

08,10

Влияние структуры поверхности вольфрама на образование кластеров калия

© 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 17 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 18 января 2026 г.

Принята к публикации 21 января 2026 г.

Обнаружено влияние структуры поверхности на образование многоатомных кластеров калия на поверхности моноокристалла вольфрама. Идентификация состава кластеров осуществлялась с помощью времязадержки масс-спектрометрического анализа ионов, образованных при полевой десорбции. Изменение структуры поверхности осуществлялось перестройкой остряя нагреванием в электрическом поле, при котором полусферическая вершина остряя превращается в многогранник. Показано, что перестройка приводит к резкому уменьшению количества многоатомных кластеров. Были зарегистрированы только одноатомные (K^+) и двухатомные (K_2^+) ионы, тогда как на сглаженном острье число атомов в кластерах доходило до восьми. Наиболее вероятно, обнаруженные изменения связаны с исчезновением ступеней на поверхности. Предполагается, что образованию кластеров способствует увеличение концентрации адсорбированных атомов калия у края ступени за счет отражающего барьера и потенциальной энергетической ямы, а также затягивания обладающих дипольным моментом атомов в область неоднородности поля.

Ключевые слова: адсорбция, поверхностная диффузия, полевая десорбция, кристаллические ступени, микроскопия, масс-спектрометрия.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62593.351-25

1. Введение

Изучение образования кластеров связано с их применением в различных областях науки и техники, в частности, получение новых материалов, имплантация, изучение наноразмерных структур, рост кристаллов, нанотехнологии, фотоника [1,2]. Отмечается перспективность применения ионных кластеров, состоящих из малого количества атомов, в составе первичного ионного пучка в методе вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), что существенно увеличивает выход вторичных ионов [3,4]. Поэтому исследования новых методов получения кластеров является важной и актуальной задачей. В частности, в работах [5,6] было показано, что малоатомные кластеры щелочных металлов могут образовываться на сферической поверхности тугоплавких кристаллов. Исследования проводились в полевом десорбционном микроскопе с получением масс-спектров кластерных ионов [7]. В качестве образцов использовали остряя из вольфрама и рения. Из полученной зависимости числа наблюдаемых пиков от напряжения на образце было установлено, что образование кластеров и их состав зависит от места образования на поверхности. Острия формы отжига, использованные в качестве образцов, имеют близкую по форме к полусферической поверхности монокристалла с выходом на поверхность плоских граней и переходных областей сmonoатомными ступенями. Из этого следует, что можно выделить две области, где могли зарождаться кластеры. На плоских гранях, в более ранних исследованиях [8–10], не на-

блодалось образование ассоциаций из атомов щелочных металлов. Поэтому, разумно предположить, что на образование кластеров влияют monoатомные ступени, расположенные между плоскими гранями. Для того, чтобы проверить это предположение, необходимо было изменить количество monoатомных ступеней на поверхности остряя.

В настоящей работе исследуется образование кластеров калия при изменении формы и структуры поверхности подложки (монокристалла вольфрама) от полусферической формы, с большим количеством кристаллических ступеней на поверхности, к форме многогранника, поверхность которого состоит из гладких кристаллических плоскостей.

2. Методика эксперимента

Для изучения образования кластерных ионов щелочных металлов на металлической поверхности в сильном электрическом поле и определения их массы использовался полевой десорбционный и полевой электронный микроскоп, в котором предусмотрена возможность времязадержки масс-спектрометрического анализа десорбирующихся электрическим полем ионов [7]. На рис. 1 приведена схема регистрации ионов, образованных в процессе полевой десорбции с поверхности образца.

Образовавшиеся ионы (при полевой десорбции) или электроны (при полевой эмиссии) двигались по радиальным траекториям на детектор, состоящий из двух

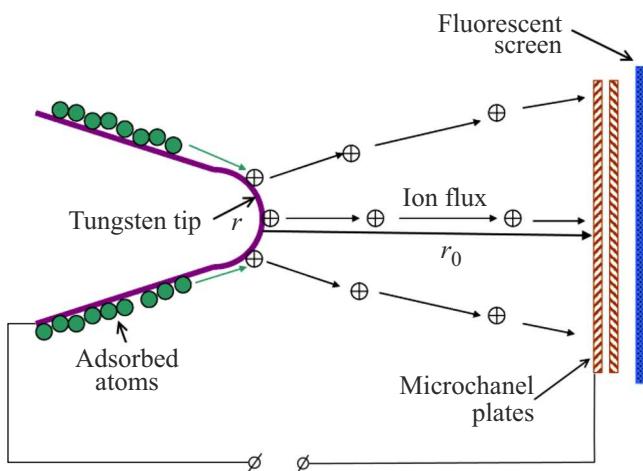


Рис. 1. Схема полевой десорбции и регистрации ионов.

микроканальных пластин (МКП) и люминесцентного экрана. С помощью МКП ионные и электронные токи усиливались и создавали на люминесцентном экране увеличенные полевые десорбционные изображения или полевые электронные изображение в нанометровом масштабе.

Для измерения времени пролета десорбированных ионов на острие подавался положительный потенциал от двух источников: постоянный $U_0 = 0\text{--}30\text{ kV}$ и импульсный амплитудой $U_p = 0\text{--}4\text{ kV}$ и длительностью $10\text{--}20\text{ ns}$. Напряжения подбираются таким образом, чтобы без импульса при постоянном напряжении не было полевой десорбции, а добавление импульса напряжения вызывало десорбцию.

При попадании ионов на детектор на люминесцентном экране образуются световые вспышки, которые преобразуются фотоэлектронным умножителем в электрические сигналы. Электрические сигналы поступают на запоминающий осциллограф, развертка которого синхронизирована с генератором импульсного напряжения. Тактовая частота импульсного напряжения выбиралась (с учетом параметров осциллографа) в области одного герца. Времяпролетные масс-спектры регистрировались видеокамерой и вводились в компьютер.

Массы (m) десорбированных во время импульса ионов определялись из измерения времени пролета (t) ионов от поверхности образца до входной поверхности микроканальной пластины по формуле $m = 2qUr_0^{-2}t^2$, где r_0 — расстояние от поверхности образца до входной поверхности МКП, q — заряд иона, $U = U_0 + U_p$ — разность потенциалов между образцом и МКП, равная сумме постоянного напряжения и амплитуды импульсного напряжения.

Радиус полусферической поверхности вершины острия r составлял $\sim 500\text{ nm}$, что существенно меньше расстояния ($r_0 = 14\text{ cm}$) до МКП. Это позволяет считать, что всю энергию $q(U_0 + U_p)$ десорбированный ион набирает практически у поверхности образца.

Образец изготавливался из вольфрамовой проволоки диаметром 0.1 mm с помощью электрохимического травления в щелочном растворе. Проволока приваривалась к вольфрамовой дужке. Полученный образец отжигался в высоком вакууме (давление $p \sim 5 \cdot 10^{-9}\text{ Torr}$) при температуре $T = 2500\text{ K}$. В результате отжига происходила очистка образца, и образовывалось острие с монокристаллической полусферической вершиной с радиусом закругления порядка 500 nm (острие формы отжига). Поверхность вершины острия состоит из кристаллических плоскостей размером $1\text{--}50\text{ nm}$ и переходных областей между ними, состоящих из ступеней моноатомной высоты.

Для изменения формы острия и структуры поверхности, на которой происходит образование кластеров, использовался прогрев острия в электрическом поле [11,12]. При таком воздействии происходит расширение имеющихся на поверхности исходного острия плоских граней. Этот процесс в русскоязычной литературе называется перестройкой. При более интенсивном воздействии происходит переход от сферической формы вершины острия к многограннику, ступени и некоторые грани исчезают, поверхность состоит из гладких плотноупакованных кристаллических плоскостей (полная перестройка) [12]. В случае вольфрама это плоскости $\{110\}$ и $\{100\}$ (рис. 2). В нашем случае с ориентацией оси острия параллельно кристаллографическому направлению $\langle 110 \rangle$ поверхность вершины перестроенного острия состоит из плоскости (110) , перпендикулярной оси и плоскостей $\{110\}$ и $\{100\}$ под углом 45° к оси (рис. 2, *b*).

На рис. 2, *a* показана стереографическая проекция вершины сглаженного вольфрамового острия, а на рис. 2, *b* схема плоскостей перестроенного острия. Крестиками на рис. 2, *a* показаны кристаллографические плоскости, расположенные на поверхности сферического кристалла. Между плоскостями расположены моноатомные ступени. При перестройке острия низкоиндексные плоскости типа $\{110\}$ расширяются, и количество моноатомных ступеней на поверхности кристалла резко уменьшается. Полевое электронное изображение при этом изменяется со стандартного для острия формы отжига рис. 2, *c* на изображение перестроенного острия рис. 2, *d* [12].

Оценку разности потенциалов U , необходимой для полевой десорбции, можно определить по формуле $U = F\beta^{-1}$, где F — напряженность электрического поля на поверхности острия, β — фактор электрического поля, определяемый из характеристик Фаулера-Нордгейма для данного острия. Напряженность электрического поля F , при которой происходит полевая десорбция, вычисляли из модели сил изображения для полевой десорбции атомов щелочных металлов [13]. F можно оценить по формуле $F = e^{-3} \cdot [\Lambda(\theta) + I - \varphi(\theta) - kT \ln(\tau v_0)]^2$, где Λ — теплота десорбции атома, I — потенциал ионизации атома, φ — работа выхода поверхности, e — заряд электрона, θ — степень покрытия адсорбатом поверхности, τ — время десорбции, v_0 — вибрационная частота, k — постоянная Больцмана, T — температура [6,13]. Для сглаженного острия формы отжига в

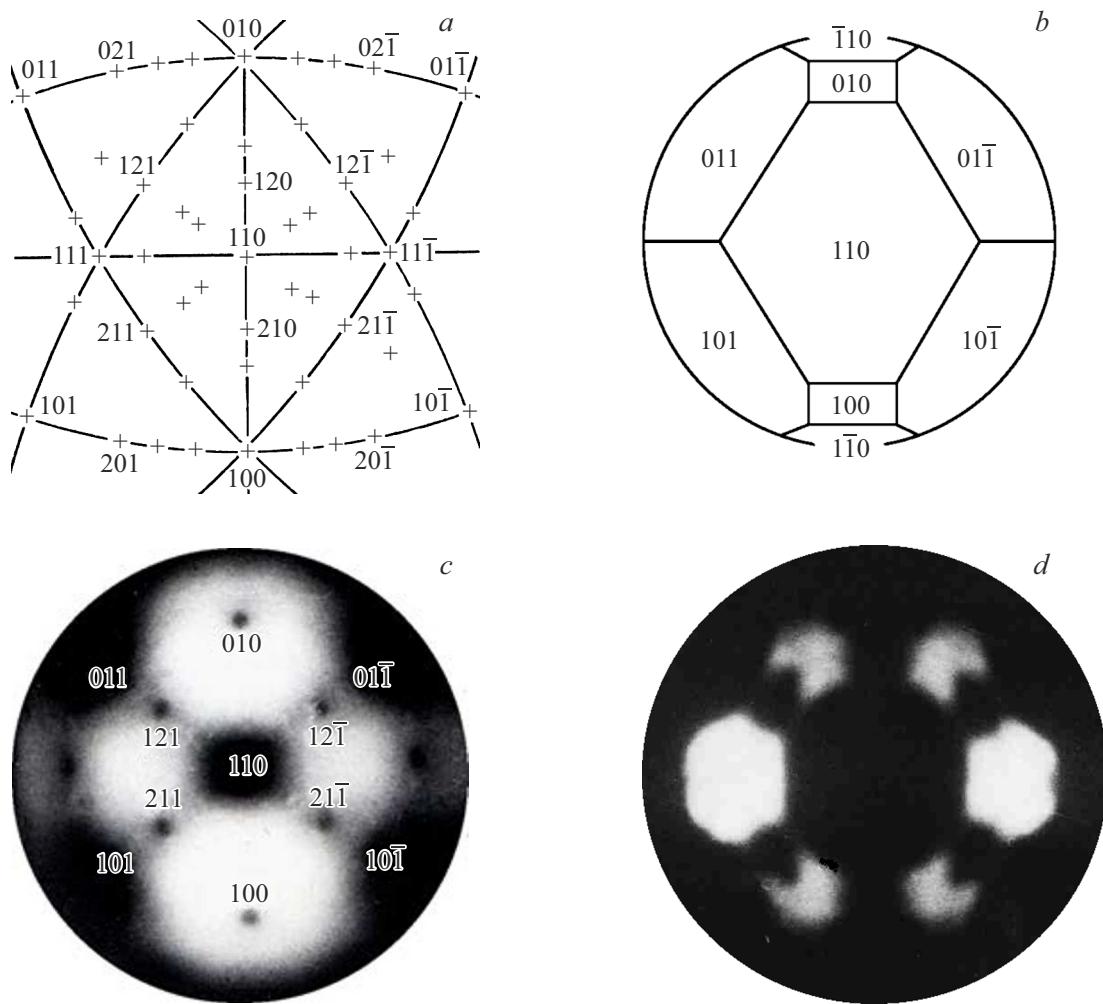


Рис. 2. Схема вершины (a) и полевое электронное изображение (c) вольфрамового острия формы отжига и перестроенного (b и d).

области субмонослойных покрытий калием это напряжение находилось в пределах 4–8 кВ. Для перестроенного острия это напряжение будет меньше ввиду усиления напряженности электрического поля на острых участках поверхности перестроенного острия.

Эксперименты проводились при комнатной температуре, при которой поверхностная диффузия адсорбированных на вольфраме атомов калия обеспечивает восстановление концентрации адсорбата на вершине острия во время десорбции адатомов с поверхности [7]. Полевая десорбция адсорбата при установлении порогового значения напряжения начинается с вершины острия в виде лавинообразной вспышки. Это происходит из-за того, что вследствие полевой десорбции происходит уменьшение концентрации атомов щелочного металла на поверхности, растет работа выхода поверхности, уменьшается энергетический барьер для полевой десорбции и резко возрастает скорость десорбции. В результате центральная область образца лавинообразно освобождается от адсорбата. Но, вследствие диффузии адатомов калия в неоднородном электрическом поле на вершину острия

они десорбируются на границе центральной области, т. е. там, где напряженность электрического поля имеет пороговое значение. При этом если не менять напряжение на образце процесс полевой десорбции может идти достаточно долго вследствие диффузии адатомов с периферии образца. При изменении напряжения на образце зону десорбции можно смещать к центру (при уменьшении напряжения) или к периферии (при увеличении напряжения). Это позволяет сканировать области десорбции по поверхности образца.

3. Результаты и обсуждение

На времязпролетных масс-спектрах, полученных при полевой десорбции калия с вольфрамового острия формы отжига, присутствовали пики, соответствующие одиночным и кластерным ионам калия [6]. В каждом спектре мог присутствовать один или несколько пиков. Были зарегистрированы ионы, содержащие от одного до

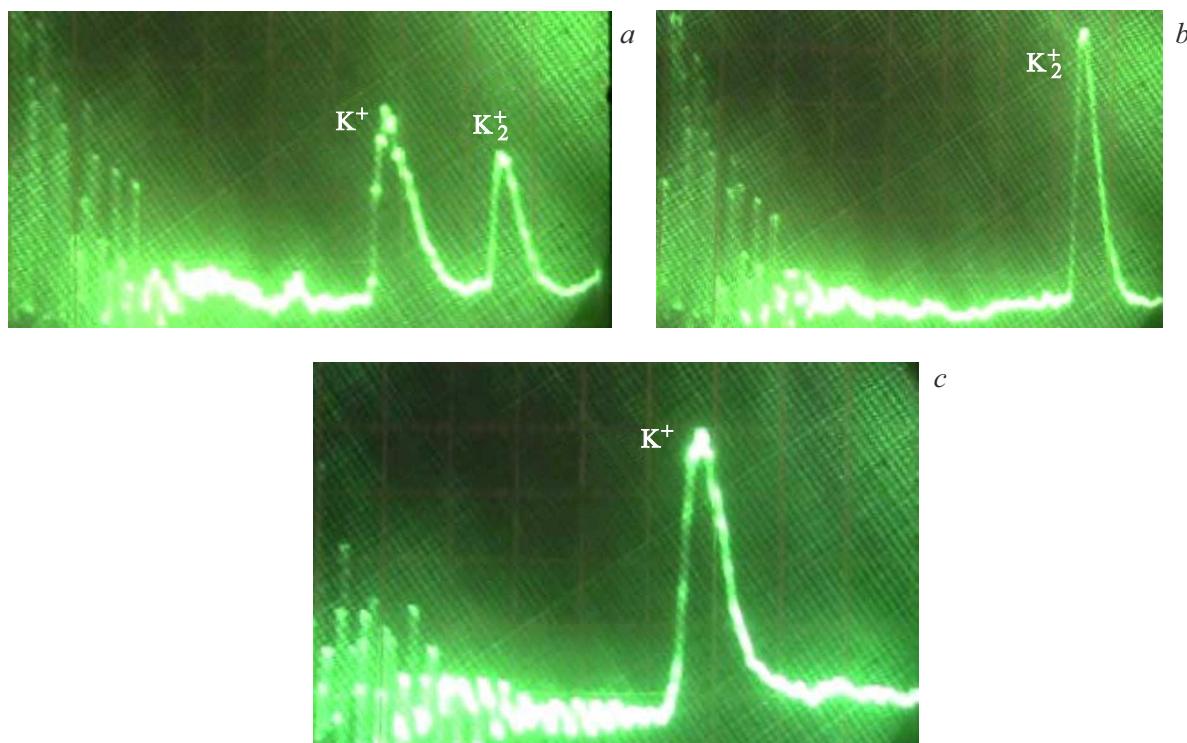


Рис. 3. Масс-спектры ионов калия при десорбции с перестроенного остря при напряжении: a, b — 3.5 кВ, c — 4 кВ.

восьми атомов калия. Масс-спектры были получены в диапазоне напряжений от 5 до 7 кВ.

Полевая десорбция адсорбированного калия с перестроенного острия в области субмонослойных покрытий происходила, как и предполагалось, при более низких напряжениях в интервале 2.5–5 кВ. Примеры масс-спектров, полученных при десорбции с перестроенного острия, приведены на рис. 3. В спектрах были зарегистрированы одноатомные и двухатомные ионы калия. Кластеры с большим количеством атомов зарегистрированы не были.

При напряжении на образце из нижней части этого интервала (2.5–3 кВ) были зарегистрированы одно и двухатомные ионы калия. Количество двухатомных ионов было больше чем одноатомных, что может быть связано с более низким потенциалом ионизации кластеров. При повышении напряжения количество двухатомных ионов резко уменьшалось, а одноатомных возрастало. Обработка массивов спектров с целью выявления влияния величины десорбирующего напряжения на образование ионов калия приведена на рис. 4. По оси абсцисс отложено суммарное напряжение $U = U_0 + U_p$ приложенное к образцу, а по оси ординат доля ионов определенной массы зарегистрированных в спектрах при десорбции при данном напряжении.

При низких напряжениях десорбция происходит с места наибольшего усиления поля — углов, ребер и краев ступеней, т.е. там, где достигается пороговое значение электрического поля, необходимое для полевой десорбции. Наблюдается преимущественное обра-

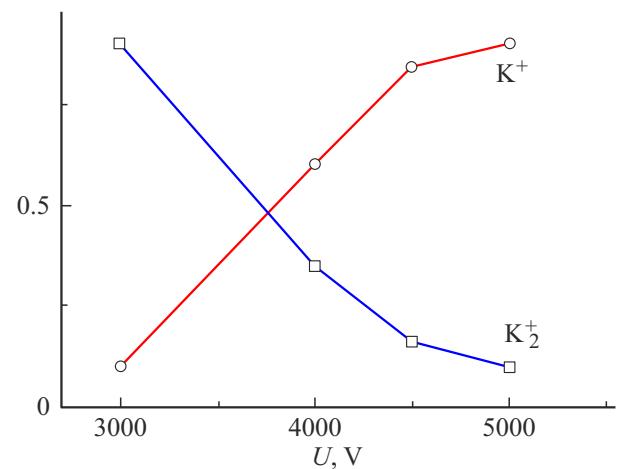


Рис. 4. Зависимость доли ионов калия от приложенного напряжения при десорбции с перестроенного острия.

зование двухатомных кластеров калия. При повышении напряжения зона десорбции смещается в область с меньшим усилием поля. В нашем случае перестроенного острия это плотноупакованные кристаллические плоскости. При этих условиях в масс-спектрах наблюдается преобладание одноатомных ионов калия. Количество двухатомных кластерных ионов калия в спектрах резко уменьшается. Учитывая, что на ребрах перестроенного вольфрамового острия [14] имеются узкие моноатомные ступени {112}, можно сделать вывод, что

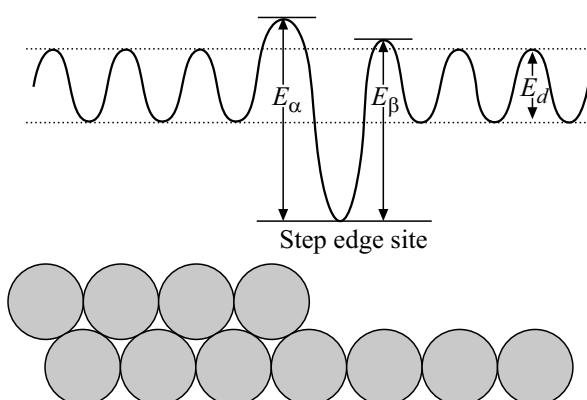


Рис. 5. Схема потенциальной энергии взаимодействия адсорбированного на поверхности атома вблизи ступени, где E_d — энергия диффузии адсорбированного атома, E_α и E_β — потенциальные барьеры для отделения от края ступени.

образование двухатомных кластеров калия происходит преимущественно на ребрах и у краев этих ступеней. При повышении десорбирующего напряжения доля десорбции с плоских граней возрастает, что и приводит к увеличению количества одноатомных ионов калия в десорбционных масс-спектрах. Отсутствие на перестройном острие кластеров калия с количеством атомов больше двух, по всей видимости, может быть связано с отсутствием широких моноатомных ступеней, в отличие от сглаженного острия формы отжига. Следствием результатов этих экспериментов является вывод, что для образования кластеров калия необходимы ступени на поверхности.

Для объяснения наблюдаемых эффектов можно привлечь результаты исследования движения атомов по поверхности металлических кристаллов [15–17] и предположить, что к образованию кластеров приводит увеличение концентрации (скопление) адсорбированных атомов у края ступени. На рис. 5 приведен пример схемы потенциальной энергии атома на поверхности кристалла вблизи края ступени из работы [15]. На приведенной зависимости потенциальной энергии взаимодействия поверхности атома с подложкой показано, что в области ступени образуется потенциальная яма, и имеются барьеры для ухода атома от ступени. Таким образом, к возможным причинам скопления адсорбированных атомов калия у ступени можно отнести наличие отражающего барьера, потенциальной ямы на краю ступени и притяжения атомов-диполей [8–11] к месту усиления поля у края ступени.

4. Заключение

1. С помощью полевой десорбционной микроскопии и масс-спектрометрического анализа обнаружено влияние структуры поверхности на образование кластеров щелочного металла (калия).

2. Обнаружено, что на поверхности, состоящей из гладких кристаллических плоскостей, не происходит образование кластеров с числом атомов больше двух.

3. Образование кластеров происходит при наличии ступеней на поверхности. Уменьшение площади моноатомных ступеней на поверхности кристалла приводит к резкому уменьшению количества кластерных ионов.

4. Образование кластеров на ступенях объясняется увеличением поверхностной концентрации диффундирующих адсорбированных атомов у края ступени за счет отражающего барьера, потенциальной энергетической ямы и притяжением обладающих дипольным моментом атомов калия в область усиления поля.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме FFUG-2024-0030.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Nano Tools and Devices for Enhancing Renewable Energy. Ed. by Sheila Devasahayam and Chaudhury Mustansar Hussain. Elsevier, Amsterdam. (2021). 598 p.
- [2] Luminescent Metal Nanoclusters. Synthesis, Characterization, and Applications. Ed. by Sabu Thomas, Kuruvilla Joseps, Saritha Appukuttan, Meegle S. Mathew. Elsevier, Amsterdam. (2022). 704 p.
- [3] С.Н. Морозов, У.Х. Расулев. ЖТФ **83**, 6, 45, (2013).
- [4] С.Н. Морозов, У.Х. Расулев. ЖТФ **79**, 7, 115, (2009).
- [5] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. ФТТ. **66**, 7, 1208 (2024).
- [6] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. ФТТ. **67**, 8, 1566 (2025).
- [7] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Известия РАН. Сер. физ. **73**, 5, 713 (2009).
- [8] A.G. Naumovets. Physica A **357**, 189 (2005).
- [9] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 1, 31 (1977).
- [10] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 4, 125 (1977).
- [11] P.C. Bettler, F.M. Charbonnier. Phys. Rev. **119**, 85 (1960).
- [12] В.Г. Павлов, А.А. Рабинович, В.Н. Шредник. ЖТФ **47**, 2, 405 (1977).
- [13] Э.В. Мюллер, Т.Т. Цонг. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. Наука, М. (1980). 218 с.
- [14] В.Г. Павлов. ФТТ, **47**, 11, 2091 (2005)
- [15] T.-Y. Fu, H.-T. Wu, T.T. Tsong. Phys. Rev. B **58**, 4, 2340 (1998).
- [16] G. Ehrlich, F.G. Hudda. J. Chem. Phys. **44**, 1039 (1966).
- [17] T.T. Tsong, P.L. Cowan. CRC Crit. Rev. Solid State Sci. **9**, 11, 289 (1978).

Редактор Ю.Э. Китаев