

УДК 538.971

*Оригинальная статья*

## **ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ БАРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РЕНИЕВОГО ПОЛЕВОГО ЭМИТТЕРА НА РАБОТУ ВЫХОДА**

Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

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

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

*bernatskii@ms.ioffe.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.031

**Аннотация:** С помощью полевой электронной и десорбционной микроскопии исследована модификация эмиссионной поверхности в нанометровом масштабе при адсорбции атомов бария на поверхности рениевого полевого эмиттера. Получены полевые электронные изображения поверхности эмиттера, отражающие локализацию атомов бария на поверхности эмиттера, представляющую квазисферическую поверхность монокристалла рения. Показано влияние температуры эмиттера с адсорбированным барием на изменение работы выхода эмиттера. Напыление при комнатной температуре приводит к появлению зависимости работы выхода от концентрации адсорбата с минимумом в области оптимального покрытия. Отжиг эмиттера при  $T=600$  К после напыления каждой порции бария вызывают исчезновение минимума. Работа выхода после достижения минимального значения (оптимальное покрытие адсорбированными атомами) остается постоянной при увеличении количества адсорбированных атомов бария на поверхности эмиттера. На полевом электронном изображении обнаружено резкое изменение локализации атомов бария, обусловленное фазовым переходом с образованием островков в области грани  $(01\bar{1}\bar{1})$  рения. Изменение характера зависимости работы выхода связано с фазовым переходом в пленке бария с образованием островков бария. Концентрация бария в островке постоянна и соответствует оптимальному покрытию. Работа выхода островка является минимальной и определяет эмиссионные свойства эмиттера. Кратковременный отжиг эмиттера с адсорбированным барием с концентрацией, меньше оптимальной, снижает работу выхода до значения близкого к минимальному. Последующий отжиг не изменяет работу выхода. Вольтамперные характеристики полевого эмиттера при адсорбции атомов бария смещаются в область низких напряжений и перестают смещаться с наступлением фазового перехода.

**Ключевые слова:** *полевые эмиттеры, полевой электронный и десорбционный микроскоп, адсорбция, рений, барий.*

### **1. Введение**

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию перспективных полевых электронных эмиттеров, поскольку они представляют собой практически точечные безынерционные источники электронов с большой плотностью тока, не требующие нагрева. Для повышения эффективности, стабильности и долговечности используются различные покрытия поверхности полевого эмиттера [1, 2]. В частности, для снижения работы выхода применяется нанесение активирующего покрытия на поверхность полевого эмиттера. Достаточно широко для этих

целей используются щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы [3, 4].

## **2. Постановка задачи**

Поверхность металлического полевого эмиттера представляет собой квазисферическую монокристаллическую поверхность с выходом на нее плоских низкоиндексных граней с разной работой выхода. Представляет научный и практический интерес изучение того, как происходит модификация эмиссионной поверхности после нанесения активирующего покрытия. В данной работе исследуется возможность применения полевой электронной и десорбционной микроскопии для изучения модификации эмиссионной поверхности в нанометровом масштабе при адсорбции атомов активирующего вещества. Мы исследовали ренийвый полевой эмиттер при адсорбции атомов щелочноземельного металла (бария) при различных температурах.

Для исследований использовался полевой электронный и десорбционный микроскоп, в котором для получения увеличенного изображения в нанометровом масштабе используется проекция поверхности эмиттера на люминесцентный экран при эмиссии с нее электронов или ионов [5-7]. Две микроканальные пластины диаметром 56 мм, расположенные перед люминесцентным экраном, позволяют регистрировать слабые эмиссионные токи (единичные ионы). Определение работы выхода поверхности и параметров полевого эмиттера осуществлялось из графиков Фаулера-Нордгейма при измерении электронной эмиссии. В режиме полевой десорбционной микроскопии [6] используется полевая десорбция ионов адсорбированного вещества с частичным или полным удалением адсорбата с поверхности.

Образцы полевого эмиттера из рения в виде острия с радиусом вершины порядка 500 нм изготавливались из проволоки путем электрохимического травления и устанавливались в высоковакуумной камере полевого электронного и десорбционного микроскопа на расстоянии 10 см от микроканальных пластин. Затем в высоком вакууме (при давлении  $p \sim 5 \cdot 10^{-9}$  Торр) осуществляли отжиг полевого эмиттера при температуре  $T = 2500$  К. Во время отжига происходила очистка эмиттера и формирование монокристаллической квазисферической вершины острия. Образование монокристаллической вершины эмиттера контролировалось по появлению стандартных полевых электронных изображений [8, 9]. Напыление бария на поверхность полевого эмиттера осуществлялось из прямонакальных испарителей содержащих хроматы бария. При напылении бария эмиттер поворачивался к испарителю для равномерного напыления

бария на всю эмиссионную поверхность. После напыления бария эмиттер поворачивали к микроканальным пластинам для проведения измерений.

### 3. Описание результатов

После отжига рениевого острья в камере полевого электронного и десорбционного микроскопа было получено полевое электронное изображение поверхности рениевого острья (см. рис. 1), типичное для гексагональных кристаллов с центральной осью ( $11\bar{2}0$ ). Плоские низкоиндексные грани кристалла рения на этом рисунке отображаются темными областями, что указывает на их несколько большую работу выхода по сравнению с другими областями.

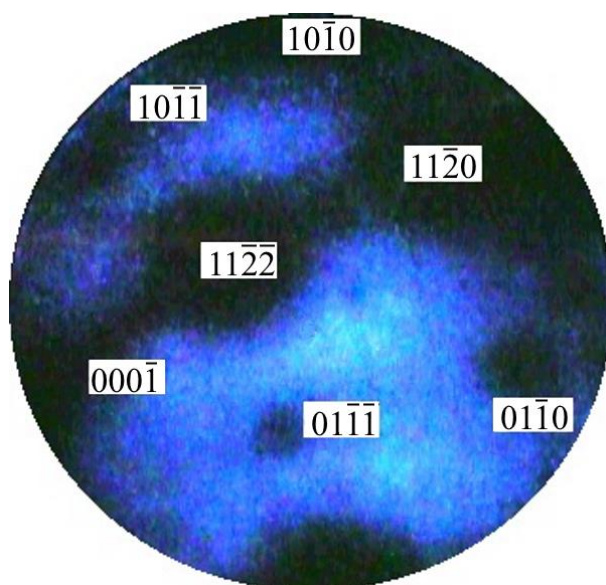


Рис. 1. Полевое электронное изображение рениевого эмиттера: плоские низкоиндексные грани на поверхности обозначены соответствующими цифрами.

При напылении атомов бария на поверхность рениевого полевого эмиттера равными порциями при комнатной температуре заметного изменения полевого электронного изображения эмиттера при изменении концентрации адатомов бария на поверхности до концентрации, соответствующей оптимальному покрытию ( $\sim 0,7$  монослойного покрытия), не наблюдалось, что указывает на слабую диффузию адатомов бария по поверхности эмиттера при данной температуре. При оптимальной концентрации адатомов бария на поверхности работа выхода достигает минимального значения. При дальнейшем увеличении концентрации адатомов бария до монослойного покрытия происходит небольшое увеличение работы выхода (см. рис. 2, график 1). Такой ход зависимости работы выхода от концентрации адсорбата наблюдается для многих металлов при адсорбции атомов щелочных и щелочноземельных металлов и объясняется в основном электростатическим взаимодействием между

адсорбированными атомами. Если адатомы располагаются на поверхности близко друг к другу и становится возможным перекрытие их орбиталей, то возможно образование химической связи между ними [10, 11].

Если производить отжиг эмиттера при температуре  $T = 600$  К после каждого напыления атомов бария, концентрационная зависимость работы выхода изменяется. После достижения оптимальной концентрации ( $\varphi = \varphi_{\min}$ ) увеличение работы выхода при напылении атомов бария не наблюдается (см. рис. 2, график 2). При этом происходит резкое изменение полевого электронного изображения (см. рис. 3). В области грани рения ( $01\bar{1}\bar{1}$ ) появляются две светлые области, что свидетельствует о фазовом переходе в слое адсорбированного бария с образованием островков бария. Концентрация атомов бария в островке соответствует концентрации бария при оптимальном покрытии.

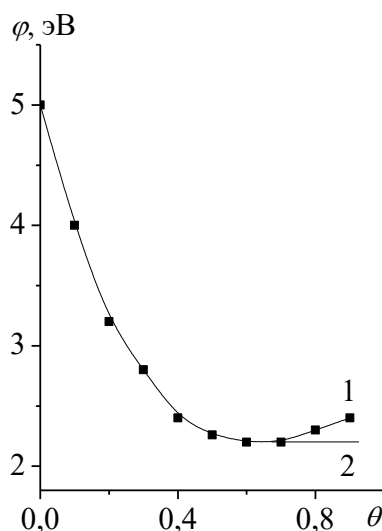


Рис. 2. Изменение работы выхода  $\varphi$  поверхности рениевого полевого эмиттера в зависимости от концентрации бария  $\theta$  ( $\theta = 1$  соответствует монослойное покрытие): 1 – напыление атомов бария при комнатной температуре; 2 – напыление атомов бария при комнатной температуре и отжигами при температуре 600 К.

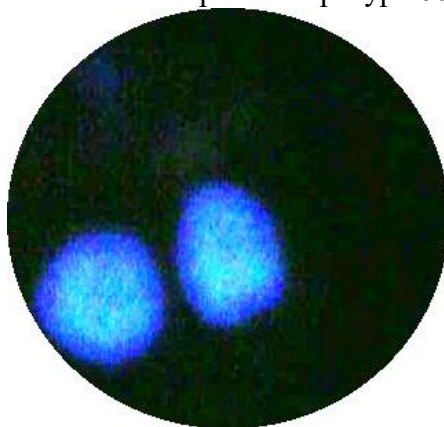


Рис. 3. Полевое электронное изображение рениевого эмиттера после отжига при оптимальном покрытии.

На рис. 4 приведены вольтамперные характеристики рениевого полевого эмиттера, полученные при различных режимах напыления атомов бария. Кривая 1 соответствует полевой электронной эмиссии с чистого эмиттера без атомов бария. Характеристика смещена вправо в область больших напряжений и соответствует работе выхода рения  $\phi = 5$  эВ. Кривая 2 получена при напылении атомов бария при комнатной температуре без отжига до работы выхода  $\phi = 3,8$  эВ. С понижением работы выхода вольтамперная характеристика смещается влево в область меньших напряжений. Затем эмиттер нагревали до температуры 600 К в течение 15 с и после снятия нагрева снимали вольтамперную характеристику (см. рис. 4, кривая 3). Таким образом, процедуру с отжигом повторяли два раза без напыления бария (см. рис. 4, кривые 4 и 5). Оценка работы выхода по графикам Фаулера-Нордгейма для кривых 3, 4, 5 показала снижение работы выхода до значений  $2,3 \div 2,4$  эВ, что соответствует увеличению концентрации атомов бария до значений характерных для оптимального покрытия. Из проведенного опыта следует, что при нагреве адсорбированные атомы бария получили подвижность, произошло сжатие бариевой пленки, увеличение концентрации бария и образование бариевых островков. Поэтому дальнейший нагрев эмиттера (см. рис. 4, кривые 4 и 5) не мог привести к изменению концентрации бария и работы выхода. На рис. 4 видно, что кривые 3, 4 и 5 практически накладываются друг на друга.

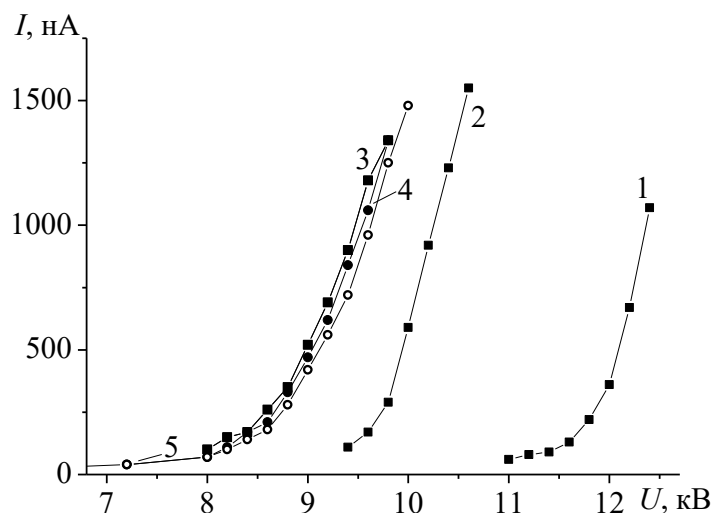


Рис. 4. Вольтамперные характеристики рениевого полевого эмиттера: 1 – рениевый эмиттер без напыления бария,  $\phi = 5$  эВ; 2 – напыление бария,  $\phi = 3,8$  эВ; 3, 4, 5 – отжиги эмиттера при  $T = 600$  К,  $\phi = 2,3 \div 2,4$  эВ.

Отсутствие диффузии бария по поверхности эмиттера при комнатной температуре проверялось с помощью полевой десорбции [12]. Для этого к эмиттеру прикладывалось положительное регулируемое электрическое напряжение, создающее напряженность поля у поверхности эмиттера до

значения  $5 \cdot 10^{10}$  В/м. Появление полевой десорбции бария проявлялось в виде всплесков на люминесцентном экране с тех мест, где выполнялись условия для десорбции ионов. На полевом электронном изображении область, откуда десорбировались ионы бария становилась темной. В случае миграции адатомов по поверхности области становятся светлыми.

#### 4. Заключение

Таким образом, на примере адсорбционной системы рений-барий с помощью полевой электронной и десорбционной микроскопии показана возможность изучения модификации эмиссионной поверхности в нанометровом масштабе при адсорбции атомов активирующего вещества. Полевые электронные изображения эмиттера позволяют визуализировать локализацию адсорбированных атомов бария на поверхности эмиттера. Изменение концентрации атомов бария на поверхности эмиттера при комнатной температуре не приводило к заметным изменениям эмиссионных изображений. При температурном отжиге эмиттера возникало перераспределение атомов бария на поверхности, которое сопровождалось фазовым переходом с образованием островков и соответствующим изменением полевого изображения. Показано, что структура пленки адсорбата при взаимодействии адатомов бария на поверхности зависит от способа нанесения и влияет на работу выхода. Десорбция атомов бария в сильном электрическом поле (до  $5 \cdot 10^{10}$  В/м) при комнатной температуре не приводила к полному испарению атомов бария с поверхности, что указывает на места на поверхности с большей энергией связи и отсутствие миграции атомов бария по поверхности.

#### Библиографический список:

1. **Соминский, Г.Г.** Многострийные кольцевые полевые эмиттеры с защитными металл-фуллереновыми покрытиями / Г.Г. Соминский, Т.А. Тумарева, Е.П. Тарадаев и др. // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – Вып. 2. – С. 302-305. DOI: 10.21883/JTF.2019.02.47086.124-18.
2. **Williams, D.B.** Electron sources / D.B Williams, C.B. Carter. // In: Transmission electron microscopy. A textbook for materials science. – 2<sup>nd</sup> ed. – Boston: Springer, 2009. – P. 73-89. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3\_5.
3. **Тумарева, Т.А.** Работа полевых эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями / Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – Вып. 7. – С. 121-124.
4. **Батурин, А.С.** Внедрение щелочноземельного металла в структуру графита / А.С. Батурин, К.Н. Никольский, А.И. Князев, Р.Г. Чесов, Е.П. Шешин // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – Вып. 3. – С. 62-64.
5. **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.
6. **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.
7. **Suchorski, Y.** Field ion and field desorption microscopy: principles and applications / Y. Suchorski // In: Surface science tools for nanomaterials characterization; ed. by C.S.S.R. Kumar. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2015. – P. 227-272. DOI: 10.1007/978-3-662-44551-8\_7.

8. **Автоионная микроскопия:** [коллективная монография] / Э.В. Мюллер и др.; под ред. Дж. Рена, С. Ранганатана; пер. с англ. А.Г. Соколова, А.Л. Суворова. – М.: Мир, 1971. – 270 с.
9. **Beach, Th.** Adsorption studies of aluminum oxide on rhenium by field emission microscopy / Th. Beach, R. Vanselow // *Applied physics*. – 1974. – V. 4. – I. 3. – P. 265-270. DOI: 10.1007/BF00884238.
10. **Браун, О.М.** Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов / О.М. Браун, В.К. Медведев // *Успехи физических наук*. – 1989. – Т. 157. – № 4. – С. 631-666. DOI: 10.3367/UFNr.0157.198904с.0631.
11. **Рутков, Е.В.** Определяющее влияние периметра островков на фазовые равновесия в системе графен-металл с растворенным в объеме углеродом / Е.В. Рутков, Н.Р. Галль // *Физика твердого тела*. – 2020. – Т. 62. – Вып. 3. – С. 508-513. DOI: 10.31883/FTT.2020.03.49020.615. DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49020.615.
12. **Бернацкий, Д.П.** Полевая десорбция цезия с наноструктурированной поверхности рения / Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 89-93. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.089.

#### References:

1. Sominskii G.G., Tumareva T.A., Taradaev E.P. et al. Annular multi-tip field emitters with metal–fullerene protective coatings, *Technical Physics*, 2019, vol. 64, issue 2, pp. 270-273. DOI: 10.1134/S106378421902021X.
2. Williams D.B., Carter C.B. Electron sources, Transmission electron microscopy. A textbook for materials science, 2<sup>nd</sup> ed., Boston, Springer, 2009, pp. 73-89. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3\_5.
3. Tumareva T.A., Sominskii G.G. Operation of activated-fullerene-coated field emitters in technical vacuum, *Technical Physics*, 2013, vol. 58, issue 7, pp. 1048-1051. DOI: 10.1134/S1063784213070232.
4. Baturin A.S., Nikolski K.N., Knyazev A.I., Tchesov R.G., Sheshin E.P. Doping of graphite by an alkaline-earth metal to reduce the work function, *Technical Physics*, 2004, vol. 49, issue 3, pp. 342-344. DOI: 10.1134/1.1688422.
5. 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.
6. 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.
7. Suchorski Y. *Field ion and field desorption microscopy: principles and applications, Surface science tools for nanomaterials characterization*, ed. by C.S.S.R. Kumar. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2015, pp. 227-272. DOI: 10.1007/978-3-662-44551-8\_7.
8. *Field-ion microscopy: based upon a short lecture course*, ed. by J.J. Hren, S. Ranganathan. New York, Springer US, 1968. xiv, 244 p. DOI: 10.1007/978-1-4899-6513-4.
9. 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.
10. Braun O.M., Medvedev V.K. Interaction between particles adsorbed on metal surfaces, *Soviet Physics Uspekhi*, 1989, vol. 32, issue 4, pp. 328-348. DOI: 10.1070/PU1989v032n04ABEH002700.
11. Rut'kov E.V., Gall' N.R. The determining influence of the perimeter of graphene islands on phase equilibria in graphene–metal system containing dissolved carbon, *Physics of the Solid State*, 2020, vol. 62, issue 3, pp. 580-585. DOI: 10.1134/S1063783420030191.
12. Bernatskii D.P., Pavlov V.G. Polevaya desorbtziya tseziya s nanostrukturirovannoj poverkhnosti reniya [Field desorption of cesium atoms from nanostructured rhenium surface], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp.89-93. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.089. (In Russian).

*Original paper*

#### **THE EFFECT OF THE INTERACTION OF BARIUM ATOMS ON THE SURFACE OF THE RHENIUM FIELD EMITTER ON THE WORK FUNCTION**

D.P. Bernatsky, V.G. Pavlov  
*Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia*  
*bernatskii@ms.ioffe.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.031

**Abstract:** Modification of the emission surface on a nanometer scale during adsorption of barium atoms on the surface of a rhenium field emitter was investigated using field electron and desorption

microscopy. Field electronic images of the emitter surface reflecting the localization of barium atoms on the emitter surface, representing the quasi-spherical surface of a rhenium single crystal, were obtained. The influence of the temperature of the emitter with adsorbed barium on the change in the emitter work function is shown. Deposition at room temperature leads to the appearance of a dependence of the work function on the concentration of adsorbate with a minimum in the area of optimal coating. Annealing of the emitter at  $T = 600$  K after deposition of each portion of barium causes the minimum to disappear. After reaching the minimum value (optimal coverage with adsorbed atoms), the work function remains constant with an increase in the number of adsorbed barium atoms on the surface of the emitter. A sharp change in the localization of barium atoms due to a phase transition with the formation of islands in the region of the rhenium face was detected on the field electronic image. The change in the nature of the dependence of the work function is associated with a phase transition in the barium film with the formation of barium islands. The concentration of barium in the islet is constant and corresponds to the optimal coating.

*Keywords: field emitters, field electron and desorption microscope, adsorption, rhenium, barium.*

*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: 01.09.2022; после рецензирования/revised: 29.09.2022; принята/accepted 04.10.2022.