

13.2

Аномальная полевая десорбция цезия с квазисферической поверхности науглероженного кристалла рения

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

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

Поступило в Редакцию 27 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2019 г.

Принято к публикации 28 февраля 2019 г.

При исследовании полевой десорбции цезия с рения, науглероженного в парах бензола, обнаружено, что после десорбции цезия с поверхности десорбция продолжается, образуется контур десорбции вокруг граней $\{10\bar{1}1\}$ и $\{1\bar{1}00\}$, который сжимается к центрам граней при увеличении напряженности поля. Ранее не наблюдавшееся аномальное поведение полевой десорбции объясняется интеркаляцией цезия в графитовых структурах, образованных на поверхности эмиттера.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.10.47757.17757

В работе [1] была показана возможность получения многослойного графена (графита) на плоских образцах рения с гранью типа $\{1\bar{1}00\}$ при диссоциации молекул бензола. Получение графитовых структур на поверхности металлических полевых эмиттеров открывает новые возможности для улучшения их параметров. Поэтому представляет научный и практический интерес получение графитовых структур на поверхности полевых эмиттеров, оказывающих влияние на их эмиссионные, эксплуатационные и конструкционные свойства [2]. В настоящей работе было проведено исследование влияния науглероживания рениевого полевого эмиттера на полевую десорбцию цезия, адсорбированного на поверхности эмиттера, с помощью полевой десорбционной микроскопии [3]. Атомы цезия, создающие десорбционное изображение поверхности, были выбраны вследствие их большой подвижности по поверхности при комнатной температуре, ограничения концентрации на поверхности (не более монослойного покрытия) и возможности интеркалирования в графитовые структуры [4].

Полевой эмиссионный микроскоп позволяет получать полевые электронные и полевые десорбционные изображения поверхности. В используемом полевым эмиссионном микроскопе для визуализации слабых электронных и ионных токов с поверхности применена система регистрации, состоящая из двух микроканальных пластин диаметром 56 mm и люминесцентного экрана, которая находится на расстоянии порядка 10 cm от вершины эмиттера. Прикладывая к эмиттеру импульсов напряжения длительностью 2–10 ns с амплитудой 2–5 kV одновременно с постоянным напряжением (до 30 kV) дает возможность измерять время пролета ионов до регистрирующей системы, записывать времяпролетные масс-спектры и осуществлять оценку масс десорбируемых ионов. Работа выхода поверхности эмиттера вычислялась из вольт-амперных характеристик полевой электронной эмиссии (характеристик Фаулера–Нордгейма).

Полевой эмиттер в виде острия с радиусом вершины порядка 500 nm изготавливался из рениевой проволоки путем электрохимического травления в кислотном растворе. В высоковакуумной камере полевого эмиссионного микроскопа осуществлялся отжиг эмиттера при температуре $T = 2500$ K, во время которого происходила очистка, а также превращение вершины острия в монокристалл рения с квазисферической поверхностью. Процессы очистки и формирование острия формы отжига контролировались по полевым электронным изображениям поверхности. После формирования полевого эмиттера при напряжении 9.9 kV наблюдалось (рис. 1, a) стандартное полевое электронное изображение рения с центральной гранью $(11\bar{2}0)$ [5].

После выдержки полевого эмиттера в парах бензола по методике [6] в течение 40 min было получено полевое электронное изображение поверхности эмиттера при напряжении $U_E = 7.8$ kV (рис. 1, b). Из рис. 1, b видно, что после нанесения углеродного покрытия электронная эмиссия идет из четырех областей граней типа $\{10\bar{1}1\}$ рения. Работа выхода поверхности ϕ снизилась от значения 4.9 eV (чистый рений) [7] до 4.2 eV.

При напылении цезия на поверхность науглероженного рения полевые электронные изображения менялись с изменением степени покрытия поверхности цезием. Характерным являлось то, что с увеличением степени покрытия цезием поочередно высвечивались все области, где расположены низкоиндексные грани кристалла рения. Напряжение появления электронных изображений по мере увеличения концентрации цезия до оптимального покрытия (минимум работы выхода) понижалось до 1.5 kV. Соответственно работа выхода поверхности уменьшалась до значения 1.4 eV. В режиме полевой десорбции (положительное напряжение на эмиттере) были получены полевые десорбционные изображения поверхности эмиттера, приведенные на рис. 2. Изображения зависели от первоначальной степени покрытия цезием поверхности эмиттера. Полевые

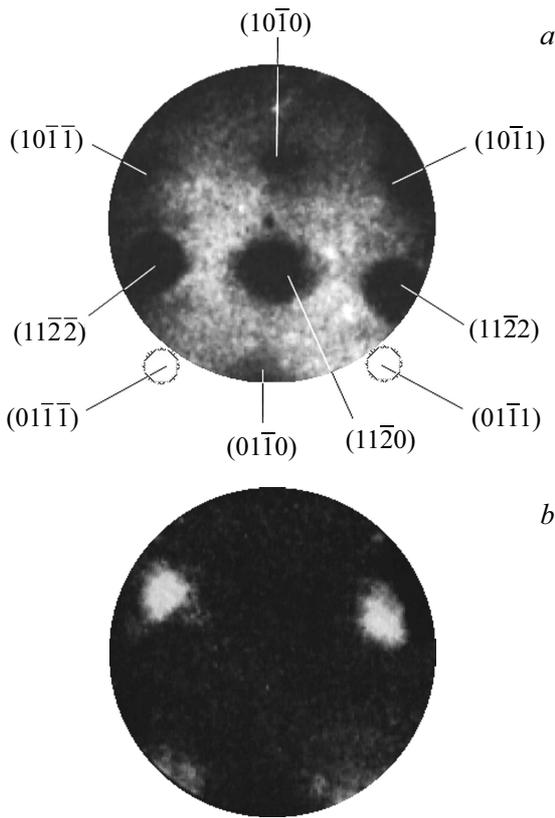


Рис. 1. Полевые электронные изображения: *a* — рениевого эмиттера с обозначением граней, *b* — науглероженного рения.

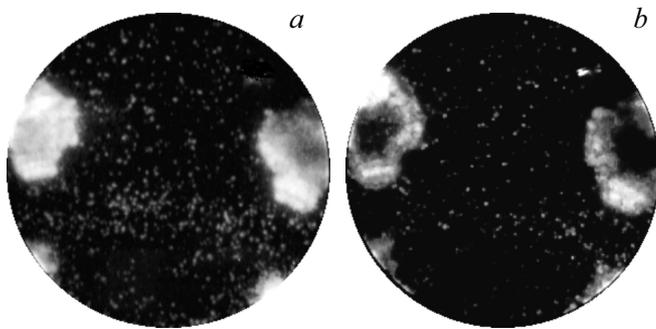


Рис. 2. Полевые десорбционные изображения: *a* — вспышки десорбции с областей эмиттера, где находятся грани рения типа $\{10\bar{1}1\}$, *b* — контур десорбции после вспышек.

десорбционные изображения при небольших степенях покрытия цезием поверхности (~ 0.1 от монослойного покрытия, $U_E = 6 \text{ kV}$) показаны на рис. 2, *a*, *b*. На рис. 2, *a* приведена начальная стадия полевой десорбции при напряжении на эмиттере $U_{FD} = 9 \text{ kV}$ в виде вспышек с областей на эмиттере, где расположены грани рения типа $\{10\bar{1}1\}$. Обычно для металлических поверхностей после вспышки полевая десорбция с полевого эмиттера прекращалась [8]. Однако после вспышек цезия с науглероженного рения полевая десорбция не исчезла. Она

сохранялась и формировала на десорбционном изображении замкнутый контур (рис. 2, *b*). По мере увеличения десорбирующего напряжения интенсивность контура уменьшалась. Аналогичная кинетика полевой десорбции наблюдалась и при большей степени покрытия цезием полевого эмиттера. При оптимальной степени покрытия ($U_E = 1.5 \text{ kV}$, $\varphi = 1.4 \text{ eV}$) полевая десорбция начиналась при большом напряжении десорбции $U_{FD} = 17 \text{ kV}$. После десорбции поверхностного цезия десорбция сохранялась в виде контура в местах расположения граней рения типа $\{1\bar{1}00\}$, и при повышении напряжения происходило сжатие контура к центру грани.

Для описания процессов полевой десорбции атомов щелочных металлов, обладающих малыми потенциалами ионизации, может быть использована модель сил изображения [9], в которой максимум потенциальной энергии иона в электрическом поле понижается в соответствии с эффектом Шоттки. Энергия активации для полевой десорбции однократно заряженного иона определяется выражением

$$Q = Q_0 - e^{3/2} F^{1/2},$$

где Q_0 — энергия десорбции иона в отсутствие электрического поля, e — заряд электрона, F — напряженность приложенного электрического поля. Энергия десорбции иона Q_0 связана с энергией десорбции нейтрального атома Λ выражением

$$Q_0 = \Lambda(\theta) + I - \varphi(\theta),$$

где I — потенциал ионизации атома, φ — работа выхода поверхности. При адсорбции атомов цезия на поверхности металлов с ростом покрытия работа выхода поверхности уменьшается быстрее, чем энергия десорбции нейтрального атома Λ [10]. Следовательно, энергия десорбции Q_0 будет уменьшаться с уменьшением покрытия поверхности эмиттера атомами цезия. Это приводит к тому, что скорость полевой десорбции для термически активируемого процесса, определяемая уравнением Аррениуса, будет расти. При достижении порогового значения электрического поля для полевой десорбции начинается десорбция адсорбированных атомов цезия с поверхности вершины эмиттера. Это приводит к уменьшению степени покрытия, росту работы выхода и лавинообразной десорбции всего цезия с вершины эмиттера. Это наблюдалось в случае полевой десорбции атомов цезия с вольфрама, иридия и рения.

На рис. 3 (кривая 2) приведена зависимость напряжения десорбции U_{FD} атомов цезия с науглероженного рения от работы выхода поверхности эмиттера. Напряжение десорбции U_{FD} падает с ростом φ (с уменьшением степени покрытия). Аналогичный ход зависимости, объясняемый в модели сил изображения уменьшением энергии десорбции иона Q_0 с уменьшением степени покрытия и соответствующим ростом работы выхода, был получен для десорбции цезия с чистого рения (рис. 3, кривая 1).

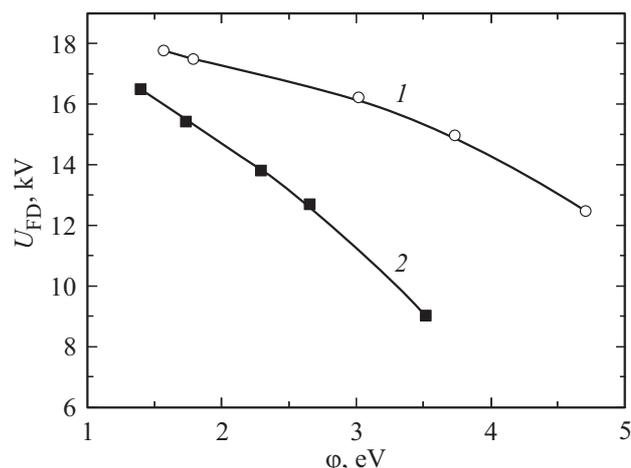


Рис. 3. Зависимости напряжения десорбции от работы выхода поверхности: 1 — для Re, покрытого цезием, 2 — для системы Re–C–Cs.

Можно предположить, что наблюдаемые в начале десорбции всплески полевой десорбции с науглероженного рения связаны с десорбцией всего цезия с поверхности эмиттера. Наблюдаемая десорбция цезия после всплесков должна быть связана с поступлением атомов цезия в зону десорбции из других мест. Приложенное напряжение (при котором десорбировался весь поверхностный цезий) не позволяет обеспечить поступление атомов цезия за счет диффузии атомов цезия с периферии эмиттера к центру. Поэтому разумно предположить, что в результате науглероживания на поверхности образовались графитовые структуры, которые интеркалируются атомами цезия во время адсорбции. После всплесков поверхностного цезия атомы цезия, интеркалированные в графитовые структуры, выходят на поверхность и создают непрерывное изображение.

Таким образом, с помощью полевой десорбционной микроскопии обнаружена аномальная кинетика полевой десорбции цезия с полевого эмиттера. Она проявляется в том, что после лавинообразного удаления цезия с поверхности десорбция не прекращается, а также в том, что при последующем увеличении напряженности поля контур десорбции смещается не к периферии эмиттера, а к центрам граней. Объяснение наблюдаемых эффектов может быть связано с интеркалированием графитовых структур на поверхности атомами цезия с последующим их выходом на поверхность после десорбции поверхностного цезия.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме 0040-2014-0021.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Галль Н.Р., Рутков Е.В. // Физика поверхности твердых тел. Графен и графит на поверхности твердых тел. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. С. 88.
- [2] Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М: Изд-во МФТИ, 2001. 288 с.
- [3] Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 5. С. 713–715.
- [4] Rut'kov E.V., Gall N.R. // Physics and applications of graphene — experiments / Ed. S. Mikhailov. InTech, 2011. P. 209–292.
- [5] Beach Th., Vanselow R. // Appl. Phys. 1974. V. 4. P. 265–270.
- [6] Рутков Е.В., Афанасьева Е.Ю., Лавровская Н.П., Галль Н.Р. // ФТТ. 2018. Т. 60. В. 5. С. 1024–1028. DOI: 10.21883/FIT.2018.05.45807.301
- [7] Фоменко В.С. // Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1981. С. 72.
- [8] Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 15. С. 40–45.
- [9] Muller E.W., Tsong T.T. // Field ion microscopy, field ionization and field evaporation. Pergamon Press, 1973. P. 81.
- [10] Бернацкий Д.П., Павлов В.Г. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 4. С. 103–109. DOI: 10.21883/PJTF.2018.04.45645.16893