

## Полевая эмиссионная микроскопия графена на иридиевом эмиттере

© 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 18 июля 2011 г.

Визуализирована полевая электронная эмиссия с поверхности иридиевого эмиттера, покрытого монослойной пленкой графена. Из анализа полученных изображений следует, что полевая электронная эмиссия происходит с мест смыкания графеновых островков, достигающих в размерах до нескольких десятков нм. Интеркалирование пленки графена атомами щелочного металла (цезия) снижает работу выхода поверхности и не приводит к изменению полевого электронного изображения. Полевые десорбционные изображения, полученные в полях, исключаяющих поверхностную диффузию цезия, обнаруживают наличие субмонослойной концентрации цезия на дефектах смыкания графеновых островков.

Для изучения полевой электронной эмиссии и полевой десорбции цезия с поверхности графена на иридии в нанометровом масштабе использовались полевой электронный и полевой десорбционный микроскоп с широкоугольным атомным зондом [1]. Использование предложенных методов позволяет наблюдать эмиссию электронов и десорбцию положительных ионов цезия с поверхности эмиттера до и после создания монослойной пленки графена и позволяет судить не только об изменении эмиссионных свойств эмиттера, но и о структуре образованной пленки.

В качестве образца использовалось иридиевое острие, получаемое путем травления иридиевой проволоки в щелочном растворе и дальнейшим отжигом в сверхвысоком вакууме. Создание графеновой пленки осуществлялось по хорошо отлаженной методике пиролиза паров бензола на нагретой подложке, исключаяющей образование многослойных покрытий [2].

После отжига при температуре порядка 2500 К сформировалось иридиевое острие с ориентацией центральной оси  $\langle 111 \rangle$ . Напряжение



**Рис. 1.** Полевое электронное изображение иридиевого эмиттера с пленкой графена ( $V = 6300 \text{ V}$ ).

появления полевого электронного изображения чистой поверхности острия составило  $9000 \text{ V}$ . После создания графенового слоя на поверхности иридия было получено полевое электронное изображение, приведенное на рис. 1. Напряжение появления изображения снизилось до значения  $6300 \text{ V}$ . Уменьшение напряжения появления изображения свидетельствует о понижении работы выхода поверхности иридия после нанесения графенового слоя. Это понижение можно оценить по формуле  $\varphi = \varphi_0(U/U_0)^{2/3}$  [3], где  $\varphi_0$  и  $\varphi$  — работа выхода до и после создания слоя графена на поверхности, а  $U_0$  и  $U$  — соответствующие напряжения появления изображения. Средняя работа выхода иридия принята равной  $\varphi_0 = 5.4 \text{ eV}$ . Работа выхода поверхности иридия с пленкой графена, вычисленная по приведенной формуле, оказалась равной  $4.3 \text{ eV}$ . Это значение достаточно хорошо согласуется с данными, полученными в работе [2] для текстурированных иридиевых лент, с преимущественным выходом на поверхность граней  $\{111\}$ . На изображении поверхности, приведенном на рис. 1, отчетливо наблюдаются темные области, электронная эмиссия с которых отсутствует, размерами порядка  $10\text{--}10^2 \text{ nm}$ . Эти области, в основном расположенные над плотно упакованными

гранями иридия, разделены светлыми полосами. С чистой иридиевой поверхности полевая электронная эмиссия идет в основном с рыхлых граней. После создания пленки графена на поверхности иридиевого эмиттера характер электронной эмиссии резко изменяется. Полевая электронная эмиссия наблюдается из мест смыкания графеновых островков (дефект смыкания); и напряжение на эмиттере, необходимое для получения эмиссии, достаточно сильно понижается.

Напыление щелочного металла (цезия) на поверхность иридиевого образца с пленкой графена, как и следовало ожидать, привело к дальнейшему уменьшению работы выхода до значения 2.5 eV (соответствующее напряжение появления полевого электронного изображения уменьшилось до 2800 V). Наблюдаемое резкое снижение работы выхода указывает на наличие пленки цезия на поверхности графена и дипольный характер адсорбции, уменьшающий работу выхода поверхности (в рамках общепринятой модели дипольной адсорбции для атомов щелочных металлов). Как следует из ряда работ [4,5], напыление щелочных металлов (в том числе и цезия) на поверхность двумерной графитовой пленки на иридии (и на других металлических подложках) при определенных условиях приводит к эффекту интеркалирования, т.е. проникновения атомов щелочных металлов под пленку. При этом покрытие цезия под графеном не превышает монослойного. В случае атомов цезия проникновение атомов под пленку графена происходит при комнатных температурах. Но вот обратный процесс, в частности термическая десорбция цезия, происходит при очень высоких температурах, порядка 2000 K [6].

После небольшого отжига образца при температуре порядка 600 K для удаления атомов цезия с поверхности графена было получено полевое электронное изображение эмиттера с интеркалированными атомами цезия, приведенное на рис. 2. При этом напряжение появления изображения оказалось ниже, чем в случае пленки графена до напыления цезия, и составило 5500 V, что соответствует работе выхода поверхности  $\phi = 3.9$  eV. Характер полученного полевого электронного изображения на рис. 2 практически соответствует изображению графена на иридии, приведенному на рис. 1. Из полученных результатов следует, что находящийся под пленкой графена цезий не полностью экранирован графеновым слоем и оказывает заметное влияние на полевую электронную эмиссию. Как видно, полевая электронная эмиссия происходит с тех же мест смыкания графеновых островков, что и на рис. 1. Это

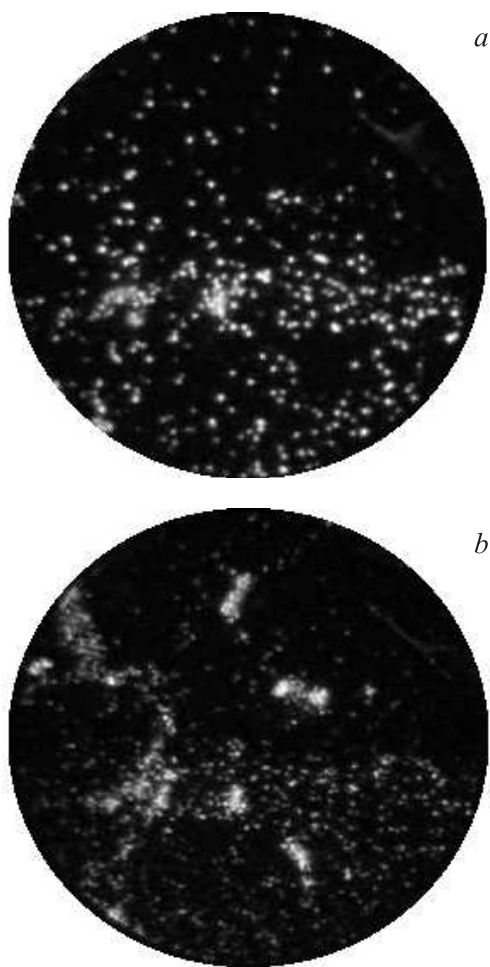


**Рис. 2.** Полевое электронное изображение иридиевого эмиттера с пленкой графена, интеркалированной атомами цезия ( $V = 5500 \text{ V}$ ).

говорит о том, что в области дефектов смыкания графеновых островков имеется некоторая небольшая субмонослойная концентрация цезия.

На рис. 3, *a* и *b* представлены полевые десорбционные изображения исследуемого эмиттера в непрерывном режиме после напыления цезия. При достижении положительного напряжения на острие, соответствующего началу полевой десорбции ионов цезия, видно, что цезий начинает десорбироваться практически со всей поверхности эмиттера (рис. 3, *a*). Это означает, что на поверхности графенового монослоя находится цезий, для которого выполняются условия десорбции. Однородность полевой десорбции по всей площади изображения указывает на одинаковую концентрацию атомов щелочного металла на поверхности и отсутствие дефектов, приводящих к усилению электрического поля вблизи них. Напряженность электрического поля имеет минимальное значение, при котором атомы цезия успевают вследствие диффузии добраться до вершины острия.

При увеличении напряженности электрического поля скорость полевой десорбции увеличивается и области полевой десорбции должны



**Рис. 3.** Полевые десорбционные изображения иридиевого эмиттера с пленкой графена: *a* — при десорбции атомов цезия с поверхности эмиттера ( $V = 7300 \text{ V}$ ), *b* — после удаления атомов цезия с поверхности графеновой пленки ( $V = 10000 \text{ V}$ ).

смещаться к периферии с резким уменьшением интенсивности полевой десорбции в центре острия, что наблюдается в случае металлических поверхностей [7]. Однако в случае графена на металлической подложке с адсорбированным цезием при увеличении напряженности электрического поля полевое десорбционное изображение, вызванное десорбцией цезия с поверхности графена (рис. 3, *a*), сменяется новым изображением, приведенным на рис. 3, *b*. Следует отметить большое сходство полевого электронного изображения графена с интеркалированным цезием (рис. 2) и полевого десорбционного (рис. 3, *b*).

Такое поведение полевой десорбции цезия можно объяснить следующим образом. При повышении напряженности электрического поля скорость десорбции атомов цезия, находящихся на поверхности графена, увеличивается. Цезий не успевает продиффундировать с боковой поверхности к вершине острия до его десорбции. Области полевой десорбции уходят на периферию острия за пределы изображения. При этом атомы цезия, находящиеся под графеновыми островками, постоянно выходят из-под островков в области их смыкания и десорбируются электрическим полем, что и создает полевое десорбционное изображение рис. 3, *b*. Учитывая, что выход цезия из-под графена на иридии наблюдается обычно при температуре  $\sim 2000$  К [6], а изображение рис. 3, *b* получено при комнатной температуре, можно предположить, что на процесс выхода цезия из-под графена оказывает влияние электрическое поле напряженностью порядка  $3-5 \cdot 10^7$  В/см; т. е. напряженность электрического поля оказывается достаточной, чтобы воздействовать на интеркалированные атомы, заставляя их выходить наружу. При непрерывной полевой десорбции цезия его концентрация в области дефектов смыкания графеновых островков поддерживается за счет выхода цезия из-под графенового слоя, что и проявляется на полевым десорбционном изображении.

Таким образом, впервые изучены полевая электронная эмиссия и полевая десорбция пленки графена, интеркалированной щелочным металлом. Обнаружено, что эмиссия как электронов, так и ионов щелочного металла с интеркалированного графена локализована на небольших участках поверхности, совпадающих с дефектами смыкания графеновых островков.

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

## Список литературы

- [1] *Бернацкий Д.П., Павлов В.Г.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 5. С. 713–715.
- [2] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Int. J. Modern Phys. B. 1997. V. 11. P. 1865–1911.
- [3] *Shmidt L.D., Gomer R.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 3573.
- [4] *Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 9. С. 72–75.
- [5] *Рутьков Е.В., Галль Н.Р.* // ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 16. С. 1–9.
- [6] *Галль Н.Р., Лавровская Н.П., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // ЖТФ. Т. 74. В. 2. С. 105–109.
- [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.