

13

Рост графитовой фазы на полевом электронном эмиттере из иридия

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: bernatskii@ms.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 10 февраля 2016 г.

Методами полевой электронной и десорбционной микроскопии обнаружен рост графита при пиролизе бензола на поверхности иридиевого острия с образованием ребристого кристалла. Образование графитового кристалла приводит к увеличению фактора электрического поля. Адсорбция щелочных металлов на поверхности графита сопровождается эффектом интеркалирования.

Различные формы углерода являются перспективными материалами полевых электронных эмиттеров [1–3]. Это связано с тем, что углерод обладает устойчивостью по отношению к таким факторам, влияющим на стабильность эмиттера, как адсорбция газов, ионная бомбардировка, изменение формы за счет поверхностной самодиффузии. Многие формы углерода проявляют эффект так называемой „низкополевой“ электронной эмиссии, т. е. эмиссии электронов при существенно более низком электрическом напряжении, чем металлические эмиттеры [2]. С другой стороны, те же свойства углерода могут приводить к появлению эмиссионных центров на высоковольтных электродах, ухудшая электрическую прочность межэлектродных промежутков. Эмиссионные центры в форме наноразмерных углеродных образований могут образовываться из графита, используемого при прокатке металла, из растворенного в металле углерода или при разложении органических молекул, адсорбированных на поверхности.

Изготовление полевых эмиттеров из углерода, их формовка в вакууме технологически намного сложнее, чем в случае металлических эмиттеров. Металлические эмиттеры в форме острия довольно легко изготавливаются электролитическим или химическим травлением. При нагревании в вакууме они очищаются от поверхностных и объемных загрязнений, сглаживаются шероховатости поверхности и формируется гладкая, близкая к полусферической поверхности вершина острия.

Изучение роста различных форм углерода на поверхности металлических полевых эмиттеров представляет важную задачу как с точки зрения исследования возможности совместить достоинства технологии металлических эмиттеров с достоинствами эксплуатационных свойств углеродных эмиттеров, так и для изучения механизмов появления эмиссионных центров на поверхности высоковольтных металлических электродов. Для этого в данной работе с помощью полевых эмиссионных методов изучаются углеродные структуры, которые образуются при пиролизе бензола на иридиевом полевом эмиттере.

Достаточно широко для создания углеродного покрытия на металле в вакууме используется термическое разложение органических молекул на поверхности, в частности бензола [4]. На плоской поверхности многих каталитически активных металлов образуются монослойная графитовая пленка (графен) или двумерные островки графена. Графеновая пленка пассивирует поверхность металлической подложки, разложение органики и рост углеродного покрытия прекращаются после образования монослоя графена. При пиролизе паров бензола на поверхности иридиевого острия также было обнаружено образование графена на плоских плотноупакованных гранях [5,6].

В данной работе в качестве органического вещества использован бензол, а в качестве металлической подложки — иридий. Иридий выбран потому, что он практически не растворяет углерод и не образует карбидов. Эти его свойства позволяют выделить и исследовать один механизм образования углеродных структур — разложение органических молекул на поверхности металла. Углеродное покрытие создавалось при давлении бензола 10^{-5} – 10^{-6} Торр и температуре эмиттера 1500–1700 К.

Исследование проводилось в полевом эмиссионном микроскопе с детектором, состоящим из двух микроканальных пластин диаметром 56 mm и люминесцентного экрана. Такой детектор позволял регистрировать единичные ионы и начальные стадии полевой эмиссии. Использовались методики полевой электронной и полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима [7] со щелочными металлами в качестве изображающего вещества. Щелочные металлы выбирались вследствие малых потенциалов ионизации, а соответственно и малых значений напряженностей десорбирующих электрических полей, что в сочетании с эффектами интеркалирования графитовых структур атомами щелочных металлов позволяло идентифицировать углеродные

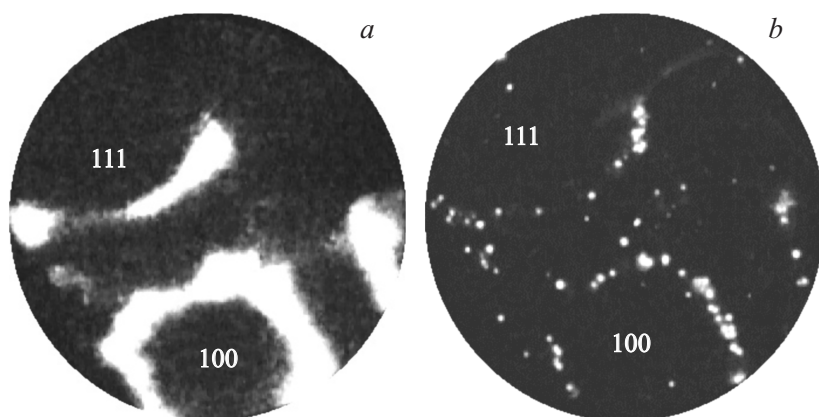


Рис. 1. Полевые электронные (*a*) и десорбционные (*b*) изображения эмиттера. Цифрами обозначены кристаллографические грани.

структуры на поверхности. Образец в форме острия изготавливался из иридиевой проволоки путем электрохимического травления в щелочном растворе, с последующим отжигом при температуре $T = 2300$ К в высоком вакууме при давлении $P < 10^{-9}$ Торр. В результате отжига происходили очистка иридия и формирование монокристаллической структуры вершины острия с радиусом закругления порядка $500\text{--}1000$ nm, что контролировалось по характеристикам Фаулера–Нордгейма и по появлению характерного полевого электронного изображения.

На рис. 1 приведены примеры полевых электронных (*a*) и десорбционных (*b*) изображений иридиевого острия непосредственно после пиролиза паров бензола. Полевые десорбционные изображения получали после напыления атомов цезия на поверхность эмиттера при температуре $T = 300$ К. Для каждого состояния поверхности острия производилась видеосъемка полевых электронных и десорбционных изображений, изменяющихся при изменении приложенного напряжения. Ввиду конструктивных особенностей полевого эмиссионного микроскопа на экране помещается только часть эмиссионного изображения поверхности эмиттера. Для получения полной информации предусмотрен поворот эмиттера. Выводы о состоянии поверхности острия делались на основании всех изображений, полученных при

поворотах острия и изменениях приложенного напряжения. На полном изображении острия присутствуют центральная грань (100) и четыре симметрично расположенных грани (111).

Особенности полученных полевых электронных изображений аналогичны изображениям так называемого „ребристого кристалла“, который образуется при карбидизации металлического острия [8,9]. Вершина острия превращается в многогранник с острыми ребрами. Плоскости, образующие грани многогранника, соответствуют плотноупакованным плоскостям (001) и (111) исходного иридиевого острия. Полевая эмиссия электронов и ионов происходит с острых ребер, образованных пересечением плотноупакованных плоскостей, что приводит к появлению характерных полевых электронных (рис. 1, *a*) и десорбционных (рис. 1, *b*) изображений поверхности эмиттера. Ребра изображаются на полевых электронных и ионных картинах в виде светлых полос. На ребрах происходит усиление локального электрического поля. Этот факт также подтверждается изменениями вольт-амперных характеристик Фаулера–Нордгейма.

На рис. 2 приведены вольт-амперные характеристики полевой электронной эмиссии (в координатах Фаулера–Нордгейма) чистого иридиевого эмиттера и того же эмиттера после пиролиза на нем бензола. Изменение характеристик Фаулера–Нордгейма (смещение и изменение наклона) в результате образования на острие углеродного покрытия не может быть объяснено только понижением работы выхода, оно также обусловлено усилением локального электрического поля на эмитирующих участках поверхности. Принимая работу выхода поверхности иридиевого острия 5.0 eV, а иридиевого острия с углеродным покрытием 4.5 eV, из характеристик Фаулера–Нордгейма получим для иридиевого острия фактор поля 3130 cm^{-1} , а для острия с углеродным покрытием — 5150 cm^{-1} .

Напыление атомов щелочных металлов (Na, K, Cs) на поверхность эмиттера приводило к понижению работы выхода и увеличению эмиссии электронов. При нагревании эмиттера до 600–1000 K атомы щелочных металлов удалялись с поверхности, и эмиссионные свойства возвращались к исходному состоянию (до напыления щелочного металла). Однако часть атомов щелочного металла сохранилась на острие, что проявилось в форме полевой десорбции, т.е. углеродное покрытие в форме ребристого кристалла обладает свойством интеркалирования, характерным для кристаллического графита. Нагревание

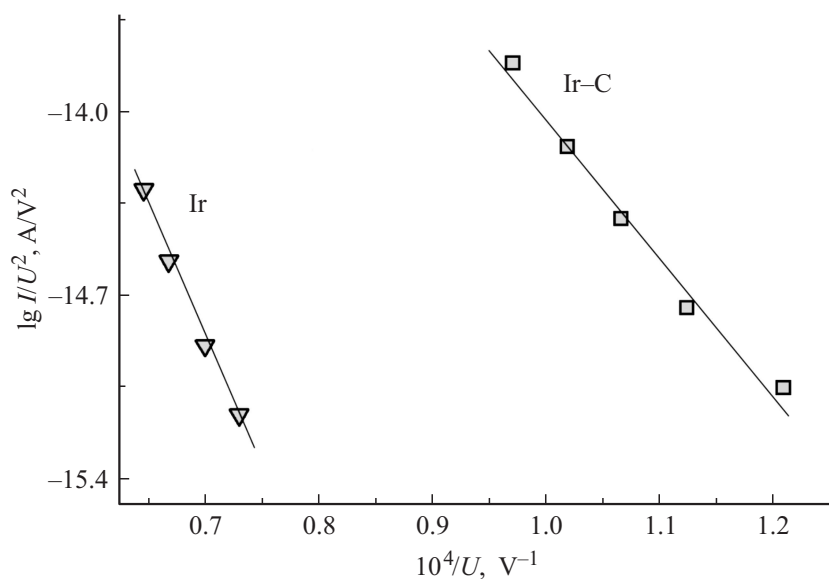


Рис. 2. Характеристики Фаулера–Нордгейма полевого эмиттера.

эмиттера до 2300 К полностью удаляло углерод с поверхности, полевые электронные изображения и вольт-амперные характеристики возвращались к исходному состоянию чистого иридия.

Таким образом, пиролиз паров бензола на иридиевом острие приводит к результатам, которые отличаются как от разложения органических молекул на карбидообразующих металлах [8,9], так и от результатов, полученных на плоских поверхностях иридия [10]. На плоской поверхности иридия образуется монокристаллическая пленка графена, а на карбидообразующих металлах происходит преобразование приповерхностной области острия в соединения металла с углеродом. На поверхности иридиевого острия при достаточной температуре и экспозиции в парах бензола на его вершине может образовываться графит. Применение металлического острия, поверхностью которого является графит, в качестве полевого эмиттера электронов и ионов позволяет использовать преимущества углеродных эмиттеров и в то же время избежать ряда их недостатков.

Список литературы

- [1] *Шешин Е.П.* Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд-во МФТИ, 2001. 288 с.
- [2] *Forbes R.G.* // Sol. St. Electron. 2001. V. 45. P. 779–808.
- [3] *Kumar S., Duesberg G.S., Pratap R., Raghavan S.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 103 107.
- [4] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Int. J. Mod. Phys. B. 1997. V. 11. P. 1865–1911.
- [5] *Бернацкий Д.П., Павлов В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. С. 8–12.
- [6] *Бернацкий Д.П., Павлов В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. С. 104–110.
- [7] *Бернацкий Д.П., Павлов В.Г.* // Известия РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. С. 713–715.
- [8] *Голубев О.Л.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. С. 113–119.
- [9] *Логинов М.В., Шредник В.Н.* // ЖТФ. 2004. Т. 74. С. 86–89.
- [10] *Rut'kov E.V., Gall N.R.* // Physics and applications of graphene — experiments / Ed. S. Mikhailov. Publisher: InTech, 2011. P. 209–292.