13.2

Полевая десорбционная микроскопия графена на иридии при интеркалировании щелочными металлами

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

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

Поступило в Редакцию 23 июля 2014 г.

Методами полевой десорбционной и полевой электронной микроскопии исследовано влияние сильного электрического поля на процессы десорбции калия и цезия с поверхности графена на иридиевом полевом эмиттере. Обнаружено, что для указанных щелочных металлов могут существовать 2 фазы полевой десорбции. При низкополевой фазе десорбируются атомы щелочных металлов, адсорбированные на поверхности. Наличие высокополевой фазы связывается с выходом из-под пленки графена и ионизацией интеркалированных атомов щелочных металлов под действием электрического поля.

Углеродные материалы и покрытия являются перспективными объектами для эмиссионной электроники. При адсорбции на металлах молекул, содержащих углерод, при определенных условиях образуется двумерная пленка графена [1,2]. Под слой графена могут проникать атомы различных веществ, в частности атомы щелочных металлов, и удерживаться там до температуры разрушения двумерной графитовой структуры [3]. В данной работе приводятся результаты исследований эмиссии ионов калия и цезия с поверхности иридиевого полевого эмиттера с графеновыми островками.

Для получения полевых десорбционных изображений поверхности в нанометровом масштабе и изучения процессов полевой десорбции щелочных металлов использовался полевой электронный и десорбционный микроскоп с широкоугольным атомным зондом [4]. С помощью данного метода можно изучать структуру и состав поверхности эмиттера, динамику десорбции щелочных металлов, измерять величину десорбирующего поля, следить за изменениями работы выхода поверхности, а также проводить оценку масс эмитированных ионов.

104

Иридиевые полевые эмиттеры изготавливались из иридиевой проволоки путем электрохимического травления в щелочном растворе. Полученное острие отжигалось при T = 2500 K, в результате чего на вершине острия формировался монокристалл равновесной формы с радиусом закругления порядка 500-1000 nm, что приводило к появлению характерных полевых электронных изображений поверхности полевого эмиттера.

Получение графена на иридии осуществлялось путем выдержки нагретого полевого эмиттера в парах бензола, как описано в [2]. Данная методика позволяет получать монослойную графитовую структуру (графен) на поверхности многих металлов, в том числе иридия. Температура нагрева для иридия составляет T = 1700 K, а работа выхода поверхности при образовании графена понижается до величины 4.4 eV. Изменения работы выхода поверхности вычислялись из уравнений Фаулера–Нордгейма для токов полевой электронной эмиссии.

После выдержки полевого эмиттера в парах бензола при давлении порядка 10^{-6} Тогг в течение 2 min и температуре T = 1700 К было получено полевое электронное изображение (напряжение на эмиттере 12 kV), приведенное на рис. 1, *а*. Следует обратить внимание, что после образования углеродной пленки на поверхности иридиевого острия формы отжига полевое электронное изображение обусловлено образованием на рыхлых гранях иридия наноразмерных структур углерода, приводящих к усилению локальной напряженности электрического поля и появлению светящихся точек в начальной стадии полевой электронной эмиссии. То, что усиление электронной эмиссии с этих мест связано именно с усилением локального электрического поля, подтверждается полевыми десорбционными изображениями (рис. 2, *a*). Работа выхода поверхности понизилась до величины 4.4 eV.

Адсорбция на поверхности иридия с графеном субмонослойного покрытия атомов щелочных металлов (калия и цезия) приводит к изменению полевых электронных изображений, как показано на рис. 1, b (напряжение на эмиттере 4 kV). Работа выхода поверхности образца после напыления атомов щелочных металлов понижается и на приведенных фотографиях соответствует 2.1 kV. На приведенных фотографиях видно, что полевая электронная эмиссия идет не с локальных структурных неоднородностей углерода, а с определенных областей на поверхности графена, где расположены низкоиндексные грани иридия (100) и (111). Такое распределение плотности тока полевой электронной эмиссии по



Рис. 1. Полевые электронные изображения эмиттера: *а* — после нанесения углерода, *b* — после адсорбции атомов калия.



Рис. 2. Полевые десорбционные изображения полевого эмиттера: *а* — начало полевой десорбции ионов калия с поверхности, *b* — лавинообразная десорбция ионов калия с поверхности.

поверхности эмиттера может быть вызвано понижением работы выхода и некоторым перераспределением концентрации атомов щелочных металлов в неоднородном электрическом поле.

Полевая десорбционная микроскопия показывает, что зависимости распределения плотности тока ионов щелочных металлов по поверхности эмиттера от приложенного электрического поля имеют сложный характер и выявляют структурные особенности поверхности [5]. Полевая десорбция атомов калия и цезия начинается с наноразмерных структур углерода на поверхности эмиттера (рис. 2, а, напряжение на эмиттере 6.8 kV) и, как следует из сравнения с полевым электронным изображением на рис. 1, а, полностью ему соответствует. Это связано с увеличением локальной напряженности электрического поля на структурных неоднородностях углерода и достижением порога полевой десорбции для атомов щелочных металлов. При дальнейшем увеличении напряженности электрического поля происходит достижение порога полевой десорбции для поверхностных атомов калия и цезия на остальной поверхности и наблюдается вспышка ионного тока лавинообразная десорбция (рис. 2, b, напряжение на эмиттере 11.8 kV). Аналогичное явление (лавинообразная десорбция) ранее наблюдалось при полевой десорбции щелочных металлов с металлических эмиттеров [6,7] и было связано с ростом скорости полевой десорбции при уменьшении концентрации атомов щелочных металлов на поверхности и соответствующим повышением работы выхода.

С ростом напряженности электрического поля вершина острия освобождается от адсорбированных на поверхности атомов щелочного металла, и полевая десорбция поверхностных атомов постепенно уходит за границы регистрации, где порог полевой десорбции достигается на меньшем коэффициенте усиления поля. При дальнейшем существенном увеличении напряженности электрического поля (напряжение на эмиттере $23-24 \, \mathrm{kV}$) наблюдаются последовательно по мере увеличения напряжению граней иридия (100) и (111), изображенных на рис. 3. Можно предположить, что образование графена при использованных условиях происходит только на низкоиндексных гранях иридия и, следовательно, интеркалирование графена атомами щелочных металлов возможно на ограниченных участках поверхности полевого эмиттера. Следует подчеркнуть, что при полевой десорбции атомов калия и цезия, интеркалированных под графеновые островки на иридии, не



Рис. 3. Полевая десорбция ионов интеркалированного калия: *а* — в области грани (100) иридия, *b* — в области грани (111) иридия.

происходит разрушение графенового слоя в отличие от термической десорбции. Описанные процессы лавинообразной полевой десорбции на одной и той же поверхности эмиттера (без возобновления углеродного покрытия) неоднократно повторяются после адсорбции атомов калия и цезия.

Таким образом, изучена полевая десорбция (эмиссия ионов под действием электрического поля) калия и цезия с иридиевых острийных эмиттеров с углеродным покрытием. При пиролизе бензола на плотноупакованных низкоиндексных плоскостях образуется монослойная пленка графена. На "рыхлых" скругленных участках возникают углеродные образования, усиливающие локальное электрическое поле и эмиссию электронов и ионов. Полевая десорбция происходит в две стадии: при первой десорбируются поверхностные атомы щелочного металла; при второй — под действием электрического поля выходят на поверхность и десорбируются атомы, интеркалированные под графеновой пленкой.

Список литературы

- [1] *Rut'kov E.V., Gall N.R.* // Physics and applications of graphene–experiments / Ed.: S. Mikhailov. Publisher: InTech. 2011. P. 293–326.
- [2] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Int. J. Mod. Phys. B. 1997. V. 11. P. 1865–1911.
- [3] Галль Н.Р., Лавровская Н.П., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 2. С. 105–109.
- [4] Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // Известия РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 5. С. 713-715.
- [5] Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // Proc. 10th International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC) / Ed.: N.V. Egorov. St. Petersburg State University, 2014. ISBN 978-1-4799-5700-5. Р. 45–46.
- [6] Бернацкий Д.П., Власов Ю.А., Павлов В.Г. // ЖТФ. 1987. Т. 57. В. 11. С. 2257–2261.
- [7] Ageev V.N., Bernatskii D.P., Kuznetsov Yu.A., Pavlov V.G., Potekhina N.D., Yakshinskii B.V. // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. V. 7. P. 51–61.