбирующих полей F для ионов Ba^{++} и Ba^+ при температуре рениевого острья $T = 700$ К

θ	$\sim 0.01 (< 10^{13} \text{ cm}^{-2})$	$0.1 (1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2})$	$0.2 (1.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2})$
$\Lambda, \text{ eV}$	4.8	4.4	4.2
$\varphi, \text{ eV}$	5.1	3.9	2.9
$Ba^{++}; F, \text{ V} \cdot \text{ cm}^{-1}$	$0.7 \cdot 10^8 (5.4 \cdot 10^7)$	$0.9 \cdot 10^8 (0.9 \cdot 10^8)$	$1.2 \cdot 10^8 (1.2 \cdot 10^8)$
$Ba^+; F, \text{ V} \cdot \text{ cm}^{-1}$	$1.2 \cdot 10^8$	$1.5 \cdot 10^8$	$1.9 \cdot 10^8$

при концентрации бария $n > 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [6]. Величина поляризуемости для двухзарядного иона бария α_i составляет 1.7 \AA^3 [16]. Результаты расчета десорбирующего поля F для однозарядных и двухзарядных ионов бария при температуре рениевого острья $T = 300$ К приведены в таблице 1 (в скобках приведены значения напряженности электрического поля F без учета поляризационной поправки ΔE_p).

Рассчитанная величина напряженности десорбирующего электрического поля F в области малых покрытий для двухзарядных ионов бария достаточно хорошо совпадает с экспериментально полученным значением ($F = 0.97 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$). Следует отметить, что величина поляризуемости адсорбированного атома бария имеет существенно большее значение в области малых покрытий (30 \AA^3) по сравнению с поляризуемостью двухзарядного иона (1.7 \AA^3). Поэтому поляризационная поправка ΔE_p в формуле (5) имеет значение лишь в области малых покрытий $\theta < 0.1$.

При температуре эмиттера $T = 700$ К, когда за счет поверхностной диффузии устанавливается миграционное равновесие атомов бария на неоднородной по работе выхода поверхности, процесс полевой десорбции существенно изменяется. В условиях миграционного равновесия происходит перераспределение концентрации адсорбата на различных участках поверхности в зависимости от локальной теплоты испарения адатомов Λ с этих участков [17]. После напыления бария ($\theta = 0.1$ монослойного покрытия) напряжение появления полевого электронного изображения понизилось до 7 kV , что соответствует работе выхода $\varphi = 3.9 \text{ eV}$. В режиме полевой десорбции при напряжении на эмиттере 21 kV и температуре 700 К появилась стационарная эмиссия ионов бария из области граней типа $(10\bar{1}0)$ (рис. 3, а).

Напряженность десорбирующего электрического поля, при которой появилась десорбция, уменьшилась по сравнению с комнатной температурой и составила $F = 0.8 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$. Это значение согласуется с расчетными значениями в области малых покрытий, приведенными в табл. 2, при температуре эмиттера $T = 700$ К для двухзарядных ионов бария.

В скобках таблицы 2 приведены расчетные значения напряженности электрического поля F без учета поляризационной поправки, которые оказываются заниженными в области малых покрытий ($\theta < 0.1$). Учет поляризационной поправки приводит к небольшому выравниванию напряженности по поверхности с разной концентрацией адсорбата, что может сказываться на увеличении площади десорбции. Стационарность наблюдаемого процесса подтверждает установление миграционного равновесия на поверхности за счет диффузии адсорбированных атомов бария с периферийных участков поверхности эмиттера на вершину. При этом оказываются, что наиболее выгодные условия полевой десорбции реализуются преимущественно на гранях рения типа $(10\bar{1}0)$ (более высокие значения работы выхода φ и меньшие значения теплоты испарения адатомов Λ). Когда вследствие полевой десорбции при дальнейшем увеличении напряжения на эмиттере (24 kV) концентрация адатомов бария уменьшается, реализуются условия для полевой десорбции со всей поверхности вершины эмиттера, и наблюдается лавинообразная десорбция (вспышка) с вершины эмиттера (рис. 3, б). При этом формируется довольно четкое поле десорбционное изображение поверхности эмиттера. Темные области на поле десорбционном изображении во время вспышки соответствуют плоским низкоиндексным плоскостям монокристалла рения, которые обладают более высокой

работой выхода. Появление темных областей во время лавинообразной вспышки свидетельствует о более высокой скорости десорбции бария с плоских низкоиндексных граней эмиттера по сравнению с другими областями, и десорбции бария с этих областей до вспышки. Лавинообразная вспышка происходит с области эмиттера, где напряженность электрического поля превышает пороговое для десорбции значение. Поэтому после вспышки остается контур полевой десорбции (рис. 3, с), где напряженность электрического поля имеет достаточное значение для десорбции, при котором диффузионный и десорбционный потоки на поверхности эмиттера уравниваются. Адаомы бария двигаются с боковой поверхности эмиттера к вершине в неоднородном электрическом поле и десорбируются на контуре. Аналогичное поведение полевой десорбции наблюдалось и при полевой десорбции щелочных металлов [18,19]. Образуется второе стационарное состояние, которое характеризуется отсутствием адатомов бария внутри контура. Весь барий, поступающий на вершину эмиттера, десорбируется на границе контура. При небольшом изменении напряжения на эмиттере можно было визуально наблюдать, как границы контура расходятся от центра или сходятся к центру, практически следуя за изменением напряжения и визуализируя диффузионный процесс (миграцию адатомов бария в неоднородном электрическом поле).

4. Выводы

1. С помощью полевой десорбционной микроскопии установлено, что характер полевой десорбции адатомов бария с поверхности рения зависит от скорости диффузии адсорбата на поверхности.

2. При температуре рениевого образца $T = 300$ К реализуется импульсный характер десорбции (эмиссии ионов) с мест, где напряженность электрического поля достигает значений, необходимых для десорбции. При температуре образца 700 К, когда вследствие поверхностной диффузии устанавливается миграционное равновесие, при котором концентрация адатомов на разных участках поверхности эмиттера зависит от локальной теплоты испарения, кроме импульсной, может быть и стационарная десорбция.

3. Стационарный режим реализуется с мест поверхности, обладающих большей работой выхода, что согласно модели сил изображения для полевой десорбции требует меньших значений напряженности испаряющего электрического поля.

4. Если при установившемся стационарном режиме увеличивать напряженность электрического поля, то при некоторой напряженности происходит лавинообразная (импульсная) десорбция бария со всей поверхности образца, где имеется достаточное электрическое поле. После лавинообразной вспышки возникает второе стационарное состояние (в виде контура), когда скорость

поступления адатомов бария в зону десорбции становится равной скорости полевой десорбции.

5. Показано, что при оценке напряженности электрического поля, необходимого для десорбции, следует учитывать поляризуемость адатомов бария в области субмонослойного покрытия.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме 0040-2014-0021.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.H. Gross. *EJMS* **29**, 1, 21 (2023).
- [2] З.А. Исаханов, И.О. Косимов, Б.Э. Умирзаков, Р.М. Ёркулов. *ЖТФ* **90**, 1, 123 (2020). [Z.A. Isakhanov, I.O. Kosimov, V.E. Umirzakov, R.M. Erkulov. *Tech. Phys.* **65**, 1, 114 (2020).]
- [3] Ю.П. Маишев. *Микроэлектроника* **48**, 6, 403 (2019). [Y.P. Maishev. *Russ. Microelectronics* **48**, 6, 403 (2019).]
- [4] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. В *Межвуз. сб. науч. тр.* / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Твер. гос. ун-т, Тверь **10** (2017). С. 99.
- [5] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. *Письма в ЖТФ* **44**, 4, 103 (2018). [D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov. *Tech. Phys. Lett.* **44**, 2, 178 (2018)].
- [6] Е.В. Клименко, А.Г. Наумовец. *ФТТ* **13**, 1, 33 (1971).
- [7] Э.В. Мюллер, Т.Т. Цонг. *Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение*. Наука, М. (1980). 218 с. [E.W. Müller, T.T. Tsong. *Progress Surf. Sci.* **4**, 1 (1974).]
- [8] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **73**, 5, 713 (2009). [D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov. *Bull. RAS: Phys.* **73**, 5, 673 (2009).]
- [9] T. Beach, R. Vanselow. *Appl. Phys.* **4**, 3, 265 (1974).
- [10] D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov. *Phys. Low-Dim. Struct.* **7**, 51 (1994).
- [11] А.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. *Эмиссионная электроника*. Наука, М. (1966). 559 с.
- [12] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. В *Межвуз. сб. науч. тр.* / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Твер. гос. ун-т, Тверь **9** (2017). С. 89.
- [13] L. Schmidt, R. Gomer. *J. Chem. Phys.* **42**, 10, 3573 (1965).
- [14] В.К. Медведев, И.Н. Яковкин. *ФТТ* **23**, 3, 669 (1981).
- [15] Э.В. Мюллер. *УФН* **LXXVII**, 3, 481 (1962).
- [16] A. Dalgarno. *Adv. Phys.* **11**, 44, 281 (1962).
- [17] В.Н. Шредник, Е.В. Снежко. *ФТТ* **6**, 11, 3409 (1964).
- [18] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. В *Межвуз. сб. науч. тр.* / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Твер. гос. ун-т, Тверь **11** (2019). С. 91.
- [19] Y. Suchorski. In: *Surface Science Tools for Nanomaterials Characterization* / Ed. C.S.S.R. Kumar. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2015). P. 227–272.

Редактор Е.В. Толстякова