

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ИСПАРЕНИЯ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ПОЛЕВОЙ ДЕСОРБЦИИ

Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

bernatskii@ms.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.032

Аннотация: С помощью метода полевой десорбционной микроскопии исследована десорбция атомов цезия и бария с квазисферической наноструктурированной поверхности полевого эмиттера. Получены зависимости напряженности десорбирующего электрического поля от степени покрытия цезием и барием полевого эмиттера из рения и вольфрама при миграционном равновесии. Миграционное равновесие наступает при определенной температуре эмиттера, когда вследствие поверхностной диффузии происходит перераспределение концентрации адсорбата на различных участках поверхности в зависимости от локальной теплоты испарения адатомов с этих участков. Показано, что при выполнении условия миграционного равновесия на наноструктурированной поверхности полевого эмиттера, на которой имеются плоские низкоиндексные грани кристалла с разной работой выхода, десорбция имеет лавинообразный характер с удалением всего адсорбата. Такое поведение полевой десорбции характерно для атомов щелочных и щелочноземельных металлов, связанное с более резким увеличением работы выхода по сравнению с увеличением энергии испарения атома при уменьшении концентрации адсорбата. В результате происходит уменьшение энергии десорбции иона с лавинообразным увеличением скорости десорбции. Принимая во внимание одинаковое десорбирующее поле на всех участках поверхности, что следует из характеристик Фаулера Нордгейма, в рамках модели сил изображения для полевой десорбции определены теплоты испарения атомов адсорбата на различных участках поверхности с разной работой выхода.

Ключевые слова: полевая десорбционная микроскопия, энергия испарения атома, полевой эмиттер, рений, вольфрам, щелочные и щелочноземельные металлы, миграционное равновесие.

Изучение явления полевой десорбции имеет научное и практическое значение, так как полевые источники, которые работают на этом принципе, представляют большой интерес для применения в современных ионно-лучевых технологиях, масс-спектрометрии, полевой микроскопии и др. областях [1-3].

В данной работе показана возможность определения энергии испарения атома на поверхности путем измерения напряженности электрического поля необходимого для полевой десорбции в виде ионов адсорбированных атомов щелочных и щелочноземельных металлов. Диапазон испаряющих полей для атомов щелочных и щелочноземельных металлов лежит в диапазоне 10^7 - 10^9 В/см, которые достижимы в полевых источниках. В работе исследована десорбция атомов цезия и бария в электрическом поле с поверхности полевого эмиттера из вольфрама и

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов, 2023

рения. В рамках модели сил изображения принятой для атомов щелочных и щелочноземельных металлов напряженность электрического поля необходимая для десорбции зависит от многих факторов. В частности, от потенциала ионизации и теплоты испарения (адсорбции) атомов адсорбата, работы выхода поверхности, поляризуемости адсорбированного атома и испаряющего иона. Визуализация процесса десорбции с поверхности с помощью полевой электронной и десорбционной микроскопии дает распределение ионного тока по поверхности эмиттера и позволяет определять области с разной работой выхода. Для проведения исследований использовался полевой десорбционный микроскоп с широкоугольным атомным зондом [4], позволяющий измерять параметры десорбции, визуализировать изображение поверхности в десорбируемых ионах в нанометровом масштабе, а также проводить оценку масс десорбирующихся ионов. В используемом полевом десорбционном микроскопе применена система регистрации, состоящая из шевронной сборки двух микроканальных пластин диаметром 56 мм и люминесцентного экрана, которые отстоят от полевого эмиттера на расстоянии порядка 10 см. Прикладывание к эмиттеру импульсов напряжения длительностью 2-10 нс и амплитудой 2-5 кВ одновременно с постоянным напряжением (до 30 кВ) делает возможным измерять время пролета ионов от эмиттера до регистрирующей системы, записывать времяпролетные масс-спектры и осуществлять оценку масс десорбирующихся ионов.

Полевые эмиттеры для исследований изготавливались из вольфрамовой и рениевой проволоки путем электрохимического травления. Затем в камере полевого эмиссионного микроскопа производили отжиг эмиттера в высоком вакууме ($P < 10^{-9}$ Торр) при температуре $T = 2500$ К. Во время отжига происходила очистка эмиттеров и формирование квазисферической монокристаллической поверхности с образованием на поверхности низкоиндексных граней с разной работой выхода в виде острия с радиусом вершины порядка 500 нм. Процессы очистки и формирование острия формы отжига в виде острия с радиусом вершины порядка 500 нм контролировались по полевым электронным изображениям поверхности. После формирования полевого эмиттера наблюдалось стандартное полевое электронное изображение сферической поверхности кристалла вольфрама и рения с центральной гранью (110) для вольфрама и (11 $\bar{2}$ 0) для рения соответственно [5]. Напряженность электрического поля на поверхности эмиттера вычислялась с использованием вольтамперных характеристик (характеристик Фаулера-Нордгейма) полевой электронной эмиссии.

Поверхность вершины эмиттера, сформированная с помощью

отжига, представляет близкую к полусфере поверхность монокристалла равновесной формы с расположенными на ней плоскими низкоиндексными гранями. В неоднородном электрическом поле можно создать условия для диффузии атомов адсорбата по поверхности полевого эмиттера от периферии к центру. Атомы адсорбата в процессе миграции по поверхности эмиттера десорбируются приложенным электрическим полем с мест, где выполняются условия для полевой десорбции. Десорбирующиеся ионы создают на экране полевого эмиссионного микроскопа десорбционные изображения поверхности, по которым можно изучать влияние различных факторов на процессы десорбции и подбирать оптимальные режимы работы источника.

На рис. 1 приведена зависимость работы выхода ϕ рения при адсорбции на ней атомов цезия, типичная для щелочных и щелочноземельных металлов. По этой зависимости можно определить степень покрытия адсорбатом поверхности эмиттера. Зависимость проходит через минимум, соответствующий оптимальному покрытию $\theta_{opt} = 1$ ($\sim 0,7$ монослойного покрытия).

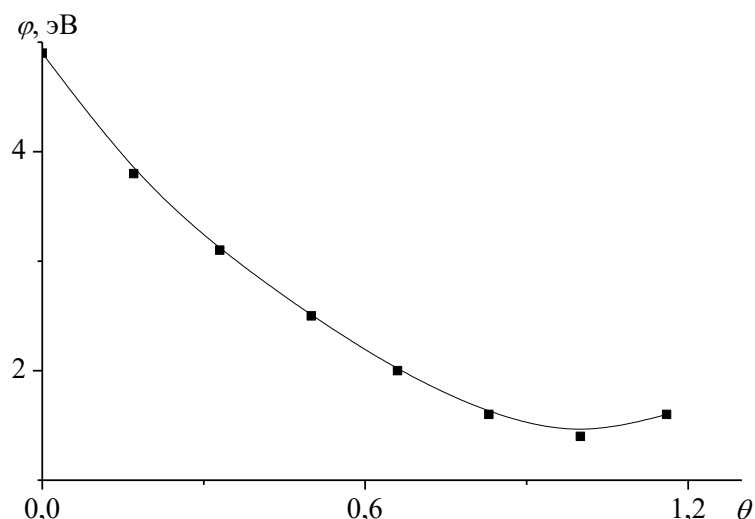


Рис. 1. Зависимость работы выхода поверхности рениевого полевого эмиттера от концентрации атомов цезия.

Температура эмиттеров выбиралась такой, чтобы на поверхности за счет диффузии устанавливалось миграционное равновесие. В условиях миграционного равновесия происходит перераспределение концентрации адсорбата на различных участках поверхности в зависимости от локальной теплоты испарения атомов Λ с этих участков [6]. При выполнении условия миграционного равновесия в области покрытий эмиттера (цезий, барий) θ от 0 до 1 полевая десорбция (после напыления атомов адсорбата) имела лавинообразный характер и атомы адсорбата десорбировались со всей вершины эмиттера, что регистрировалось по полевым электронным и полевым десорбционным (см. рис. 2) изображениям поверхности эмиттера.

На рис. 2 показана лавинообразная вспышка цезия (однократно заряженных ионов) с поверхности рениевого полевого эмиттера.

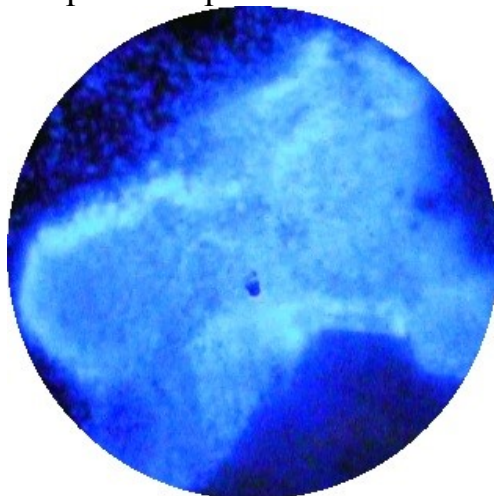


Рис. 2. Лавинообразная вспышка полевой десорбции цезия с поверхности рениевого полевого эмиттера.

Для определения величины напряженности электрического поля F на поверхности эмиттера вычисляли фактор электрического поля β из экспериментально снятых характеристик Фаулера-Нордгейма для чистого эмиттера при известном значении работы выхода [7]. Напряженность десорбирующего поле F вычисляли по формуле

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

где U_d – напряжение на полевом эмиттере, при котором наблюдается полевая десорбция. Максимальное напряжение в наших экспериментах составляло 30 кВ, что соответствовало максимальному значению напряженности электрического поля F создаваемой на поверхности изготовленных эмиттеров $\sim 1,2 \cdot 10^8$ В/см. Работу выхода образца ϕ после напыления атомов адсорбата определяли по формуле

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

где ϕ_0 – работа выхода поверхности чистого эмиттера, U_0 – напряжение на чистом эмиттере и U – напряжение на эмиттере после адсорбции атомов адсорбата, измеренные при одном и том же токе полевой электронной эмиссии [8]. 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 [9]:

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

где Λ – теплота испарения адатома, ΣI_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:

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

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

$$(ne)^{3/2} \cdot F^{1/2} = \Lambda + \Sigma I_n - n\phi - kT \cdot \ln(\tau\nu_0) + \Delta E_p \quad (5)$$

и выражение для определения теплоты испарения адатома

$$\Lambda = (ne)^{3/2} \cdot F^{1/2} - \Sigma I_n + n\phi + kT \cdot \ln(\tau\nu_0) - \Delta E_p. \quad (6)$$

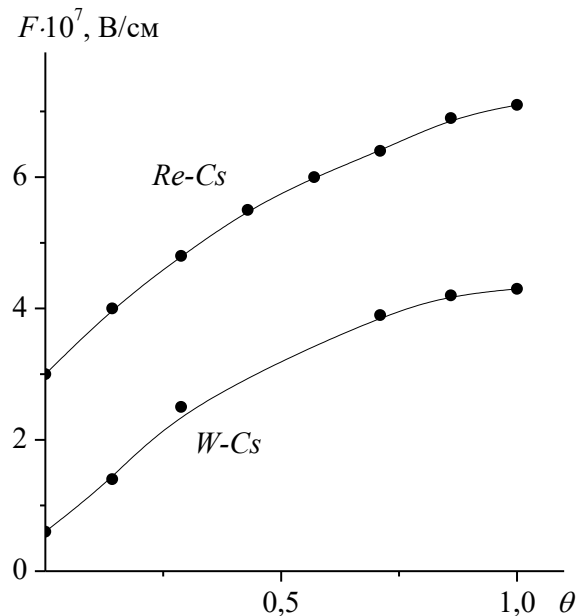


Рис. 3. Зависимости напряженности десорбирующего поля для атомов цезия на полево́м эмиттере из вольфрама и рения от концентрации цезия.

Время десорбции τ в наших экспериментах не превышало 1 сек, а значение вибрационной частоты ν_0 примем равным $\nu_0 = 10^{13}$ сек⁻¹ [10]. Значение поляризуемости для адсорбированного атома цезия (менее 3\AA^3) и десорбированного иона (менее 3\AA^3) имеют малое значение [11] и ими можно пренебречь. Величина поляризуемости α_a адсорбированного атома бария зависит от степени покрытия θ и составляет $\alpha_a = 30\text{\AA}^3$ (при концентрации $n = 2 \cdot 10^{13}$ см⁻², $\theta = 0,05$) и становится меньше 3\AA^3 при концентрации бария $n > 2 \cdot 10^{14}$ см⁻² [6]. Величина поляризуемости для двухзарядного иона бария α_i , который образуется при полевой десорбции, составляет $1,7\text{\AA}^3$ [12]. Поэтому учет поляризационной поправки для атомов щелочноземельных металлов имеет значение.

Для того чтобы определить теплоту испарения атома с поверхности эмиттера по формуле (6) необходимо получить экспериментальные зависимости десорбирующего поля F (см. рис. 3) и работы выхода ϕ от концентрации адсорбата и подставить известные значения потенциалов ионизации адатома, температуры эмиттера и поляризационную поправку для атомов щелочноземельных металлов. На рис. 4 представлены зависимости теплоты испарения адатомов цезия с вольфрама (см. рис. 4, кривая 1) и с рения (см. рис. 4, кривая 2). Для сравнения приведена зависимость теплоты испарения адатомов цезия с вольфрама (см. рис. 4, кривая 3) полученная методом термодесорбции [13].

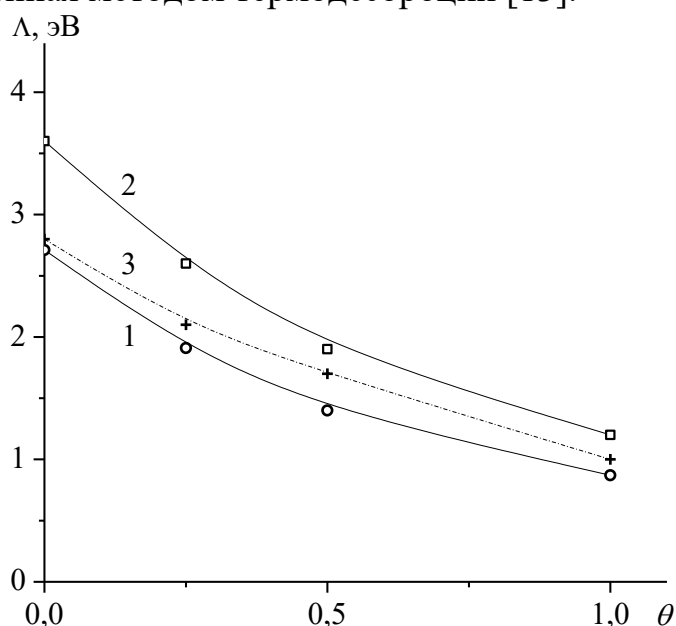


Рис. 4. Зависимости теплоты испарения Λ атомов цезия с вольфрама (1) и рения (2) от степени покрытия θ полевого эмиттера; 3 – зависимость теплоты испарения атомов цезия с грани (001) вольфрама, полученная методом термодесорбции в работе [13].

В работе [10] Мюллер показал, что при полевой десорбции образуются двухзарядные ионы бария при наименьшем значении десорбирующего поля порядка $\sim 10^8$ В/см для малых покрытий и, которое возрастает с ростом покрытия. Нам удалось измерить десорбирующее поле для бария с рениевого полевого эмиттера в области малых покрытий ($\theta \sim 0,05$), которое оказалось равным $0,95 \cdot 10^8$ В/см. Начальная теплота испарения атомов бария с рения (теплота при малых покрытиях), определенная по формуле (6), оказалась равной 4,7 эВ. В работе [14] приводится значение начальной теплоты испарения адатомов бария на грани (10 $\bar{1}$ 0) рения равное 4,8 эВ, которая вычислялась при измерении равновесной работы выхода в потоке атомов бария на поверхность кристалла при разных температурах.

Таким образом, на примере адсорбционных систем цезий-вольфрам, цезий-рений, барий-рений показана возможность определения энергии

испарения адатома с поверхности полевого эмиттера путем измерения десорбирующего поля в полевым десорбционном микроскопе.

Библиографический список:

1. **Gross, H.** From the discovery of field ionization to field desorption and liquid injection field desorption/ionization-mass spectrometry-A journey from principles and applications to a glimpse into the future / H. Gross // *European journal of Mass Spectrometry*. – 2020. – V. 26. – I. 4. – P. 241-273. DOI: 10.1177/1469066720939399.
2. **Исаханов, З.А.** Модификация свойств поверхности свободных пленок Si-Cu имплантацией ионов активных металлов / З.А. Исаханов, И.О. Косимов, Б.Э. Умирзаков, Р.М. Ёркулов // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 90. – Вып. 1. – С. 123-127. DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48672.202-19.
3. **Маишев, Ю.П.** Создание и развитие ионно-лучевых технологий / Ю.П. Маишев // *Микроэлектроника*. – 2019. – Т. 48. – Вып. 6 – С. 403-420. DOI: 10.1134/S0544126919050065.
4. **Бернацкий, Д.П.** Исследование поверхности твердого тела методом полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия / Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2009. – Т. 73. – № 5. – С. 713-715.
5. **Beach, Th.** Adsorption studies of aluminum oxide on rhenium by means of field emission microscopy / Th. Beach, R. Vanselow // *Applied Physics*. – 1974. – V. 4. – I. 3. – P. 265-270. DOI: 10.1007/BF00884238.
6. **Шредник, В.Н.** Автоэлектронная микроскопия Na на W в условиях миграционного равновесия / В.Н. Шредник, Е.В. Снежко // *Физика твердого тела*. – 1964. – Т. 6. – Вып.11 – С. 3409-3422.
7. **Добрецов, Л.Н.** Физическая электроника / Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. – М.: Наука, 1966. – 564 с.
8. **Schmidt, L.D.** Adsorption of barium on tungsten: measurements on individual crystal planes / L.D. Schmidt // *The Journal of Chemical Physics*. – 1967. – V. 46. – I. 10. – P. 3830-3841. DOI: 10.1063/1.1840456.
9. **Müller, E.W.** Field ion microscopy, field ionization and field evaporation / E.W. Müller, T.T. Tsong // *Progress in Surface Science*. – 1974. – V. 4. – P. 1-139. DOI: 10.1016/S0079-6816(74)80005-5.
10. **Мюллер, Э.В.** Автоионизация и автоионная микроскопия / Э.В. Мюллер // *Успехи физических наук*. – 1962. – Т. 77. – Вып. 3. – С. 481-552. DOI: 10.3367/UFNr.0077.196207c.0481.
11. **Клименко, Е.В.** Об электронном состоянии адсорбированных атомов цезия, лития и бария на грани (110) вольфрама / Е.В. Клименко, А.Г. Наумовец // *Физика твердого тела*. – 1971. – Т. 13. – Вып. 1. – С. 33-40.
12. **Dalgarno, A.** Atomic polarizabilities and shielding Factor / A. Dalgarno // *Advances in Physics*. – 1962. – V. 11. – I. 44. – P. 281-315. DOI: 10.1080/00018736200101302.
13. **Агеев, В.Н.** Кинетика термодесорбции атомов и ионов цезия с поверхности грани (001) вольфрама / В.Н. Агеев, Н.И. Ионов, Б.К. Медведев, Б.В. Якшинский // *Физика твердого тела*. – 1978. – Т. 20. – Вып. 5. – С. 1334-1338.
14. **Медведев, В.К.** Адсорбция бария на гранях Mo (112) и Re (10 $\bar{1}$ 0) / В.К. Медведев, И.Н. Яковкин // *Физика твердого тела*. – 1981. – Т. 23. – Вып. 3. – С. 669-677.

References:

1. Gross H. From the discovery of field ionization to field desorption and liquid injection field desorption/ionization-mass spectrometry-A journey from principles and applications to a glimpse into the future, *European journal of Mass Spectrometry*, 2020, vol. 26, issue 4, pp. 241-273 DOI: 10.1177/1469066720939399.
2. Isahanov Z.A., Kosimov I.O., Umirzakov B.E., Erkulov R.M. Modification of the surface properties of free Si-Cu films by implantation of active metal ions, *Technical Physics*, 2020, vol. 65, issue 1, pp. 114-117. DOI: 10.1134/S1063784220010090.
3. Maishev Y.P. Creation and development of the ion beam technology, *Russian Microelectronics*, 2019, vol. 48, issue 6, pp. 347-363. DOI: 10.1134/S1063739719050068.
4. Bernatskii D.P., Pavlov V.G. Investigation of a solid surface using continuous-mode field-desorption microscopy, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2009, vol. 73, issue 5, pp. 673-675. DOI: DOI: 10.3103/S1062873809050438.
5. Beach Th., Vanselow R. Adsorption studies of aluminum oxide on rhenium by means of field emission microscopy, *Applied Physics*, 1974, vol. 4, issue 3, pp. 265-270. DOI: 10.1007/BF00884238.
6. Shrednik V.N., Snezhko E.V. Avtoelektronnaya mikroskopiya Na na W v usloviyakh migratsionnogo ravnesiya [Autoelectronic microscopy of Na on W under conditions of migration equilibrium], *Fizika tverdogo tela [Physics of the Solid State]*, 1964, vol. 6, issue 11, pp. 3409-3422. (In Russian).

7. Dobretsov L.N., Gomoyunova M.V. *Fizicheskaya elektronika* [Physical electronics], Moscow, Nauka Publ., 1966. 564 p. (In Russian).
8. Schmidt L.D., Adsorption of barium on tungsten: measurements on individual crystal planes, *The Journal of Chemical Physics*, 1967, vol. 46, issue 10, pp. 3830-3841. DOI: 10.1063/1.1840456.
9. Müller E.W., Tsong T.T. Field ion microscopy, field ionization and field evaporation, *Progress in Surface Science*, 1974, vol. 4, pp. 1-139. DOI: 10.1016/S0079-6816(74)80005-5.
10. Müller E.W. Avtoionizatsiya i avtoionnaya mikroskopiya [Field ionization and field ion microscopy], *Uspekhi Physics*, 1962, vol. 77, issue 3, pp. 481-552. 10.3367/UFNr.0077.196207c.0481. (In Russian).
11. Klimenko E.V., Naumovets A.G. Ob elektronnom sostoyanii adsorbirovannykh atomov tseziya, litiya i bariya na grani (110) vol'frama [On the electronic state of adsorbed cesium, lithium and barium atoms on the (110) facet of tungsten], *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 1971, vol. 13, issue 1, pp. 33-40. (In Russian).
12. Dalgarno A. Atomic polarizabilities and shielding factor. *Advances in Physics*, 1962, vol. 11, issue 44, pp. 281-315. DOI: 10.1080/00018736200101302.
13. Ageev V.N., Ionov N.I., Medvedev B.K., Yakshinskii B.V. Kinetika termodesorbtsii atomov i ionov tseziya s poverkhnosti grani (001) vol'frama [Kinetics of thermal desorption of cesium atoms and ions from the surface of the (001) tungsten facet], *Fizika tverdogo tela*, [Physics of the Solid State], 1978, vol. 20, issue 5, pp. 1334-1338. (In Russian).
14. Medvedev V.K., Yakovkin I.N. Adsorbtsiya bariya na granyakh Mo(112) i Re (10 $\bar{1}$ 0) [Adsorption of barium on the Mo (112) and Re (10 $\bar{1}$ 0) facets] *Fizika tverdogo tela* [Physics of the Solid State], 1981, vol. 23, issue 3, pp. 669-677. (In Russian).

Original paper

DETERMINING THE EVAPORATION ENERGIES OF ALKALI AND ALKALINE EARTH METAL ATOMS USING FIELD DESORPTION

D.P. Bernatsky, V.G. Pavlov

Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.032

Abstract: The desorption of cesium and barium atoms from a quasi-spherical nanostructured surface of a field emitter has been studied using the method of field desorption microscopy. The dependences of the desorbing electric field strength on the degree of cesium and barium coating of the rhenium and tungsten field emitter at migration equilibrium are obtained. Migration equilibrium occurs at a certain emitter temperature when, due to the surface diffusion, the concentration of adsorbate is redistributed on various surface areas depending on the local heat of evaporation of adatoms from these areas. It is shown that when the migration equilibrium condition is met on the nanostructured surface of the field emitter, on which there are flat low-index crystal faces with different output work, the desorption has an avalanche-like character with the removal of the entire adsorbate. This behavior of the field desorption is characteristic of atoms of alkaline and alkaline earth metals, associated with a sharper increase in the work function compared with an increase in the evaporation energy of the atom with a decrease in the adsorbate concentration. As a result, the ion desorption energy decreases with an avalanche-like increase in the desorption rate. Taking into account the same desorbing field on all parts of the surface, which follows from the characteristics of Fowler Nordheim, the heat of evaporation of adsorbate atoms on different parts of the surface with different work function is determined within the framework of the image forces model for field desorption.

Keywords: field desorption microscopy, atom evaporation energy, field emitter, rhenium, tungsten, alkaline and alkaline earth metals, migration equilibrium.

Бернацкий Дмитрий Петрович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Павлов Виктор Георгиевич: – д.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Dmitrii P. Bernatskii – Ph.D., Senior Researcher, Ioffe Institute

Victor G. Pavlov – Dr. Sc., Senior Researcher, Ioffe Institute

Поступила в редакцию/received: 05.09.2023; после рецензирования/revised: 10.10.2023; принята/accepted: 12.10.2023.