

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### TECHNOLOGIE VÝROBY STUDENO-EMISNÍCH KATOD NA BÁZI WOLFRAMU S TENKOU POVRCHOVOU VRSTVOU EPOXIDU

ALEXANDR KNÁPEK a LUBOMÍR GRMELA

*Ústav fyziky, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně, Technická 8, 616 00 Brno  
alexandr.knapek@phd.feec.vutbr.cz, grmela@feec.vutbr.cz*

Došlo 9.1.12, přepracováno 1.6.12, přijato 12.10.12.

Klíčová slova: studenoemisní katody, elektrochemické leptání

#### Úvod

Stále se zvyšující nároky na parametry zařízení, které pracují s fokusovaným elektronovým svazkem, přináší i zvýšené nároky na zdroj elektronového svazku. Pro aplikace, které vyžadují malý a stabilní zdroj elektronů, fungující při nízkých napětích, jako jsou např. moderní prozařovací elektronové mikroskopy, se v posledních deseti letech začala prosazovat studná emise elektronů. Ta je založena na přítomnosti silného elektrického pole, které mění tvar a výšku potenciálové bariéry, čímž umožňuje elektronům vystoupit z povrchu kovu. Elektrony jsou dále odsáty, urychleny elektronovou optikou a nasměrovány na pozorovaný vzorek. Pro zobrazovací mechanismus a atomární rozlišení moderních elektronových mikroskopů jsou důležité následující parametry: geometrie hrotu (ostrost), tvar (mechanická tuhost) a chemické složení (čistota).

Principiálně je tedy konstrukce elektronové trysky pro elektronovou mikroskopii velice jednoduchá. Zjednodušeně řečeno se jedná o kovový drát, z jehož špičky vystupují (za podmínek vysokého vakua  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  Pa) do systému emitované elektrony. Pro dosažení dostatečného gradientu elektrického pole, jehož intenzita musí pro polní emisi na špičce dosahovat  $10^8$  V m<sup>-1</sup>, je nezbytné zajistit pravidelný kónický tvar a poloměr hrotu, jehož průměr se pohybuje v řádech desítek nanometrů<sup>1,2</sup>. Ohled je také brán na materiálové vlastnosti a chemickou čistotu katody<sup>3,4</sup>. Obzvláště chemická čistota povrchu katody hraje významnou roli při zajištění stabilní elektronové emise<sup>4,5</sup>.

U prvních elektronových mikroskopů se používaly rozstřížené dráty, které dosahovaly rozlišení přibližně jednotek nanometrů<sup>4</sup>. Pro další zvyšování rozlišovací schop-

nosti je zapotřebí dále zlepšovat geometrický tvar hrotu<sup>6,7</sup>, resp. snižovat velikost koncového průměru hrotu katody a zvyšovat chemickou čistotu použitého kovu. Především je důležité odstranit nečistoty z povrchu kovu, které lokálně mění výstupní práci, čímž způsobují nehomogenitu elektrického pole a zvyšují počet proudových fluktuací emisního proudu katodou. Svoji roli hraje také materiál katody<sup>8,12</sup> a epoxidová vrstva nanosená na jejím povrchu, která ji chrání před zbytkovými ionty, které jsou zpětně přitahovány ke katodě a bombardují její povrch, a která dále snižuje proudové fluktuace, které jsou způsobeny povrchovou adsorpcí a desorpcí.

Hroty, které se používají v podmínkách vysokého vakua, jsou často vyráběny z wolframu, především kvůli jeho vysoké teplotě tání, výborné mechanické pevnosti a jednoduchosti výroby. Jedna z nevhodnějších metod je elektrochemická leptací metoda, často označovaná jako „drop off“<sup>2,4</sup>, ve které je dosaženo největšího leptacího poměru těsně pod rozhraním vzduch/elektrolyt. Právě v této oblasti dochází k zúžení, event. k odpadnutí spodní části drátku. Technika pochopitelně není omezena jen na wolfram – za použití vhodného elektrolytu lze vytvořit hroty z mnoha dalších kovů (např. tantal, hafnium)<sup>8,9,12</sup>. V tomto článku popisujeme doplnění metody „drop off“, které výrazně zlepšují spolehlivost katod vyrobených elektrochemickou cestou.

Základní výčet a detailní popis metod elektrolytického leptání určeného pro leptání ostrých hrotů publikoval v roce 1991 Melmed<sup>2</sup>. Principiálně jsou tyto metody založeny na umístění leptaného materiálu do uzemněného kovového kalíšku naplněného leptacím roztokem, v němž pak probíhá anodické rozpouštění<sup>6,7</sup>. Obecně se jedná o dvoufázovou metodu, kdy v první fázi dochází ke ztenčení průměru drátu, a ve druhé fázi (která probíhá v řidším elektrolytu) k jeho odpadnutí, z čehož je také odvozeno jméno metody. Poloměr zakřivení špičky hrotu v momentu odpadnutí lze vyjádřit vztahem<sup>4</sup>:

$$r = R\sqrt{(\rho_w - \rho_e)L/\sigma} \quad (1)$$

kde  $R$  a  $L$  jsou poloměr a délka odpadající části,  $\sigma$  je konečná pevnost v tahu, a  $\rho_w$  a  $\rho_e$  jsou hustoty wolframu a elektrolytu. Výsledná ostrost hrotu tedy závisí na rozměrech odpadající části, které by měly být co možná nejmenší. Malá hmotnost odpadající části zároveň minimalizuje některé negativní efekty vznikající náhlým uvolněním uložené elastické energie v okamžiku ulomení vlákna. Pokud je uvolnění energie (úměrné hmotnosti odpadající části) příliš vysoké, může to vést k utrnutí hrotu, k jeho ohnutí nebo k místnímu roztavení, což může způsobit deformaci nebo otupení hrotu<sup>1,2,4</sup>. Obvykle je počáteční délka drátu ponořeného v roztoku použita jako parametr určující velikost odpadající části. Příliš malé zanoření drátku vede

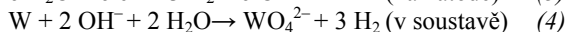
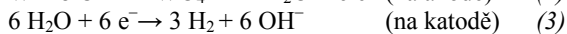
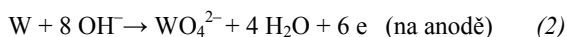
ke kompletnímu rozkladu, zatímco příliš velké ponoření vede k předčasnému zalomení krčku. V obou případech dochází ke snížení ostroty hrotu.

Zatímco elektrochemické leptání řídí tvar hrotu, čistota hrotu pak určuje výslednou stabilitu elektronové emise<sup>4,6,7</sup>. Pro dosažení opakovatelné technologie přípravy, jejímž výstupem je dostatečně ostrý hrot, je zapotřebí, aby byly splněny následující podmínky: dobrá smáčivost povrchu vlákna; dostatečná čistota použitých chemikálií (kategorie p.a.); opakovatelná hloubka zanoření; dostatečná odolnost pracoviště proti mechanickým vibracím.

## Experimentální část

### Elektrochemické leptání

Průchodem leptacího proudu dochází na anodě a katodě k chemickým dějům, které jsou popsány následujícími rovnicemi:



Následkem elektrochemického leptacího procesu a zároveň účinky vystavení hrotu okolním podmínkám, je hrot nevyhnutelně pokryt tenkou vrstvou na bázi oxidů. S ohledem na průběh a parametry leptání určené příslušným *E*-pH diagramem<sup>3</sup> se v našem případě jedná částečně o  $WO_3$  a z části o  $Na_2WO_4$ . Dále se zde v malé míře (< 1 %) vyskytuje uhlíčitán sodný, který vzniká reakcí hydroxidu sodného s vzdušným oxidem uhličitým a má tendenci se usazovat v pórech kovu. Z toho důvodu je třeba hrot po leptání opláchnout ve vodní lázni a očistit ho kyselinou s redukčními účinky (např.  $H_2SO_3$ ).

### Technologický postup

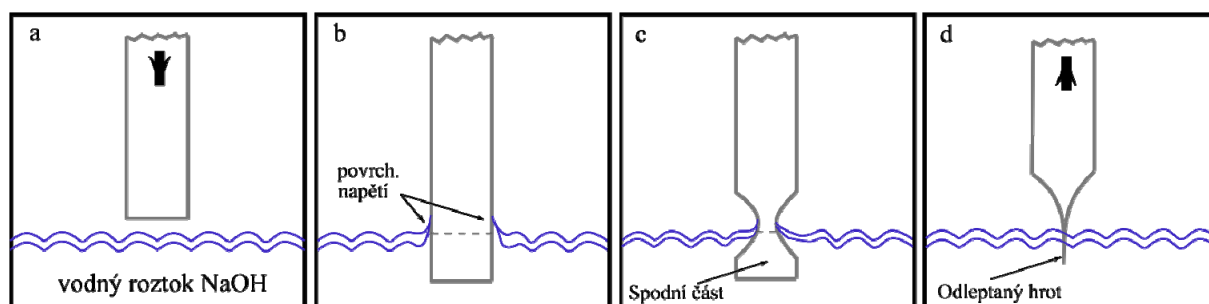
Pro přípravu byl použit vysoce čistý (99,95%), tenký wolframový drát o průměru 0,3 mm, a dále vodný roztok NaOH ve dvou definovaných, rozdílně koncentrovaných, roztocích pro první a druhou leptací fázi. V první fázi je použit 0,2 M a v druhé fázi 2 M vodný roztok NaOH. Přiložené napětí je 6,9 V s proudovým omezením na 10 mA pro první fázi a 1 mA pro druhou fázi. Laboratorní příprava se skládá z několika základních kroků, které vedou k vytvoření aktivní katody s ostrým hrotem o průměru v řádech několika desítek nm. Jednotlivé technologické kroky jsou následující:

- mechanické očištění drátku – drátek je před manipulací obroušen jemným smirkovým papírem o zrnitosti 2000  $zrn/cm^2$ , čímž dojde k očištění drátku od mechanických nečistot a zároveň k odstranění povrchových oxidových vrstev, které znesnadňují chemickou interakci s leptadlem.
- elektrolytické čištění střídavým proudem – před první leptací fází je potřeba drát očistit. To provedeme krátkodobým odleptáním povrchové vrstvy drátku střída-

- vým proudem o definovaném průběhu.
- počítačem řízená detekce hladiny elektrolytu (obr. 1a) a definované zanoření drátku pod hladinu – během zasouvání/vysouvání vlákna dochází k cyklické detekci hladiny metodou měření leptacího proudu. Touto metodou jsme schopni umístit drát na hladinu s přesností cca 0,05 mm. Před první fází je drát zanořen přesně pod hladinu, hloubka zanoření je určena s ohledem na rov. (1).
- první fáze elektrolytického leptání (obr. 1b) – v této fázi dochází k leptání již zanořeného drátku v okolí hladiny hydroxidu. Je použit silnější roztok NaOH a přivedeno stejnosměrné napětí 6,9 V. První fáze končí dosažením definované hodnoty leptacího proudu a vyořením drátku zúženého v místě hladiny.
- vytažení hrotu nad hladinu a jeho opětovné zanoření (obr. 1c) – jedná se o nejkritičtější část celé přípravy, kdy je drát zanořen cca 0,2 mm nad místem zúžení z první fáze. Povrchové napětí působící na drát nad místem předchozího leptání tvaruje drát v druhé fázi leptání a vede k odpadnutí spodní části drátku („drop off“).
- druhá, závěrečná fáze leptání – v této fázi dochází k vyleptání finálního tvaru hrotu emisní katody. Leptání probíhá v slabším roztoku NaOH za přítomnosti exponenciálně klesajícího stejnosměrného napětí, které je v reálném čase nastavováno počítačem na laboratorním zdroji. Snižující se napětí redukuje proudovou hustotu, čímž zpomalujeme leptání a dosahujeme tak geometricky přesnějšího tvaru hrotu před jeho vytažením z elektrolytu.
- detekce odpadnutí spodní části hrotu a jeho vytažení z elektrolytu (obr. 1d) – během leptání jsou zaznamenávány diskrétní hodnoty leptacího proudu v jednotlivých, pevně daných okamžicích. V definovaném proudovém rozsahu je algoritmem (založeným na druhé derivaci) detegován prudký pokles proudu. Tento pokles značí odpadnutí spodní části vlákna a ukončení leptání.
- dodatečné technologické kroky – tyto kroky byly implementovány pro dosažení požadované čistoty a zvýšení chemické odolnosti hrotu:
  - Jedná se o opláchnutí hrotu v destilované vodě, které je provedeno ihned po vytažení hrotu z elektrolytu, a následně opláchnutí v  $H_2SO_3$ .
  - Na závěr je hrot potažen speciálním epoxidem, který zvyšuje odolnost katod vůči působení residuálních iontů ve vakuové komoře. Jedná se o jednosložkový epoxid, který je vytvrzen ve speciální peci.

### Experimentální aparatura

Základním požadavkem na návrh pracoviště je plná automatizace a řízení všech procesů z osobního počítače vybaveného rozhraním GPIB, pomocí něhož počítač komunikuje a získává data z jednotlivých měřicích přístrojů. Proces přípravy je řízen aplikací z prostředí MATLAB,



Obr. 1. Schématický náčrt základních kroků technologie elektrochemického leptání katod. Popis jednotlivých kroků a–d v textu

která umožňuje obsloužit současně všechny měřicí přístroje a zdroje a zároveň umožňuje řídit hloubku zanoření leptaného drátku. Blokové schéma pracoviště je na obr. 2.

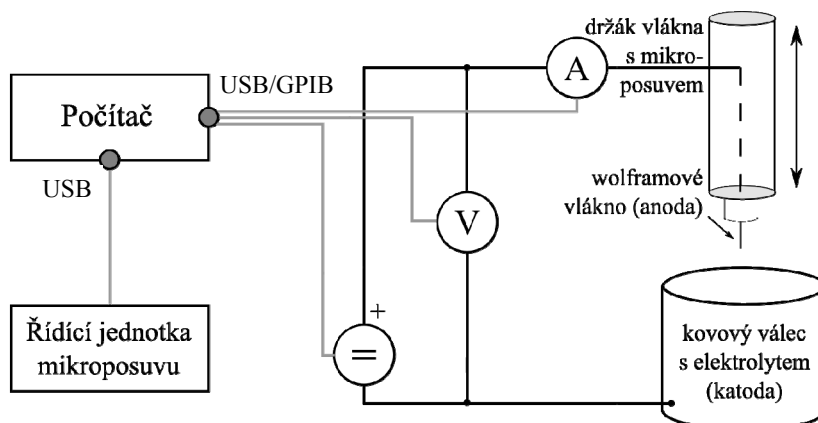
Pohyblivá část aparatury sestává z mikroposuvného šroubu řízeného počítačem, ve kterém je umístěn krokový motorek, jenž umožňuje definovaně vysouvat a zasouvat vlákno nad/pod hladinu s velmi jemným krokem. Pevná část sestává z chemicky odolného cylindru, ve kterém je uložen roztok elektrolytu. Wolframové vlákno v tomto případě vystupuje jako anoda, kovový cylindr pak jako katoda.

Celý proces přípravy je řízen a vyhodnocován počítačem v reálném čase, což umožňuje v krátkém okamžiku detegovat stav přípravy a reagovat na nově vzniklé události. Další předností leptací aparatury je fakt, že po dobu celé přípravy je spuštěn záznam průběhu leptacího proudu v čase, kdy společně se zabudovaným optickým mikroskopem je možno sledovat průběh celé přípravy a provádět zpětnou analýzu. Z hlediska počítačového řízení je důležitý především algoritmus zanořování a vynořování, který je prováděn za pomoci krokového motorku s přesností 0,05 mm, kdy je při styku wolframového drátku s hladinou naměřen malý proud. Tato poloha dále slouží jako refe-

renční pro další nastavování polohy leptaného hrotu průběhem obou fází leptání.

Význam přesného zanořování a vynořování nacházíme především na konci druhé leptací fáze, kdy je potřeba ve vhodný okamžik přerušit leptací proud a vytáhnout leptaný hrot z lázně, aby nedocházelo k dalšímu odleptávání hrotu a deformaci tvaru špičky. V minulých letech byl pro tento účel používán komparační obvod s přesně nastavenou hodnotou, při které leptací zdroj vypnul a motorek vysunul již vyleptaný hrot z lázně. Nicméně tato metoda se ukazuje být ne zcela vyhovující, jelikož k přeleptání vlákna nedochází vždy ve stejný okamžik (s ohledem na hodnotu leptacího proudu).

Z tohoto důvodu jsme zavedli a implementovali algoritmus založený na diskretní druhé derivaci, který deteguje prudké změny proudu během leptání. Jelikož známe přibližnou oblast, ve které obvykle dochází k přeleptání vlákna a k odpadnutí jeho spodní části (50–100  $\mu\text{A}$ ), bylo možné na základě naměřených časových průběhů zvolit adekvátní hodnotu gradientu, při které dochází k odpadnutí vlákna a aparatura leptání zastaví a vlákno vysune.



Obr. 2. Schématické uspořádání experimentálního pracoviště pro přípravu katod

Obecně lze říci, že byl hledán takový algoritmus, jehož odezva musí být:

- pro oblasti s konstantním proudem nulová,
- pro oblasti se skokovou změnou proudu nenulová,
- pro plynulou změnu proudu nulová.

Z matematického pohledu tyto podmínky splňuje diskrétní druhá derivace:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = f(x-1) - 2f(x) + f(x+1) \quad (6)$$

kde hodnoty funkce  $f(x)$  jsou nahrazeny diskrétními hodnotami úrovní leptacího proudu, které jsou kontinuálně měřeny. První kontrola tedy proběhne až ve třetím měřicím cyklu, kdy máme v paměti uloženy již hodnoty  $x$  a  $x-1$ . Pro účely detekce je možné použít i metodu založenou na první derivaci, nicméně druhá derivace je mnohem citlivější na prudké změny proudu a na rozdíl od metod založených na první derivaci má nulovou odezvu pro plynulou změnu proudu, což je z hlediska detekce výhodnější.

## Výsledky

Výše popsanou technologií se povedlo připravit aktivní katodu, která funguje již při tlaku  $10^{-6}$  Pa a při extrakčním napětí 200 V, což je velice nízká hodnota (pouze 10 %) ve srovnání s klasickou wolframovou studenoemisní katodou, která začíná emitovat až při napětí 2 kV. Takto vyrobená katoda pro svůj provoz také nevyžaduje pravidelné žihání povrchu, čímž se v případě klasických katod odstraňují nežádoucí částice, které se na hrotu objevují v důsledku fyzisorpce a především pak chemisorpce. Katoda je zobrazena na obr. 3.

Vrstvička epoxidu, nanesená v závěrečné fázi přípravy na hrot, slouží k ochraně hrotu před nežádoucím poško-

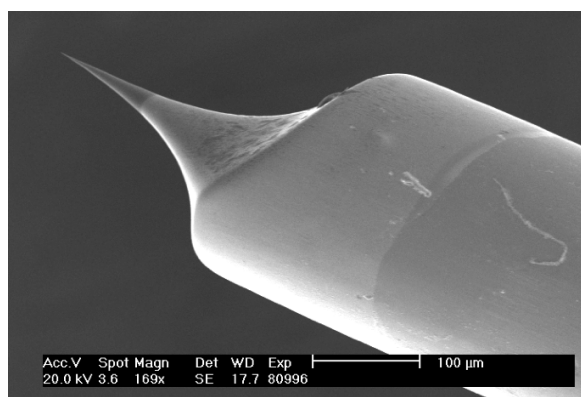
zením (obr. 3b) či kontaminací zbytkovými částicemi vyskytujícími se ve vakuové komoře, čímž přispívá kromě životnosti katody i k významné stabilizaci emisního proudu. Předpokládáme, že s vyšší čistotou povrchu poklesnou i samotné fluktuace emisního proudu.

## Závěr

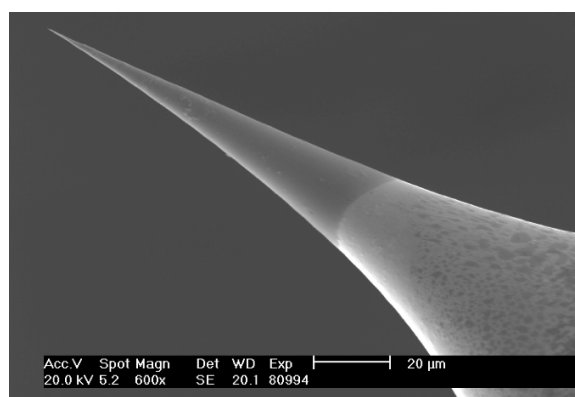
Byla sestavena a zprovozněna experimentální aparatura za účelem opakovatelné přípravy studenoemisní wolframové katody, čehož lze dosáhnout přesným řízením elektrochemického leptacího procesu. Z tohoto důvodu bylo navrženo zcela nové pracoviště, které je schopné leptací proces řídit a současně provádět měření v reálném čase. K zásadnímu zkvalitnění přípravy vedlo i zavedení nových algoritmů pro přesné zanořování a vynořování, a především algoritmu pro rychlé odpojení leptacího proudu v době odpadnutí spodní části leptaného vzorku. Za pomoci automatizovaného pracoviště jsme dále zpřesnili fyzikální parametry leptání (prahové hodnoty proudu a hodnoty hloubky zanoření) a zavedli dodatečné technologické kroky, které vedly ke zvýšení čistoty povrchu a k prodloužení životnosti katody. Té je dosaženo i technologicky, a to nanesením tenké epoxidové vrstvy na povrchu hrotu katody.

Na základě těchto poznatků byly vytvořeny vzorky studenoemisní katody, která emituje elektrony již při velmi nízkém extrakčním napětí (< 200 V) a tlaku ( $10^{-6}$  Pa), což je nesporný přínos oproti klasickým studenoemisním katodám, pro které je zapotřebí napětí kolem 2 kV a vakuum o dva řády kvalitnější. Hrot katody, tak jak je zobrazen na obr. 3b, má v průměru přibližně 50 nm a svojí geometrií dosahuje dostatečně velkého gradientu pole, potřebného pro studenou emisi. Na takto vyrobených vzorcích je v současnosti prováděn samostatný výzkum, který má za

a



b



Obr. 3. Snímky připravené katody a) geometrie katody b) hrot s vrstvou epoxidu

cíl popsat korelaci mezi fluktuacemi emisního proudu, nosiči náboje a prodlouženou životností katody.

*Tento výzkum je podporován projektem CEITEC-Středoevropský institut technologie projektu CZ.1.05/1.1.00/02.0068 z Evropského fondu pro regionální rozvoj B a grantem GAČR GA P102/11/0995 „Transport elektronů a šumová diagnostika Schottkyho a autoemisních katod“.*

#### LITERATURA

- Huang A. Ch., Chang J. H., Lin Y. H.: Corros. Sci. 53, 2566 (2011).
- Melmed A. J.: J. Vac. Sci. Technol., B 9, 601 (1991).
- Anik M.: Electrochim. Acta 54, 3943 (2009).
- Yu Z. Q., Wang C. M., Du Y., Thevuthasan S., Lyubimetsky I.: Ultramicroscopy 108, 873 (2008).
- Xu N. S., Ejaz H. S.: Mater. Sci. Eng., R 48, 163 (2005).
- Kim D. I., Ahn H. S.: Rev. Sci. Instrum. 73, 1337 (2002).
- Kulawik M., Nowicki M., Thielsch G., Cramer L., Rust H. P., Freund H. J., Pearl T. P., Weiss P. S.: Rev. Sci. Instrum. 74, 1027 (2003).
- Kelsey S. G.: J. Electrochem. Soc. 124, 814 (1977).
- Berger O., Hofman T., Fischer W. J., Melev V.: J. Mater. Sci. 15, 483 (2004).
- Djubua B. C., Chubun N. N.: IEEE Trans. Electron Devices 38, 123 (1991).
- Hutchins M. G.: J. Non-Cryst. Solids 353, 4137 (2007).
- Wang Y., Wang J., Liu W., Zhang K., Li J.: IEEE Trans. Electron Devices 54, 1061 (2007).

**A. Knápek and L. Grmela** (*Department of Physics, University of Technology, Brno*): **Technology of Production of Tungsten-based Cold-emission Cathodes with a Thin Surface Epoxide Layer**

The article describes the title technology. Requirements for electron sources for the cathode tip and emission plane are specified. The implemented technology uses a fully automated etching setup. Finally, the main algorithm of driver software is described. The main advantages of electrochemically-made cold emission cathodes are given.