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

УДК 538.971

Краткое сообщение

ПОЛЕВАЯ ДЕСОРБЦИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ПОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ЭМИТТЕРОВ С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ

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/2021.13.025

Аннотация: Полевые электронные эмиттеры в форме металлического острия с пленкой углерода на поверхности обладают рядом перспективных эксплуатационных свойств. Характеристики эмиттера зависят от фазового состава, толщины и однородности пленки. Определение параметров пленок толщиной в один или несколько монослойных слоев представляет определенные трудности. В данной работе образование и характеристики углеродных наноструктур на поверхности полевых эмиттеров из иридия и рения исследуются с помощью полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима. На полевых десорбционных изображениях области углеродных наноструктур проявляются в виде локальных вспышек (лавинообразная десорбция). При покадровом анализе видеозаписей вспышек обнаружено несколько стадий формирования вспышек и выявлены различия в протекании десорбции с углеродных наноструктур на иридии и на рении. Обнаруженные различия объясняются образованием на иридии однослойного, а на рении многослойного графена. Десорбционные изображения выявляют неоднородности и локальные различия толщины пленки. Показано, что полевая десорбционная микроскопия непрерывного режима позволяет определять закономерности формирования полевых десорбционных изображений различных углеродных наноструктур, в частности, однослойного и многослойного графена на поверхности полевого эмиттера, и проводить диагностику поверхности после науглероживания и контролировать однородность получаемого покрытия. Получаемые данные полезны для разработки технологии эффективных полевых электронных эмиттеров.

Ключевые слова: полевая десорбция, углерод, наноструктуры, рений, иридий, полевые эмиттеры.

1. Введение и постановка задачи

Полевые электронные эмиттеры используются в качестве источников электронных потоков в различных областях науки и технологии [1-3]. Эмиттеры из углеродных материалов или из металлических или полупроводниковых материалов покрытых углеродными пленками обладают наибольшей стабильностью и долговечностью [4-8]. Создание углеродного покрытия на поверхности металла необходимо и для решения ряда других технических и научных задач. Однако, определение формы, структуры и толщины углеродных плёнок представляет определённые трудности. В задачу данной работы входило исследование возможности использования полевой десорбции щелочных металлов и полевой десорбционной микроскопии для анализа углеродных образований на металлической поверхности.

В данной работе для исследований использовался полевой
© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов, 2021

эмиссионный (электронный и десорбционный) микроскоп, в котором для получения увеличенного изображения используется проекция на люминесцентный экран поверхности образца эмитируемыми им электронами или ионами [9-11]. Для усиления слабых токов с эмиттера перед люминесцентным экраном расположена сборка из двух микроканальных пластин диаметром 56 мм. В электронном режиме проводилось измерение тока полевой электронной эмиссии и снятие графиков Фаулера-Нордгейма для определения работы выхода поверхности и параметров полевого эмиттера. В режиме полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия [10, 11] используется полевая десорбция и поверхностная диффузия атомов щелочных металлов, адсорбированных на поверхности эмиттера.

2. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Образцы из иридия и рения в виде острия с радиусом вершины порядка 500 нм изготавливались из проволоки путем электрохимического травления. Затем в высоком вакууме (при давлении $P < 5 \cdot 10^{-9}$ Торр) в камере полевого эмиссионного микроскопа осуществляли отжиг полученных полевых эмиттеров при температуре $T = 2300$ К (для иридия) и $T = 2500$ К (для рения). Во время отжига происходила очистка эмиттера и формирование монокристаллической квазисферической вершины острия. Образование монокристаллической вершины эмиттера контролировалось по появлению стандартных полевых электронных изображений.

Формирование углеродного покрытия на эмиттерах проводили в парах бензола при давлении $\sim 10^{-5}$ Торр и температуре образцов 1700–1800 К [12]. При указанных параметрах происходит диссоциация бензола на поверхности образцов на углерод и водород. Водород десорбируется с поверхности и откачивается, а атомы углерода остаются на поверхности. На поверхности иридия атомы углерода образуют однослойное графеновое покрытие, поскольку диссоциация молекул бензола на графене отсутствует [12]. Образование графена сопровождается снижением работы выхода поверхности от $\phi = 5,4$ эВ (иридий) до значения $\phi = 4,3$ эВ и изменением полевого электронного изображения. На рении при достаточной выдержке (≥ 40 минут) и указанных температуре и давлении паров бензола углерод растворяется в объеме [13]. При охлаждении образца углерод может выходить на поверхность с образованием многослойного графенового покрытия. Работа выхода понижается от значения $\phi = 4,9$ эВ (рений) до значения $\phi = 4,3$ эВ.

Для получения полевых десорбционных изображений поверхности эмиттера в качестве изображающего адсорбата использовали атомы цезия. Атомы цезия обладают малым потенциалом ионизации и, соответственно,

меньшим значением напряженности электрического поля, необходимого для десорбции. Графитовые наноструктуры, образовавшиеся на поверхности эмиттера, способны интеркалировать атомы цезия при комнатной температуре [14].

Полевая десорбция щелочных металлов с науглероженных иридия и рения во многих случаях происходила в форме вспышек (импульсов ионного тока). Анализ развития процесса десорбции во время вспышки позволил определить локализацию графитовых наноструктур на поверхности. На рис. 1 приведены кадры видеосъемки процесса непрерывной полевой десорбции цезия с одной из четырех граней типа (111) иридиевого острия при напряжении на эмиттере $U = 17,8$ кВ, где образовалась наноструктура графена. Полевая десорбция цезия начинается с края графенового островка в виде контура (см. рис. 1 а). Затем десорбция цезия распространяется внутрь графенового островка (см. рис. 1 б). Затем область десорбции проходит по площади островка и прекращается (см. рис. 1 в). Весь процесс десорбции протекает за время порядка 0,1 с.

Рис. 1. Полевые десорбционные изображения графенового островка на иридии: а – начало полевой десорбции атомов цезия с края графенового островка, б – наползание атомов цезия на графеновый островок, в – конечная стадия полевой десорбции.

Наблюдаемая последовательность полевых десорбционных изображений позволяет сделать следующее предположение. При адсорбции атомов цезия на поверхность эмиттера происходит интеркаляция графенового островка при температуре $T = 300$ К. После прогрева эмиттера, при котором цезий удаляется с поверхности иридия и графена, интеркалированный цезий остается под графеновым островком. Работа выхода при этом повышается до величины $\phi = 4,3$ эВ. В электрическом поле края графенового островка приподнимаются, интеркалированный цезий выходит наружу, десорбируется и создается десорбционное изображение периметра островка. Края графенового островка становятся источником поступления атомов цезия на поверхность. Некоторая часть атомов цезия десорбируется сразу. Другие атомы цезия затягиваются электрическим полем на поверхность графенового островка (вследствие диффузии атомов цезия в неоднородном электрическом поле) с последующей десорбцией

(см. рис. 1 б). Когда все атомы цезия выходят на поверхность островка, поступление атомов цезия в зону десорбции прекращается, и концентрация атомов цезия на поверхности вследствие десорбции уменьшается. Это приводит к повышению работы выхода и прекращению десорбции. В работе [10] при изучении полевой десорбции цезия с вольфрама были созданы условия, когда источником поступления атомов цезия в зону десорбции (грань (110) вольфрама) являлась вся боковая поверхность полевого эмиттера с адсорбированным цезием (практически неограниченный источник цезия). При таких условиях также наблюдалось полевое десорбционное изображение грани (110) вольфрама, но оно было стационарным.

Рис. 2. Полевые десорбционные изображения многослойного графенового островка на рении: а – начало полевой десорбции атомов цезия, б – присоединение полевой десорбции атомов цезия с другой области внутри графенового островка, в – полевая десорбция атомов цезия со всего графенового островка, г – конечная стадия полевой десорбции с края графенового островка.

Многослойный графен на рении получали при длительной (≥ 40 минут) выдержке эмиттера в парах бензола. На рис. 2 приведено полученное полевое десорбционное изображение одной из граней рения типа $(01\bar{1}1)$, на которых образовался многослойный графен. Полевая десорбция цезия начинается в виде вспышки с некоторой области внутри островка (см. рис. 2 а). Затем присоединяется еще одна область (см. рис 2 б). Потом полевая десорбция цезия идет со всего графенового островка (см. рис. 2 в). На рис. 2 г показана конечная стадия полевой десорбции цезия в виде контура грани.

Можно предположить, что при охлаждении рениевого эмиттера после науглероживания, образование многослойного графена в области грани может быть неоднородным, в частности, с разным локальным количеством слоев графена. Следует также учесть, что на ближние к металлу слою графена (в случае образования многослойного графена) электрическое поле будет оказывать слабое воздействие и не вызовет выход интеркалированного этими слоями атомов цезия при полевой десорбции. Полевые десорбционные изображения на рис. 2 а и рис. 2 б указывают на образование неоднородностей и показывают локализацию этих

неоднородностей в области островка (см. рис. 2 в). Образование контура в конечной стадии десорбции (см. рис. 2 г) обусловлено диффузией атомов цезия из более глубоких слоев графена в область десорбции. Следует отметить, что неоднородности в пределах графенового островка проявлялись не всегда. Были случаи, когда после науглероживания эмиттера стадии, подобные изображенным на рис. 2 а и 2 б, отсутствовали.

3. Заключение

Таким образом, в данной работе выявлены закономерности формирования полевых десорбционных изображений различных углеродных наноструктур. Получаемые изображения позволяют различать однослойный и многослойный графен, выявлять области неоднородной толщины получаемых пленок на поверхности полевого эмиттера. На основе полученных данных можно проводить диагностику поверхности после науглероживания и контролировать однородность получаемого покрытия. Такая диагностика может использоваться при разработке технологии эффективных полевых электронных эмиттеров и контроля процесса изготовления эмиттера.

Библиографический список:

1. Nanofabrication using focused ion and electron. Principles and applications / ed. by I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell. – Oxford: Oxford University Press, 2012. – 380 p.
2. **Williams, D.B.** Electron Sources / D.B. Williams, C.B. Carter // In book: Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. – Boston, Springer, 2012. – Ch. 5. – P. 73-89. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3_5.
3. **Alyamani, A.** FE-SEM characterization of some nanomaterial / A. Alyamani, O. Lemine // In: Scanning electron microscopy; ed. V. Kazmiruk. . – Rijeka, Croatia: Intech, 2012. – P. 463-472. DOI: 10.5772/34361.
4. **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. DOI: 10.1016/S0038-1101(00)00208-2.
5. **Xu, N.S.** Novel cold cathode materials and applications / N.S. Xu, S.E. Huq // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2005. – V. 48. – I. 2-5. – P. 47-189. DOI: 10.1016/j.mser.2004.12.001.
6. **Liu, J.** Graphene electron cannon: High-current edge emission from aligned graphene sheets / J. Liu, B. Zeng, W. Wang et al. // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 104. – I. 2. – P. 023101-1-023101-4. DOI: 10.1063/1.4861611.
7. **Pandey, S.** Improved electron field emission from morphologically disordered monolayer grapheme / S. Pandey, P. Rai, S. Patole et al. // Applied Physics Letters. – 2012. – V. 100 – I. 4. – P. 043104-1-043104-4. DOI: 10.1063/1.3679135.
8. **Соминский Г.Г.** Многострийные кольцевые полевые эмиттеры с защитными металл-фуллереновыми покрытиями / Г.Г. Соминский, Т.А. Тумарева, Е.П. Тарадаев и др. // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89 – Вып. 2 – С. 302-305. DOI: 10.21883/JTF.2019.02.47086.124-18.
9. **Muller, E.W.** Field ion microscopy, field ionization and field evaporation / E.W. Muller, T.T. Tsong // Progress in Surface Science. – 1974. – V. 4. – 139 p. DOI: 10.1016/S0079-6816(74)80005-5.
10. **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.
11. **Suchorski, Y.** Field ion and field desorption microscopy: principles and applications / Y. Suchorski // In: Surface Science Tools for Nanomaterials Characterization; ed. by C.S.S.R. Kumar. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. – P. 227-272. DOI: 10.1007/978-3-662-44551-8_7.

12. 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.
13. Рут'ков, Е.В. Определяющее влияние периметра островков на фазовые равновесия в системе графен–металл с растворенным в объеме углеродом / Е.В. Рут'ков, Н.Р. Галль // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – Вып. 3. – С. 508-513. DOI: 10.21883/FTT.2020.03.49020.615.
14. Rut'kov, E.V. Intercalation of graphene films on metals with atoms and molecules / E.V. Rut'kov, N.R. Gall // In: Physics and applications of grapheme – Experiments; ed. by S. Mikhailov. – Rijeka, Croatia: InTech, 2011. – P. 293-326. DOI: 10.5772/15362.

References:

1. *Nanofabrication using focused ion and electron. Principles and applications*, ed. by I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell, Oxford, Oxford University Press, 2012, 380 p.
2. Williams D.B., Carter C.B. Electron Sources, *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*. Boston, Springer, 2012, chapter 5, pp. 73-89. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3_5.
3. Alyamani A., Lemine O. *FE-SEM characterization of some nanomaterial*, Scanning electron microscopy, ed. V. Kazmiruk. Rijeka, Croatia, Intech, 2012, pp. 463-472. DOI: 10.5772/34361.
4. Forbes R.G. Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism, *Solid-State Electronics*, 2001, vol. 45, issue 6, pp. 779-808. DOI: 10.1016/S0038-1101(00)00208-2.
5. Xu N.S., Huq S.E. Novel cold cathode materials and applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2005, vol. 48, issue 2-5, pp. 47-189. DOI: 10.1016/j.mser.2004.12.001.
6. Liu J., Zeng B., Wang W. et al. Graphene electron cannon: High-current edge emission from aligned graphene sheets, *Applied Physics Letters*, 2014, vol. 104, issue 2, pp. 023101-1-023101-4. DOI: 10.1063/1.4861611.
7. Pandey S., Rai P., Patole S. et al. Improved electron field emission, from morphologically disordered monolayer grapheme, *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 100, issue 4, pp. 043104-1-043104-4. DOI: 10.1063/1.3679135.
8. Sominskii G.G., Tumareva T.A., Taradaev E.P. et al. Annular multi-tip field emitters with metal–fullerene protective coating, *Technical Physics*, 2019, vol. 64, issue 2, pp. 270-273. DOI: 10.1134/S106378421902021X.
9. Muller E.W., Tsong T.T. Field ion microscopy, field ionization and field evaporation, *Progress in Surface Science*, 1974, vol. 4, 139 p. DOI: 10.1016/S0079-6816(74)80005-5.
10. 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: 10.3103/S1062873809050438.
11. Suchorski Y. *Field ion and field desorption microscopy: principles and applications*, Surface Science Tools for Nanomaterials Characterization, ed. by C.S.S.R. Kumar. Berlin, Heidelberg, Springer, 2015, pp. 227-272. DOI: 10.1007/978-3-662-44551-8_7.
12. 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.
13. Rut'kov E.V., Gall N.R. The determining influence of the perimeter of graphene islands on phase equilibria in graphene–metal system containing dissolved carbon, *Physics of the Solid State*, 2020, vol. 62, issue 3, pp. 580-585. DOI: 10.1134/S1063783420030191.
14. Rut'kov E.V., Gall N.R. *Intercalation of graphene films on metals with atoms and molecules*, Physics and applications of grapheme – Experiments, ed. by S. Mikhailov. Rijeka, Croatia, InTech, 2011, pp. 293-326. DOI: 10.5772/15362.

Short Communication

FIELD DESORPTION MICROSCOPY OF CARBON-COATED FIELD ELECTRON EMITTERS

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.025

Abstract: Field electron emitters in the form of a metal tip with a carbon film on the surface have a number of promising operational properties. The characteristics of the emitter depend on the phase composition, thickness and uniformity of the film. Determining the parameters of films with a thickness of one or more monoatomic layers presents certain difficulties. In this paper, the formation and

characteristics of carbon nanostructures on the surface of field emitters made of iridium and rhenium are studied using continuous-mode field desorption microscopy. In the field desorption images, the regions of carbon nanostructures appear as local flashes (avalanche-like desorption). Frame-by-frame analysis of flash video recordings revealed several stages of the flash formation and revealed differences in the desorption from carbon nanostructures on iridium and rhenium. The found differences are explained by formation of the single-layer graphene on iridium and a multilayer graphene on rhenium. Desorption images reveal inhomogeneities and local differences in the film thickness. It is shown that continuous-mode field desorption microscopy makes it possible to determine the regularities of formation of the field desorption images of various carbon nanostructures, in particular, the single-layer and multilayer graphene on the surface of the field emitter, and to diagnose the surface after carburization. Besides, control the uniformity of the resulting coating is possible. The obtained data are useful for developing technology of the effective field electronic emitters.

Keywords: field desorption, carbon, nanostructures, rhenium, iridium, field emitters.

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: 07.09.2021; после рецензирования/revised: 09.10.2021; принята/accepted 12.10.2021.