

## Полевая электронная эмиссия и полевая десорбция цезия с графена

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: bernatskii@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 31 октября 2012 г.)

С использованием методик полевой электронной микроскопии и полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия исследованы полевая эмиссия электронов и полевая десорбция ионов цезия с моноатомной пленки графена на  $\Gamma$  и кластеров графита в аморфном углероде. Нанесение цезия на аморфный углерод с графитовыми кластерами приводит к инверсии эмиссии — пропадает эмиссия с эмиссионных центров на фоне однородной эмиссии с прежде не эмитировавшей поверхности. В обеих системах наблюдались импульсы ионного тока при полевой десорбции в постоянном электрическом поле. При полевой десорбции с пленки графена возникают импульсы тока ионов  $\text{Cs}^+$  длительностью менее 0.1 с с плоских граней иридиевого острия. При десорбции с графитовых кластеров импульсы ионного тока формируют на экране картину „схлопывающихся колец“. Рассмотрены возможные механизмы наблюдаемых процессов с привлечением модели интеркаляции цезия графитом и слоем графена и выхода атомов Cs под действием электрического поля, а также „переворота“ дипольного момента при интеркаляции цезия.

### Введение

Различные модификации углерода, и в частности аморфный углерод и графен, являются перспективными материалами для эмиссионной электроники [1].

Исследование начальных стадий полевой эмиссии электронов из пленки аморфного гидрогенизированного углерода показало, что эмиссия идет с отдельных точечных эмиссионных центров [2,3]. При отборе эмиссионных токов число и интенсивность эмиссионных центров увеличиваются. Использование полевой электронной и полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима позволило определить природу и механизмы возникновения и трансформации эмиссионных центров. Сравнение полевых электронных и полевых десорбционных изображений непрерывного режима, полученных с помощью цезия в качестве изображающего адсорбата, показало, что эмиссионными центрами являются включения графита в пленке аморфного углерода. При эмиссии возникают новые эмитирующие включения углерода. Они увеличиваются до определенных размеров и стабилизируются. При нагревании пленки аморфного углерода до температур выше 400 К графитовые включения разрастаются и постепенно сливаются в сплошную графитовую пленку.

Полевая электронная эмиссия с локальных центров сопровождалась эмиссией отрицательных ионов, которая выявлялась разделением электронных и ионных потоков с помощью магнитного поля [4]. Времяпролетный масс-анализ показал, что из эмиссионных центров наряду с электронами эмитируются атомарные ионы водорода и в очень небольшом количестве ионы соединения атома углерода с одним или двумя атомами водорода. Места эмиссии электронов и отрицательных ионов на поверхности пленки аморфного углерода совпадали. Полевая электронная эмиссия с пленки вызывает образование

и рост наноразмерных включений графита в аморфном гидрогенизированном углероде. При этом происходит разрыв связей углерода, замкнутых на атомах водорода. Водород удаляется из пленки в виде отрицательно заряженных атомарных ионов. Освободившиеся связи углерода замыкаются друг на друга, и формируется кристаллическая решетка графита. Напыление цезия на аморфный углерод приводит к „инверсии“ электронной эмиссии — повышению работы выхода графитовых кластеров и соответственно пропаданию эмиссии с них, и понижению работы выхода остальной поверхности [5].

При адсорбции атомов углерода на многих металлах начинают образовываться двумерные графитовые структуры в виде островков графена [6,7]. Под слой графена могут проникать атомы различных веществ, в частности атомы щелочных металлов, и удерживаться там до температуры разрушения двумерной графитовой структуры [8]. В работе [9] были изучены стационарные процессы полевой десорбции цезия с пленки графена на иридиевом полевом эмиттере. Было показано, что полевая десорбция цезия начинается со всей поверхности эмиттера, а в более сильных электрических полях не пропадает, как в случае металлической поверхности, а появляется в местах смыкания графеновых островков. В [8] предложена модель, согласно которой двумерные графитовые структуры на металлах связаны с поверхностью силами Ван-дер-Ваальса, а краевые атомы углерода образуют хемосорбционные связи. Используя эту модель, можно объяснить появление второй фазы полевой десорбции цезия в более сильном электрическом поле.

В настоящей работе продолжены исследования полевой электронной эмиссии и полевой десорбции с углеродных пленок на поверхности металлов. Были обнаружены нестационарные процессы полевой десорбции цезия с нанокластеров графита и с пленки графена на иридии.

## Методика эксперимента

Основной методикой, использованной в настоящей работе, является сравнение эмиссии электронов и ионов с одной и той же поверхности. Этот подход был развит и широко использовался в работах Н.И. Ионова и его учеников [10].

Для изучения эмиссионных свойств поверхности в нанометровом масштабе были использованы методы полевой электронной микроскопии и полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима [11] с широкоугольным атомным зондом. Использование данного метода позволяло визуализировать в нанометровом масштабе эмитирующие области и их трансформацию, определять параметры полевой эмиссии и полевой десорбции, определять массу десорбируемых ионов. Для регистрации слабых ионных и электронных потоков с поверхности образца и визуализации поверхности использовался детектор, состоящий из двух микроканальных пластин диаметром 56 mm и люминесцентного экрана. Расстояние от эмиттера до регистрирующей системы составляло  $\sim 10$  см.

В качестве образцов использовались вольфрамовые и иридиевые острия с радиусом вершины порядка 300–500 nm. Формирование острия, очистка поверхности, нанесение углеродных пленок и изучение эмиссионных свойств осуществлялись в сверхвысоковакуумной камере полевой эмиссионного микроскопа. Давление остаточных газов в камере было не хуже  $10^{-7}$  Pa.

Пленка аморфного углерода наносилась на поверхность образца с помощью магнетронного распыления [12]. Для нанесения цезия использовался атомарный поток цезия из прямонакальных испарителей, в которых находились соли цезия и восстановитель. Моноатомная пленка графена формировалась на иридиевом образце методом пиролиза бензола [6] при давлении паров бензола  $p = 10^{-5}$  Pa и температуре острия  $T = 1700$  K. Образование пленки графена контролировалось по изменению работы выхода поверхности. Изменения работы выхода определялись из уравнений Фаулера-Нордгейма для токов полевой электронной эмиссии чистого эмиттера (5.4 eV) и эмиттера с нанесенной углеродной пленкой. Основным критерием получения двумерной графитовой пленки служило снижение работы выхода до величины, равной  $\phi = 4.4$  eV [7].

## Электронная эмиссия и полевая десорбция с графитовых кластеров

При подаче отрицательного напряжения на эмиттер, состоящий из пленки аморфного углерода на проводящей подложке, полевая электронная эмиссия начинается с одного или нескольких точечных эмиссионных центров, что проявляется в появлении светлых областей на полевых электронных изображениях (рис. 1). Для выяснения природы эмитирующих центров и их трансфор-



Рис. 1. Полевое электронное изображение графитовых нанокластеров.

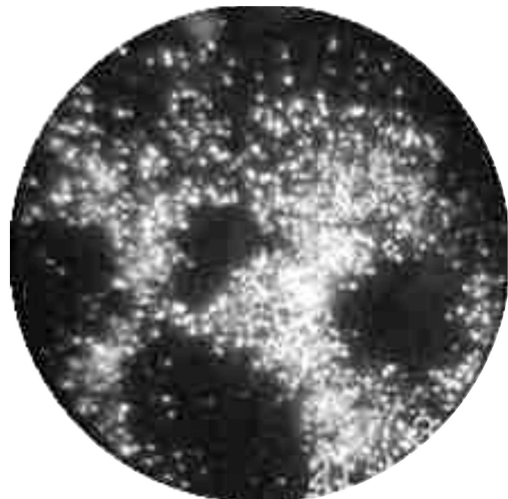
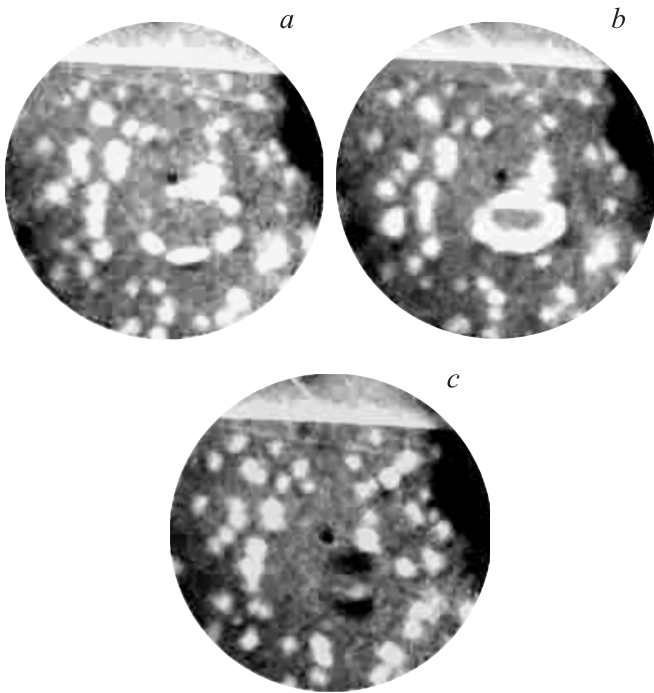


Рис. 2. Полевое электронное изображение нанокластеров графита после напыления атомов цезия на поверхность эмиттера.

мации сравнивались полевое электронное изображение пленки аморфного углерода до и после нанесения на нее атомов цезия и полевое десорбционное изображение этой пленки с цезием в качестве изображающего адсорбата.

В режиме полевой электронной микроскопии при постепенном повышении подаваемого на острие напряжения изображение появлялось скачком в виде ярких пятен. Размеры эмитирующих образований составляли  $\sim 10$ –30 nm. Эмитирующие пятна являются изображениями проводящих нанокластеров графита [3] в пленке аморфного углерода с электрическими свойствами, близкими к диэлектрику.

Нанесение цезия резко изменяло характер полевой эмиссионного изображения. На рис. 2 приведено полевое электронное изображение образца при наличии цезия



**Рис. 3.** Полевые десорбционные изображения поверхности эмиттера с нанокластерами графита  $T = 700$  К: *a* — начальная стадия в виде кольца, *b* — в промежуточной стадии кольцо сжимается к центру, *c* — десорбционное кольцо исчезает.

на поверхности. Видно, что в местах расположения графитовых нанокластеров полевая эмиссия электронов практически отсутствует. На приведенном изображении видны темные области, соответствующие расположению нанокластеров графита в пленке аморфного углерода на фоне примерно однородной полевой эмиссии с остальной поверхности полевого эмиттера. Повышение напряженности электрического поля до значений, при которых до напыления цезия наблюдалась интенсивная эмиссия с графитовых кластеров, не приводит к заметному изменению наблюдаемого полевого электронного изображения. Полевая электронная эмиссия с нанокластеров графита практически отсутствует, а полевая электронная эмиссия с оставшейся области имеет примерно однородный характер. То есть нанесение цезия приводит к полной инверсии полевого электронного изображения.

Изменение полярности электрического поля (плюс на эмиттере) вызывает полевую десорбцию ионов цезия. На полевых десорбционных изображениях непрерывного режима кластеры графита изображаются в виде светлых областей, т.е. именно с них идет полевая десорбция ионов цезия.

Полевые десорбционные изображения поверхности эмиттера существенно изменились при подъеме температуры острья до  $T = 700$  К (рис. 3,  $U = 10$  кВ). На приведенных изображениях видно, что полевая десорбция цезия не пропала, несмотря на то, что при этой температуре весь цезий должен был десорбироваться.

С увеличением напряжения на эмиттере наблюдается следующая картина. Эмитирующая ионы цезия область в форме кольца (рис. 3, *a*), охватывающего изображение кластера, сжимается к центру и исчезает (рис. 3, *b, c*). Затем появляется новое кольцо, и процесс повторяется. Наблюдаемая картина аналогична известному в полевой ионной микроскопии процессу схлопывания колец при полевым испарении плоских граней металлического острья с одновременным наблюдением полевого ионного изображения.

### Электронная эмиссия и полевая десорбция цезия с графена на иридии

Напыление примерно одного моноатомного слоя атомов цезия на слой графена на иридии приводит к снижению работы выхода с 4.4 до 2.5 eV. На рис. 4 приведено полевое электронное изображение иридиевого эмиттера с адсорбированным цезием на пленке графена, где видны две грани иридия {100} внизу и {111} вверху. Электронная эмиссия наблюдалась с области центральной грани {100} и с четырех симметрично расположенных граней {111} иридия (острие повернуто так, что 3 эмитирующие грани на попадают в изображаемую область на рис. 4).

Полевая десорбция цезия с графена при  $T = 300$  К при увеличении напряжения на эмиттере проявлялась вначале как однородная эмиссия одиночных ионов цезия со всей поверхности вершины острья, а по мере увеличения напряжения, начинала проявляться более интенсивная эмиссия ионов с краев низкоиндексных граней (100) и (111). Неожиданным оказалось то, что после удаления адсорбированного цезия с поверхности графена полевая десорбция цезия не пропала. Цезий с поверхности удалялся путем кратковременного нагрева до  $T = 900$  К. После такого прогрева работа выхода повышалась с 2.5 до 4.2 eV, т.е. практически возвра-



**Рис. 4.** Полевое электронное изображение графена на иридии при адсорбции цезия.

шалась к работе выхода графеновой пленки на иридии до нанесения на нее цезия. Полевая десорбция в этом случае сопровождалась вспышками тока ионов цезия длительностью не более 0.1 с с граней (100) и (111) иридия.

После удаления цезия с поверхности миссия ионов цезия начинается с нескольких точек на краях граней (рис. 5). Положение этих точек не изменялось при повторных экспериментах. При подъеме напряжения количество эмиссионных центров увеличивалось. При дальнейшем подъеме напряжения начиналась эмиссия со всего контура грани и ее интенсивность увеличивалась, а затем при еще более высоком напряжении происходил импульс ионного тока длительностью менее 0.1 с с одной из граней. В этом случае на экране микроскопа наблюдалась вспышка. При дальнейшем подъеме напряжения вспышки последовательно происходили со всех плоских граней. На рис. 6 показаны вспышки ионов цезия на полевых десорбционных изображениях с области грани (100) — 6, *a* и с области грани (111) — 6, *b* последовательно во времени при увеличении напряжения на эмиттере.

В результате вспышки ионного тока на экране формируется яркое пятно, занимающее изображение всей грани (рис. 7) или всей грани, за исключением небольшой области в ее центре (рис. 6). После вспышек со

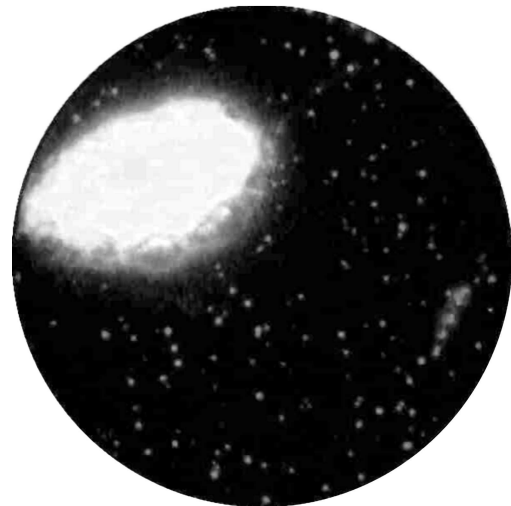


Рис. 7. Лавинообразная десорбция со всей грани (111).

всех граней {001} и {111} полевая десорбция цезия прекращалась: при повторных снижении и подъемах напряжения эмиссия ионов не наблюдалась. Однако если после вспышки снова нанести атомы цезия и удалить их с поверхности нагреванием, то описанная выше последовательность вспышек повторялась.

## Обсуждение результатов

Объяснение наблюдаемых процессов может быть основано на явлении интеркаляции графита и пленки графена на металлической подложке атомами цезия [5]. Атомы цезия проникают в графитовые кластеры и под пленку графена и остаются там при нагревании эмиттера, при котором цезий удаляется с поверхности. При нагревании до более высоких температур и под действием электрического поля цезий может выходить на поверхность и десорбироваться полем в виде положительных ионов.

Оказалось, что цезий по-разному влияет на полевую электронную эмиссию с графитовых кластеров и с графена на металлической подложке. Интеркалированный цезий подавляет электронную эмиссию с графита и усиливает эмиссию с графена. Это указывает на отличие свойств атомов цезия под пленкой графена в графите и на металле. Известно, что нанесение электроположительных адсорбатов, в частности щелочных металлов, на поверхность металлов вызывает сильное увеличение тока полевой электронной эмиссии, связанное с понижением работы выхода поверхности за счет наличия положительно заряженного слоя щелочного металла. Отсутствие электронной эмиссии с нанокластеров графита можно объяснить тем, что цезий в результате интеркалирования графитом находится в объеме (приповерхностном слое). Атом цезия положительно заряжен и образует с наведенным в графите зарядом диполь, направление которого противоположно

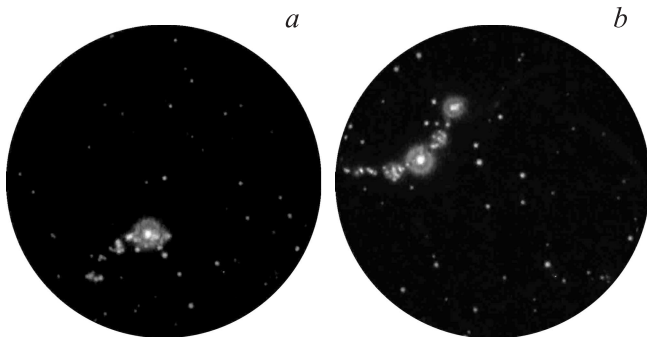


Рис. 5. Начало полевой десорбции цезия с графеновых островков после удаления цезия с поверхности эмиттера: *a* — грань (100) иридия, *b* — грань (111) иридия.

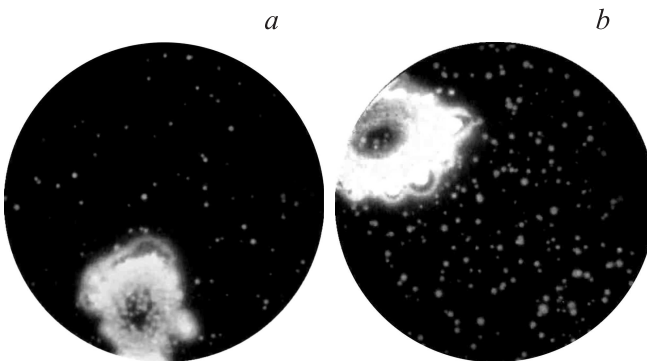


Рис. 6. Лавинообразная десорбция цезия с грани (100) — *a*, с грани (111) — *b*.

направлению диполя, создаваемого атомом цезия на поверхности. На поверхности графитовых нанокластеров образуется двойной электрический слой, повышающий работу выхода и препятствующий выходу электронов.

При подаче положительного напряжения на эмиттер цезий выходит на поверхность и десорбируется с мест с более высокой напряженностью электрического поля — с проводящих нанокластеров графита. Полевая десорбция при повышенных температурах (600–1100 К) проходит в форме схлопывающихся колец. Вероятно, происходит постепенное разрушение верхнего моноатомного слоя графита электрическим полем с постепенным уменьшением его размеров и десорбцией ионов цезия с края разрушающегося слоя. Следует отметить, что этот процесс происходит при напряженности электрического поля на порядок ниже, чем полевое испарение графита. Это может быть обусловлено ослаблением связи графеновых слоев в графите и атомов в графене при интеркаляции цезия.

Объяснение происхождения вспышек ионного тока с плоских граней иридиевого острия, покрытого графеном, вызывает трудности. Можно рассмотреть несколько возможных механизмов возникновения вспышек. В условиях, предшествующих появлению вспышек, цезия на поверхности графеновой пленки нет, что следует из большой работы выхода и отсутствия полевой десорбции при тех же и более высоких напряжениях, при которых эмиссия ионов наблюдалась непосредственно после напыления цезия. Можно предположить, что при повышении десорбирующего поля атомы цезия выходят из-под пленки и переходят на поверхность пленки на гранях, накапливаются там, а затем практически одновременно десорбируются. Лавинообразный механизм полевой десорбции щелочных металлов существует, что связано с усилением интенсивности полевой десорбции при уменьшении поверхностной концентрации атомов щелочного металла [6].

Однако остается не вполне понятным первый этап предполагаемого механизма — накопление атомов на поверхности, так как цезий должен был бы десорбироваться с грани уже в самом начале накопления при малых покрытиях, и соответственно при меньших значениях напряженности десорбирующего поля. Эту десорбцию мы и наблюдаем, но не с графеновой пленки на гранях, а в местах предполагаемого выхода цезия из-под пленки (рис. 5).

Другим возможным механизмом могло быть мгновенное удаление (срыв) пленки графена с грани с освобождением находящихся под пленкой атомов цезия, что наблюдается, например, в случае полевой десорбции цезия с графитовых нанокластеров в аморфном углероде. Это предположение не соответствует экспериментальным данным, так как после нового напыления цезия после вспышек происходят процессы, полностью идентичные первоначальному до вспышек, что свидетельствует о сохранении пленки графена на поверхности. Можно предположить, что электрическое поле отрывает

часть пленки или ее края, например, на контуре грани, освобождая цезий, а затем пленка после мгновенной десорбции цезия с грани возвращается на место. В пользу этого механизма могло бы свидетельствовать сохранение темного пятна в центре грани (рис. 6) на десорбционных изображениях, полученных во время вспышек. То есть в центре грани пленка остается на поверхности, препятствуя десорбции, в то время как на краях пленка приподнимается, освобождая атомы цезия для десорбции. Однако такие темные пятна наблюдаются не во всех случаях. Часто ионы цезия во время вспышки десорбируются со всей поверхности грани (рис. 7).

Таким образом, обнаружены импульсы ионного тока при полевой десорбции цезия с поверхности иридиевого полевого эмиттера, покрытого моноатомной пленкой графена и нанокластеров графита в аморфном углероде. На полевых десорбционных изображениях непрерывного действия импульсы проявляются в виде коротких вспышек с плотноупакованных плоских граней и схлопывающихся колец. Для выяснения природы вспышек требуются дальнейшие исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-00561).

## Список литературы

- [1] *Forbes R.G.* // Sol. Stat. Electron. 2001. Vol. 45. P. 779–808.
- [2] *Бернацкий Д.П., Чернышев А.В., Иванов-Омский В.И., Павлов В.Г., Звонарева Т.К.* // Тез. докл. 2-й Междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“. СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2000. С. 153.
- [3] *Bernatskii D.P., Chernyshev A.V., Ivanov-Omskii V.I.* // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 215. P. 222–227.
- [4] *Бернацкий Д.П., Чернышев А.В., Иванов-Омский В.И., Павлов В.Г., Звонарева Т.К.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 15. С. 62–66.
- [5] *Бернацкий Д.П., Павлов В.Г.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 14. С. 13–18.
- [6] *Зандберг Э.Я., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ЖТФ. 1975. Т. 45. С. 1884.
- [7] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Int. J. Mod. Phys. B. 1997. Vol. 11. P. 1865–1911.
- [8] *Rut'kov E.V., Gall N.R.* Intercalation of graphene films on metals with atoms and molecules. In: Physics and applications of graphene — experiments / Ed. by S. Mikhailov. Publisher: InTech, 2011. P. 293–326.
- [9] *Бернацкий Д.П., Павлов В.Г.* // Известия РАН. Серия физич. 2012. Т. 76. № 7. С. 936–939.
- [10] *Зандберг Э.Я., Ионов Н.И.* Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 430 с.
- [11] *Бернацкий Д.П., Павлов В.Г.* // Известия РАН. Сер. физич. 2009. Т. 73. С. 713–715.
- [12] *Аверьянов В.Л., Звонарева Т.К., Чернышев А.В., Ястребов Н.Г.* // ФТТ. 1991. Т. 33. С. 3410–3412.