

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**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

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 журнале «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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

ПОЛЕВАЯ ДЕСОРБЦИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ АТОМОВ ЦЕЗИЯ С ГРАФЕНА НА ГРАНИ (100) ИРИДИЯ

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/2021.13.018

Аннотация: С помощью полевой десорбционной микроскопии исследована десорбция атомов цезия с квазисферической науглероженной поверхности монокристалла иридия. Получены полевые электронные и десорбционные изображения поверхности при образовании графена на грани (100) иридия. Полевые электронные изображения поверхности эмиттера до интеркалирования и после интеркалирования графена атомами цезия не изменяются. Электрическое поле стимулирует десорбцию атомов цезия из интеркалированного состояния, вследствие разрыва связей крайних атомов углерода с поверхностью грани (100) иридия. С помощью покадровой регистрации показана возможность наблюдения локализации дефектов графенового слоя на поверхности полевого эмиттера. Показано, что полевая десорбция атомов цезия из интеркалированного состояния начинается с дефектов графена расположенных по периметру островка графена. Обнаружено, что десорбционные центры могут располагаться не только по периметру графенового островка, но и в центральной его части в случае образования неупорядоченного графена.

Ключевые слова: полевая десорбционная микроскопия, графен, полевой эмиттер, щелочные металлы, интеркалирование.

1. Введение и постановка задачи

Изучение явления полевой десорбции с графена на металлах имеет научное и практическое значение. В последнее время большое внимание уделяется полевым эмиттерам с углеродным покрытием, которое может существенно улучшить их параметры для использования в современных технологиях для нанoeлектроники [1-3].

В данной работе исследована десорбция атомов цезия (в виде ионов) в электрическом поле с поверхности науглероженного иридиевого полевого эмиттера с радиусом вершины порядка 500 нм. Напряженность электрического поля необходимая для десорбции адсорбированных атомов зависит от многих факторов, в частности, от потенциала ионизации, теплоты адсорбции, работы выхода поверхности, материала эмиттера, локализации адсорбата. Визуализация процесса десорбции с поверхности дает распределение ионного тока по поверхности эмиттера и позволяет определять области эмиссии.

2. Экспериментальная часть и обсуждение

Для проведения исследований использовался полевой электронный и десорбционный микроскоп с широкоугольным атомным зондом [4],

позволяющий измерять параметры десорбции, изменение работы выхода поверхности, визуализировать изображение поверхности в десорбируемых ионах и электронах в нанометровом масштабе, а также проводить оценку масс десорбирующихся ионов. Для регистрации слабых ионных и электронных потоков использовалась система регистрации, состоящая из шевронной сборки двух микроканальных пластин диаметром 56 мм и люминесцентного экрана, расположенных от полевого эмиттера на расстоянии ~ 10 см. Прикладывание к эмиттеру постоянного напряжения (до 30 кВ) соответствующей полярности позволяет получать электронные (эмиссия электронов) и десорбционные (эмиссия ионов) изображения поверхности эмиттера. Подача импульсов напряжения длительностью 2–10 нс и амплитудой 2–5 кВ одновременно с постоянным напряжением делает возможным измерять время пролета ионов от эмиттера до регистрирующей системы и осуществлять оценку масс десорбирующихся ионов.

Полевой эмиттер для исследований изготавливался из иридиевой проволоки путем электрохимического травления в кислотном растворе. Затем производился отжиг эмиттера в высоком вакууме ($P < 10^{-9}$ Торр) при температуре $T = 2300$ К во время которого происходила очистка и формирование кристаллической структуры эмиттера в виде острия с радиусом вершины порядка 500 нм. Процессы очистки и формирования острия формы отжига контролировались по полевым электронным изображениям поверхности. После формирования полевого эмиттера наблюдалось стандартное полевое электронное изображение сферической поверхности кристалла иридия с центральной гранью (100) и четырьмя симметрично расположенными гранями (111) [5]. Работа выхода поверхности эмиттера и напряженность электрического поля измерялись с использованием вольтамперных характеристик (характеристик Фаулера-Нордгейма) полевой электронной эмиссии.

Получение графена на иридии осуществлялось путем выдержки нагретого полевого эмиттера в парах бензола, как описано в [6]. Данная методика позволяет получать монослойную графитовую структуру (графен) на поверхности многих металлов, в том числе на иридии при температуре нагрева до $T = 1700$ К. Работа выхода поверхности при образовании графена понижается до величины 4,4 эВ. Изменения работы выхода поверхности регистрируются по полевым электронным изображениям и вычисляются из уравнений Фаулера-Нордгейма для токов полевой электронной эмиссии.

После выдержки полевого эмиттера в парах бензола при давлении порядка 10^{-6} Торр в течении двух минут и температуре $T = 1700$ К было получено полевое электронное изображение при напряжении 5,2 кВ.

На рис. 1 а приведено полевое электронное изображение грани (100)

иридия с графеном. Работа выхода поверхности, вычисленная из характеристик Фаулера-Нордгейма, понизилась от 5 эВ (чистый иридий) до 4,4 эВ (графен на поверхности иридия).

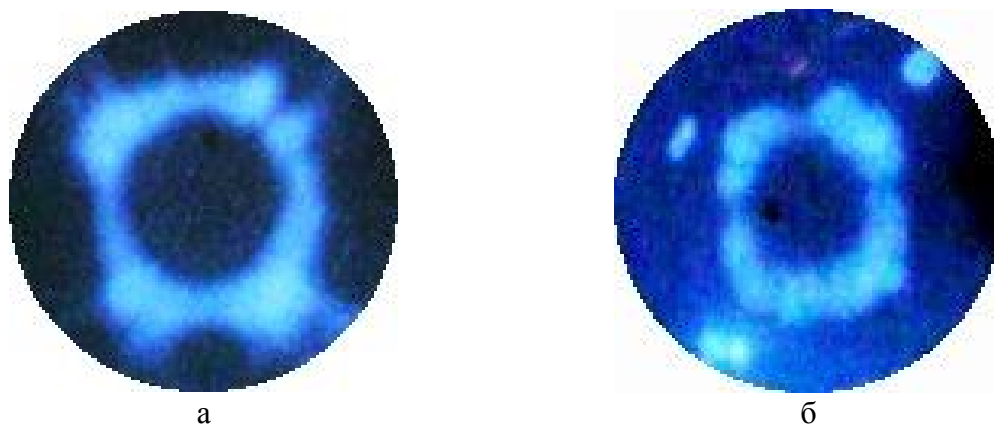


Рис. 1. Полевые электронные изображения грани (100) иридия с графеном: а – до напыления цезия, б – после напыления цезия.

После напыления атомов цезия на поверхность иридия с графеном полевое электронное изображение немного изменилось и произошло понижение работы выхода до 1,8 эВ. На рис. 1 б показано полевое электронное изображение эмиттера при покрытии цезием поверхности близком к оптимальному покрытию ($\sim 0,7$ монослойного покрытия, напряжение на эмиттере 1,4 кВ). При оптимальном покрытии работа выхода поверхности имеет минимальное значение, а величина десорбирующего поля для атомов цезия имеет максимальное значение ($\sim 4 \cdot 10^7$ В/см) [7]. Из рис. 1 а видно, что ток полевой электронной эмиссии на границе граней имеет несколько большее значение, чем в центральной области. Это связано с тем, что на границе плоской грани со сферической поверхностью эмиттера имеется излом, приводящий к небольшому усилению электрического поля.

Атомы цезия при адсорбции мигрируют по поверхности эмиттера и при комнатной температуре могут интеркалировать находящиеся на поверхности островки графена [8]. С помощью небольшого прогрева эмиттера (~ 600 К) можно удалить атомы цезия, находящиеся только на поверхности эмиттера, а интеркалированные атомы цезия остаются под слоем графена. После прогрева с удалением адсорбированных атомов цезия с поверхности, полевое электронное изображение возвращается к первоначальному изображению графена на иридии, приведенному на рис. 1 а. Работа выхода поверхности повышается до 4,3 эВ. После перехода в режим полевой десорбции были получены полевые десорбционные изображения поверхности в ионах цезия. Полевая десорбция атомов цезия проявлялась в виде короткой по времени (доли секунды) вспышки со всей поверхности грани (100) иридия. Покадровая регистрация (1/30 с)

позволила рассмотреть процесс полевой десорбции более подробно.

На рис. 2 приведены покадровые изображения полевой десорбции интеркалированных атомов цезия с островка графена, образовавшегося на грани (100) иридия.

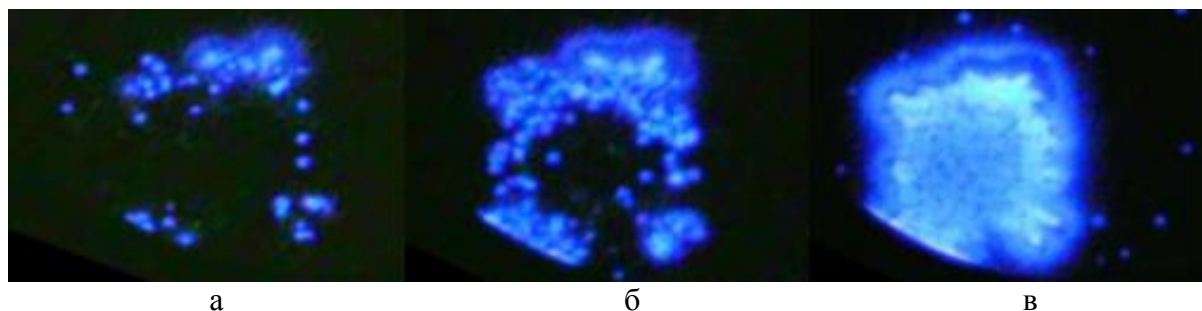


Рис. 2. Полевая десорбция интеркалированных атомов цезия с графенового островка на грани (100) иридия: а – начальная стадия (центры десорбции расположены по периметру грани (100) иридия), б – промежуточная стадия (число центров десорбции возрастает), в – конечная стадия (лавинοобразный рост центров десорбции по всей площади грани).

Полевая десорбция начинает проявляться при достижении на эмиттере напряжения 9,9 кВ в виде отдельных локальных центров эмиссии ионов цезия (центров десорбции), расположенных по периферии грани (100) иридия (см. рис. 2 а), где находятся края графенового островка. Затем количество десорбционных центров по периметру графенового островка и вблизи него возрастает (см. рис. 2 б). На рис. 2 в показана конечная стадия полевой десорбции цезия, после которой десорбция с данной области пропадает. На этой стадии, как видно из рис. 2 в, центры десорбции расположены по всему островку, но, десорбционные центры с большей интенсивностью расположены по периметру графенового островка. При дальнейшем увеличении напряжения на эмиттере (до 30 кВ) десорбция с грани (100) больше не наблюдалась. Если снова адсорбировать атомы цезия на поверхность эмиттера, то процесс полевой десорбции, описанный выше, вновь повторяется. Это говорит о том, что островок графена на грани (100) иридия после полевой десорбции цезия сохраняется. На вновь созданном островке графена на прежнем месте была обнаружена несколько иная локализация мест десорбции.

На рис. 3 а приведена начальная стадия десорбции, на которой отдельные центры десорбции расположены по периметру грани (100) иридия. Затем количество центров десорбции увеличивается, практически заполняя весь периметр островка (см. рис. 3 б). На конечной стадии (см. рис. 3 в), после которой десорбция с грани (100) прекращается, происходит увеличение мест десорбции вблизи границы островка и увеличение интенсивности эмиссии ионов цезия. Локализация мест десорбции по всей поверхности островка отсутствует.

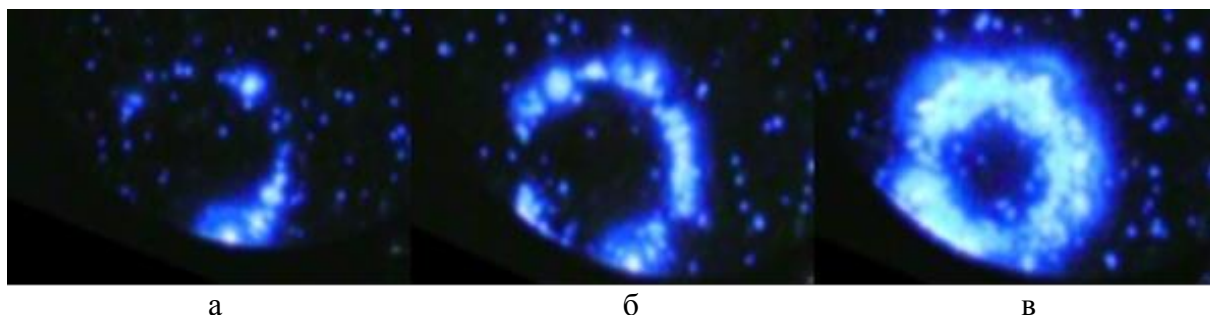


Рис. 3. Полевая десорбция интеркалированных атомов цезия с графенового островка на грани (100) иридия после создания нового слоя графена (центры десорбции расположены по периметру слоя графена), а – начальная стадия, б – промежуточная стадия, в – конечная стадия.

3. Заключение

Обнаруженные различия в локализации десорбционных центров на поверхности графена, расположенного на грани (100) иридия, могут указывать на образование неупорядоченного графена и на различное распределение дефектов в графене [9]. Через эти дефекты адсорбированные атомы цезия могут выходить за пределы графенового островка в сильном электрическом поле и десорбироваться в виде ионов. Эффект стимулирования выхода интеркалированных атомов щелочных металлов из-под слоя графена на иридии наблюдался в работе [10]. В этой работе полагали, что атомы щелочных металлов выходят из-под островка графена при разрыве связей краевых атомов углерода с иридием при облучении светом или потоком электронов.

Таким образом, с помощью полевой десорбционной микроскопии показана возможность наблюдения локализации дефектов графенового слоя на поверхности полевого эмиттера. Обнаружено, что десорбционные центры расположены не только по периметру графенового островка, но и в центральной его части.

Библиографический список:

1. **Giubileo, F.** Field emission from carbon nanostructures / F. Giubileo, A. Di Bartolomeo, L. Iemmo, G. Luongo, F. Urban // Applied Sciences. – 2018. – V. 8. – I. 4. – Art. № 526. – 21 p. DOI: 10.3390/app8040526.
2. Nanofabrication using focused ion and electron. Principles and applications / ed. by I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell. – Oxford: Oxford University Press, 2012. – 380 p.
3. **Шешин, Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. – М: Изд-во МФТИ, 2001. – 288 с.
4. **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.
5. Автоионная микроскопия: [коллективная монография] / Э.В. Мюллер и др.; под ред. Дж. Рена, С. Ранганатана; пер. с англ. А.Г. Соколова, А.Л. Суворова. – М.: Мир, 1971. – 270 с.
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. DOI: 10.5772/14999.

7. **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. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.089.
8. **Рут'ков, Е.В.** Роль краевых атомов графеновых островков на металлах в процессах их зарождения, роста и интеркалирования щелочными металлами / Е.В. Рут'ков, Н.Р. Галль // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – Вып. 8. – С. 1639-1641.
9. **Алисултанов, З.З.** Адсорбция на графене с дефектами типа вакансий: модельный подход / З.З. Алисултанов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 6. – С. 1211-1220.
10. **Кнатко, М.В.** Кинетика фото- и электронностимулированного выхода атомов щелочных металлов из под островков графена на иридии / М.В. Кнатко, В.И. Палеев, Н.Д. Потехина // Журнал технической физики. – 1989. – Т. 59. – Вып.1. – С. 154-160.

References:

1. Giubileo F., Di Bartolomeo A., Iemmo L., Luongo G., Urban F. Field emission from carbon nanostructures, *Applied Sciences*, 2018, vol. 8, issue 4, art. no. 526, 21 p. DOI: 10.3390/app8040526.
2. *Nanofabrication using focused ion and electron. Principles and applications*, ed. by I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell, Oxford, Oxford University Press, 2012, 380 p.
3. Sheshin E.P. *Struktura poverkhnosti i avtoemissionnye svoystva uglerodnykh materialov* [Surface structure and auto-emission properties of carbon materials]. Moscow, MIPT Publishing House, 2001, 288 p. (In Russian).
4. Bernatskii D.P., Pavlov V.G. Investigation of a solid surface using continuous-mode field-desorption microscopy, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2009, vol. 73, issue 5, pp. 673-675. DOI: DOI: 10.3103/S1062873809050438.
5. *Field-ion microscopy: based upon a short lecture course*, ed. by J.J. Hren, S. Ranganathan. New York, Springer US, 1968. xiv, 244 p. DOI: 10.1007/978-1-4899-6513-4.
6. Rut'kov E.V., Gall N.R. *Equilibrium nucleation, growth and thermal stability of graphene on solids*, Physics and applications of grapheme – Experiments, ed. by S. Mikhailov. Rijeka, Croatia, InTech, 2011, pp. 209-292. DOI: 10.5772/14999.
7. Bernatskii D.P., Pavlov V.G. Polevaya desorbtsiya atomov tseziya s nanostrukturirovannoj poverkhnosti reniya [Field desorption of cesium atoms from nanostructured rhenium surface], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2017, issue 9, pp. 89-93. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.089. (In Russian).
8. Rut'kov E.V., Gall N.R., Role of the edge atoms of grapheme island on metals in nucleation, growth, alkali metal intercalation, *Physics of the Solid State*, 2009, vol. 51, issue 8, pp. 1738-1743. DOI: 10.1134/S1063783409080368.
9. Alisultanov Z.Z. Adsorption on graphene with vacancy-type defect: a model approach, *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, issue 6, pp. 1304-1314. DOI: 10.1134/S1063783413060036.
10. Knatko M.V., Paleev V.I., Potekhina N.D. Kinetika foto- i elektronnostimulirovannogo vyhoda atomov shchelochnykh metallov iz pod ostrovkov grafena na iridii [Kinetics of photo- and electron-stimulated release of alkali metal atoms from under the islands of graphene on iridium], *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of Technical Physics], 1989, vol. 59, issue 1, pp. 154-160. (In Russian).

Short Communication

**FIELD DESORPTION OF INTERCALATED CAESIUM ATOMS FROM GRAPHENE ON
THE (100) IRIDIUM FACE**

D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov
Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.018

Abstract: The desorption of caesium atoms from the quasi-spherical carbonized surface of an iridium single crystal was studied using the field desorption microscopy. Field electron and desorption images of the surface during the formation of graphene on the (100) iridium face are obtained. The field electron images of the emitter surface before intercalation and after intercalation of graphene with caesium atoms do not change. The electric field stimulates the desorption of caesium atoms from the intercalated state, due to the breaking of the bonds of the extreme carbon atoms with the surface of the face (100) of iridium. Using frame-by-frame recording, the possibility is shown of observing the localization of graphene layer defects on the surface of the field emitter. It is also shown that the field desorption of

caesium atoms from the intercalated state begins with graphene defects located along the perimeter of the graphene island. It is found that desorption centers can be located not only along the perimeter of the graphene island, but also in its central part in the case of the disordered graphene formation.

Keywords: field desorption microscopy, graphene, field emitter, alkali metals, intercalation.

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: 05.09.2021; после рецензирования/revised: 04.10.2021; принята/accepted 07.10.2021.