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**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

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:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

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

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 538.971

Краткое сообщение

ПОЛЕВАЯ ДЕСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ГРАФИТОВЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ РЕНИЕВОГО ПОЛЕВОГО ЭМИТТЕРА

Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.091

Аннотация: Методом полевой десорбционной микроскопии исследована десорбция атомов цезия в электрическом поле с науглероженного рениевого полевого эмиттера. Изучено влияние концентрации атомов цезия на величину десорбирующего напряжения и на распределение эмиссионных центров на поверхности эмиттера. Показано, что науглероживание рения может приводить к модификации поверхности с образованием углеродных наноструктур.

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

1. Введение

Известно, что при диссоциации молекул бензола на металлах, растворяющих углерод в объеме, на поверхности могут образовываться углеродные наноструктуры, в частности, графитовые наноструктуры [1]. Для полевых эмиттеров образование графитовых структур на поверхности открывает новые возможности для улучшения их параметров. Поэтому изучение образования графитовых структур на поверхности полевого эмиттера, оказывающих влияние на эмиссионные, эксплуатационные и конструкционные свойства представляет научный и практический интерес [2].

2. Постановка задачи и описание результатов

В данной работе использован метод непрерывной полевой десорбционной микроскопии [3] для анализа модификации поверхности полевого эмиттера. В качестве атомов, создающих десорбционное изображение, были выбраны атомы цезия вследствие их большой подвижности по поверхности при комнатной температуре, ограничение максимальной концентрации на поверхности не более монослойного покрытия и возможности интеркалирования в графитовые структуры [4].

Исследования проводились в полевом электронном и десорбционном микроскопе с широкоугольным атомным зондом, который позволяет визуализировать изображение поверхности полевого эмиттера в десорбируемых ионах и эмитируемых электронах в нанометровом масштабе, измерять параметры десорбции, а также проводить оценку масс десорбирующихся ионов с помощью измерения времени пролета ионов от

эмиттера до регистрирующей системы. Для визуализации двумерного изображения в используемом полевом десорбционном микроскопе применена система регистрации, позволяющая регистрировать единичные ионы и электроны. Система регистрации состояла из шевронной сборки двух микроканальных пластин диаметром 56 мм (с коэффициентом усиления до 10^8 и более) и люминесцентного экрана. Микроканальные пластины располагались от полевого эмиттера на расстоянии 10 см. Для оценки масс десорбирующихся ионов на эмиттер подаются импульсы напряжения длительностью 2–10 нс с амплитудой 2–5 кВ и постоянное напряжение (до 30 кВ). Времяпролетные спектры для оценки масс ионов регистрируются с помощью фотоэлектронного умножителя и запоминающего осциллографа.

Рениевый полевой эмиттер в виде острия изготавливался из проволоки путем электрохимического травления в кислотном растворе. В камере полевого десорбционного и электронного микроскопа производили отжиг эмиттера в высоком 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 формирования острия контролировались по полевым электронным изображениям поверхности. После формирования эмиттера при напряжении 9,9 кВ наблюдалось стандартное полевое электронное изображение сферической поверхности кристалла рения с центральной гранью $(11\bar{2}0)$ [5] и симметрично расположенными низкоиндексными гранями, на которых электронная эмиссия отсутствует. 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.

Рис. 1. Полевое электронное изображение эмиттера: а – после науглероживания, б – после напыления атомов цезия.

На рис. 1 а представлено полевое электронное изображение

эмиттера, полученное после выдержки эмиттера в парах бензола по методике [6] в течение 40 минут. Изображение появлялось при напряжении $U_e = 7,8$ кВ. На изображении видно, что электронная эмиссия идет из четырех областей на поверхности эмиттера, где расположены грани типа $\{10\bar{1}1\}$. Работа выхода поверхности при этом уменьшилась от значения 4,9 эВ для чистого рения [7] до 4,2 эВ. Такое снижение измеряемой работы выхода может быть связано как с образованием графитовых наноструктур на низкоиндексных плоскостях кристалла рения, так и с некоторым увеличением фактора электрического поля вследствие изменения геометрии поверхности. Напыление атомов цезия на поверхность эмиттера осуществляли из прямонакальных испарителей содержащих бихромат цезия и восстановитель, позволяющих получать субмонослойные покрытия. 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 на изображении поочередно высвечивались все области, где расположены низко индексные грани кристалла рения. Напряжение появления электронных изображений (см. рис. 1 б) при увеличении концентрации цезия до оптимального покрытия (минимум работы выхода) понижалось до 1,5 кВ. Соответственно работа выхода поверхности уменьшалась до значения 1,4 эВ. В режиме полевой десорбции (положительное напряжение на эмиттере – U_{FD}) были получены полевые десорбционные изображения поверхности эмиттера, приведенные на рис. 2.

Рис. 2. Полевые десорбционные изображения граней типа $\{10\bar{1}1\}$ полевого эмиттера: а – вспышки десорбции с нижних граней, б – с верхней левой грани, в – с верхней правой грани.

Изображения зависели от первоначальной степени покрытия цезием поверхности эмиттера. При оптимальной степени покрытия цезием поверхности ($U_e = 1,5$ кВ) полевые десорбционные изображения показаны

на рис. 2. На рис. 2 а приведена начальная стадия полевой десорбции при напряжении на эмиттере $U_{FD}=13,7$ кВ в виде вспышек с нижних областей на эмиттере, где расположены грани рения $(01\bar{1}\bar{1})$ и $(01\bar{1}1)$. Далее при небольшом увеличении напряжения на эмиттере наблюдалась вспышка с грани $(10\bar{1}\bar{1})$ (см. рис. 2 б) и с грани $(10\bar{1}1)$ (см. рис. 2 в). Обычно для металлических поверхностей после полевой десорбции атомов цезия в виде вспышки полевая десорбция с полевого эмиттера прекращалась [8]. Однако после вспышек цезия с низкоиндексных граней науглероженного рения полевая десорбция не исчезла. Она сохранялась в виде контура десорбции цезия (см. рис. 2). По мере увеличения десорбирующего напряжения интенсивность контура уменьшалась. Аналогичная кинетика полевой десорбции наблюдалась и при меньших степенях покрытия цезием полевого эмиттера.

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, $F = U\beta$ – 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

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

где I – потенциал ионизации атома, ϕ – работа выхода поверхности, θ – степень покрытия поверхности адсорбатом.

При адсорбции атомов цезия на поверхности металлов с ростом покрытия работа выхода поверхности уменьшается быстрее, чем энергия десорбции нейтрального атома $\Lambda(\theta)$. Следовательно, энергия десорбции иона 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 к

лавинообразной десорбции всего цезия с вершины эмиттера. Это наблюдалось в случае полевой десорбции атомов цезия с вольфрама, иридия и рения. Можно предположить, что наблюдаемые вспышки полевой десорбции цезия с науглероженного рения связаны с десорбцией цезия находящегося на поверхности эмиттера. Тогда наблюдаемая десорбция цезия после вспышек должна быть связана с поступлением атомов цезия в зону десорбции из других мест.

Разумно предположить, что в результате науглероживания на поверхности образуются различные углеродные наноструктуры, в частности, графитовые наноструктуры. При адсорбции атомов цезия графитовые наноструктуры интеркалируются атомами цезия. После вспышек поверхностного цезия, атомы цезия интеркалированные в графитовые структуры могут выходить на поверхность в более сильном электрическом поле и создавать непрерывное десорбционное изображение.

Таким образом, полевая десорбционная микроскопия поверхности в сочетании с эффектом интеркалирования позволяет обнаружить образование на поверхности рениевого полевого эмиттера графитовых наноструктур.

Библиографический список:

1. **Галль, Н.Р.** Физика поверхности твердых тел. Графен и графит на поверхности твердых тел: учебное пособие / Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков. – СПб.: Изд-во Политехнического университета. – 2013. – 160 с.
2. **Шешин, Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов / Е.П. Шешин. – М: Изд-во МФТИ, 2001. – 288 с.
3. **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.
4. **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.
5. **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.
6. **Рутьков, Е.В.** Интеркалирование натрием графеновых пленок на $\text{Re}(10\bar{1}0)$ / Е.В. Рутьков, Е.Ю. Афанасьева, Н.П. Лавровская, Н.Р. Галль // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60. – Вып. 5. – С. 1024-1028.
7. **Фоменко, В.С.** Эмиссионные свойства материалов / В.С. Фоменко. – 4-е изд., перераб. и доп. – Киев. Наукова думка, 1981. – 338 с.
8. **Бернацкий, Д.П.** Влияние интеркалирования графена атомами щелочных металлов на полевую электронную эмиссию / Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов // Письма в журнал технической физики. – 2015. – Т. 41. – Вып. 20. – С. 44-49.
9. **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.

References:

1. **Gall', N.R.** Physics of the surface of solids. Graphene and graphite on the surface of solids: a training manual / N.R. Gall', E.V. Rut'kov. – SPb.: Izd-vo Politehnicheskogo universiteta. – 2013. – 160 p. (In Russian).
2. **Sheshin, E.P.** Surface structure and field emission properties of carbon materials / E.P. Sheshin. – M: Izd-vo MFTI, 2001. – 288 p. (In Russian).
3. **Bernatskii, D.P.** Investigation of a solid surface using continuous-mode field-desorption microscopy / D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – V. 73. – I. 5. – P. 673-675.
4. **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.
5. **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.
6. **Rut'kov, E.V.** Sodium intercalation of graphene films on $\text{Re}(10\bar{1}0)$ / E.V. Rut'kov, E.Y. Afanas'eva, N.R. Gall, N.P. Lavrovskaya // Physics of the Solid State. – 2018. – V. 60. – I. 5. – P. 1041-1045.
7. **Fomenko, V.S.** Emission properties of materials / V.S. Fomenko. – 4-e izd., pererab. i dop. – Kiev. Naukova dumka, 1981. – 338 p. (In Russian).
8. **Bernatskii, D.P.** The effect of graphene intercalation with alkali metal atoms on the field electron emission / D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov // Technical Physics Letters. – 2015. – V. 41. – I. 10. – P. 991-993.
9. **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.

Short communication

**CESIUM FIELD DESORPTION FOR VISUALIZATION OF GRAPHITE
NANOSTRUCTURES ON THE SURFACE OF A RHENIUM FIELD EMITTER**

D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov

Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.091

Abstract: Desorption of cesium atoms in an electric field from the carbonized rhenium field emitter was investigated by the field desorption microscopy. The effect of the concentration of cesium atoms on the voltage and on the distribution of emission centers on the surface of the emitter is studied. It is shown that rhenium carburization can lead to a surface modification with the formation of carbon nanostructures.

Keywords: *field desorption microscopy, electric field, field emitter, alkali metals, graphite 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 – Dr. Sc., Senior Researcher, Ioffe Institute

Поступила в редакцию/received: 25.08.2019; после рецензирования/revised: 16.10.2019; принята/accepted 15.11.2019.