

Полевые эмиттеры электронов с углеродным покрытием

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

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

Поступило в Редакцию 14 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 14 апреля 2022 г.

Принято к публикации 14 апреля 2022 г.

Изучены свойства полевых электронных эмиттеров, на поверхности которых находятся углеродные образования и щелочные, и щелочноземельные металлы. Углерод, наносимый разложением молекул бензола, формирует графеновую пленку на плоских гранях эмиттера или графитовые наросты. После адсорбции щелочных и щелочноземельных металлов на углеродное покрытие происходит аномально большое усиление эмиссии с плоских граней и локализация эмиссии на покрытых графеном гранях. Показана стабильность эмиссионных характеристик и устойчивость полученных эмиттеров к адсорбции молекул остаточных газов и ионной бомбардировке.

Ключевые слова: электронная эмиссия, углерод, иридий, рений, щелочные металлы, барий, интеркалирование.

DOI: 10.21883/JTF.2022.08.52791.99-22

Введение

Полевые эмиттеры электронов обладают уникальными свойствами для получения и фокусировки пучков электронов с большой плотностью тока [1–3]. Применение полевых электронных эмиттеров создает хорошие перспективы для использования их в электронной микроскопии, микроанализе и других видах электронно-лучевых методик и технологий. Наибольшее распространение получили электронные эмиттеры в форме острия из тугоплавкого металла, чаще всего из вольфрама. Такие эмиттеры достаточно просты в изготовлении, их легко очистить от объемных и поверхностных загрязнений высокотемпературным прогревом в вакууме. Металлические острийные эмиттеры позволяют получать узкие электронные пучки с рекордно большой плотностью тока [1,2] и обладают рядом других достоинств.

Основным недостатком металлических полевых эмиттеров является их нестабильная работа в недостаточно хороших вакуумных условиях. Адсорбция молекул остаточных газов приводит к изменению работы выхода поверхности эмиттера. Бомбардировка поверхности ионами, образующимися при электронной эмиссии, приводит к изменению рельефа поверхности и соответственно к изменению локальной напряженности электрического поля. С учетом экспоненциальной зависимости плотности тока полевой электронной эмиссии от напряженности поля и работы выхода такие изменения вызывают значительные отклонения эмиссионного тока и могут привести к гибели эмиттера.

Большей устойчивостью к перечисленным факторам нестабильности работы обладают эмиттеры из различных углеродных материалов [4–6]. По сравнению с металлами углеродные материалы обладают большей

устойчивостью по отношению к таким факторам, влияющих на стабильность эмиттера, как адсорбция газов, ионная бомбардировка, изменение формы за счет поверхностной самодиффузии.

В отличие от металлов изготовление острия из углерода (графит, алмаз) представляется трудной задачей. Поэтому во многих работах изучается полевая электронная эмиссия эмиттеров, состоящих из проводящей подложки и нанесенных на нее различных углеродных покрытий. В том числе имеются работы, в которых углеродные покрытия предназначены для защиты поверхности металлического острия [6].

Одним из способов получения графенового покрытия является термическое разложение молекул бензола на поверхности металлов [7]. Термическое разложение бензола на квазисферической монокристаллической поверхности полевого эмиттера также приводит к образованию графеновых наноструктур. На острие (полевым электронном эмиттере) образуются моноатомная пленка графена на плоских плотно упакованных гранях или графеновые наросты [8,9]. Работа выхода поверхности полевого эмиттера, вычисленная из характеристик Фаулера–Нордгейма, понижается до значения 4.4 eV на иридии и до 4.3 eV на рении.

Образование графена на плоских поверхностях иридиевых и рениевых эмиттеров подтверждалось появлением двух фаз полевой десорбции щелочных металлов. Первая фаза связана с десорбцией щелочных металлов, адсорбированных на поверхности эмиттера, а вторая фаза (при более высокой напряженности поля) появилась вследствие выхода интеркалированных атомов из-под пленки графена. После удаления атомов щелочных металлов только с поверхности эмиттера прогревом эмиттера при температуре ниже 1000 K работа выхода

возвращалась к работе выхода пленки графена до нанесения щелочного металла и наблюдалась только одна фаза полевой десорбции, совпадающая по напряженности поля со второй фазой.

Эмиссионные характеристики эмиттеров с углеродным покрытием в координатах Фаулера–Нордгейма были прямыми и показали хорошую устойчивость по отношению к адсорбции остаточных газов и к ионной бомбардировке. Характеристики и эмиссионные изображения не изменялись после выдержки эмиттера в течение нескольких суток в вакуумной камере без откачки (давление возрастало до 10^{-3} Торр). В течение месяца на одном и том же покрытом углеродом эмиттере проводились эксперименты с напылением щелочных металлов. Прогрев эмиттеров для удаления адсорбатов возвращал эмиссионные изображения и характеристики к исходному состоянию.

Адсорбция щелочных и щелочноземельных металлов существенно изменяла эмиссионные свойства эмиттеров с углеродным покрытием. Влияние оказывали как атомы на поверхности, так и атомы, интеркалированные в углеродные образования. Снижалась напряженность поля, необходимая для эмиссии, и изменялось распределение эмиссии по эмиссионной поверхности. Наблюдалась локализация эмиссии на определенных участках поверхности.

Целью настоящей работы является дальнейшее изучение свойств полевых электронных эмиттеров, эмиссионная поверхность которых получена разложением молекул бензола на металле и влияния адсорбции щелочных (натрия) и щелочноземельных (бария) атомов на эмиссионные свойства полученных эмиттеров.

1. Экспериментальная методика

Исследования проводились в полевом эмиссионном микроскопе с помощью методик полевой электронной микроскопии, измерения характеристик полевой электронной эмиссии и полевой десорбционной микроскопии непрерывного действия. С помощью данных методов можно изучать структуру и состав поверхности образца и адсорбата, исследовать эмиссионные и эксплуатационные характеристики эмиттеров. Изменения работы выхода поверхности вычислялись из характеристик Фаулера–Нордгейма для токов полевой электронной эмиссии. Эмитируемые образцом электроны и ионы и формируемые ими эмиссионные изображения регистрировались детектором, состоящим из двух микроканальных пластин диаметром 56 мм и люминесцентного экрана.

В качестве материалов эмиттеров использовались иридий и рений. Эти металлы не образуют химических соединений с углеродом. Иридий практически не растворяет углерод в объеме, рений образует с углеродом твердые растворы. Образцы из иридия и рения в виде острия с радиусом вершины порядка 500 нм изготавливались из

проволок методом электрохимического травления. Полученные острия отжигались в вакууме при $T = 2500$ К, в результате чего на вершине острия формировался монокристалл равновесной формы с радиусом закругления порядка 500–1000 нм.

Получение углеродных покрытий осуществлялось выдержкой нагретого острия ($T = 1200–1900$ К) в парах бензола (при давлении $10^{-8}–10^{-5}$ Торр) [7]. В зависимости от режимов экспозиции в парах бензола на вершине острия образуются моноатомная пленка графена на плоских плотно упакованных гранях или графеновые наросты.

2. Экспериментальные результаты

Поверхность прогретого при высокой температуре чистого металлического острия состоит из плоских кристаллических граней и окружающих их концентрических ступеней моноатомной высоты. Полевая электронная эмиссия идет преимущественно с переходных областей между гранями и практически отсутствует с плоских граней, что связано с более слабым электрическим полем на плоской поверхности и более высокой работой выхода плотно упакованных плоскостей.

При адсорбции атомов натрия и бария была обнаружена однородная эмиссия с плоских плотноупакованных граней, в частности грани (100), иридиевого эмиттера с графеновым покрытием. В случае натрия однородность эмиссии наблюдалась при наличии атомов щелочного металла на поверхности и в интеркалированном состоянии (рис. 1, *a*). После удаления натрия с поверхности с помощью небольшого прогрева однородность эмиссии пропадала. Работа выхода возвращалась практически к первоначальному значению $\phi = 4.3$ eV, но была чуть меньше на 0.1 eV. Однако атомы натрия, интеркалированные под графен, остались под графеном. Это подтверждалось полевой десорбцией атомов натрия в режиме полевой десорбционной микроскопии (рис. 1, *b*).

Рис. 2 и 3 иллюстрируют процесс формирования эмиссионной поверхности иридиевого острия с графеном и барием на поверхности. На рис. 2 показано изменение работы выхода иридия с пленкой графена при увеличении поверхностной концентрации атомов бария. Адсорбция бария и измерение работы выхода проведены при комнатной температуре. На вставках приведены полевые электронные изображения эмиттера при концентрациях атомов бария меньшей соответствующей минимуму работы выхода. Эмиссионные изображения практически не зависят от количества бария. Эмитирует лишь область (кольцо) вокруг грани (100). При большей концентрации бария (близкой к монослойной) область эмиссии существенно расширяется (рис. 3).

На рис. 4 показаны изменения распределения электронной эмиссии по грани (100) иридия в горизонтальном сечении с углеродной пленкой (рис. 4, *a*) и адсорбированным барием после отжига при $T = 900$ (рис. 4, *b*)

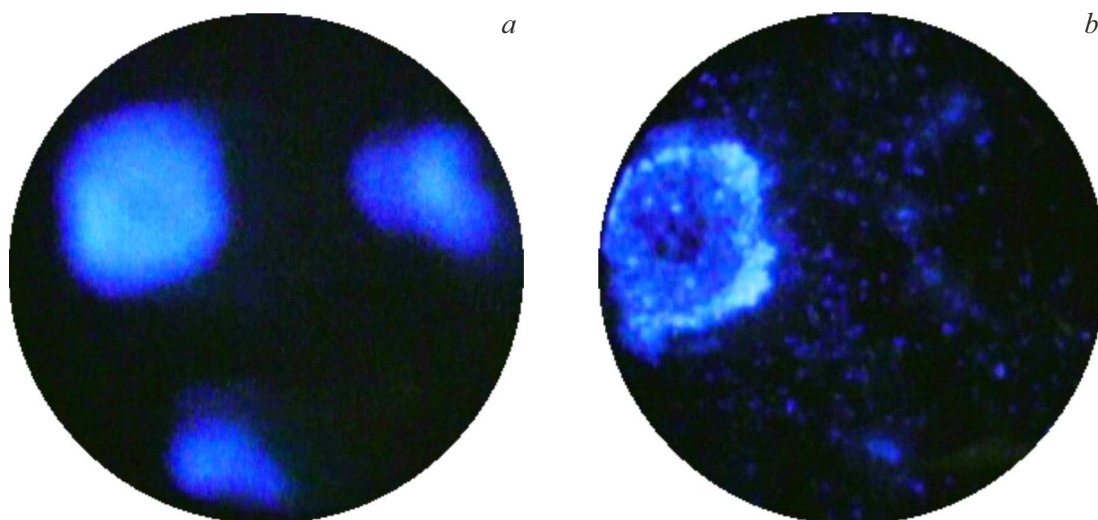


Рис. 1. *a* — полевое электронное изображение иридиевого эмиттера с монослоем натрия на углеродном покрытии (напряжение на эмиттере -3 kV); *b* — полевое десорбционное изображение (вспышка ионов натрия при напряжении на эмиттере $+15\text{ kV}$).

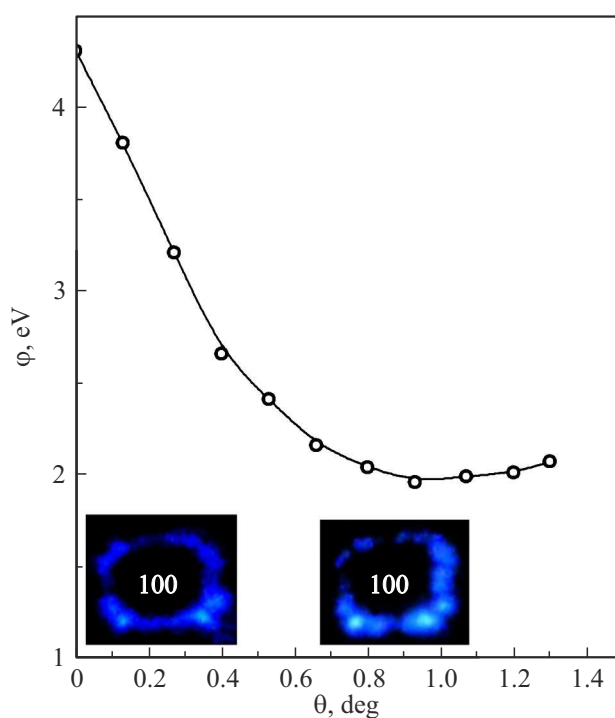


Рис. 2. Зависимость работы выхода грани (100) иридиевого эмиттера с графеновой пленкой от степени покрытия барием. На вставках полевые электронные изображения, соответствующие $\theta = 0$ и 0.6 .

и 1200 K (рис. 4, *c*). До отжига, как следует из рис. 2, электронная эмиссия локализована на краях области грани (100) иридия, что соответствует распределению, приведенному на рис. 4, *a*. Отжиг эмиттера существенно изменяет распределение электронной эмиссии. Вначале наблюдается расширение области эмиссии внутрь грани (рис. 4, *b*), вплоть до заполнения всей грани (рис. 4, *c*).

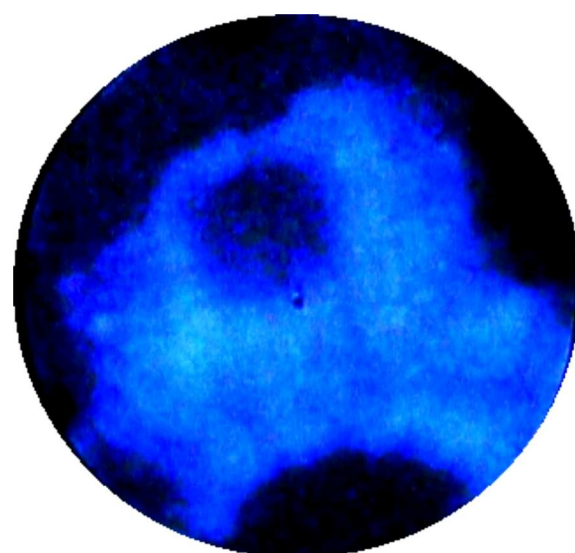


Рис. 3. Полевое электронное изображение иридиевого эмиттера с монослоем бария на углеродном покрытии.

Работа выхода понижается до значения $3.9\text{--}4.0\text{ eV}$. Дальнейший прогрев ($T = 1600\text{ K}$) приводил к исчезновению эмиссии с центральной области грани, стягиванию эмитирующей области к краям грани (100) и увеличению работы выхода до значения 4.3 eV .

3. Обсуждение результатов

Для практических применений представляет интерес эмиттер, распределение эмиссии которого представлено на рис. 4, *c* поскольку эмиссия с участка размером порядка 10 nm , с малым разбросом электронов по углу

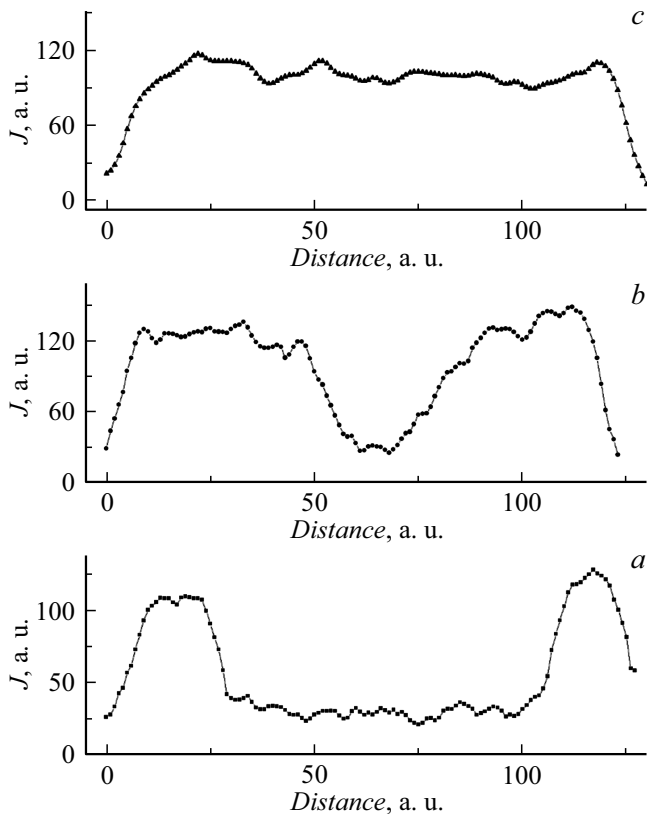


Рис. 4. Распределение электронов, эмитированных с грани (100) иридиевого эмиттера с графеновым покрытием и интеркалированным барьером: *a* — до отжига, *b* — после отжига при $T = 900$ К, *c* — после отжига при $T = 1200$ К.

вылета, характерном для полевой электронной эмиссии, перспективна для электронно-оптических приложений.

Измеренная работа выхода эмиттера, соответствующая рис. 4, *c* (4 eV), и отсутствие полевой десорбции барьера при напряженности поля до 10^8 В/см показывают, что на поверхности нет адсорбированных атомов барьера. При температурах 900–1200 К часть барьера десорбируется, другая часть интеркалируется графеновой пленкой [10,11]. Термическая десорбция из интеркалированного состояния при этих температурах отсутствует. При температуре 1600 К и выше интеркалированный барьер выходит из под графена и десорбируется, что вызывает увеличение работы выхода до первоначального значения системы иридий–графен. При температурах выше 2000 К происходит разрушение графеновой пленки.

Была получена однородная эмиссия с грани (100) иридия с графеновой пленкой и адсорбированными атомами натрия и барьера, несмотря на повышение напряженности поля от центра грани к краям. Изменение работы выхода может быть связано с изменением двойного электрического слоя на поверхности из-за перераспределения электронной плотности и из-за изменения расстояния графеновой пленки и интеркалированных атомов от поверхности. Можно предположить, что происходит компенсация изменения локальной напряженности поля

изменением работы выхода, т. е. двойного электрического слоя, например, за счет изменения расстояния графеновой пленки от поверхности иридия под действием электрического поля. Пленка графена может отходить от поверхности иридия на расстояния до 1 нм и изгибаться без нарушения структуры [12].

Заключение

Таким образом, изучены свойства полевых электронных эмиттеров, полученных термическим разложением молекул бензола на поверхности с последующей адсорбцией натрия и барьера. Показана возможность получения эмиссии, локализованной и однородно распределенной на плотноупакованной плоскости, на вершине острия, при интеркаляции барьера графеновой пленкой. Эмиттеры с углеродной пленкой показывают устойчивость эмиссионных характеристик при работе и длительной выдержке в атмосфере остаточных газов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме 0040-2014-0021.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Ненакаливаемые катоды*, под ред. М.И. Елинсона (Советское радио, М., 1974)
- [2] Г.Н. Фурсей. *Автоэлектронная эмиссия* (Лань, СПб, 2012)
- [3] *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron. Principles and Applications*, ed. by I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell (Univer. Press, Oxford, 2012)
- [4] N.S. Xu, S.E. Huq. *Mater. Sci. Engineer.: Reports*, **48** (2–5), 47 (2005).
- [5] Е.П. Шешин. *Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов* (Изд-во МФТИ, М., 2001)
- [6] Г.Г. Соминский, Т.А. Тумарева, Е.П. Тарадаев, А.А. Рукавицына, М.Е. Гиваргизов, А.Н. Степанова. *ЖТФ*, **89** (2), 302 (2019). DOI: 10.21833/JTF.2019.02.4786.124-18 [G.G. Sominskii, T.A. Tumareva, E.P. Taradaev, A.A. Rukavitsyna, M.E. Givargizov, A.N. Stepanova. *Tech. Phys.*, **64** (2), 270–273 (2019). DOI: 10.1134/S106378421902021X]
- [7] Н.Р. Галль, Е.В. Рутков. *Физика поверхности твердых тел. Графен и графит на поверхности твердых тел: учеб. пособие* (Изд-во Политех. ун-та, СПб, 2013), с. 7.
- [8] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. *ЖТФ*, **87** (11), 1729 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2017.11.45138.2260 [D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov. *Tech. Phys.*, **62** (11), 1731–1735 (2017).]

- [9] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Письма в ЖТФ, **47** (18), 18 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.18.51466.18854
- [10] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ФТТ, **32** (10), 2960 (1990).
- [11] E.V. Rut'kov, N.R. Gall. In: *Physics and Applications of Graphene — Experiments*, ed. by S. Mikhailov (Intech, Rijeca, 2011), p. 209.
- [12] И.В. Макаренко, А.Н. Титков, Z. Waqar, Ph. Dumas, Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль. ФТТ, **49** (2), 357 (2007).