

08,10

## Образование кластерных ионов цезия в электрическом поле на наноструктурированной 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 20 мая 2024 г.

В окончательной редакции 20 мая 2024 г.

Принята к публикации 6 июня 2024 г.

С помощью полевой десорбционной микроскопии и времяпролетного масс-анализа ионов, образуемых при полевой десорбции, показано, что при адсорбции атомов цезия на квазисферической наноструктурированной поверхности монокристалла рения происходит образование многоатомных кластерных ионов цезия ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cs}_2^+$ ,  $\text{Cs}_3^+$ ,  $\text{Cs}_4^+$ ,  $\text{Cs}_5^+$ ). Напряженность электрического поля, необходимого для десорбции ионов цезия, соответствует расчетным значениям, полученным в модели сил изображения для полевой десорбции щелочных металлов. Многоатомные кластеры цезия образуются при большей по сравнению с одноатомными напряженности десорбирующего электрического поля, несмотря на то, что они обладают меньшим потенциалом ионизации. Это указывает на большее значение энергии связи этих кластеров с поверхностью. Обнаружено, что распределение кластеров по массам при полевой десорбции зависит от величины напряженности электрического поля.

**Ключевые слова:** цезий, рений, полевая десорбция, кластеры.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58396.130

### 1. Введение

Взаимодействие адсорбированных на поверхности твердого тела атомов имеет значение во многих областях науки и техники, таких как гетерогенный катализ, рост кристаллов, нанотехнология, микроэлектроника. Для большинства адсорбатов было обнаружено образование двумерных и трехмерных ассоциатов (островков, кластеров) на поверхности. Но это не относится к щелочным металлам. Атомы щелочных металлов либо хаотично разбросаны по поверхности, либо образуют упорядоченные двумерные решетки [1]. Только при низких (криогенных) температурах происходит образование многослойных структур.

Кластеры, состоящие из атомов металлов, представляют интерес для научных исследований и имеют широкое применение в различных нанотехнологиях [2–4]. Поэтому в последнее десятилетие уделяется повышенное внимание изучению процессам образования кластеров [5].

Взаимодействие адсорбированных атомов на поверхности влияет на предпочтительные структуры кластеров по сравнению с кластерами в вакууме. В настоящей работе с помощью времяпролетного масс-анализа и полевой десорбционной микроскопии [6,7] исследуется образование ионных кластеров цезия на наноструктурированной поверхности монокристалла рения в электрическом поле. Известно, что образование ионов цезия в процессе полевой десорбции требует сравнительно низких десорбирующих полей ( $\sim 10^7$  V/cm). В модели сил изображения для полевой десорбции это объясняется малым потенциалом ионизации атома цезия и

слабой связью адсорбированных атомов с поверхностью металла [7].

Данная работа посвящена идентификации и изучению образования кластеров щелочных металлов (Cs), которые имеют более низкие потенциалы ионизации по сравнению с атомами [8]. Образование кластерных ионов в описываемых экспериментах происходит при полевой десорбции с наноструктурированной и неоднородной по работе выхода поверхности. Близкая по форме к полусфере поверхность монокристалла, на которой образуются кластеры, состоит из кристаллических плоскостей размером 1–100 nm и ступеней моноатомной высоты.

### 2. Методика эксперимента

Для проведения исследований использовался полевой электронный и десорбционный микроскоп с широкоугольным атомным зондом [9]. Увеличенное изображение поверхности рениевого образца в виде острия, вершина которого имеет квазисферическую монокристаллическую форму, образуется на люминесцентном экране за счет проекции поверхности эмитирующими электронами (полевое электронное изображение) или ионами (полевое десорбционное изображение). Для регистрации слабых токов с образца перед люминесцентным экраном располагалась сборка из двух микроканальных пластин диаметром 56 mm. Образец изготавливался из рениевой проволоки диаметром 0.1 mm, одним концом приваренной к вольфрамовой дужке. Другой конец рениевой проволоки помещался в раствор для электрохимическо-

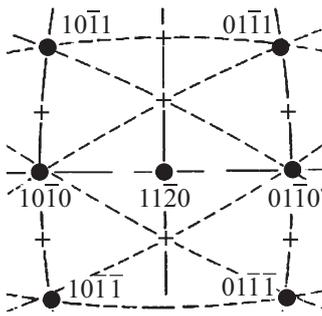


Рис. 1. Стандартная проекция для гексагональных кристаллов с центральной осью (1120) (центральная часть).

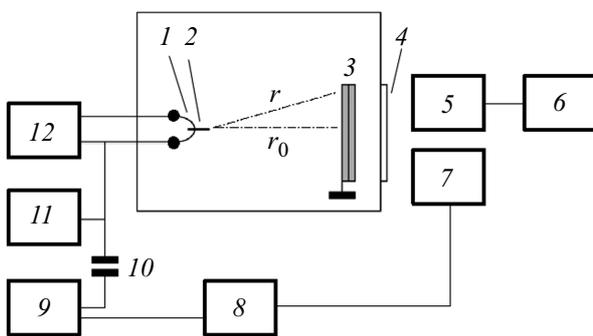


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

го травления. В результате электрохимического травления образцовывалось острие с радиусом вершины порядка 500 нм. Затем в высоком вакууме (давление  $p \sim 5 \cdot 10^{-9}$  Торр) непосредственно в камере полевого эмиссионного микроскопа осуществляли отжиг эмиттера при температуре  $T = 2500$  К.

Во время отжига происходила очистка образца и формирование монокристаллической квазисферической поверхности вершины острия с плоскими низкоиндексными гранями кристалла рения. На рис. 1 приведена схема плоскостей в стандартной проекции для кристаллов с гексагональной плотноупакованной решеткой с центральной осью (1120) [10]. Образование монокристаллической вершины рениевого эмиттера сопровождалось появлением стандартного для кристаллов с гексагональной плотноупакованной решеткой полевого электронного изображения [11].

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2, где 1 — дужка, на которую приварено рениевое острие, 2, 3 — сборка из двух микроканальных пластин диаметром 56 мм, 4 — люминесцентный экран, 5 — видеокамера, 6 — компьютер, 7 — фотоумножитель с усилителем, 8 — запоминающий осциллограф, 9 — регулируемый генератор высоковольтных наносекундных импульсов, 10 — разделительная емкость, 11 — регулируемый высоковольтный источник постоянного напряжения, 12 — блок нагрева образца.

В режиме полевого электронного микроскопа осуществлялась регистрация полевого электронного изображения, проводилось измерение тока полевой электронной эмиссии, снятие вольт-амперных характеристик для построения графиков Фаулера–Нордгейма, определение работы выхода поверхности и полевых параметров образца. Режим полевой десорбционной микроскопии [12] позволял визуализировать процесс полевой десорбции адсорбированных атомов цезия с поверхности, определять напряженность электрического поля, при котором происходила десорбция, наблюдать миграцию адсорбированных атомов цезия по поверхности. Сравнение полевых электронных изображений с полевыми десорбционными изображениями позволяло определять места локализации десорбции на поверхности образца в нанометровом масштабе.

В режиме широкоугольного атомного зонда путем измерения времени пролета ( $t$ ) десорбированных ионов от поверхности образца до детектора, состоящего из двух микроканальных пластин (МКП) и люминесцентного экрана, можно было оценить массы десорбированных ионов. Для этого использовали формулу

$$t = r_0(2q\Sigma U/m)^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $r_0$  — расстояние от поверхности образца до детектора,  $q$  — заряд иона,  $\Sigma U = U_0 + U_p$  — разность потенциалов между образцом и МКП,  $U_0$  — постоянное напряжение,  $U_p$  — импульсное напряжение,  $m$  — масса иона [13]. Разность потенциалов между образцом и детектором создавалась с помощью постоянного напряжения (0–30 кВ) от источника 11 и импульсного напряжения от источника 9 через разделительную емкость 10. Параметры импульса напряжения могли варьироваться по амплитуде (0–4 кВ) и длительности (2–20 нс).

Для полевой десорбции адсорбированного атома в виде однократно заряженного иона необходимо преодолеть энергетический барьер  $Q(F)$ , который в модели сил изображения будет определяться выражением [7]:

$$Q(F) = \Lambda(\vartheta) + I - \varphi(\theta) - e^{3/2}F^{1/2} + \Delta E_p(\theta), \quad (2)$$

где  $\Lambda$  — теплота десорбции атома,  $I$  — потенциал ионизации атома,  $\varphi$  — работа выхода поверхности,  $e$  — заряд электрона,  $F$  — напряженность приложенного электрического поля,  $\theta$  — степень покрытия адсорбатом поверхности,  $\Delta E_p$  — поляризационная поправка, равная  $1/2(\alpha_a - \alpha_i)F^2$ , где  $\alpha_a$  — поляризуемость адсорбированного атома,  $\alpha_i$  — поляризуемость десорбирующегося иона. Для адсорбированных атомов цезия поляризуемость  $\alpha_a$  мала и не превышает  $3 \text{ \AA}^3$  [14], и для иона цезия  $\alpha_i$  тоже не превышает  $3 \text{ \AA}^3$  [15]. Поэтому поляризационную поправку  $\Delta E_p$  в выражении для  $Q(F)$  можно не учитывать. Время  $\tau$  необходимое для полевой десорбции при термической активации определяется

уравнением Аррениуса

$$\tau = 1/\nu_0 \exp(Q/kT), \quad (3)$$

где  $\nu_0$  — вибрационная частота,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Из соотношений (2) и (3) можно написать выражение для оценки величины напряженности электрического поля  $F$  необходимого для десорбции выбранного адсорбата

$$e^{3/2}F^{1/2} = \Lambda + I - \varphi - kT \ln(\tau \nu_0). \quad (4)$$

Величина температурной поправки  $\Delta E = kT \ln(\tau \nu_0)$  при комнатной температуре  $T = 300$  К лежит в пределах  $0.78-0.5$  eV [16]. При температуре образца  $T = 300$  К происходит достаточно интенсивная поверхностная диффузия адсорбированных атомов цезия и устанавливается миграционное равновесие атомов цезия на наноструктурированной и неоднородной по работе выхода поверхности. В условиях миграционного равновесия распределение концентрации адсорбата на участках поверхности образца соответствует теплоте испарения адатомов  $\Lambda$  (чем больше  $\Lambda$ , тем больше поверхностная концентрация адсорбата) [17]. Режим миграционного равновесия адсорбата на поверхности образца характеризуется тем, что при десорбции адатомов с поверхности, вследствие диффузии адатомов в зону десорбции в неоднородном электрическом поле, происходит восстановление концентрации адсорбата на вершине образца за счет поступления адатомов с боковой поверхности. При этом величина десорбирующего поля  $F$ , зависящая от степени покрытия, не изменяется, и процесс полевой десорбции может идти достаточно долго.

Для получения масс-спектра ионов цезия, десорбирующихся в электрическом поле, к образцу прикладывается постоянное напряжение и импульсное. Импульс напряжения от генератора  $\mathcal{G}$  (рис. 2) поступает на образец, вызывает десорбцию адсорбата и одновременно запускает развертку запоминающего осциллографа  $\mathcal{O}$ . Через время  $t$  ионы цезия попадают на детектор, где формируется импульс напряжения, поступающий на запоминающий осциллограф. Измеряя время пролета ионов  $t$  на калиброванной развертке осциллографа можно оценить массы ионов. Вследствие того, что в широкоугольном атомном зонде ионы двигаются по радиусам с квазисферической поверхности образца, а детектор представляет собой плоскую поверхность МКП, то расстояния от образца до МКП для ионов, десорбирующихся с различных участков поверхности, будут разными ( $r_0$  и  $r$  на рис. 2). Это будет вносить неопределенность в идентификации многоатомных кластеров. В случае необходимости, эту неопределенность можно уменьшить, ограничивая область регистрации с помощью диафрагм.

### 3. Результаты и обсуждение

Для определения напряженности электрического поля  $F$  на поверхности рениевого образца вычисляли фактор

электрического поля ( $\beta$ ) из экспериментально полученных характеристик Фаулера–Нордгейма [18]. Величина  $\beta$  для полевого эмиттера, используемого в экспериментах, получилась равной  $\beta = 3600$  cm<sup>-1</sup>. Напряженность электрического поля  $F$  определяли по формуле  $F = \beta U$ , где  $U$  — напряжение на образце. Напряжение на образце можно было повышать до 30 kV, что соответствовало максимальному значению напряженности электрического поля  $F$  на поверхности образца  $\sim 1.1 \cdot 10^8$  V/cm. Для оценки степени покрытия ( $\theta$ ) поверхности образца цезием снималась зависимость работы выхода ( $\varphi$ ) от времени напыления цезия. Эта зависимость, характерная для щелочных и щелочноземельных металлов, проходит через минимум в области оптимального покрытия. Работу выхода поверхности образца при напылении атомов цезия определяли по формуле

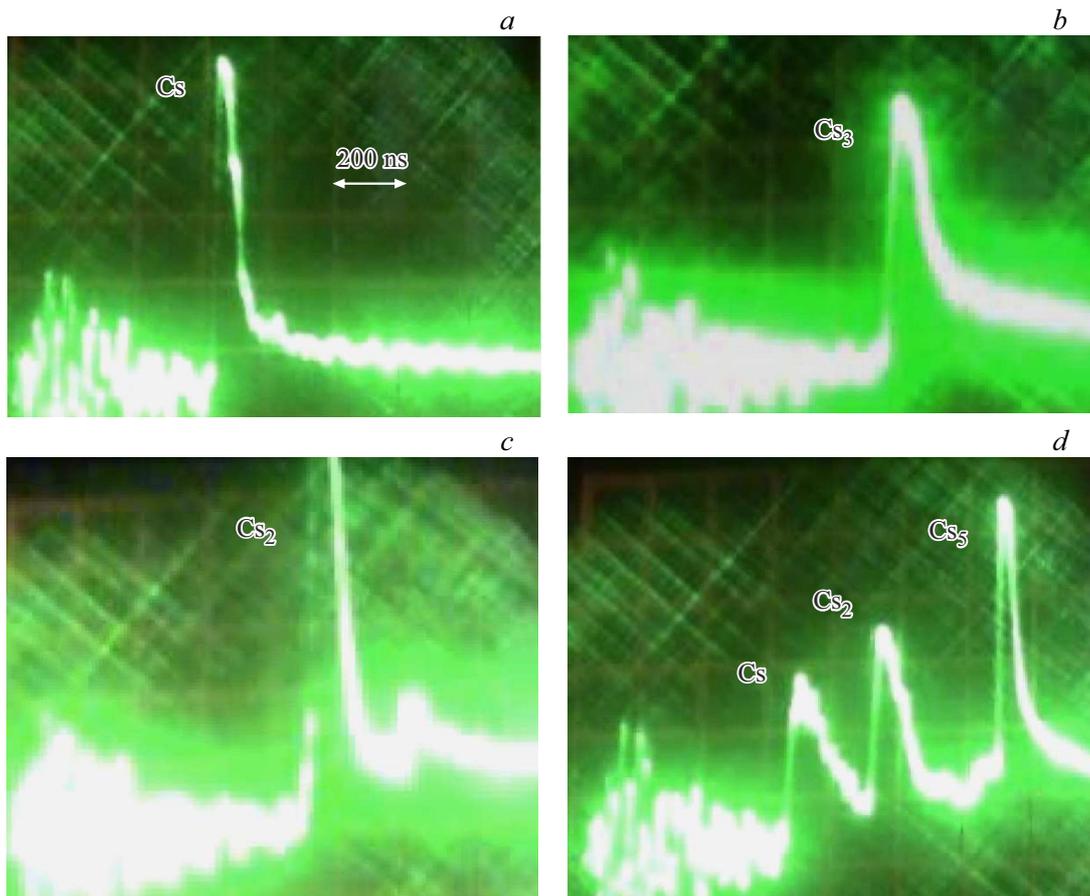
$$\varphi = \varphi_0(U/U_0)^{2/3}, \quad (5)$$

где  $\varphi_0$  — работа выхода поверхности чистого рениевого образца ( $\varphi_0 = 5$  eV),  $U_0$  — напряжение на чистом образце,  $U$  — напряжение на образце при адсорбции атомов цезия, измеренные при одном и том же токе полевой электронной эмиссии с эмиттера [19].

Согласно выражению (4), величина десорбирующего поля имеет минимальное значение при большой работе выхода поверхности образца, что соответствует минимальным значениям покрытия поверхности цезием (степень покрытия  $\theta \sim 0.1$ ). Для теоретической оценки напряженности электрического поля, необходимой для десорбции при выбранном покрытии  $\theta$ , примем работу выхода поверхности образца  $\varphi = 4.3$ ,  $\Lambda = 3$  eV [20]. Подставляя значения  $\varphi$ ,  $\Lambda$  температурную поправку  $\Delta E_T = 0.78-0.5$  eV, потенциал ионизации атома цезия  $I = 3.89$  eV в выражение (4), получим интервал напряженностей десорбирующего поля  $F = 2.4-3 \cdot 10^7$  V/cm. Учитывая полученный фактор электрического поля  $\beta$  напряжение на образце должно быть  $6.7-8 \cdot 10^3$  V. В эксперименте характерные масс-спектры многоатомных ионов цезия, приведенные на рис. 3, были получены в диапазоне напряжений  $\Sigma U = U_0 + U_p$  от 6.6 до 7.4 kV, что достаточно хорошо совпадает с теоретически предсказанными значениями.

Обработка массивов спектров полученных при разных напряжениях приведена на рис. 4. По оси абсцисс отложено суммарное напряжение  $\Sigma U = U_0 + U_p$  приложенное к образцу, а по оси ординат показано изменение количества различных кластеров ионов цезия от Cs<sup>+</sup> до Cs<sub>5</sub><sup>+</sup> в процентах от общего числа зарегистрированных ионов при данном напряжении.

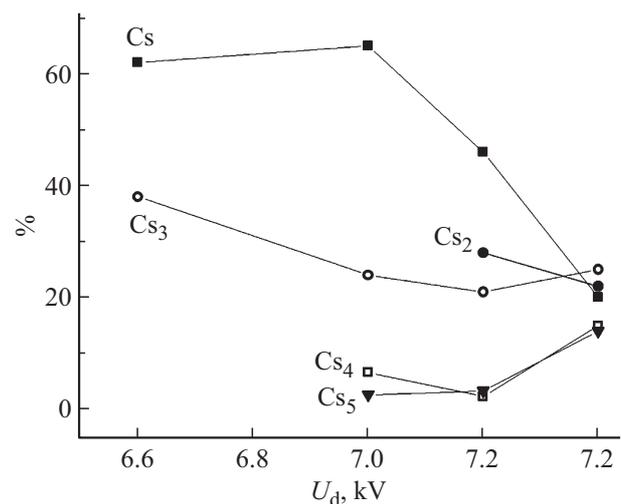
Из приведенного графика можно выделить следующие моменты. Вначале, при увеличении напряжения, появляются только одноатомные (потенциал ионизации 3.89 eV) и трехатомные ионы цезия (потенциал ионизации 3.2 eV [8]). По всей видимости, это является проявлением зависимости (4) напряженности десорбирующего поля от потенциала ионизации, теплоты



**Рис. 3.** Масс-спектры многоатомных ионов цезия. Спектры могли содержать одноатомные ионы (a), одиночные кластеры (b) или несколько кластеров (c–d).

десорбции и работы выхода поверхности. Затем, при увеличении напряжения до 7 kV, в спектре добавляются ионы  $Cs_4^+$  и  $Cs_5^+$ . При увеличении напряжения до 7.2 kV в масс-спектре появляются ионы кластера  $Cs_2$ , у которого потенциал ионизации чуть меньше (3.8 eV), чем у одноатомного цезия, но больше чем у  $Cs_4$  и  $Cs_5$ . При напряжении на образце 7.4 kV наблюдается сближение зависимостей для ионов моноатомных и многоатомных кластеров. Из зависимости (4) следует, что на образование ионов будет влиять также величина теплоты испарения  $\Lambda$  адсорбированных частиц, а также наличие моноатомных ступеней на наноструктурированной поверхности и диффузия адатомов в неоднородном электрическом поле.

В условиях эксперимента давления паров цезия много меньше  $10^{-9}$  Torr. Поэтому попадание атомов или кластеров цезия из вакуума в область десорбции на поверхности во время десорбирующего импульса 10 ns практически невозможно. Все процессы образования кластерных ионов происходят на поверхности рениевого образца. В работе [21] теоретически методом молекулярной динамики рассмотрено образование и распределение по размерам многоатомных кластеров цезия в условиях



**Рис. 4.** Процентное содержание кластеров в спектрах в зависимости от напряжения на образце.

критического состояния вещества. В этой работе процентное соотношение для Cs и  $Cs_3$  в газовой фазе составляло соответственно 65% и 7.5%, что отличается от

полученного в данной работе при образовании кластеров на поверхности соотношения 62% Cs и 38% Cs<sub>3</sub>.

Особенность адсорбции цезия на металлической поверхности состоит в том, что адсорбированные атомы находятся в ионизированном состоянии и между ними происходит электростатическое расталкивание [22]. Образование каких-либо ассоциатов из атомов цезия обнаружено не было. Возможно, на образование кластеров влияет наличие кристаллических ступеней и внешнее электрическое поле. Последнее вступает в противоречие с тем, что поле применяемой полярности увеличивает электрический заряд адатомов, и, следовательно, их отталкивание. Вероятно, имеется значительное влияние наноструктурности поверхности — наличие ступеней.

#### 4. Выводы

1. С помощью времяпролетного масс-анализа и полевой десорбционной микроскопии показано, что на наноструктурированной поверхности монокристалла рения при адсорбции атомов цезия происходит образование многоатомных кластерных ионов цезия в условиях миграционного равновесия адсорбата.

2. В режиме широкоугольного атомного зонда были идентифицированы многоатомные кластеры ионов цезия (Cs<sup>+</sup>, Cs<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cs<sub>3</sub><sup>+</sup>, Cs<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cs<sub>5</sub><sup>+</sup>).

3. Показано влияние потенциала ионизации адсорбированных частиц на процессы образования многоатомных кластерных ионов цезия.

4. Обнаружено влияние напряженности электрического поля на образце на процентное содержание многоатомных кластеров цезия и сближение содержания кластеров при повышении напряженности.

#### 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] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 125 (1977).
- [2] W.A. de Heer. Rev. Mod. Phys. **65**, 3, 611 (1993).
- [3] R. Zhang, A. Chutia, A.A. Sokol, D. Chadwick, R.A. Catlow. Phys. Chem. **23**, 19329 (2021).
- [4] A.E. Ieshkina, D.S. Kireeva, A.A. Tatarintseva, V.S. Chernysha, B.R. Senatulinb, E.A. Skryleva. Surf. Sci. **700**, 121637 (2020).
- [5] I. Boustani. Molecular Modelling and Synthesis of Nanomaterials. Springer Series in Materials Science. Cham, Switzerland (2021). 594 p.
- [6] Y. Suchorski. Field ion and field desorption microscopy: principles and applications. Springer-Verlag, Berlin (2015). 272 p.
- [7] Э.В. Мюллер, Т.Т. Цонг. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полево испарение. Наука, М. (1980). 218 с.
- [8] P.J. Foster, R.E. Leckenby, E.J. Robins. J. Phys. B **2**, 478 (1969).
- [9] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 5, 713 (2009).
- [10] Дж. Рен, С. Рангатам. Автоионная микроскопия. Мир, М. (1971). 270 с.
- [11] О.Л. Голубев, В.Н. Шредник. ЖТФ **72**, 8, 109 (2002).
- [12] D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov. Phys. Low-Dim. Struct. **7**, 93 (1997).
- [13] J.A. Panitz. Prog. Surf. Sci. **4**, 219 (1978).
- [14] Е.В. Клименко, А.Г. Наумовец. ФТТ **13**, 1, 33 (1971).
- [15] A. Dalgarno. Adv. Phys. **11**, 44, 281 (1962).
- [16] Э.В. Мюллер. УФН **LXXVII**, 3, 481 (1962).
- [17] В.Н. Шредник, Е.В. Снежко. ФТТ **6**, 11, 3409 (1964).
- [18] N.V. Egorov, E.P. Sheshin. Field Emission Electronics. Springer Series in Advanced Microelectronics **60** (2017). P. 36.
- [19] R. Schmidt, J. Gomer. Chem. Phys. **42**, 10, 3573 (1965).
- [20] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвуз. сб. науч. тр. / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Твер. гос. ун-т, Тверь **9**, 89 (2017).
- [21] V.V. Chaban, O.V. Prezhdo. J. Phys. Chem. A **120**, 25, 4302 (2016).
- [22] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 631 (1989).

Редактор К.В. Емцев