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

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОЛЕВОЙ ДЕСОРБЦИИ НАТРИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ РЕНИЕВОГО ПОЛЕВОГО ЭМИТТЕРА

Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.099

Аннотация: Методом полевой десорбционной микроскопии исследована десорбция атомов натрия с поверхности в электрическом поле с науглероженного рениевого полевого эмиттера. Изучено влияние концентрации атомов натрия и величины напряженности электрического поля на полевые электронные и десорбционные изображения поверхности. Показано, что науглероживание рения может приводить к модификации поверхности с образованием углеродных наноструктур.

Ключевые слова: *полевая десорбционная микроскопия, электрическое поле, полевой эмиттер, щелочные металлы, углеродные наноструктуры.*

В данной работе использован метод непрерывной полевой десорбционной микроскопии [1] для анализа модификации поверхности полевого эмиттера при его науглероживании. Известно, что на металлах, растворяющих углерод в объеме, при охлаждении после науглероживания на поверхности могут образовываться углеродные наноструктуры [2]. При образовании графитовых структур происходит уменьшение работы выхода поверхности, поверхность становится стабильной в плане эмиссионных свойств, что делает перспективным применение углеродных материалов для вакуумной наноэлектроники [3].

Для реализации метода непрерывной полевой десорбционной микроскопии в качестве адсорбата на исследуемую поверхность напылялись атомы щелочного металла натрия. Натрий был выбран благодаря небольшим размерам атомов, что облегчает процессы интеркалирования графитовых структур в случае их образования.

Исследования проводились в полевом десорбционном микроскопе с широкоугольным атомным зондом, позволяющим визуализировать изображение поверхности в десорбируемых ионах в нанометровом масштабе, измерять параметры десорбции, а также проводить оценку масс десорбирующихся ионов. Для регистрации двумерного изображения в используемом полевом десорбционном микроскопе применена система регистрации, позволяющая регистрировать единичные ионы и электроны. Система регистрации состоит из шевронной сборки двух микроканальных пластин диаметром 56 мм (с коэффициентом усиления до 10^8 и более) и люминесцентного экрана. Микроканальные пластины расположены от полевого эмиттера на расстоянии 10 см. Для оценки масс

десорбирующихся ионов на эмиттер подают импульсы напряжения с длительностью 2–10 нс и амплитудой 2–5 кВ и постоянное напряжение (до 30 кВ). С помощью фотоэлектронного умножителя на запоминающем осциллографе записываются времяпролетные спектры для оценки масс ионов.

Рениевый полевой эмиттер изготавливался из проволоки путем электрохимического травления в кислотном растворе. В камере полевого эмиссионного микроскопа производили отжиг эмиттера в высоком вакууме ($p < 10^{-9}$ Торр) при температуре $T = 2500$ К. При этом 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 поверхности. По окончании формирования эмиттера наблюдалось стандартное полевое электронное изображение сферической поверхности кристалла рения с центральной гранью (11 $\bar{2}$ 0) [4] и симметрично расположенными низкоиндексными гранями. Работа выхода поверхности эмиттера и напряженность электрического поля измерялись с использованием вольтамперных характеристик (характеристик Фаулера-Нордгейма) полевой электронной эмиссии. Науглероживание рения проводили в парах бензола при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Торр и температуре $T = 1700$ К [5].

В неоднородном электрическом поле атомы щелочных металлов (Cs, K, Na) могут мигрировать по поверхности при температуре 300 К. Если напряженность электрического поля достаточна для десорбции, то атомы щелочных металлов десорбируются электрическим полем в виде ионов с мест, где выполняются условия для полевой десорбции. На экране полевого эмиссионного микроскопа формируются десорбционные изображения поверхности в нанометровом масштабе. Модификация этих изображений позволяет изучать влияние различных факторов на процессы десорбции и диффузии адсорбата и делать вывод о наноструктурных изменениях поверхности.

При выдержке эмиттера в парах бензола в течение 20–25 минут заметного изменения работы поверхности не наблюдалось. Это связано с растворением атомов углерода в объеме рения [2]. С увеличением времени выдержки в парах бензола более 25 минут наблюдалось уменьшение работы выхода поверхности и изменение полевого электронного изображения. Полевое электронное изображение состояло из четырех граней типа (1110), расположенных симметрично относительно центральной грани (1120). Работа выхода поверхности ϕ , рассчитанная из характеристик Фаулера-Нордгейма, уменьшилась от значения 4,9 эВ до

величины 4,1 эВ, что характерно для металлических поверхностей на которых образовались графитовые структуры. Для платины и родия (грани (111)) и рения (грань (1010)) после науглероживания работа выхода уменьшается до значения 4,2 эВ при образовании двумерных графеновых островков на поверхности [2, 6].

На рис. 1 а показано полевое электронное изображение рения после науглероживания при напряжении $U=10$ кВ (на образце отрицательный потенциал). Видны только две грани типа (1110), попавшие на экран. После адсорбции натрия до покрытия, когда работа выхода имеет минимальное значение (оптимальное покрытие), полевое электронное изображение практически не изменилось (см. рис. 1 б), но напряжение появления изображения существенно уменьшилось до значения $U=4,5$ кВ.

Рис. 1. Полевые электронные изображения поверхности рениевого эмиттера после науглероживания: а – до адсорбции атомов натрия ($U=10$ кВ), б – после адсорбции атомов натрия ($U=4,5$ кВ).

Вычисленное значение работы выхода из характеристик Фаулера-Нордгейма составило 2,4 эВ. На рис. 1 а видно, что яркости граней (типа (1110)) не одинаковы, что не характерно для острия формы отжига. Видимые различия яркости граней наиболее вероятно связаны с неодинаковыми значениями фактора электрического поля (β) в области граней типа (1110) после науглероживания.

На рис. 2 а показано полевое десорбционное изображение поверхности эмиттера в начальной стадии десорбции при напряжении на эмиттере (положительный потенциал) $U=16$ кВ. Из полученного изображения видно, что полевая десорбция натрия начинается с граней типа (1110), расположенных не в центре эмиттера. При дальнейшем увеличении напряжения полевая десорбция натрия не прекращалась в

отличие от чисто металлических систем. Наоборот наблюдается усиление интенсивности десорбции (см. рис. 2 б), а затем при увеличении напряжения до $U = 25$ кВ наблюдаются вспышки десорбции с граней (см. рис. 3 а) и десорбция прекращается (см. рис. 3 б).

Рис. 2. Полевые десорбционные изображения поверхности рениевого полевого эмиттера: а – начало десорбции при напряжении $U = 16$ кВ, б – продолжение десорбции при напряжении на эмиттере $U = 18$ кВ.

Рис. 3. Полевые десорбционные изображения поверхности рениевого полевого эмиттера: а – вспышки полевой десорбции с граней при $U = 25$ кВ, б – прекращение десорбции ($U = 25,5$ кВ)

В рамках модели сил изображения для полевой десорбции [7] была произведена оценка энергии десорбции атомов натрия. Энергия активации для полевой десорбции однократно заряженного иона может быть представлена в виде выражения

$$Q = Q_0 - e^{3/2} F^{1/2}, \quad (1)$$

где Q_0 – энергия десорбции иона в отсутствие электрического поля, e – заряд электрона, $F = U\beta$ – напряженность приложенного электрического

поля, U – приложенное напряжение, β – фактор электрического поля (вычисляется из характеристик Фаулера-Нордгейма).

Энергия десорбции иона Q_0 в отсутствие электрического поля связана с энергией десорбции нейтрального атома Λ выражением

$$Q_0 = \Lambda(\theta) + I - \varphi(\theta), \quad (1)$$

где I – потенциал ионизации атома, φ – работа выхода поверхности, θ – степень покрытия поверхности адсорбатом. Оценка энергии десорбции атомов натрия дает значения 1,3 эВ для начала десорбции (напряжение $U=16$ кВ) и 2,5 эВ в конце десорбции (напряжение $U=25$ кВ). Известно, что при охлаждении науглероженного рения на поверхность рения выходят атомы углерода, растворенные в объеме [8]. Можно предположить, что на поверхности рениевого полевого эмиттера в процессе науглероживания, в частности, в области граней типа (1110) рения, формируются многослойные графеновые наноструктуры (наноструктурные графиты). Во время адсорбции атомов натрия на поверхности эмиттера происходит интеркалирование графеновых областей атомами натрия. В этом случае полевая десорбция начинается с графеновых областей, для которых энергия десорбции атомов натрия имеет малое значение. При увеличении напряжения на эмиттере происходит диффузия интеркалированного натрия между слоями графена на поверхность с последующей десорбцией и образованием непрерывного изображения (см. рис. 2 б). Атомы натрия хемосорбированные на поверхности рения под графеном имеют большее значение энергии десорбции. При дальнейшем повышении напряжения на эмиттере поток объемной диффузии уменьшается и наступает момент, когда концентрация атомов натрия на поверхности больше не возобновляется. Уменьшение концентрации атомов натрия на поверхности приводит к уменьшению энергии десорбции ионов, увеличению скорости десорбции и лавинообразной десорбции (вспышке) (см. рис. 3 а).

С помощью метода полевой десорбционной микроскопии для визуализации наноструктурных преобразования поверхности при науглероживании рения, была обнаружена непрерывная полевая десорбция в широком интервале напряженности электрического поля, которая позволяет сделать вывод об образовании на поверхности многослойных графеновых структур.

Библиографический список:

1. **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.

2. **Галль, Н.Р.** Физика поверхности твердых тел. Графен и графит на поверхности твердых тел : учеб. пособие / Н.Р. Галль, Е.В. Рут'ков. – СПб.: Изд-во Политехнического университета. – 2013. – 160 с.
3. **Han, J.-W.** Vacuum nanoelectronics: Back to the future? – Gate insulated nanoscale vacuum channel transistor / J.-W. Han, J.S. Oh, M. Meyyappan // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 100. – I. 21. – P. 213505-1-213505-4.
4. **Beach, Th.** / Adsorption studies of aluminum oxide on rhenium by means of field emission microscopy / Th. Beach, R. Vanselow // *Applied physics*. – 1974. – V. 4. – I. 3. – P. 265-270.
5. **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.
6. **Рут'ков, Е.В.** Интеркалирование натрием графеновых пленок на $\text{Re}(10\bar{1}0)$ / Е.В. Рут'ков, Е.Ю. Афанасьева, Н.П. Лавровская, Н.Р. Галль // *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60. – Вып. 5. – С. 1024-1028.
7. **Muller, E.W.** Field ion microscopy, field ionization and field evaporation / E.W. Muller, T.T. Tsong // *Progress in Surface Science*. – Oxford: Pergamon Press, 1973. – V. 4. – 139 p.
8. **Рут'ков, Е.В.** Кинетика роста графеновых и графитовых пленок на поверхности $(10\bar{1}0)\text{Re}$ / Е.В. Рут'ков, Н.Р. Галль, Н.Д. Потехина // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т. 56. – Вып. 8. – С. 1645-1650.

References:

1. **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.
2. **Gall', N.R.** Fizika poverhnosti tverdyh tel. Grafen i grafit na poverhnosti tverdyh tel : ucheb. posobie / N.R. Gall', E.V. Rut'kov. – St.-Peterburg: Izd-vo Politekhnikeskogo universiteta. – 2013. – 160 p.
3. **Han, J.-W.** Vacuum nanoelectronics: Back to the future? – Gate insulated nanoscale vacuum channel transistor / J.-W. Han, J.S. Oh, M. Meyyappan // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 100. – I. 21. – P. 213505-1-213505-4.
4. **Beach, Th.** / Adsorption studies of aluminum oxide on rhenium by means of field emission microscopy / Th. Beach, R. Vanselow // *Applied physics*. – 1974. – V. 4. – I. 3. – P. 265-270.
5. **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.
6. **Rut'kov, E.V.** Interkalirovanie natriem grafenovyh plenok na $\text{Re}(10\bar{1}0)$ / E.V. Rut'kov, E.YU. Afanas'eva, N.P. Lavrovskaya, N.R. Gall' // *Fizika tverdogo tela*. – 2018. – V. 60. – I. 5. – P. 1024-1028.
7. **Muller, E.W.** Field ion microscopy, field ionization and field evaporation / E.W. Muller, T.T. Tsong // *Progress in Surface Science*. – Oxford: Pergamon Press, 1973. – V. 4. – 139 p.
8. **Rut'kov, E.V.** Kinetika rosta grafenovyh i grafitovyh plenok na poverhnosti $(10\bar{1}0)\text{Re}$ / E.V. Rut'kov, N.R. Gall', N.D. Potekhina // *Fizika tverdogo tela*. – 2014. – V. 56. – I. 8. – P. 1645-1650.

**APPLICATION OF THE METHOD OF FIELD DESORPTION OF SODIUM FOR
STUDYING CARBON NANOSTRUCTURES ON THE SURFACE OF RHENIUM FIELD
EMITTER**

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.099

Abstract: Field desorption microscopy was used to study the surface of the rhenium field emitter after its carbonization. Field electron and field desorption images of the surface after carbonation at adsorption of sodium atoms are obtained. On the basis on the analysis of modifications of the field electron and field desorption images of the surface at different values of the electric field we concluded that formation on the surface of the carbonized rhenium of bulk graphite nanostructures affects the emission processes.

Keywords: field desorption microscopy, electric field, field emitter, alkali metals, carbon nanostructures.

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