

11,12

## Модификация поверхностей полевых эмиттеров из карбида вольфрама для локализации эмиссии электронов и ионов

© О.Л. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: O.Golubev@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 1 ноября 2010 г.)

С помощью метода полевой эмиссионной микроскопии изучены изменения формы эмиттера из карбида вольфрама при одновременном воздействии сильных электрических полей и высоких температур. Показано, что при этом на поверхности эмиттера наблюдаются те же стадии изменения формы эмиттера, что и для эмиттеров из чистых металлов. Продемонстрирована возможность выращивания на поверхности эмиттера единичного наноразмерного выступа, который может эмитировать заряженные частицы с такой же стабильностью, как и эмиттеры из углеродных материалов. При этом величины эмиссионных токов, плотности токов, углов эмиссии и приведенных яркостей сопоставимы с таковыми для эмиттеров из углеродных нанотрубок, а преимуществами такого единичного наноразмерного выступа являются его полная воспроизводимость и способность эмитировать не только электроны, но и ионы.

### Введение

Эмиттеры заряженных частиц, использующие явления полевой электронной эмиссии и полевого испарения (полевые эмиттеры), могут представлять большой интерес как источники электронов и ионов для разнообразных электронно-лучевых приборов высокого разрешения, а также для целей нанотехнологии. Однако для эффективного использования таких эмиттеров в приборах высокого разрешения и в нанотехнологии необходимо резко повысить локализацию их эмиссии и создать полевые источники заряженных частиц, эмитирующие в предельно малых телесных углах.

Весьма эффективным способом повышения локализации эмиссии является выращивание на поверхностях полевых эмиттеров наноразмерных острых выступов, резко увеличивающих локальное значение напряженности электрического поля  $F$ . Образование подобных выступов на поверхности полевых острых эмиттеров было обнаружено довольно давно, такие выступы были названы термополевыми микровыступами [1–3]. Термополевые микровыступы — это кристаллические наросты, вырастающие на вершине полевого эмиттера, вследствие одновременного воздействия на эмиттер сильных электрических полей напряженностью ( $F$ ) от нескольких вольт на нанометр до нескольких десятков и высоких температур ( $T$ ), достаточных для интенсивной поверхностной диффузии атомов материала эмиттера. Подобного рода воздействие было названо термополевым воздействием или термополевой обработкой.

Микровыступы имеют близкую к конической форму, их высота, как правило, 15–30 нм и радиус кривизны  $r \approx 1–3$  нм [4,5]. Рассматривая ситуацию с точки зрения современной терминологии, такие выступы было бы более логично именовать наноразмерными выступами или нановыступами, подобная терминология и будет

использоваться в тексте. Именно такие нановыступы и могут служить эффективными точечными источниками электронов с рекордно высокой плотностью тока вплоть до  $J \approx 10^{10}$  А/см<sup>2</sup> [6], могут они также эмитировать и ионы различных элементов в случае одновременного воздействия на полевые эмиттеры высоких значений  $T$  и  $F$  [7,8].

Вообще говоря, образование нановыступов является только одной из стадий изменения формы поверхности полевого эмиттера при термополевым воздействием. Если подвергать острый эмиттер термополевым воздействию при последовательном повышении  $T$  и  $F$ , то вначале наблюдается стадия перестройки эмиттера в поле, когда исходно сглаженный эмиттер становится ребристым вследствие расширения плоских граней поверхности эмиттера, затем проявляются нановыступы на углах и ребрах перестроенного кристаллического острия и при наиболее высоких значениях  $T$  и  $F$  на плоских гранях вырастают большие кристаллические наросты — макронаросты. Размеры макронаростов уже соизмеримы с размерами граней на поверхности, а это десятки нанометров. На углах и ребрах самих макронаростов также появляются нановыступы [1–3].

В настоящее время наряду с металлическими эмиттерами особенно большой интерес вызывают эмиттеры из углеродных и углеродсодержащих материалов (углеродные нанотрубки, алмазоподобные и фуллереновые покрытия и др.) [9]. Главным преимуществом таких эмиттеров является их химическая инертность к воздействию остаточных газов, малое изменение работы выхода при адсорбции и устойчивость к ионной бомбардировке, все это позволяет получать высокую стабильность и устойчивость эмиссии заряженных частиц. В связи с этим большой интерес могут также представлять и эмиттеры из карбида вольфрама. Подобные эмиттеры относительно легко получаются при взаимодействии

вольфрамового эмиттера либо непосредственно с углеродом, либо с парами практически любого углеводорода (бензол, парафин, стеарин и т.д.) При этом, как показано в работах [10,11], при науглероживании  $W$  может образовываться как классический карбид химического состава  $WC$  или  $W_2C$  гексагональной плотноупакованной структуры, так и карбид, имеющий такую же, как и у  $W$ , структуру объемноцентрированного куба, но с иным по сравнению с  $W$  развитием граней, такой карбид вольфрама кубической структуры принято называть „ребристым кристаллом“. Структура ребристого кристалла имеет, как правило, состав  $WC$  [12], она всегда предшествует образованию гексагонального карбида при науглероживании чистого вольфрама и предшествует образованию чистого вольфрама при удалении углерода с помощью длительного прогрева эмиттера в вакууме при высокой  $T \approx 2500$  К.

Изучение формоизменений подобного рода эмиттеров, происходящих при одновременном воздействии высоких  $T$  и  $F$  (термополевым воздействием), весьма интересно. Особый интерес представляет проблема получения на поверхностях таких эмиттеров единичного наноразмерного эмитирующего выступа, который в принципе может служить идеальным точечным источником электронов и ионов. Данный наноразмерный выступ может обладать такой же высокой степенью локализации эмиссии, как и выступы, возникающие на металлических эмиттерах, и при этом может иметь устойчивость к адсорбции остаточных газов, малое изменение работы выхода и стабильность эмиссии, которые характерны для углеродных эмиттеров.

## Методика исследований

Работа выполнялась с использованием классических методов полевой эмиссионной микроскопии. Прибор содержал в двух разделенных объемах эмиттеры из  $W$ , в одном из этих объемов находился источник атомов углерода. Карбидизация одного из эмиттеров производилась с помощью напыления на его поверхность нескольких монослоев аморфного углерода и последующего прогрева эмиттера при  $T \approx 1200$  К. Процесс карбидизации контролировался посредством наблюдения на экране прибора превращения эмиссионной картины чистого  $W$  в картину, характерную для карбида вольфрама. Давление  $P$  остаточных газов в приборах было  $P \approx 10^{-11}$  Торр по активным адсорбирующимся газам. Значения  $F$  и работы выхода  $\phi$  определялись классическим методом характеристик Фаулера–Нордгейма [12]. При определении  $F$  величина работы выхода  $\phi$  полагалась равной 4.5 eV для  $W$  и 4.4 eV — для карбида вольфрама [13].

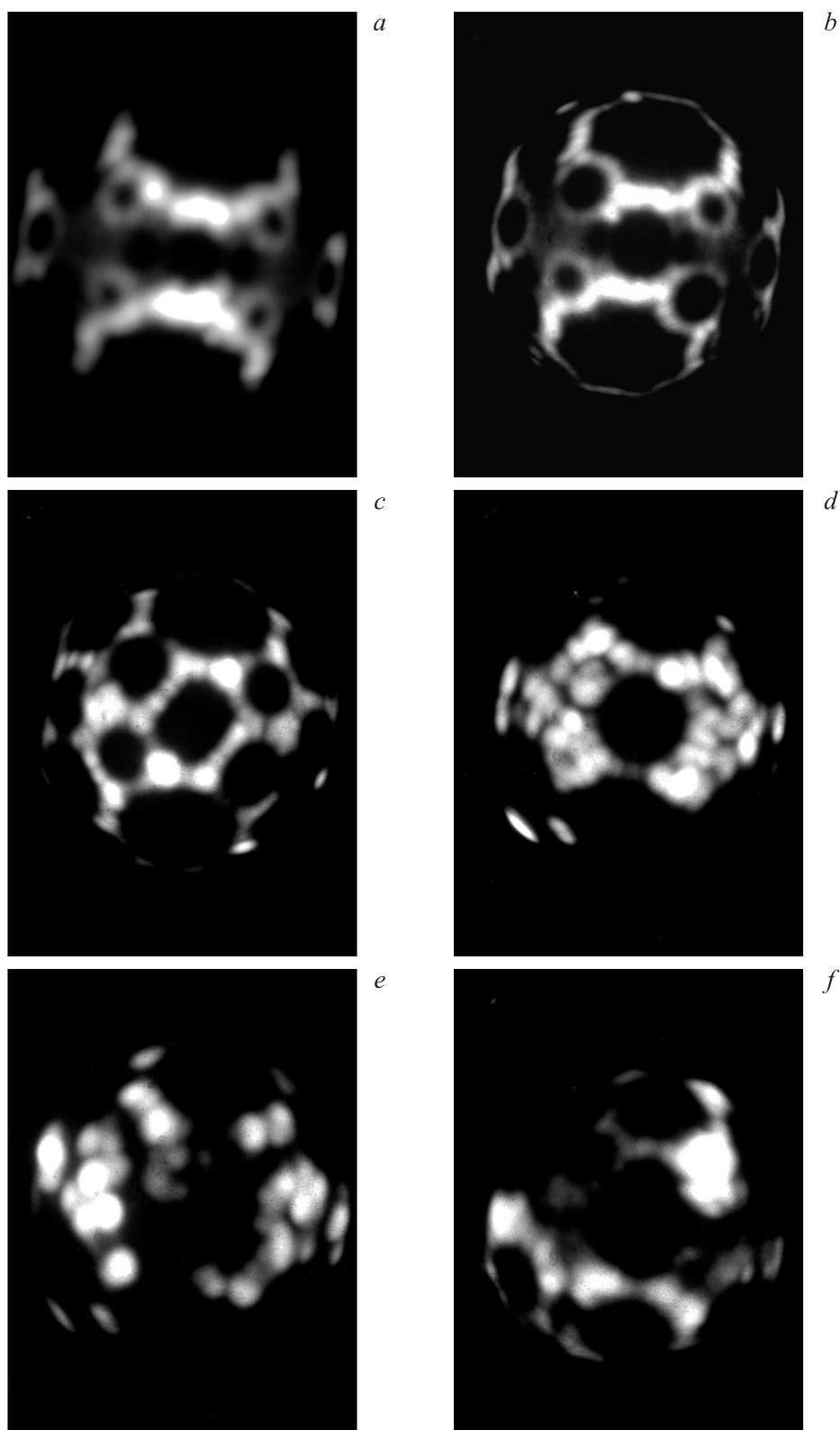
В случае термополевого воздействия, которое приводит к изменению кривизны эмиттера, а следовательно и к изменению величины  $F$  при неизменном приложенном напряжении к эмиттеру  $U$ , необходимо раз-

личать начальное поле обработки  $F_{tr}$ , которое всегда определяется относительно исходной сглаженной формы отжига острия, и конечное поле  $F_{fin}$ , которое получается у поверхности эмиттера после изменения его формы вследствие термополевого воздействия. Термополевая обработка эмиттера при определенных значениях  $T$  и  $F_{tr}$  проводилась всегда в течение одного и того же стандартного времени  $t = 1$  min.

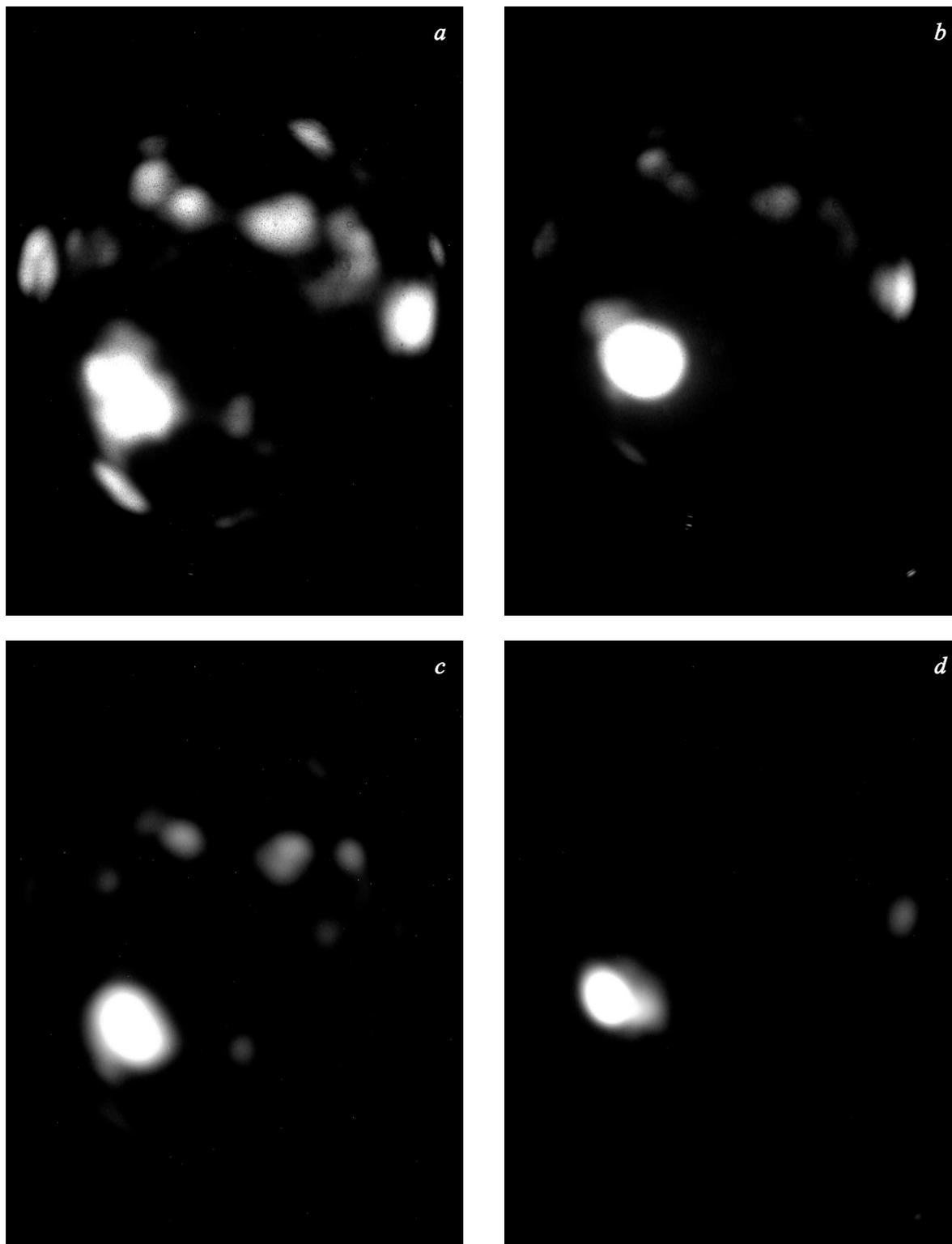
## Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1, *a* приведено полевое электронное изображение исходной поверхности острийного монокристалла  $WC$ . Видно, что эмиттер имеет объемноцентрированную кубическую структуру. Отличия от чистого вольфрама состоят главным образом в формировании протяженных плоских областей вокруг граней  $\{001\}$  вместо рыхлых, ступенчатых в случае  $W$ , а также разрастании плоских граней типа  $\{221\}$  слева и справа от центральной грани  $\{110\}$ . Фактор поля  $\beta = 12\,300$  1/cm, определенный из характеристики Фаулера–Нордгейма, позволяет оценить и радиус кривизны эмиттера  $r$ , так как  $\beta = 1/kr$ , то радиус  $r = 257$  nm, если принять величину коэффициента  $k = 2.8$ , наиболее подходящую, как показано в [13], для острий, длительно прогретых в вакууме.

На рис. 1, *b* показана эмиссионная картина поверхности после термополевого воздействия при  $F_{tr} = 4.95$  V/nm и  $T = 1500$  К (поляриность приложенного напряжения при термополевым воздействием — обратная той, которая вызывает полевую электронную эмиссию с эмиттера). На изображении заметны расширившиеся грани типа  $\{112\}$  и формирование широких плоских граней типа  $\{111\}$ , которые на изображении чистого вольфрама всегда выглядят как ярко эмитирующие ступенчатые области, фактор поля при этом незначительно повышается до  $\beta = 13\,850$  1/cm. Это самая начальная стадия перестройки эмиттера в электрическом поле. Рост температуры  $T$  обработки до 1600 К и поля до  $F_{tr} = 7.43$  V/nm вызывает уже более глубокую стадию перестройки в поле, грани  $\{112\}$  расширяются сильнее, поверхность становится более ребристой и величина фактора поля  $\beta$  возрастает до 16 150 1/cm (рис. 1, *c*). Дальнейшее увеличение температуры и поля приводит к образованию нановыступов на поверхности эмиттера вначале на углах и ребрах перестроенной формы острия (рис. 1, *d*,  $T = 1700$  К и  $F_{tr} = 8.67$  V/nm). При этом эмиттер уже заметно „заостряется“, поскольку значение  $\beta = 25\,245$  1/cm и в этом случае конечная величина поля в процессе изменения формы достигает  $F_{fin} = 20.2$  V/nm. Увеличение значения  $F_{tr}$  до 9.7 V/nm при той же температуре  $T$  эмиттера вызывает рост нановыступов уже на поверхности эмиттера, покрытой большими макронаростами. На рис. 1, *e* показана поверхность с нановыступами. В этом случае выступы очень острые, поскольку величина фактора поля возрастает до  $\beta = 39\,100$  1/cm.



**Рис. 1.** Полевые электронные изображения изменений поверхности эмиттера из карбида вольфрама в процессе термополевого воздействия: *a* — исходный эмиттер формы отжига; *b* — после воздействия при  $F_{tr} = 4.95 \text{ V/nm}$  и  $T = 1500 \text{ K}$ ; *c* — при  $7.43 \text{ V/nm}$  и  $1600 \text{ K}$ ; *d* — при  $8.67 \text{ V/nm}$  и  $1700 \text{ K}$ ; *e* — при  $9.7 \text{ V/nm}$  и  $1700 \text{ K}$ ; *f* — после кратковременного прогрева состояния „*e*“ при  $T = 1000 \text{ K}$ .



**Рис. 2.** Полевые электронные изображения изменений поверхности эмиттера из карбида вольфрама в процессе выращивания единичного наноразмерного выступа: *a* — эмиттер после воздействия при  $F_{tr} = 2.5$  V/nm и  $T = 1700$  К; *b* — после снижения  $F_{tr}$  до 6.52 V/nm при 1700 К; *c* — 5.43 V/nm при 1700 К; *d* — до 4.28 V/nm при 1700 К.

Легкий прогрев эмиттера при  $T = 1000$  К сглаживает нановыступы и на поверхности эмиттера становятся видны макронаросты на всех трех гранях типа  $\{110\}$ . Таким образом, в процессе термополевого воздействия на поверхности полевого острейного эмиттера из химического соединения — карбида вольфрама — наблюдаются те же стадии термополевого формоизменения, что и на эмиттерах из чистых металлов — перестройка эмиттера в поле, рост наноразмерных выступов на ребрах и углах кристаллической поверхности эмиттера и рост больших макронаростов на плоских гранях поверхности эмиттера.

Из всех описанных стадий термополевого формоизменения поверхности эмиттера наибольший интерес как эмиттеры вызывают именно нановыступы, которые могут служить эффективными точечными источниками заряженных частиц. Получение большого числа нановыступов на поверхности эмиттера, как показывает рис. 1, существенных сложностей не представляет, подобрать величины  $T$  и  $F_{tr}$ , при которых вырастают нановыступы, как правило, нетрудно. Однако вырастить на поверхности карбидного эмиттера единичный наноразмерный выступ проблематично.

В данной работе выращивание единичного нановыступа производилось следующим образом. Нановыступы в процессе роста достигают равновесного состояния, когда величина растягивающего давления пондеромоторных сил электростатического поля  $P_F = F^2/8\pi$  равна величине сжимающего давления сил поверхностного натяжения  $P_\gamma = 2\gamma/r$  ( $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения). Если последовательно снижать величину  $P_F$ , т. е. величину приложенного напряжения  $U$ , то значение  $P_\gamma$  станет больше  $P_F$  вначале для самого острого выступа. Под воздействием сил поверхностного натяжения он сильно затупится и перестанет эмиттировать. Понижая величину напряжения дальше, можно таким же способом последовательно ликвидировать эмиссию и других выступов до тех пор, пока на поверхности не останется единичный эмитирующий нановыступ. Такая процедура, проведенная осторожно при правильно выбранных величинах  $T$  и  $F_{tr}$ , приводит к успеху практически всегда, поскольку весьма мала вероятность, что на поверхности вырастут хотя бы даже два совершенно одинаковых выступа [17]. Процедуру получения такого единичного нановыступа демонстрируют эмиссионные изображения, показанные на рис. 2.

На рис. 2, *a* показана исходная ситуация, когда на поверхности эмиттера выращено несколько нановыступов на разных участках поверхности эмиттера, при этом режим выращивания был:  $T = 1700$  К и  $U_{tr} = 6.0$  кВ и  $F_{tr} = 7.52$  В/нм,  $\beta = 26\,700$  л/см. Последующие три рисунка (рис. 2, *b-d*) показывают, как меняется поверхность эмиттера в случае плавного понижения значения  $F_{tr}$  при той же величине  $T$  от исходного  $F_{tr} = 7.52$  В/нм до конечного  $F_{tr} = 4.28$  В/нм, соответствующего рис. 2, *d*, когда на поверхности остался

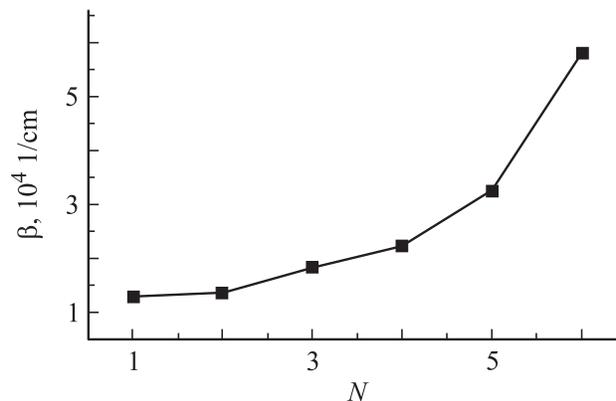


Рис. 3. Изменение величины фактора поля эмиттера  $\beta$  для различных стадий термополевого формоизменения эмиттера ( $N$ ).

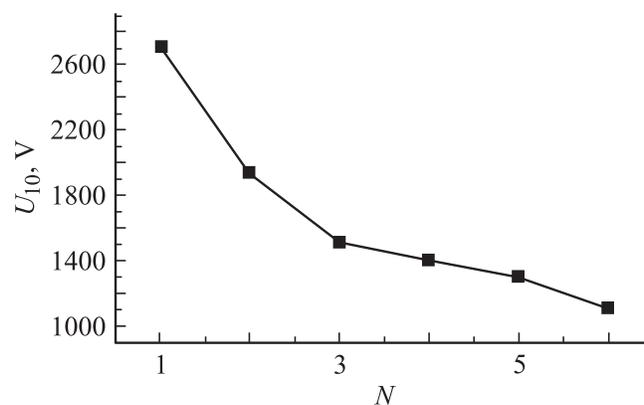


Рис. 4. Изменение величины напряжения  $U_{10}$ , необходимого для получения величины эмиссионного тока  $i = 10$  нА для различных стадий термополевого формоизменения эмиттера  $N$ .

только один единичный нановыступ, который имеет уже очень большой фактор поля  $\beta = 58\,370$  л/см.

На рис. 3 и 4 показано, как эмиттер „эмиссионно заостряется“ в процессе термополевого воздействия. Рис. 3 показывает изменение величины  $\beta$ , а рис. 4 — значения  $U_{10}$ , приложенного анодного напряжения, необходимого для получения одной и той же величины эмиссионного тока  $i = 10$  нА для разных стадий термополевого формоизменения поверхности эмиттера. Рисунки показывают, что если для исходного сглаженного эмиттера формы отжига величина фактора поля  $\beta = 12\,300$  л/см и эмиссионный ток  $i = 10$  нА получается при  $U_{10} = 2600$  В, то единичный нановыступ обладает величиной  $\beta = 58\,400$  л/см и дает такой же эмиссионный ток  $i = 10$  нА уже при  $U_{10} = 1150$  В.

Подобные единичные наноразмерные выступы могут служить источниками как электронов, так и, в принципе, ионов. Как точечные источники электронов они могут обладать предельно высокой приведенной яркостью. Такие источники необходимы, в частности для получения

Величины эмиссионных токов  $I$ , плотностей тока  $j$ , углов эмиссии  $\omega$ , приведенных яркостей  $B_r$  для исходного эмиттера из карбида вольфрама (рис. 1, *a*) и наноразмерного выступа, выращенного на его поверхности (рис. 2, *d*)

Тип эмиттера	$I, \mu\text{A}$	$j, \text{A/m}^2$	$\omega, \text{sr}$	$B_r, \text{A/m}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{V}$
Исходный эмиттер	1	$1.12 \cdot 10^8$	2.5	$4.43 \cdot 10^6$
	2	$2.05 \cdot 10^8$	2.5	$9.26 \cdot 10^6$
Наноразмерный выступ	1	$4.83 \cdot 10^{12}$	0.05	$2.49 \cdot 10^{10}$
	2	$8.52 \cdot 10^{12}$	0.05	$5.34 \cdot 10^{10}$

высокого разрешения в электронной микроскопии. Согласно [14,15], приведенная яркость источника  $B_r$  есть

$$B_r = \frac{I^*}{\pi R_v^2 U}, \quad (1)$$

где  $R_v$  — радиус виртуального источника, а  $I^*$  — угловая плотность тока, при этом

$$R_v = 1.7 \cdot 10^{-5} \left( \frac{r}{k\phi} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$$I^* = \frac{I}{\omega}, \quad (3)$$

где телесный угол эмиссии в стерadianах  $\omega = \pi\alpha^2$  и  $\alpha$  есть полуугол пучка электронов.

Величины приведенных яркостей, углов эмиссии и плотности тока приведены в таблице для исходного карбидного эмиттера формы отжига, показанного на рис. 1, *a*, для которого  $r = 230 \text{ nm}$ ,  $R_v = 3.36 \text{ nm}$ ,  $k = 2.8$ , и наноразмерного выступа, показанного на рис. 2, *d*, для которого  $r = 32 \text{ nm}$ ,  $R_v = 0.4 \text{ nm}$  и  $k = 26$ . Величины приведены для двух значений эмиссионного тока 1 и  $2 \mu\text{A}$ . Значения коэффициента  $k$  для эмиттеров с единичным нановыступом значительно больше по сравнению с эмиттерами сглаженной формы отжига и достигают  $k = 24-26$ , так показано для случая эмиттера из W [5].

Данные таблицы показывают, что подобный нановыступ позволяет на 3 порядка уменьшить угол эмиссии, повысить на 4 порядка плотность тока и почти на 4 порядка приведенную яркость по сравнению с эмиттером исходной формы отжига. Такого же порядка эмиссионные параметры можно получить и для эмиттеров из углеродных нанотрубок [13]. Нанотрубки имеют, конечно, свои специфические преимущества как эмиттеры электронов, однако очевидным преимуществом нановыступа является тот факт, что в случае затупления выступа его легко можно восстановить, проведя с эмиттером вышеописанную процедуру термополевой обработки при таком же контролируемом снижении приложенного напряжения. Также в отличие от нанотрубок наноразмерные выступы могут быть точечными эмиттерами не только электронов, но также и разнообразных ионов. Если приложить к эмиттеру сильное

электрическое поле, соответствующее величине испаряющего поля  $F_{ev}$ , для материала определенного эмиттера (для большинства материалов  $F_{ev} \approx 30-60 \text{ V/nm}$ ) и при этом одновременно нагреть эмиттера до температуры, достаточной для обеспечения непрерывного диффузионного притока атомов на вершину эмиттера и выращенного на его поверхности нановыступа ( $T \geq 1000 \text{ K}$  для большинства материалов), т.е. осуществить режим высокотемпературного полевого испарения [16], то эмиттер будет испускать стационарный ток ионов, причем для карбидного эмиттера будут наблюдаться как атомарные ионы W и C, так и комплексные ионы  $W_m C_n$  различной зарядности [11]. Значения токов, плотности токов и яркости в случае эмиссии ионов будут на 5–6 порядков меньше по сравнению с эмиссией электронов.

## Заключение

1. В процессе термополевого воздействия на эмиттеры из карбида вольфрама наблюдаются все те же стадии изменения формы эмиттера что и для эмиттеров из чистых металлов — перестройки эмиттера в поле и полевой кристаллический рост малых наноразмерных выступов и больших кристаллических макроростов.

2. Возможно получение на поверхности эмиттера единичного наноразмерного кристаллического выступа, имеющего примерно такие же эмиссионные параметры, как и у единичной углеродной нанотрубкию

3. Преимуществом такого рода выступов как эмиттеров по сравнению с нанотрубками являются их полная воспроизводимость и возможность использования в качестве эмиттеров как электронов, так и ионов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-08-00912).

## Список литературы

- [1] Шредник В.Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 68–79.
- [2] Vlasov J.A., Golubev O.L., Shrednik V.N. // J. De Phys. Coll. C6. Suppl. No 11. 1988. Vol. 49. P. C6-131–C6-136.
- [3] Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. // ФТТ. 1975. Т. 17. Вып. 7. С. 2045–2048.
- [4] Butenko V.G., Golubev O.L., Vlasov Yu.A. et al. // Surf. Sci. 1992. Vol. 266. P. 165–169.
- [5] Голубев О.Л. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 12. С. 18–24.
- [6] Павлов В.Г., Рабинович А.А., Шредник В.Н. // ЖФТ. 1975. Т. 45. Вып. 10. С. 2126–2134.
- [7] Голубев О.Л., Логинов М.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 107–114.
- [8] Гури В.Н., Корсукова М.М., Логинов М.В. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 9. С. 97–104.
- [9] Комар А.П., Таланин Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1958. Т. 22. Вып. 11. С. 580–593.
- [10] Голубев О.Л., Шайхин Б.М., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. Вып. 15. С. 714–718.

- [11] *Логинов М.В., Шредник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 13. С. 1–9.
- [12] *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1981. 338 с.
- [13] *Castilho C.M.C., Kingham D.G.* // Surf. Sci. 1986. Vol. 173. N 1. P. 75–96.
- [14] *Hawkes P.W., Kasper E.* // Principles of Electron Optics II: Appl. Geometrical Optics. Academic, London (1996). 346 p.
- [15] *Niels De Jonge* // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. N 2. P. 673–681.
- [16] *Голубев О.Л., Шредник В.Н.* // ЖФТ. 2002. Т. 72. Вып. 8. С. 109–115.
- [17] *Голубев О.Л.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 12. С. 18–24.