Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 538.971

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА ДИФФУЗИЮ ЦЕЗИЯ ПО ПОВЕРХНОСТИ РЕНИЯ

Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

*ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26
bernatskii@ms.ioffe.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.093

Аннотация: Методами полевой электронной и десорбционной микроскопии исследована диффузия цезия по поверхности рения и поверхности рения, покрытого углеродом. Использован метод непрерывной полевой десорбции, при которой поверхностная диффузия обеспечивает поступление адсорбата к месту десорбции. Обнаружено, что по покрытой углеродом поверхности идет интенсивная диффузия цезия, в то время как по поверхности рения диффузии нет.

Ключевые слова: поверхностная диффузия, щелочные металлы, электрическое поле, углерод, рений

Изучение углеродных покрытий на поверхности металлов представляет интерес для ряда практических приложений [1-4]. Исследуются и обсуждаются эмиттеры электронов и ионов на основе комбинаций металлических и углеродных структур [5]. Для использования эмиттера ионов в режиме непрерывной полевой десорбции, при которой десорбируемые атомы в зону десорбции поступают по поверхности, необходимо изучить поверхностную диффузию адсорбатов.

Исследования проводились в полевом эмиссионном микроскопе с детектором полевых электронных и ионных изображений поверхности, состоящем из двух микроканальных пластин диаметром 56 мм и люминесцентного экрана. Острие изготавливалось из рениевой проволоки электрохимическим травлением и отжигом в вакууме ($p < 10^{-9}$ Торр) при температуре $T = 2500$ К. Во время отжига происходила очистка рения и формирование кристаллической структуры эмиттера в виде острия с радиусом вершины порядка 500 нм. Процессы очистки и формирование острия формы отжига контролировались по полевым электронным изображениям.

Нанесение углеродного покрытия производилось выдержкой нагретого до $T = 1700$ К острия в парах бензола при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Торр в течении 30 минут [6]. В результате каталитического разложения молекул бензола на поверхности рениевого острия образовались графеновые и графитовые структуры. С помощью характеристик Фаулера-Нордгейма были вычислены работы выхода поверхности до и после экспозиции. Работа выхода снизилась с 4,9 эВ до 4,2 эВ.

На образовавшуюся поверхность напылялся цезий и наблюдались полевые электронные и десорбционные изображения поверхности острия.

Основным экспериментальным методом был метод полевой десорбционной микроскопии [5]. Полевые десорбционные изображения на экране полевого эмиссионного микроскопа формировались ионами цезия, которые непрерывно образовывались на исследуемой поверхности. Непрерывность десорбции обеспечивалась поступлением в зону десорбции атомов цезия за счет поверхностной диффузии. Последнее обстоятельство позволяет использовать метод полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима [6] для изучения поверхностной диффузии в электрическом поле.

Приложенное между острием и экраном электрическое напряжение создает на поверхности острия увеличенное по сравнению с плоскостью электрическое поле. Коэффициент усиления поля и локальная напряженность электрического поля распределяется по поверхности образца в форме острия неоднородно. Полевая десорбция при подъеме десорбирующего напряжения начинается с мест наибольшего локального усиления поля. После удаления адсорбата с определенной зона поверхности образуется граница между поверхностью, покрытой адсорбатом, и свободной от адсорбата поверхностью. Если происходит поверхностная диффузия и поступление адсорбата к этой границе, то с нее идет непрерывная полевая десорбция и десорбируемые ионы создают на экране изображение границы в виде линии.

Десорбция идет только с границы, т.к. по одну ее сторону весь адсорбат был удален при десорбции, а по другую – усиления электрического поля недостаточно для создания необходимой для десорбции напряженности поля. Если изменять приложенное напряжение, то линия десорбции смещается. При повышении напряжения линия движется в сторону поверхности, покрытой адсорбатом, т.к. напряженность поля в этой области становится достаточной для десорбции. При понижении напряжения линия движется в свободную от адсорбата область с большим коэффициентом усиления поля.

В данной работе при исследовании диффузии цезия по поверхности рения, покрытого углеродом, десорбция начиналась в области граней (1110) рениевого кристалла, и вокруг этих граней образуется линии десорбции в виде замкнутых контуров (см. рис. 1 а). При повышении напряжения линии сливаются в один контур (см. рис. 1 б), и затем контур десорбции расширялся с ростом напряжения. При последующем снижении напряжения линия десорбции оставалась на месте и яркость изображения линии десорбции на экране микроскопа постепенно снижалась.

В других экспериментах после того, как происходило движение линии десорбции при повышении напряжения, и она останавливалась на определенном месте, напряжение выключали на несколько минут. После

возобновления подачи десорбирующего напряжения десорбция происходила с прежнего места, т.е. с линии десорбции, расположенной на том же месте, где она была до выключения напряжения.

Такого поведения линии десорбции никогда ни на одной адсорбционной системе ранее не наблюдалось. Всегда при снижении напряжения линия десорбции двигалась в сторону области поверхности, освободившейся от адсорбата при предыдущей десорбции при более высоком напряжении.

Рис. 1. Полевая десорбция ионов цезия: а – начало десорбции с граней (1110) при напряжении 14,0 кВ, б – линия десорбции после подъема напряжения до 15,7 кВ.

Напряженность поля, необходимая для десорбции щелочных металлов, растет с увеличением степени покрытия поверхности адсорбатом. Во время десорбции часть поверхности освобождается от адсорбированных атомов цезия, и десорбция с этой части прекращается. Атомы цезия, диффундирующие с боковой поверхности эмиттера, десорбируются на границе свободной от адсорбата области поверхности десорбции и в эту область не попадают. При повышении напряжения условия для десорбции создаются и для мест, удаленных от области начала десорбции, и линия десорбции смещается к участкам поверхности с меньшим локальным усилением поля. Свободная от адсорбированного цезия область расширяется.

При понижении напряжения условия для десорбции смещаются в сторону большего локального усиления поля, т.е. к той части поверхности, которая ранее была освобождена от адсорбированного цезия. Адсорбированные атомы могут проникать внутрь пустой зоны, и линия десорбции должна смещаться в эту зону. Такой эффект наблюдался во всех исследовавшихся до сих пор системах, в том числе и при полевой десорбции цезия с чистой поверхности рения [7].

В данной работе впервые наблюдалось иное поведение десорбции. При повышении напряжения контур десорбции, как обычно, расширялся, но при последующем понижении напряжения контур оставался на месте. С него продолжалась десорбция ионов цезия. При последующем снижении напряжения фронт десорбции оставался на том же месте, что и на рис. 1 б, только интенсивность десорбции (поток ионов с линии десорбции) при понижении напряжения постепенно снижалась. При понижении напряжения ниже 13 кВ поток ионов прекратился, но до самого прекращения десорбции она происходила с тех же мест, что на рис. 1 б.

Кроме полевой десорбционной микроскопии использовалась полевая электронная микроскопия. Для этого на различных стадиях поверхностной диффузии и полевой десорбции отключали десорбирующее напряжение и подавали напряжение противоположного знака для получения полевой электронной эмиссии с острия. Наблюдение полевых электронных изображений и измерение работы выхода поверхности подтвердили тот факт, что внутри контура десорбции адсорбированных атомов нет. На полевых электронных изображениях область внутри контура изображается темной, т.е. ее работа выхода не понижена адсорбцией цезия и полевой электронной эмиссии с этой области поверхности нет. В то же время с поверхности, находящейся снаружи контура идет интенсивная полевая электронная эмиссия. Такое состояние поверхности не изменялось с течением времени. Сравнение полевых десорбционных и полевых электронных изображений во время и после десорбции показало, что атомы цезия не проникают в область поверхности, которая до этого была освобождена десорбцией от адсорбированного цезия. Диффузия внутрь свободной зоны не происходит ни во время приложения электрического поля, ни в отсутствии поля. В то же время вне свободной зоны, т.е. там, где кроме углеродного покрытия есть значительная концентрация адсорбированных атомов цезия, идет интенсивная десорбция цезия. После удаления цезия с поверхности нагревом острия до $T = 1000$ К и повторных напылениях цезия результаты повторялись.

Полученные результаты показывают, что идет интенсивная поверхностная диффузия атомов цезия снаружи от фронта десорбции, т.е. там, где имеется большая поверхностная концентрация адсорбированных атомов цезия. В тоже время цезий не заходит внутрь области поверхности, которая была очищена от цезия предыдущей десорбцией. Как показывает сравнение результатов полевых десорбционных и полевых электронных исследований диффузия цезия внутрь свободной зоны отсутствует как в электрическом поле, так и без поля. Таким образом, обнаружено необычное поведение поверхностной диффузии цезия по поверхности науглероженного рения, покрытого углеродом, ранее не наблюдавшееся.

Библиографический список:

1. **Wu, Y.H.** Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications / Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 108. – I. 7. – P. 071301-1-071301-38.
2. *Physics and applications of grapheme – Experiments* / ed. by S. Mikhailov. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – 540 p.
3. **Liao, Ch.** High-voltage electric-field-induced growth of aligned «cow-nipple-like» submicro-nano carbon isomeric structure via chemical vapor deposition / Ch. Liao, Yu. Zhang, Ch. Pan // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 112. – I. 11. – P. 114310-1-114310-8.
4. **Haume, K.** Modeling of nanoparticle coatings for medical applications / K. Haume, N.J. Mason, A.V. Solov'yov // *The European Physical Journal D. Topical Issue: Atomic Cluster Collisions (7th International Symposium)*. – 2016. – V. 70. – I. 9. – Art. 181. – 7 p.
5. **Forbes, R.G.** Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism / R.G. Forbes // *Solid-State Electronics*. – 2001. – V. 45. – I. 6. – P. 779-808.
6. **Rut'kov, E.V.** Equilibrium nucleation, growth and thermal stability of graphene on solids / E.V. Rut'kov, N.R. Gall // In: *Physics and applications of grapheme – Experiments*; ed. by S. Mikhailov. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – P. 209-292.
7. **Suchorski, Y.** *Field ion and field desorption microscopy: principles and applications* / Y. Suchorski. – Berlin: Springer-Verlag, 2015. – 272 p.
8. **Бернацкий, Д.П.** Исследование поверхности твердого тела методом полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия / Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2009. – Т. 73. – № 5. – С. 713-715.
9. **Бернацкий, Д.П.** Полевая десорбция атомов цезия с наноструктурированной поверхности рения / Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 89-93.

References:

1. **Wu, Y.H.** Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications / Y.H. Wu, T. Yu, Z.X. Shen // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 108. – I. 7. – P. 071301-1-071301-38.
2. *Physics and applications of grapheme – Experiments* / ed. by S. Mikhailov. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – 540 p.
3. **Liao, Ch.** High-voltage electric-field-induced growth of aligned «cow-nipple-like» submicro-nano carbon isomeric structure via chemical vapor deposition / Ch. Liao, Yu. Zhang, Ch. Pan // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – V. 112. – I. 11. – P. 114310-1-114310-8.
4. **Haume, K.** Modeling of nanoparticle coatings for medical applications / K. Haume, N.J. Mason, A.V. Solov'yov // *The European Physical Journal D. Topical Issue: Atomic Cluster Collisions (7th International Symposium)*. – 2016. – V. 70. – I. 9. – Art. 181. – 7 p.
5. **Forbes, R.G.** Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism / R.G. Forbes // *Solid-State Electronics*. – 2001. – V. 45. – I. 6. – P. 779-808.

6. **Rut'kov, E.V.** Equilibrium nucleation, growth and thermal stability of graphene on solids / E.V. Rut'kov, N.R. Gall // In: Physics and applications of grapheme – Experiments; ed. by S. Mikhailov. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – P. 209-292.
7. **Suchorski, Y.** Field ion and field desorption microscopy: principles and applications / Y. Suchorski. – Berlin: Springer-Verlag, 2015. – 272 p.
8. **Bernackii, D.P.** Issledovanie poverhnosti tverdogo tela metodom polevoj desorbcionnoj mikroskopii nepreryvnogo dejstviya / D.P. Bernackii, V.G. Pavlov // Izvestiya RAN. Seriya fizicheskaya. – 2009. – V. 73. – no. 5. – P. 713-715.
9. **Bernackii, D.P.** Polevaya desorbciya atomov ceziya s nanostrukturirovannoj poverhnosti reniya / D.P. Bernackii, V.G. Pavlov // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2017. – I. 9. – P. 89-93.

THE EFFECT OF CARBON ON THE DIFFUSION OF CESIUM ON THE RENIUM SURFACE

D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov
Ioffe Institute

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.093

Abstract: The diffusion of cesium over the rhenium surface and the rhenium surface coated with carbon was studied by methods of the field electron and desorption microscopy. The method of continuous field desorption was used, in which surface diffusion ensures the flow of the adsorbate to the desorption site. It was found that the carbon-coated surface undergoes intensive diffusion of cesium, while there is no diffusion on the rhenium surface.

Keywords: *surface diffusion, alkali metals, electric field, carbon, rhenium.*

Бернацкий Дмитрий Петрович – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Павлов Виктор Георгиевич: – д.ф.-м.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Dmitrii P. Bernatskii – Ph. D., Senior Researcher, Ioffe Institute
Victor G. Pavlov – Ph. D., Senior Researcher, Ioffe Institute