

13

## **Влияние интеркалирования графена атомами щелочных металлов на полевою электронную эмиссию**

© 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 2 июня 2015 г.

Методом полевой электронной микроскопии исследовано влияние адсорбции и интеркалирования атомов щелочных металлов (Cs, K, Na) на полевою электронную эмиссию иридиевого эмиттера с графеновыми островками на его поверхности. Обнаружено, что интеркалирование графеновых островков атомами щелочных металлов не приводит к существенному изменению эмиссионных токов. В случае адсорбции Cs, K или Na на поверхности эмиттера с графеновыми островками, интеркалированными атомами щелочных металлов, наблюдаются наиболее сильное снижение работы выхода и локализация эмиссии на графеновых островках, расположенных на гранях (100) и (111) иридия.

Полевая электронная эмиссия из наноструктурированного углерода широко исследуется, что связано с перспективами ее применения, в частности, в плоских дисплеях, рентгеновских, микроволновых приборах и др. Достаточное внимание уделяется полевой электронной эмиссии с графена, как материала обладающего уникальными электрическими, механическими и химическими свойствами, что важно при создании полевых электронных эмиттеров.

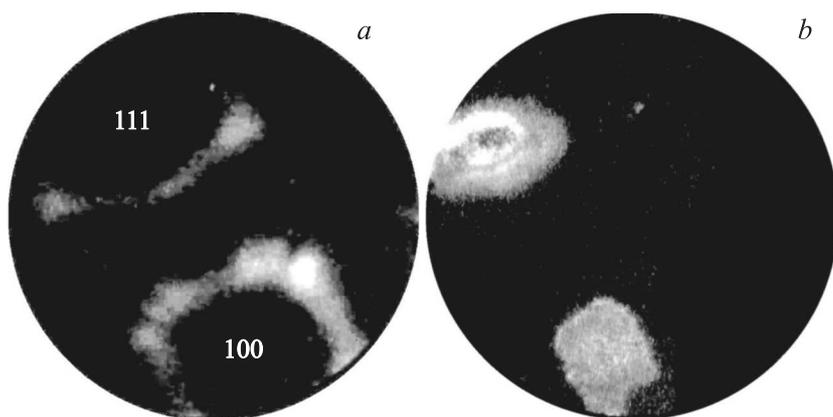
В работе [1] было показано, что на поверхности многих каталитически активных металлов при пиролизе паров бензола образуется монослойная графитовая пленка (графен). В [2,3] был проведен пиролиз паров бензола на поверхности иридиевого полевого эмиттера, представляющего близкую к полусферической поверхность кристалла равновесной формы с плоскими плотноупакованными гранями. Было обнаружено, что в этом случае графен образуется на низкоиндексных плоских поверхностях кристалла иридия, в виде островка. Это следовало из появления двух фаз полевой десорбции атомов щелочных металлов, предварительно осажденных на поверхность эмиттера. Пер-

вая (низкополевая) фаза была связана с полевой десорбцией атомов щелочных металлов, адсорбированных на поверхности эмиттера, а вторая (высокополевая) фаза появлялась вследствие полевой десорбции из интеркалированного состояния. После удаления атомов щелочных металлов только с поверхности эмиттера с помощью небольшого нагрева при полевой десорбции наблюдалась только одна высокополевая фаза, соответствующая десорбции из интеркалированного состояния.

В работе [4] было показано, что приложение электрического потенциала к слою графена, который был использован в качестве одной из обкладок конденсатора, индуцирует поверхностный заряд с плотностью порядка  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  и приводит к изменению его электронной структуры со смещением уровня Ферми относительно точки Дирака соответственно приложенной полярности. В [5] отмечалось, что процесс полевой эмиссии электронов из графена на проводящей подложке проходит в две стадии, связанные с туннелированием электронов из подложки в графен и с туннелированием из графена в вакуум, что вызывает небольшой излом на вольт-амперных характеристиках. Интеркалирование графена атомами щелочного металла, а также адсорбция на его поверхности электроположительных атомов с субмонослойной концентрацией ( $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) приводят к переносу заряда в рассматриваемой системе [6–8] и должны оказывать влияние на эмиссионные процессы на поверхности эмиттера. В данной работе с помощью метода полевой электронной микроскопии исследуются изменения полевой электронной эмиссии при интеркалировании графеновых островков атомами щелочных металлов.

Полевой эмиттер изготавливался из иридиевой проволоки путем электрохимического травления в щелочном растворе и отжигом при  $T = 2500 \text{ K}$  в высоком вакууме ( $P < 10^9 \text{ Torr}$ ). В результате отжига происходили очистка иридия и формирование кристаллической структуры эмиттера (в виде острия с радиусом вершины порядка  $500 \text{ nm}$ ), что контролировалось по появлению характерного электронного изображения в полевом эмиссионном микроскопе.

Получение графена на поверхности иридия осуществлялось по методике, изложенной в [9]. После формирования полевого эмиттера в высоком вакууме производили выдержку эмиттера в парах бензола при давлении  $2 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ . Температура эмиттера составляла  $T = 1700 \text{ K}$ . Образование графена сопровождалось изменением полевого электронного изображения и понижением работы выхода поверхности эмит-

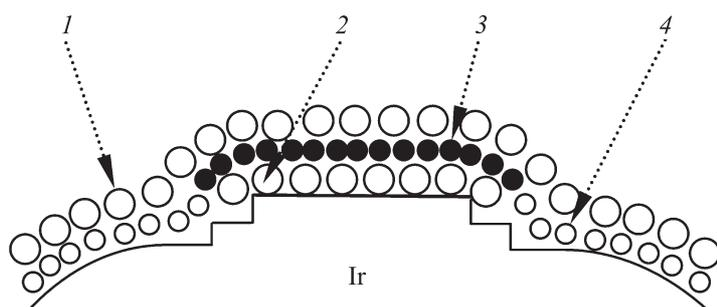


**Рис. 1.** Полевые электронные изображения эмиттера: *a* — с углеродным покрытием, *b* — с углеродным покрытием после адсорбции цезия.

тера до величины  $4.4\text{eV}$ , соответствующей углеродному покрытию. Работа выхода и напряженность электрического поля определялись с использованием характеристик Фаулера–Нордгейма для тока полевой электронной эмиссии.

После выдержки в парах бензола сформированного иридиевого полевого эмиттера было получено полевое электронное изображение, на котором видна область поверхности эмиттера с двумя плоскими гранями (100) и (111) (рис. 1, *a*). Как и следовало ожидать, после нанесения углеродного покрытия и выравнивания работы выхода по поверхности распределение эмиссионных токов соответствует распределению локального усиления электрического поля. Наибольшее усиление происходит на границе плоской грани со сферической поверхностью эмиттера. Такие полевые электронные изображения появлялись многократно после выдержки иридиевого полевого эмиттера в парах бензола. В [2] было показано, что в области плоских граней происходит образование графена в виде островков с возможностью их интеркалирования атомами щелочных металлов.

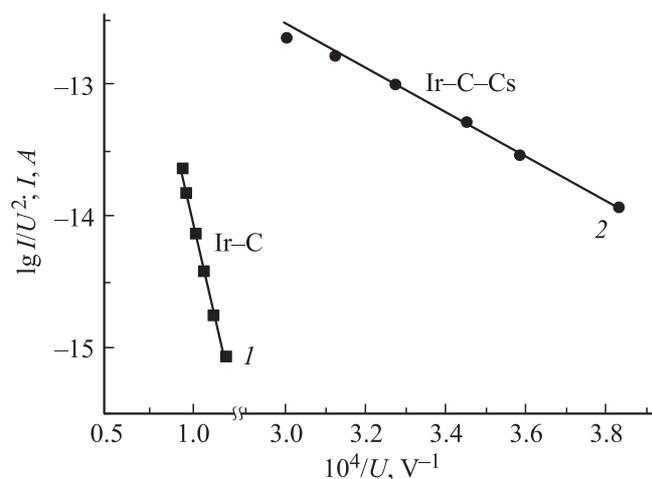
Полевое электронное изображение иридиевого полевого эмиттера с графеновыми островками после напыления атомов щелочного металла (цезия) в количестве, превышающем необходимое для получения моно-



**Рис. 2.** Схема участка поверхности полевого эмиттера с плоской гранью: 1 — атомы щелочного металла, 2 — интеркалированные атомы щелочного металла, 3 — атомы углерода в островке графена, 4 — хемосорбированные атомы углерода.

слоистого покрытия, приведено на рис. 1, *b*. На рис. 2 приведена схема, отражающая распределение атомов углерода и щелочных металлов в области плоской грани на поверхности эмиттера. На схеме, приведенной на рис. 2, показано, что во время адсорбции атомы щелочных металлов не только заполняют поверхность эмиттера, но и проникают под графеновые островки, образуя интеркалированное состояние. Это было обнаружено в [1] при термической десорбции с текстурированной иридиевой ленты, а также в [2] во время полевой десорбции щелочных металлов с образованием двух фаз десорбции.

На рис. 3 приведены вольт-амперные характеристики полевой электронной эмиссии в координатах Фаулера–Нордгейма для эмиттера с углеродным покрытием и с адсорбированным цезием. Они достаточно хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Небольшое отклонение от линейности наблюдается в случае адсорбции атомов щелочных металлов на поверхности в области сильных электрических полей (график 2). Такие отклонения наблюдаются при адсорбции атомов щелочных металлов на металлах и связаны с небольшим изменением концентрации атомов щелочного металла на поверхности при диффузии в неоднородном электрическом поле [10]. Отсутствие изломов на характеристиках, наблюдавшихся в [5] при эмиссии с графена на подложке, вероятно, связано с тем, что в нашем случае основной



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики полевого эмиттера в координатах Фаулера–Нордгейма: 1 — с углеродным покрытием, 2 — с углеродным покрытием и с интеркалированным и адсорбированным цезием.

вклад в эмиссию (как видно на рис. 1), если нет атомов щелочных металлов на поверхности, вносят пограничные области, включающие как периферию графенового островка, так и поверхность иридия с хемосорбированными атомами углерода.

Полевые электронные изображения поверхности эмиттера только с интеркалированными атомами щелочных металлов под графеновыми островками полностью соответствовали изображениям, полученным до напыления щелочного металла. Для этого после напыления атомов щелочного металла, в процессе которого происходила интеркаляция, производили нагрев эмиттера до температуры  $T = 600$  К, в результате чего удалялись атомы щелочного металла только с поверхности. Уменьшение работы выхода поверхности при этом по сравнению с чисто углеродным покрытием было очень незначительным (с 4.4 до 4.3 eV) и, вероятно, обусловлено атомами щелочного металла, находящимися в дефектах графена и на периметре островка.

Как следует из полученных полевых электронных изображений и вольт-амперных характеристик полевой электронной эмиссии, интерка-

лированные атомы щелочного металла, находящиеся под графеновым островком, не оказывают существенного влияния на полевую электронную эмиссию. Если теперь на поверхности графена адсорбировать атомы щелочного металла, то работа выхода существенно снижается (до  $\phi = 2 \text{ eV}$ ) и наблюдается полевая эмиссия электронов со всего графенового островка (рис. 1, *b*). Учитывая, что в области плоских граней напряженность электрического поля ниже, чем на окружающей поверхности, можно сделать вывод о более сильном снижении работы выхода в области графеновых островков. Это снижение, вероятно, вызвано переносом электронного заряда при интеркалировании и адсорбции атомов щелочного металла на графене и более сильном изменении двойного электрического слоя на поверхности по сравнению с поверхностью металла, покрытого углеродом неграфеновой фазы, где не происходит интеркаляции атомов щелочного металла.

Таким образом, обнаружено аномально высокое усиление полевой электронной эмиссии и снижение работы выхода плоских плотноупакованных граней иридиевого полевого эмиттера, покрытых монослойной пленкой графена, при одновременном наличии атомов щелочного металла на поверхности графена и в интеркалированном состоянии под графеном.

## Список литературы

- [1] Gall N.R., Ruřkov E.V., Tontegode A.Ya. // *Int. J. Mod. Phys. B*. 1997. V. 11. P. 1865–1911.
- [2] Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. В. 23. С. 104–110.
- [3] Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 40. В. 15. С. 40–45.
- [4] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // *Science*. 2004. V. 306. P. 666.
- [5] Pandey S., Rai P., Patole S., Gunes F., Gi-Duk Kwon, Ji-Beom Yoo, Nikolaev P., Arepalli S. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 043 104.
- [6] Давыдов С.Ю. // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35. В. 18. С. 28–33.
- [7] Давыдов С.Ю. // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35. В. 21. С. 50–56.
- [8] Kaloni T.P., Cheng Y.C., Upadhyay Kahaly M., Schwingenschlogl U. // *Chem. Phys. Lett.* 2012. V. 534. P. 20–33.
- [9] Ruřkov E.V., Tontegode A.Ya. // *Surf. Sci.* 1985. V. 161. P. 373.
- [10] Гаврилюк В.М., Наумовец А.Г. // *ФТТ*. 1963. Т. 5. В. 10. С. 2792–2798.