

## **ПОЛЕВАЯ ДЕСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ И БАРИЯ С НАНОКЛАСТЕРОВ ГРАФЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ 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/2023.15.040

**Аннотация:** Исследованы особенности полевой десорбции цезия и бария с поверхности иридиевого острия с двумерными нанокластерами графена на поверхности. Оба адсорбата находятся как на поверхности иридия и углеродных кластеров, так и в интеркалированном состоянии под пленкой графена не плотноупакованных плоскостях кристалла иридия. Полевая десорбция протекает по-разному. При увеличении напряженности приложенного электрического поля происходит импульсное удаление адсорбата с поверхности. При дальнейшем усилении поля в случае цезия происходит десорбция атомов адсорбата из интеркалированного состояния. Атомы цезия выходят из-под пленки, диффундируют на поверхность кластера и десорбируются в виде ионов. Атомы бария остаются под графеновой пленкой вплоть до разрушения кластера. Различие механизмов полевой десорбции с графеновых кластеров объясняется наличием второго электрона на валентной оболочке атомов щелочных металлов, который обеспечивает химическую связь адсорбированного атома между собой и с подложкой. Единственный валентный электрон атомов щелочного металла при адсорбции уходит в металл, и обеспечивает электростатическую связь адсорбата с подложкой и электростатическое отталкивание адатомов между собой.

*Ключевые слова:* полевая десорбция, кластеры, углерод, иридий, цезий, барий.

### **1. Введение**

Нанесение углеродного покрытия на поверхность металла позволяет решать ряд технических задач. Например, полевые электронные эмиттеры с углеродным покрытием проявляют значительно лучшую стабильность при работе в условиях недостаточно хорошего вакуума [1-4]. С другой стороны, известно явление отравления металлических катализаторов углеродной пленкой на поверхности при работе с углеродсодержащими молекулами.

Одним из методов изучения структуры и свойств пленок на поверхности твердого тела является полевая десорбционная микроскопия [5-7]. Другое применение полевой десорбции состоит в получении потоков ионов. Основанные на полевой десорбции ионные источники перспективны для ряда областей науки и техники [8-11]. В обоих случаях наиболее удобными материалами для полевой десорбции являются щелочные и щелочноземельные металлы, которые имеют малый потенциал ионизации. В связи с этим атомы этих металлов ионизируются при сравнительно низких напряженностях электрического поля. Кроме того, эти атомы слабо связаны с поверхностью, диффундируют по поверхности

и десорбируются при низких температурах, что особенно важно при использовании полевой десорбционной микроскопии непрерывного режима [6]. Перечисленные свойства полезны и при использовании полевых ионных источников.

В задачу данной работы ходило изучение влияния структуры углеродной пленки и углеродных кластеров на поверхности иридия на полевою десорбцию щелочного металла (цезий) и щелочноземельного (барий) и сравнение механизмов десорбции.

## **2. Методика эксперимента**

Исследования проводились в полевом эмиссионном микроскопе с детектором полевых электронных и ионных изображений, состоящим из двух микроканальных пластин диаметром 56 мм и люминесцентного экрана. Острие изготавливалось из иридиевой проволоки электрохимическим травлением в щелочном растворе и отжигом в вакууме при температуре 2300 К. Во время отжига происходила очистка и формирование кристаллической структуры эмиттера в виде острия с радиусом вершины порядка 500 нм. Процессы очистки и формирования острия контролировались по полевым электронным изображениям.

Получение углеродных покрытий осуществлялось выдержкой нагретого острия в парах бензола [12-13]. Для нанесения цезия и бария использовался атомарный поток из прямонакальных испарителей, в которых находились соли исследуемого металла и восстановитель.

Определение напряженности электрического поля и работы выхода поверхности проводились с использованием характеристик Фаулера-Нордгейма для тока полевой электронной эмиссии. Полевые эмиссионные изображения с экрана микроскопа записывались видеокамерой.

## **3. Описание результатов**

Пиролиз паров бензола приводил к образованию кластеров монослойной пленки графена на плотноупакованных плоскостях кристалла иридия {100} и {111}. Образование графена сопровождается снижением работы выхода поверхности от 5,4 эВ до 4,3 эВ. Кластеры графена на экране полевого эмиссионного микроскопа в электронном режиме изображались в виде светлых пятен. Нанесение цезия на графен вызывало снижение работы выхода. Работа выхода уменьшалась с ростом степени покрытия поверхности цезием. Минимум работы выхода составлял 1,4 эВ.

Постепенное увеличение напряженности электрического поля (плюс на образце) при комнатной температуре приводило сначала к эмиссии одиночных ионов цезия. Источники эмиссии хаотично располагались по всей эмиссионной поверхности образца. Интенсивность эмиссии

увеличивалась. Затем эмиссия локализовалась на границе острия. При еще большем увеличении напряженности поля происходила вспышка (импульс ионов) со всей поверхности. Затем наблюдалась еще вспышки, но только с графеновых кластеров на гранях  $\{100\}$  и  $\{111\}$ . Они происходили последовательно с каждой грани по мере увеличения напряжения.

В следующих экспериментах наблюдение полевой десорбции проводилось после нанесения цезия и прогрева образца при 600 К. Цезий при этом удалялся с поверхности, но оставался под графеновой пленкой. Работа выхода возвращалась к значению до нанесения цезия. В этом случае при низкой напряженности поля эмиссии ионов не было. До прогрева при этом поле эмиссия ионов была. При повышении напряженности повторялась прежняя картина одиночных ионных импульсов с нанокластерами графена.

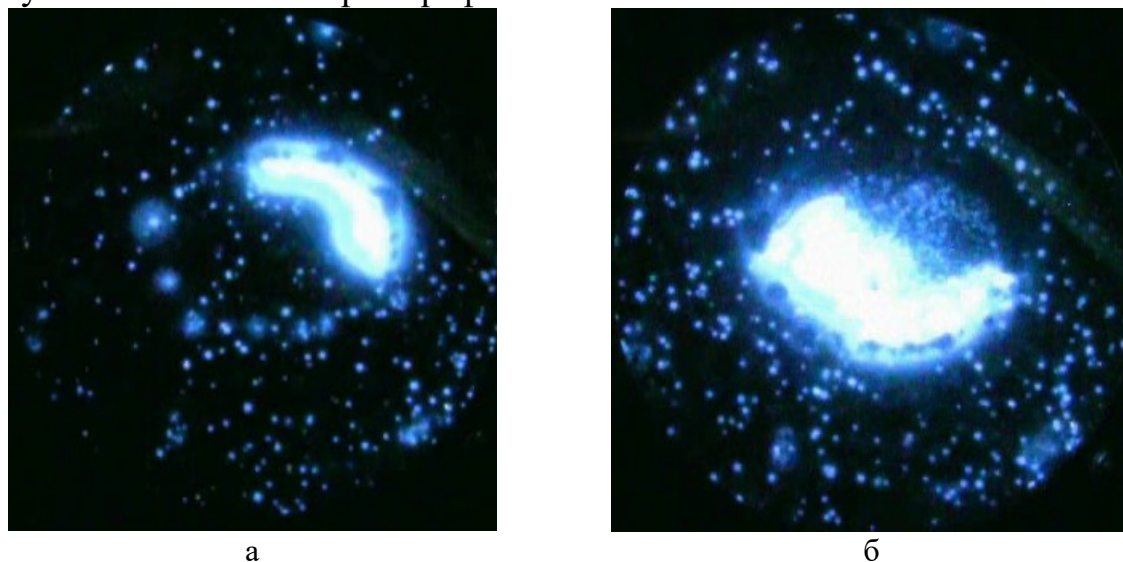


Рис. 1. Импульсная десорбция цезия с нанокластера графена на иридии. Время между кадрами 0,07 с.

Анализ видеок кадров показал, что ионы при вспышках десорбируются с поверхности нанокластеров. Начинается десорбция с участка на границе кластера. Затем область эмиссии ионов перемещается по поверхности кластера к противоположной границе кластера и исчезает (см. рис. 1).

Нанесение бария (до моноатомного покрытия) работа выхода поверхности снижалась до значения 2,3 эВ. В отличие от цезия влияние поверхностной диффузии бария при комнатной температуре замечено не было. Другим отличием было образование островков бария на поверхности графена при температуре 1200 К. Островки разрушались при температуре выше 1500 К.

Полевая десорбция бария начиналась с эмиссии одиночных ионов. Поверхностная диффузия атомов бария активировалась при температуре

700 К. Это дало возможность получить непрерывную эмиссию ионов бария. При температуре 700 К и напряженности поля  $8 \cdot 10^9$  В/м эмиссия ионов шла с нанокластеров графена на плоскостях {1010}. При повышении напряженности поля десорбция распространялась на всю наблюдаемую поверхность иридия и происходила вспышка ионов бария (импульсная десорбция). Десорбция бария после этого прекращалась и возобновлялась при напряженности поля  $10^{10}$  В/м. При этой напряженности происходило полевая десорбция интеркалированных графеновым кластером атомов бария. Десорбция интеркалированных атомов щелочных металлов требует существенно более низкую напряженность поля ( $5 \cdot 10^9$  В/м). Термическое разрушение графеновых кластеров и десорбция бария требовали нагрева до 2000 К.

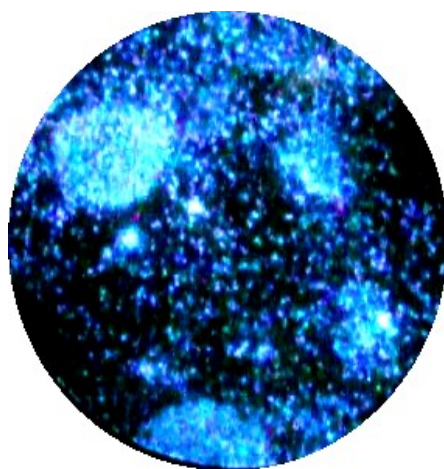


Рис. 2. Непрерывная эмиссия ионов бария с нанокластеров графена на плоскостях {1010} иридия.

#### **4. Заключение**

Таким образом, на примере цезия и бария обнаружены существенные отличия полевой десорбции щелочных и щелочноземельных металлов. Отличия связаны с особенностями взаимодействия адсорбированных атомов с поверхностью металла и между собой. Атомы щелочных металлов слабее связаны с адсорбентом, и их взаимодействие сводится к электростатическому отталкиванию. Поэтому, они выходят из-под графенового кластера и десорбируются при сравнительно низкой напряженности поля. Атомы цезия диффундируют по поверхности иридия при комнатной температуре, и это обеспечивает непрерывную полевую десорбцию с пополнением адсорбата в области десорбции из других областей. Атомы бария взаимодействуют химически, образуя кластеры на поверхности графена. Поверхностная диффузия наблюдается только при достаточно высокой температуре. Полевая десорбция интеркалированных графеновым кластером атомов бария происходит только в условиях, близких к разрушению кластера.

**Библиографический список:**

1. **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.
2. **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.
3. **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.
4. **Шешин, Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов / Е.П. Шешин. – М: Изд-во МФТИ. 2001. – 288 с.
5. **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-Verlag, 2015. – P. 227-272. DOI: 10.1007/978-3-662-44551-8\_7.
6. **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.
7. 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.
8. Nanofabrication using focused ion and electron. Principles and applications / ed. by I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell. – Oxford: Oxford University Press, 2012. – 380 p.
9. **Gross, H.** From the discovery of field ionization to field desorption and liquid injection field desorption/ionization-mass spectrometry-A journey from principles and applications to a glimpse into the future / H. Gross // European journal of Mass Spectrometry. – 2020. – V. 26. – I. 4. – P. 241-273. DOI: 10.1177/1469066720939399.
10. **Исаханов, З.А.** Модификация свойств поверхности свободных пленок Si-Cu имплантацией ионов активных металлов / З.А. Исаханов, И.О. Косимов, Б.Э. Умирзаков, Р.М. Ёркулов // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. – Вып. 1. – С. 123-127. DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48672.202-19.
11. **Williams, D.B.** Electron sources / D.B Williams, C.B. Carter. // In: Transmission electron microscopy. A textbook for materials science. – 2<sup>nd</sup> ed. – Boston: Springer, 2009. – P. 73-89. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3\_5.
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. **Галль, Н.Р.** Физика поверхности твердых тел. Графен и графит на поверхности твердых тел / Н.Р. Галль, Е.В. Рут'ков. – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 160 с. DOI: 10.18720/SPBPU/2/si21-350.

**References:**

1. Sominskii G.G., Tumareva T.A., Taradaev E.P. et al. Annular multi-tip field emitters with metal–fullerene protective coatings, *Technical Physics*, 2019, vol. 64, issue 2, pp. 270-273. DOI: 10.1134/S106378421902021X.
2. Giubileo F., Di Bartolomeo A., Iemmo L. et al. Field emission from carbon nanostructures. *Applied Sciences*, 2018, vol. 8, issue 4, art. no. 526, 21 p. DOI: 10.3390/app8040526.
3. 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.
4. Sheshin E.P. *Struktura poverkhnosti i avtoemissionnye svoystva uglerodnykh materialov* [Surface structure and field emission properties of carbon materials], Moscow, MIPT Publ., 2001, 288 p. (In Russian).
5. 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-Verlag, 2015, pp. 227-272. DOI: 10.1007/978-3-662-44551-8\_7.
6. 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.
7. *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.

8. *Nanofabrication using focused ion and electron. Principles and applications*, ed. by I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell, Oxford, Oxford University Press, 2012, 380 p.

9. Gross H. From the discovery of field ionization to field desorption and liquid injection field desorption/ionization-mass spectrometry-A journey from principles and applications to a glimpse into the future, *European journal of Mass Spectrometry*, 2020, vol. 26, issue 4, pp. 241-273 DOI: 10.1177/1469066720939399.

10. Isahanov Z.A., Kosimov I.O., Umirzakov B.E., Erkulov R.M. Modification of the surface properties of free Si-Cu films by implantation of active metal ions, *Technical Physics*, 2020, vol. 65, issue 1, pp. 114-117. DOI: 10.1134/S1063784220010090.

11. Williams D.B., Carter C.B. *Electron sources, Transmission electron microscopy. A textbook for materials science*, 2<sup>nd</sup> ed., Boston, Springer, 2009, pp. 73-89. DOI: 10.1007/978-0-387-76501-3\_5.

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. Gall N.R., Rut'kov E.V. *Fizika poverkhnosti tverdykh tel. Grafen i grafit na poverkhnosti tverdykh tel* [Physics of the surface of solids. Graphene and graphite on the surface of solids], Saint Petersburg, Polytechnic University Publ., 2013, 160 p. DOI: 10.18720/SPBPU/2/si21-350. (In Russian).

*Short Communication*

## **FIELD DESORPTION OF CAESIUM AND BARIUM FROM GRAPHEN NANOCLUSTERS ON THE IRIIDIUM SURFACES**

D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov

*Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.040

**Abstract:** The features of the field desorption of caesium and barium from the surface of an iridium tip with two-dimensional graphene nanoclusters on the surface are investigated. Both adsorbates are located both on the surface of iridium and carbon clusters, and in the intercalated state under the graphene film in the close packed planes of the iridium crystal. Field desorption proceeds in different ways. With an increase in the intensity of the applied electric field, the pulse removal of the adsorbate from the surface occurs. With further strengthening of the field in the case of caesium, desorption of adsorbate atoms from the intercalated state occurs. Caesium atoms come out from under the film, diffuse onto the surface of the cluster and are desorbed in the ion form. Barium atoms remain under the graphene film until the cluster is destroyed. The difference in the mechanisms of field desorption from graphene clusters is explained by the presence of a second electron on the valence shell of alkali metal atoms, which provides a chemical bond between the adsorbed atoms and the substrate. The only valence electron of alkali metal atoms during adsorption goes into the metal, and provides an electrostatic bond of the adsorbate with the substrate and electrostatic repulsion of the adatoms among themselves.

*Keywords:* field desorption, clusters, carbon, iridium, caesium, barium.

*Бернацкий Дмитрий Петрович – к.ф.-м.н., доцент, 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., Docent, Senior researcher, Ioffe Institute*

*Victor G. Pavlov – Dr. Sc., Senior researcher, Ioffe Institute*

Поступила в редакцию/received: 09.09.2023; после рецензирования/revised: 05.10.2023; принята/accepted: 10.10.2023.