

ПОЛЕВЫЕ ЭМИТТЕРЫ С ФУЛЛЕРЕНОВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ И ИХ АКТИВИРОВКА

*Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский, А.К. Бондаренко,
А.Н. Морозов, И.А. Светлов*

Разработаны и изучены методы создания острийных полевых эмиттеров с покрытиями из молекул фуллерена C_{60} . Определены закономерности и механизмы формирования микроструктур на поверхности фуллереновых покрытий в процессе их создания, а также при термической и полевой их обработке. Созданы эмиттеры с фуллереновым покрытием, обеспечивающие стабильные токи до 150 мкА в статическом и до 1.5–2 мА в импульсном режимах с одиночного субмикронного острия. Изучено активирование полевых эмиттеров с фуллереновым покрытием потоками атомов и ионов калия. Установлено, что активированные потоком атомов калия эмиттеры быстро дезактивируются, и объяснен механизм дезактивировки. Показано, что долговременного снижения рабочих напряжений ориентировочно в два раза удается достичь, обрабатывая фуллереновое покрытие потоком ионов калия. Получены данные, свидетельствующие о том, что повышенная эффективность активировки эмиттеров потоком ионов калия может быть связана с формированием в фуллереновом покрытии эндоэдральных ($K@C_{60}$) и/или экзоэдральных ($C_{60}@K$) молекул.

Введение

Одна из актуальных, но не решенных пока задач вакуумной электроники – создание долговечных полевых эмиттеров для формирования интенсивных электронных потоков в условиях технического вакуума. Известно (см., например, [1–3]), что содержащие углерод покрытия, как правило, устойчивы к ионной бомбардировке и к вредному воздействию газовой среды и могут быть использованы поэтому в качестве защитных покрытий, повышающих долговечность полевых эмиттеров. Однако, создавая защитное покрытие, необходимо одновременно обеспечить высокую эффективность полевого эмиттера. Так как работа выхода углеродных материалов велика (например, у графита она равна примерно 4.7 эВ), существует только две возможности получения больших токов с таких покрытий при малых напряжениях. Для этого необходимо сформировать на их поверхности усиливающие электрическое поле микровыступы и/или понизить работу выхода покрытия в результате специальной его активировки.

В последнее время интенсивно исследуются возможности создания и использования нанотрубных покрытий для полевых эмиттеров (см., например, [4–9]). Интерес к таким покрытиям кажется естественным, если учесть, что одиночная нанотруба обеспечивает большое усиление поля. Однако для получения необходимых на практике больших токов приходится использовать не одиночные нанотрубы, а упорядоченные покрытия, в которых большое количество нанотруб одинаковой высоты располагается на одинаковом расстоянии друг от друга. В этом случае удается обеспечить приблизительно однородную по поверхности эмиссию. Только в последнее время научились создавать нанотрубные покрытия, приближающиеся по своим свойствам к оптимальным. Однако технология создания таких покрытий чрезвычайно сложна и дорога. К тому же даже оптимизированные нанотрубные покрытия не обеспечивают больших токов. Видимо, рекордны достижения, описанные в [5]. В этой работе получены токи около 28 мА с площади $\sim 0.2 \text{ см}^2$.

Мы исходили из того, что нанотрубные структуры – не обязательно лучший вариант источника интенсивной полевой эмиссии, и решили рассмотреть возможности построения источников полевой эмиссии с фуллереновыми покрытиями. Эти шарообразные молекулы показали нам удобным строительным материалом для создания эффективно эмитирующих структур. Наши эксперименты подтвердили эти предположения. В последние годы в нашей лаборатории экспериментально исследовались возможности создания и активирования фуллереновых покрытий для острых полевых эмиттеров. Результаты части исследований опубликованы в [10–13] и докладывались на XII зимней школе по СВЧ электронике и радиофизике [14]. В данной работе обобщаются полученные к настоящему времени результаты.

1. Экспериментальные методы и аппаратура

Эксперименты выполнены в многофункциональном высоковакуумном приборе с полевым проектором. Схематическое изображение поперечного сечения прибора показано на рис. 1. Были исследованы острые эмиттеры с разными радиусами вершины R ($0.2 \leq R \leq 0.7 \text{ мкм}$).

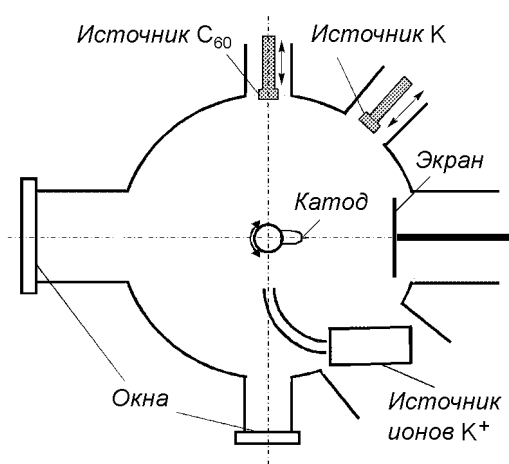


Рис. 1. Схематические изображения сечения экспериментального прибора

Увеличение проектора достигало 10^6 раз. Полевые эмиссионные изображения с экрана проектора наблюдались через окно, расположенное напротив экрана. Для регистрации, хранения и обработки эмиссионных изображений использовалась система, включающая телевизионную камеру и персональный компьютер. Эта система обеспечивала высокую (до нескольких кадров в секунду) скорость регистрации изображений. Эмиссионные токи измерялись в цепи экрана при подаче на катод отрицательных относительно экрана напряжений $U \leq 30 \text{ кВ}$. Измерения выполнены в статическом и в импульсном (4 мкс, 200 Гц) режимах. Давление в приборе во время измерений не превышало 10^{-9} тор.

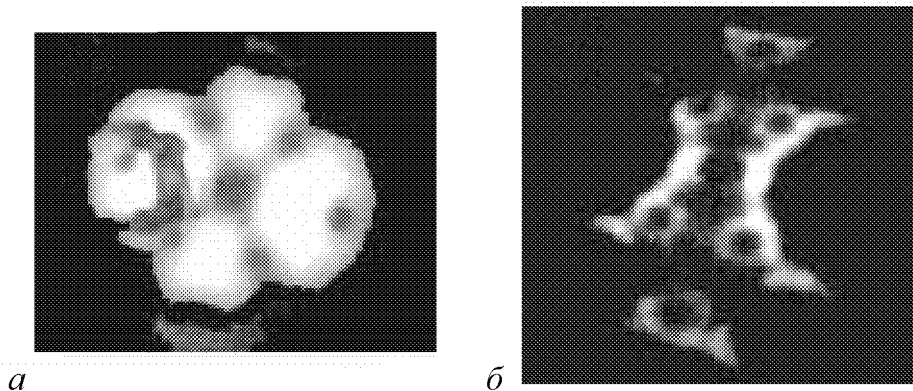


Рис. 2. Эмиссионные изображения монокристалла вольфрама (а) и ребристого кристалла (б)

Определялись характеристики полевых эмиттеров с покрытиями из фуллереновых молекул C_{60} , а также с фуллереновыми покрытиями, активированными потоками атомов и ионов калия. Для создания покрытий использовались источники фуллереновых молекул, калия и ионов калия, расположение которых показано на рис. 1. Острие крепилось на подвижной подвеске и его можно было поочередно поворачивать к каждому из источников. Для регистрации эмиссионных изображений катода и измерения токов эмиссии катод поворачивался к экрану. Существовала возможность перемещать источники калия и фуллереновых молекул в направлениях, указанных на рисунке стрелками, и менять таким образом расстояние между источниками и эмиттером. В процессе напыления эти источники располагались на малом (≤ 1 см) расстоянии от острия. Во время же измерений они удалялись от него в отростки прибора.

Покрытия из фуллереновых молекул C_{60} напылялись из ячейки Кнудсена на вершину вольфрамового эмиттера (на монокристалл вольфрама, сформированный на вершине острия прогревом его при температуре $T = 2500\text{--}2800$ К) или на вольфрамовый эмиттер со слоем карбида вольфрама на поверхности. Слой карбида вольфрама создавался на поверхности острия термическим разложением при температуре острия $T \geq 1000\text{--}1300$ К предварительно нанесенного фуллеренового покрытия. После создания слоя карбида вольфрама вершина острия приобретала форму ребристого кристалла [15]. На рис. 2 показаны эмиссионные изображения вольфрамового острия и эмиттера со слоем карбида вольфрама на поверхности.

Атомы калия напылялись из подогреваемых резервуаров. Для обработки фуллереновых покрытий ионами калия были разработаны и созданы специальные источники. Сечение одного из ионных источников (ИИ1) схематически показано на рис. 3. Атомы калия из нагреваемого резервуара 1 ионизовались на накаливаемой вольфрамовой спирали 2 и направлялись в фокусирующую систему типа пушки Пирса через закрытый сеткой ка-

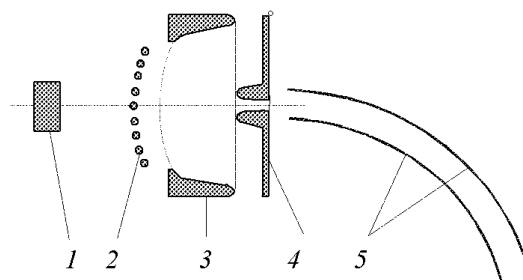


Рис. 3. Схематическое изображение сечения источника ионов калия ИИ1: 1 – резервуар атомов калия, 2 – вольфрамовая спираль, 3 и 4 – катод и анод фокусирующей системы, 5 – пластины отклоняющего ионный поток конденсатора

тод пушки 3. Ионный поток, прошедший через отверстие в аноде 4 и отклоняющий конденсатор 5, фокусировался на вершине эмиттера. Другой ионный источник (ИИ2) отличался только тем, что в нем отсутствовал конденсатор и эмиттер помещался в фокусе на выходе пушки Пирса. Использование в источнике ИИ1 конденсатора препятствовало попаданию на эмиттер атомов калия во время его обработки ионами, однако увеличивало размеры источника и затрудняло юстировку системы напыления. С помощью источника ИИ2 удавалось получать большие потоки ионов на эмиттер. Сопоставление данных, полученных с использованием этих двух источников, оказалось полезным для выявления относительной роли атомов и ионов в активировании фуллереновых покрытий. Основные измерения были выполнены при токе ионов на эмиттер порядка 10^{-9} А. Энергия ионов была приблизительно равна 80 эВ.

Покрyтия, как правило, наносились при выключенном напряжении ($U = 0$) на эмиттер, находящийся при комнатной температуре. Толщина покрытий определялась на основе измерения «кривых напыления» – зависимостей характерного напряжения U_I , соответствующего фиксированному эмиссионному току I , от времени напыления t_d . Для контроля эмиссионных свойств в процессе создания и обработки покрытий измерялись характерные напряжения $U_{0,002}$, соответствующие малому току $I = 0.002$ мкА и малым электрическим полям вблизи поверхности эмиттера. Как показали наблюдения эмиссионных изображений исследованных катодов, при столь малых токах с острия практически не происходит изменений структуры покрытия в процессе измерений, то есть минимизируется воздействие электрических полей на покрытие. Типичные кривые напыления показаны на рис. 4. На них указаны моменты формирования монослойного покрытия ($\theta = 1$ мс) при напылении калия и фуллереновых молекул на вольфрамовое острие.

При больших токах становится заметной перестройка покрытия при отборе тока полевой эмиссии даже в процессе кратковременных измерений. Эта перестройка зависит не только от величины отбираемого тока, но и от температуры поверхности катода, от толщины покрытия θ , от материала подложки и от рельефа ее поверхности. Иллюстрируют это рис. 5 и 6. На рис. 5 показаны эмиссионные изображения,

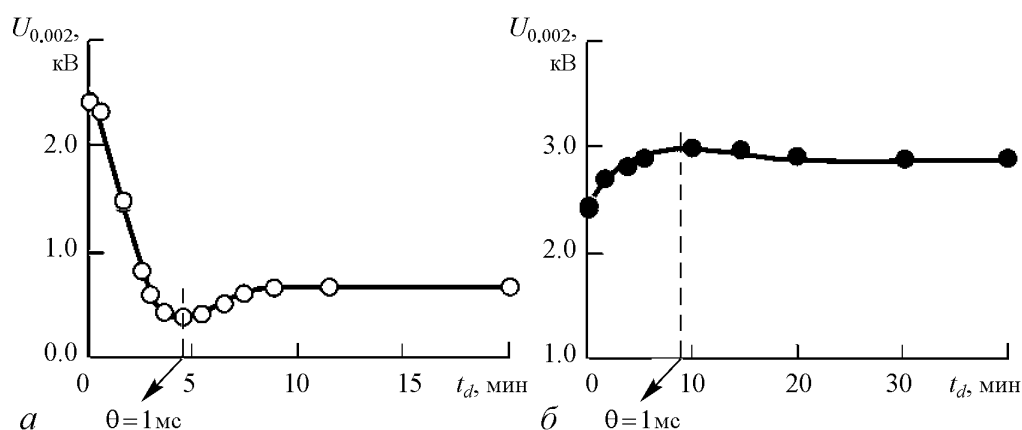


Рис. 4. «Кривые напыления» – зависимости характерного напряжения $U_{0,002}$, требующегося для получения тока $I = 0.002$ мкА, от времени t_d напыления атомов калия (а) и молекул C_{60} (б) на холодный эмиттер из вольфрама ($R = 0.3$ мкм). Указан момент, когда толщина покрытия принята равной одному монослою ($\theta = 1$ мс)

зарегистрированные при нанесении фуллереновых покрытий на чистый вольфрам при токах 0.02 мкА и 0.25 мкА.

При токе 0.02 мкА, пока покрытие имеет малую толщину, модификация поверхности невелика (рис. 5, *a*, *б*). Однако при толщине покрытия в несколько монослоев (рис. 5, *в*) покрытие становится существенно неоднородным. При большем токе (0.25 мкА) сильные неоднородности формируются на поверхности фуллеренового покрытия уже при толщине покрытия 0.5 мс и эти неоднородности возрастают при больших толщинах.

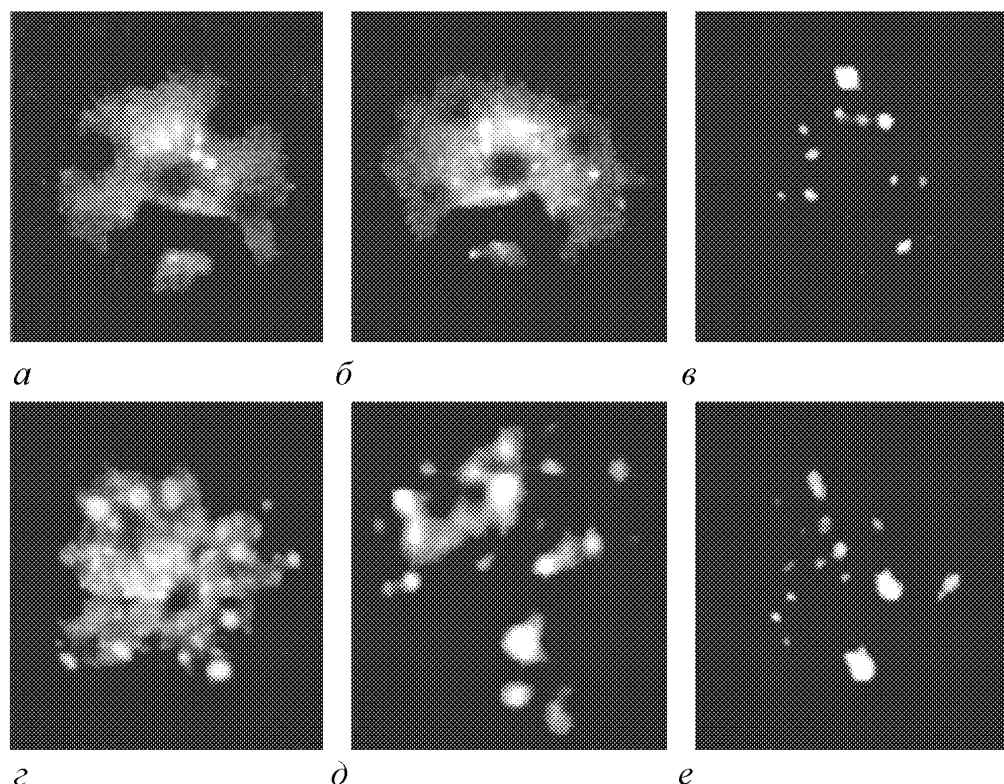


Рис. 5. Эмиссионные изображения вольфрамового острья, зафиксированные при разных токах $I = 0.02$ мкА (*a*, *б*, *в*) и $I = 0.25$ мкА (*г*, *д*, *е*) и толщинах покрытия θ , мс: 0.2 (*a*); 1.1 (*б*), 5 (*в*); 0.5 (*г*); 1.7 (*д*); 4.5 (*е*)

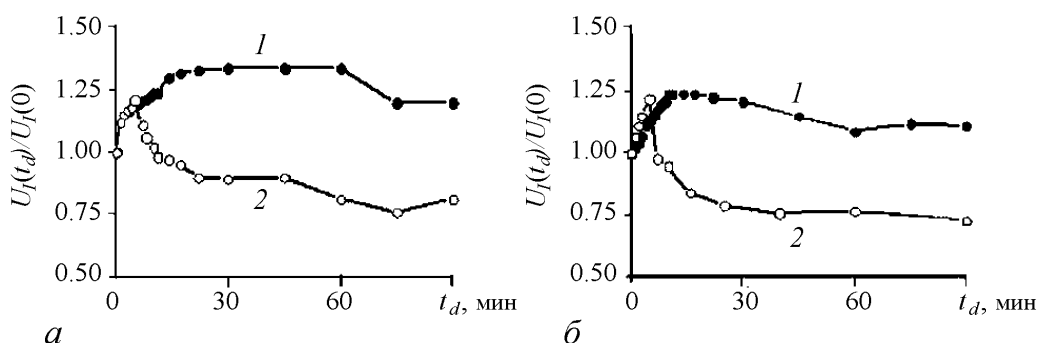


Рис. 6. Нормализованные кривые напыления $U_I(t_d)/U_I(0)$ для чистого вольфрама (*a*) и ребристого кристалла (*б*). Характеристики 1, 2 получены соответственно при токах $I = 0.02$ и 0.25 мкА

На рис. 6 показаны нормализованные кривые напыления фуллереновых молекул на вольфрам и на ребристый кристалл (зависимости от времени напыления величины отношения характерного напряжения в текущий момент t_d к начальному значению этого напряжения). Кажущийся парадоксальным результат, что для получения большего тока необходимо меньшее напряжение, находит простое объяснение. Меньшее напряжение требуется при больших токах, так как при больших токах во время измерений на поверхности покрытий формируются усиливающие электрическое поле микроструктуры даже при малых толщинах покрытия.

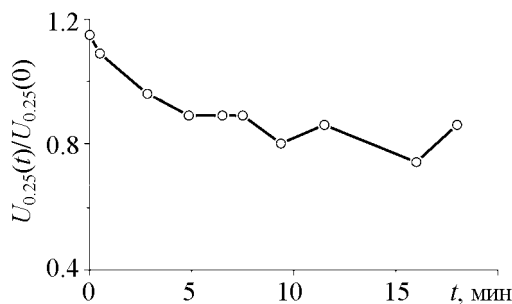


Рис. 7. Изменение величины $U_{0,25}(t)/U_{0,25}(0)$ во времени под действием электрического поля («полевая обработка»)

Итак, даже при кратковременных измерениях при отборе тока 0.25 мкА (или большего тока) происходит сильная перестройка рельефа поверхности. Однако в описанных измерениях трудно разобраться с темпом происходящих изменений. Поэтому производилось измерение также и изменений характерного напряжения во времени при поддержании неизменным отбираемого тока. Рис. 7 иллюстрирует результаты такой полевой обработки.

Нужно отметить, что формирование микровыступов на поверхности фуллеренового покрытия было замечено нами не только в статическом режиме, но и в импульсных измерениях. Возникновение таких неоднородностей наблюдалось только при существенно больших (по сравнению со статическим режимом) отбираемых токах (≥ 10 мкА) и напряженностях электрического поля.

2. Полевые эмиттеры с фуллереновыми покрытиями

Проведенные измерения и сделанные на их основе оценки показали, что эффективное образование микровыступов на поверхности фуллереновых покрытий происходит при полях $E \geq (1-5) \cdot 10^7$ В/см. Конкретные характеристики выступов (их взаимное расположение, структура и высота) сложным образом зависят от величины электрических полей и времени их воздействия, от материала и рельефа подложки, от температуры T катода и от толщины покрытия θ . Пока не удастся однозначно и непротиворечиво описать общие закономерности формирования неоднородностей поверхности покрытия и связи рельефа поверхности с перечисленными параметрами. Мы ограничимся здесь рассмотрением только двух типов микрообразований, достаточно подробно исследованных в работе:

- образований с упорядоченной структурой, объяснение природы которых позволяет лучше понять закономерности полевой эмиссии с объектов малого размера;
- одиночных выступов и распределенных структур, обеспечивающих возможности получения больших плотностей токов и предельных токов с одиночного острия.

2.1. Микрообразования с упорядоченной структурой эмиссии. Выдержка острейного катода с фуллереновым покрытием в полях $E \geq (1-5) \cdot 10^7$ В/см часто приводила к появлению на изображении эмиттера специфических упорядоченных структур в форме дуплетов, квадруплетов, триплетов, крестов, колец и т. п. Увеличенные изображения типичных упорядоченных образований приведены на рис. 8. На рис. 9 показан общий вид эмиссионных изображений катода, наблюдавшихся при разных толщинах покрытия на поверхности ребристого кристалла. На общем виде эмиссионного изображения полевого эмиттера (см. рис. 9) труднее различить особенности упорядоченных структур, однако при умеренных толщинах покрытия (меньше 2–4 мс) эти изображения несут информацию о расположении упорядоченных структур относительно характерных деталей подложки.

Было замечено, что поперечные размеры и яркость пятен с упорядоченной структурой могут меняться в процессе наблюдения. В некоторых случаях происходила быстрая перестройка структуры пятен на экране проектора, например, переходы от дуплета к квадруплету и обратно.

Можно предположить, что изменения размеров и яркости пятен, а также изменение типа упорядоченной структуры обусловлены уменьшением или увеличением количества молекул C_{60} в структуре. Уменьшение количества молекул может быть связано, например, с действием ионной бомбардировки. Увеличение их количества легко объясняется действием электрического поля. Вероятный механизм этого процесса таков. Существующие у поверхности эмиттера неоднородные электрические поля поляризуют молекулы C_{60} и перемещают их в сторону расположенных поблизости усиливающих поле неоднородностей поверхности, то есть в направлении градиента поля. В результате увеличиваются размеры исходных микрообразований.

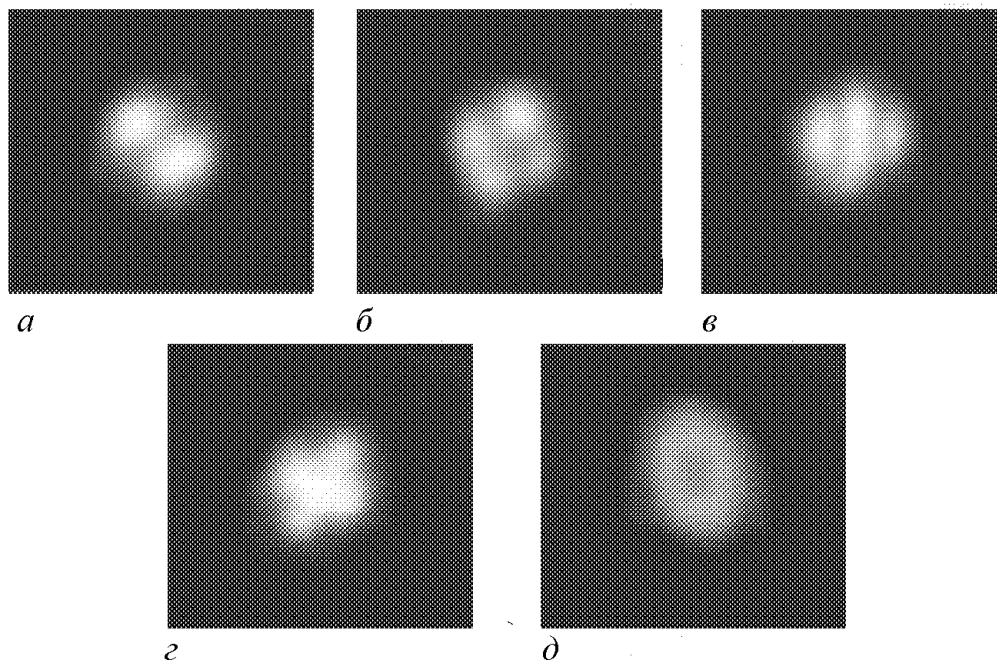


Рис. 8. Типичные упорядоченные эмиссионные изображения микровыступов на поверхности фуллереновых покрытий: *a* – дуплет; *б* – квадруплет; *в* – триплет; *г* – крест; *д* – полное кольцо

В пользу сильного влияния неоднородных полей на формирование упорядоченных микрообразований говорят данные, полученные при исследовании фуллереновых покрытий ребристого кристалла. В этом случае трудно объяснить иначе тот факт, что при толщинах покрытия приблизительно до 2–4 мс, микрообразования на поверхности ребристого кристалла группируются, в основном, вблизи усиливающих электрическое поле ребер (см. рис. 9).

Как следует из литературных данных, формирование упорядоченных эмиссионных структур, подобных описанным выше, – явление достаточно общее для полевой эмиссии. Такие же изображения наблюдались ранее при исследовании других веществ [16–21]. Наиболее подробно было изучено формирование указанных выше упорядоченных эмиссионных образований, названных Е. Мюллером «молекулярными картинами», для эмиттеров с покрытиями из органических молекул (фталоцианина меди и антрохинона). Для объяснения природы молекулярных картин были развиты две теории. В одной из них (одномолекулярной) [17] вид молекулярных

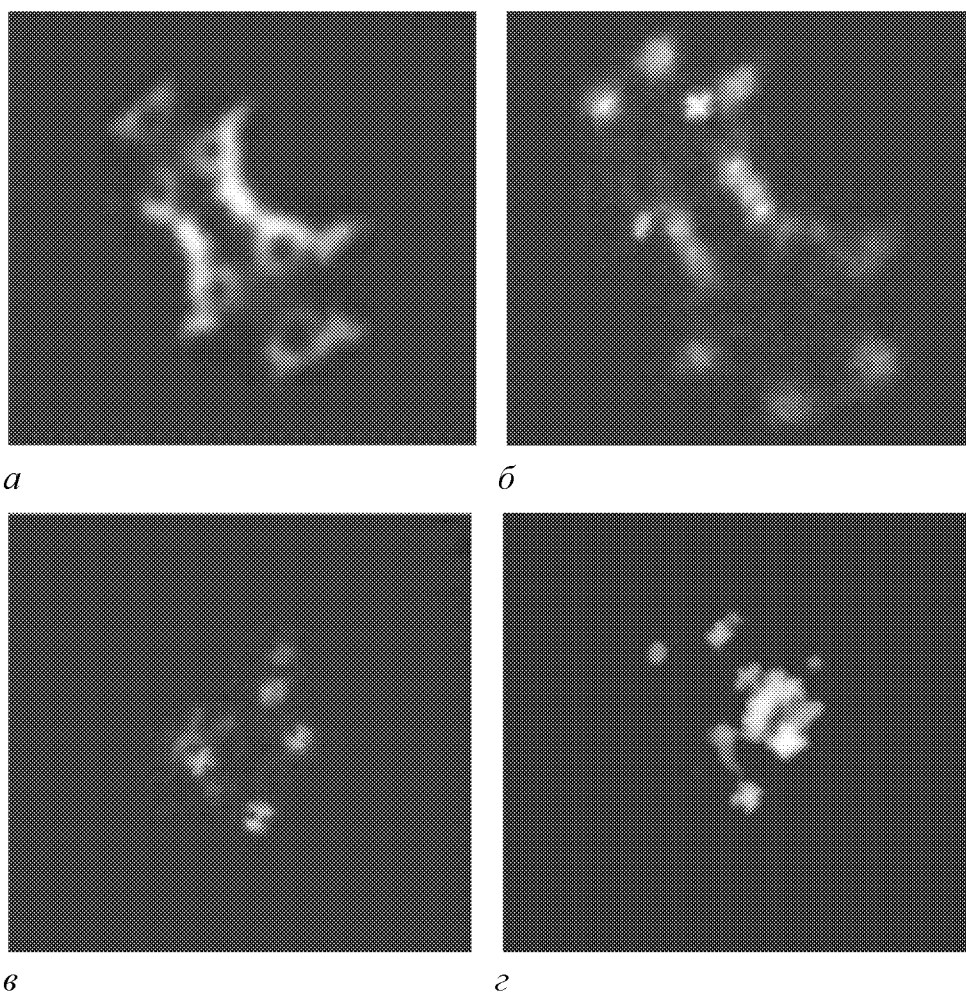


Рис. 9. Эмиссионные изображения чистого ребристого кристалла (а) и ребристого кристалла с фуллереновыми покрытиями разной толщины θ , мс: 0.3 (б); 0.5 (в); 3 (г)

картин связывался со строением адсорбированных больших молекул. Считалось, что наблюдавшаяся в экспериментах перестройка изображения обусловлена изменением ориентации молекулы относительно поверхности катода. Тот факт, что мы наблюдали те же упорядоченные изображения при исследовании фуллереновых покрытий, то есть состоящих из молекул, существенно отличающихся по своим свойствам и размерам от исследованных органических молекул, свидетельствует, как нам кажется, против молекулярной модели. Авторами [18, 21] была разработана другая, так называемая волноводная модель. В этой модели вид тех же картин объяснялся с учетом распространения электронных волн (волн де Бройля) по своеобразному волноводу, сформированному комплексом молекул. Однако и эта модель, как следует из наших данных, не вполне убедительна.

Для уточнения механизма формирования пятен с упорядоченной структурой в экспериментах с фуллереновыми покрытиями нам представлялось необходимым оценить размеры ответственных за их появление микрообразований на поверхности острья. Это потребовало измерения вольт-амперных характеристик всего острейного эмиттера, а также отдельных хорошо выделенных микрообразований. На основе полученных данных производилось построение вольт-амперных характеристик в координатах Фаулера – Нордгейма. Полученные данные использовались для определения поперечного сечения микрообразований D и их высоты h . На рис. 10 показана типичная характеристика Фаулера – Нордгейма микрообразования в виде квадруплета. Она получена на основе измерения токов непосредственно с указанного микрообразования в условиях, когда токи со всей остальной поверхности эмиттера пренебрежимо малы.

Поперечный размер микрообразований рассчитывался по методу Острома [22], а их высота – по методике, предложенной Гомером [23]. Оказалось, что высота образований, формирующих дуплеты и квадруплеты, приблизительно одинакова и близка к 1.5 нм.

Оценки, проведенные с учетом полученных данных о размерах микрообразований, дающих упорядоченные изображения, и существующей в литературе информации о твердотельных объектах из молекул фуллерена (см., например, [4]), позволили построить модели дуплета и квадруплета, показанные на рис. 11. Проведенные расчеты позволили установить, что отмеченное выше изменение структуры эмиссионных пятен, происходящее в электрическом поле, сопровождается заметными изменениями размеров микрообразований. Так, например, микрообразование, формирующее изображение в виде дуплета, при перестройке в квадруплет практически не меняло своей высоты, но уменьшалось в поперечном сечении приблизительно от 3.0 до 1.5 нм. Скачкообразное изменение структуры картин микрообразований с изменением их размеров говорит о том, что вид изображения определяется не столько

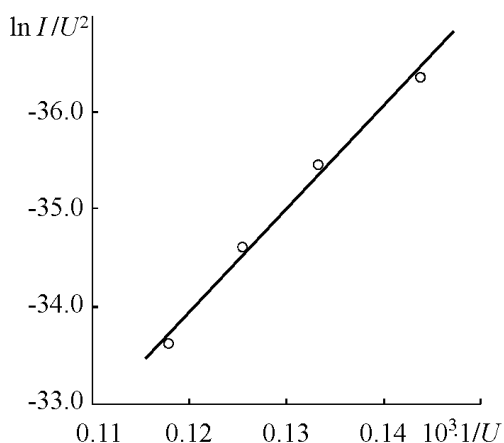


Рис. 10. Характеристика Фаулера – Нордгейма микрообразования на фуллереновом покрытии, дающего эмиссионное изображение в форме квадруплета. Ток I и напряжение U выражены соответственно в амперах и вольтах

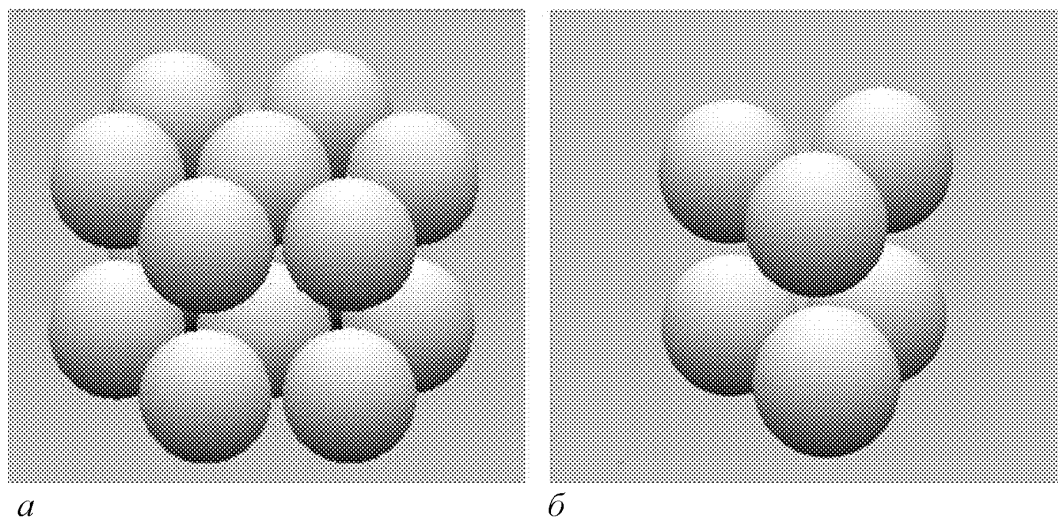


Рис. 11. Модели микрообразований, дающих упорядоченные изображения в форме дуплета (*a*) и квадруплета (*б*)

типом, структурой и ориентацией молекул, сколько размерами микрообразования, то есть имеет место своеобразный «размерный эффект». Казалось бы, это свидетельствует против молекулярной, но в пользу волноводной модели формирования упорядоченных картин эмиссии. Однако наши данные дают аргументы и против существующей волноводной модели [18, 21]. Во всяком случае, в наших экспериментах вряд ли можно считать волноводом микроструктуру, высота которой не превышает (или даже меньше) ее поперечного размера. Да и в работах [18, 21], где, по оценкам авторов, высота микрообразований из фталоцианина меди, с которых регистрировалась автоэмиссия, заметно (в 3–4 раза) превосходит их сечение, вряд ли можно отождествлять эмитирующую микроструктуру с волноводом, беспрепятственно (без отражения) каналирующим распространение электронных волн де Бройля. Действительно, вероятность выхода электронов в вакуум в типичных для автоэммиттеров условиях существенно меньше единицы, а это означает, что при построении модели необходимо учитывать отражения электронных волн внутрь твердотельной системы. Поэтому лучше, как нам кажется, подходит для описания автоэмиссии с поверхности упорядоченных микрообразований резонаторная модель. По смыслу она весьма близка к стандартной квантово-механической модели, описывающей допустимые энергетические состояния электронов в твердотельных микроструктурах.

Микрообразование, дающее упорядоченное эмиссионное изображение, можно, видимо, рассматривать как своеобразную трехмерную потенциальную яму (резонатор) с отражающими электроны стенками. При рассмотрении автоэмиссии необходимо учитывать понижение под действием электрического поля потенциального барьера у внешней по отношению к подложке границы микрообразования. Очевидно, что в автоэмиссии участвуют, в основном, электроны из зоны верхних заполненных уровней энергии данной структуры. Принято считать (см., например, [18]), что автоэмиссия микрообразований из больших органических молекул определяется обобщенными π -электронами. Для объяснения полученных нами данных можно предположить, что и в чисто углеродных фуллереновых микрообразованиях существуют обобщенные электроны. Эти электроны, двигаясь внутри микрообразования, «бомбардируют» в том числе и границу с пониженным потенциальным барьером.

Часть из них туннелирует в вакуум. Уход электронов из микрообразования должен восполняться приходом электронов из подложки через противоположную его границу.

Пространственное распределение выходящего в вакуум потока электронов, очевидно, определяется распределением амплитуды электрического поля стоячих электронных волн в рассматриваемой потенциальной яме – резонаторе, в особенности, характеристиками этого распределения у границы с пониженным потенциальным барьером. Вид распределения должен дискретным образом меняться с изменением геометрических размеров микрообразования из-за изменения моды колебаний в резонаторе, что и объясняет отмеченный выше размерный эффект.

Приведенная сугубо качественная модель формирования описанных выше упорядоченных эмиссионных картин требует, конечно, теоретической проработки, но эта модель представляется нам привлекательной, так как устраняет некоторые недостатки волноводной теории [18, 20] и позволяет понять особенности автоэмиссии микрообразований на поверхности полевого эмиттера.

2.2. Формирование неоднородных фуллереновых покрытий, обеспечивающих высокие плотности и предельные токи полевой эмиссии. Приведенные в разделе 1 данные, казалось бы, свидетельствуют о возможности создания полевых эмиттеров, работающих при пониженных рабочих напряжениях. Однако, как правило, усиливающие электрическое поле микроструктуры неустойчивы и не обеспечивают в статическом режиме стабильной эмиссии даже при токах $I \leq 1$ мкА.

Проведенные исследования показали, что устойчиво эмитирующие фуллереновые микроструктуры удается создать на поверхности ребристого кристалла. Было установлено, что при достаточно больших толщинах покрытия ($\theta > 5-10$ мс) отдельные микровыступы, первоначально группировавшиеся на ребрах (вдоль зонных линий [111]), под действием электрического поля объединяются и образуют один большой активно эмитирующий центр в области граней {023} вблизи центральной грани (110). Иногда это явление отмечалось непосредственно в процессе наблюдения картины или снятия характеристики Фаулера – Нордгейма. На рис. 12 показаны изображения эмиссионных картин экрана до (рис. 12, *а*) и после (рис. 12, *б*) слияния отдельных микровыступов в единый эмитирующий центр. С образованием это-

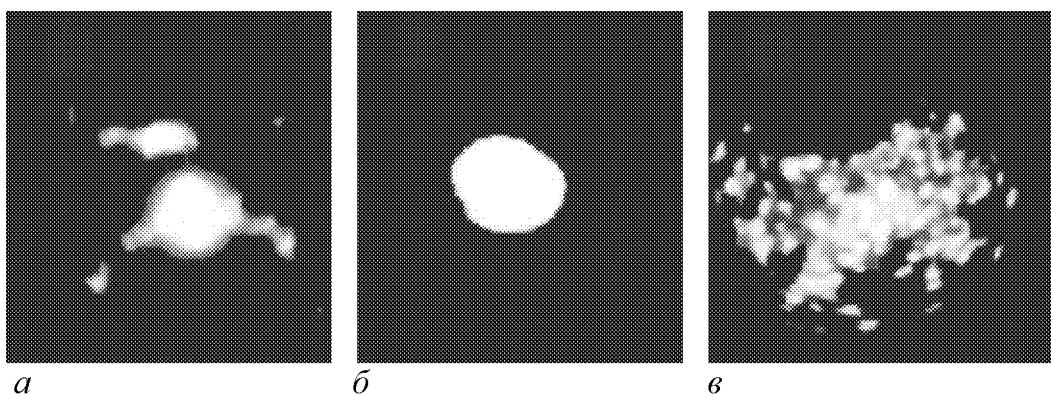


Рис. 12. Эмиссионные изображения ребристого кристалла с фуллереновыми структурами разного типа: *а* – микровыступы на ребрах; *б* – одиночный эффективно эмитирующий центр; *с* – распределенная микрокластерная структура

го центра связано существенное (до 50%) снижение величины U_I по отношению к исходному ребристому кристаллу. Первоначально нестабильное пятно стабилизировалось после непродолжительного (1–5 мин) прогрева при температуре около 950–1000 К, близкой к порогу разложения молекул фуллерена. Длительный (≥ 20 –30 мин) прогрев при такой же температуре приводил к его разрушению и формированию исходной картины ребристого кристалла. Обработанный при температуре 950–1000 К эмитирующий центр позволял отбирать с него токи приблизительно до 10 мкА. По оценкам, плотности токов при этом достигали значений порядка $10^6 - 10^7$ А/см².

Существенно отличные по своей структуре и эмиссионным свойствам покрытия удастся сформировать на ребристом кристалле после специальной подготовки его поверхности, состоящей в неоднократном нанесении и тепловом разложении достаточно толстых напыленных слоев ($\theta > 5$ –10 мс). После второго – четвертого циклов такой обработки на поверхности в присутствии электрического поля, обеспечивающего отбор эмиссионного тока порядка нескольких микроампер, формируется множество (несколько десятков) трехмерных кластеров. Созданная таким образом структура кластеров (рис. 12, в) устойчива к полевым воздействиям и позволяет получать в статическом режиме токи ориентировочно до 150 мкА с субмикронного острия. Такие структуры устойчивы к действию газовой среды. Выдержка в вакууме в течение нескольких суток практически не меняет их характеристик. Измерения показали, что в импульсном режиме токи, снимаемые с распределенной фуллереновой структуры, удастся увеличить более чем на порядок и довести до значений 1.5–2 мА.

Механизм процедуры, проведение которой необходимо для создания на поверхности ребристого кристалла эффективно эмитирующих распределенных структур, пока недостаточно ясен. Можно только предположить, что многократное напыление и разложение фуллереновых покрытий позволяет увеличить толщину переходного слоя карбида вольфрама (или карбида вольфрама с вкраплениями атомов углерода) в основании создаваемой многокластерной системы.

3. Активирование фуллереновых покрытий атомами калия

Напыление атомов калия приводило к уменьшению характерного напряжения $U_{0.002}$ для всех исследованных эмиттеров из вольфрама и эмиттеров со слоем карбида вольфрама на поверхности, при всех исследованных толщинах фуллеренового покрытия. На рис. 13, а показаны типичные кривые напыления, полученные при нанесении калия на ребристый кристалл, сформированный на поверхности острия и покрытый слоем фуллереновых молекул C_{60} толщиной $\theta = 2$ мс. Кривые 1, 2 получены в результате напыления на холодное (находящееся при комнатной температуре) острие. Кривая 3 соответствует напылению на подогретый до 650 К эмиттер. Кривая 1 измерена при большей скорости напыления, чем кривая 2.

Как показали эксперименты, быстрое напыление атомов калия на холодный эмиттер ведет к падению величины характерного напряжения $U_{0.002}$ в 3.5–4 раза при толщине покрытия около 1 мс (см. кривые 1, 2 рис. 13, а). Затем в области насыщения характерное напряжение $U_{0.002}$ слабо меняется при дальнейшем увеличении толщины покрытия. Эта область хорошо прослеживается на кривой 2.

Когда напыление заканчивается, даже в отсутствие электрического поля происходит дезактивировка эмиттера. Характерное напряжение резко увеличивается в течение 10–15 часов (см. кривую 2 рис. 13, б), затем дезактивировка замедляется и

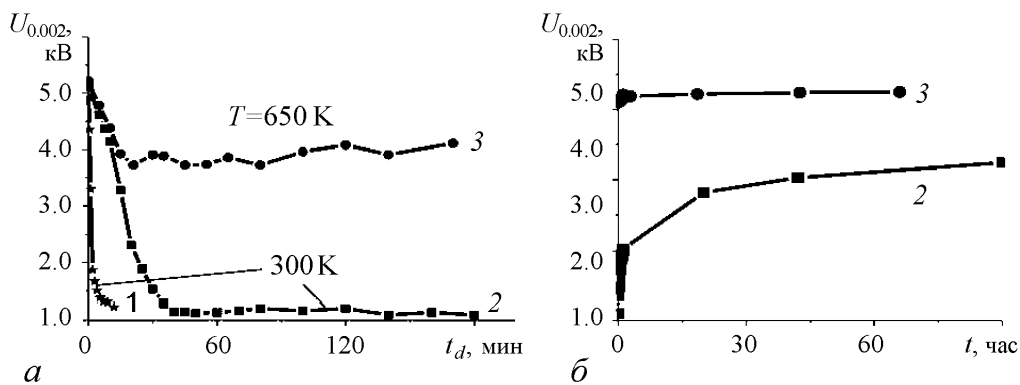


Рис. 13. Кривые напыления $U_{0.002}(t_d)$ атомов калия на поверхность ребристого кристалла, покрытого слоем молекул C_{60} толщиной $\theta = 2$ мс (а), и характеристики дезактивировки $U_{0.002}(t)$ полученных покрытий (б). Кривые 1, 2 рис. 13, а получены при комнатной температуре острия. Кривая 3 соответствует напылению на подогретый до 650 К эмиттер. Кривые 2 и 3 рис. 13, б получены при выдержке эмиттеров, созданных при измерении соответствующих характеристик 2 и 3 рис. 13, а

практически прекращается через 20–40 часов. В процессе дезактивировки напряжение $U_{0.002}$ увеличивается не до своего исходного значения, но остаточное снижение величины $U_{0.002}$ не превышает 25–30% от исходного значения.

Дезактивировка принципиально может быть связана с осаждением остаточных газов на поверхность эмиттера. Но нагрев эмиттера до 450 К, который должен был бы освободить поверхность от осевшего газа, не приводил к ощутимому изменению характерного напряжения. Падение этого напряжения при прогреве не превышало 10%.

Можно предположить, что описанная дезактивировка катода связана в значительной степени с перераспределением калия в фуллереновом покрытии, с уходом атомов калия с эмиссионно-активных участков поверхности, например, с миграцией калия с усиливающих поле микроструктур в долины между ними. Возможным представляется и уход калия с поверхности покрытия в его толщу. Наши измерения, выполненные при напылении калия с разными температурами эмиттера, свидетельствуют в пользу такого объяснения. Очевидно, что скорость перераспределения калия в покрытии должна быть больше при повышенной температуре катода, и мы связываем изменение вида кривых напыления при большей температуре с этим процессом (сравни кривую 3 рис. 13, а, измеренную при температуре 650 К, с кривыми 1, 2, полученными при комнатной температуре).

В наших экспериментах уровень насыщения кривых напыления практически не менялся при комнатной температуре в результате сравнительно небольшого увеличения скорости $d\theta/dt$ напыления калия (кривые 1 и 2 на рис. 13, а). Отсутствие таких изменений представляется вполне естественным, если при измерении обеих характеристик 1 и 2 рис. 13, а скорость $d\theta/dt$ напыления калия была больше скорости его ухода с эмиссионно активных мест. В таком случае выход этих характеристик в насыщение связан с максимальным и одинаковым снижением работы выхода, которое достигается при толщинах слоя калия на поверхности $\theta > 1$ мс. При таких толщинах работа выхода эмитирующих участков поверхности, видимо, близка к работе выхода калия и не меняется с толщиной покрытия.

Для объяснения вида кривых напыления, измеренных при повышенной температуре эмиттера, необходимо учесть не только увеличение при повышенной температуре скорости ухода калия с эмиссионно-активных мест покрытия, но также и то обстоятельство, что скорость такого перераспределения калия при малых толщинах покрытия ($\theta < 1$ мс) должна возрастать с величиной θ . Об этом говорят, например, данные работы [24], из которой следует, что энергия связи атомов калия с подложкой при толщине калиевого покрытия меньше монослоя падает с увеличением θ . Если учесть указанные два обстоятельства, удастся объяснить обнаруженное в эксперименте повышение уровня насыщения характеристики напыления при нанесении калия на подогретое острие. Подъем уровня насыщения кривой 3 на рис. 13, а, измеренной для нагретого до 650 К эмиттера, связан, видимо, именно с тем, что при данной температуре скорость ухода калия с эмиссионно-активных мест приближается к скорости напыления при толщине покрытия $\theta \approx 0.5$ мс. В этом случае дальнейшее напыление атомов калия не должно менять толщины покрытия и степени активировки эмиттера. Именно по этой причине падение характерного напряжения при напылении калия на нагретый эмиттер не превышало приблизительно 25–30%.

Покрытие, нанесенное напылением атомов калия на нагретый эмиттер, оказалось гораздо более стабильным, чем покрытие холодного эмиттера. Изменение уровня активировки, достигнутого при снятии характеристики 3, рис. 13, а, не превышало 2–3% при выдержке эмиттера в течение интервала времени свыше 60 часов (см. кривую 3, рис. 13, б). Это свидетельствует о том, что к моменту завершения напыления, оканчивается также и перераспределение калия в покрытии. Кроме того, отсюда же следует, что осаждение остаточного газа слабо влияет на приготовленное таким образом покрытие.

4. Активировка потоком ионов калия

Обработка фуллеренового покрытия потоком ионов калия ведет к более сильной активировке нагретого катода, чем при активировке напылением атомов калия (сравни кривые 1 и 2 рис. 14). Дополнительное снижение величины характерного напряжения принципиально можно было бы связать с изменением под действием ионной бомбардировки рельефа поверхности. Однако в работе не было выявлено таких изменений. Поэтому повышенную эффективность ионной активировки скорее можно объяснить формированием в покрытии под влиянием ионной бомбардировки специфических сложных образований типа эндоэдралов $K@C_{60}$ и/или экзоэдралов $C_{60}@K$ [4, 25]. Как следует из [4, 26], введение в покрытие такого сорта молекул может снизить его работу выхода.

Оценки, выполненные нами на основе данных работ [4, 25], свидетельствуют, что при измерении характеристики 2 рис. 14 в типичных для нашего эксперимента условиях количество образующихся в покрытии эндоэдралов существенно меньше монослойного. Если и количество экзоэдральных молекул, появляющихся в покрытии в результате ионной бомбардировки, также невелико, представлялось целесообразным продлить активировку потоком ионов калия. Учитывая это, было выполнено еще два этапа активировки полевого эмиттера потоком ионов. Характеристики 3 и 4 демонстрируют изменения напряжения $U_{0.002}$, происходившие соответственно на втором и третьем этапах обработки. Перед каждым последующим этапом, покрытие,

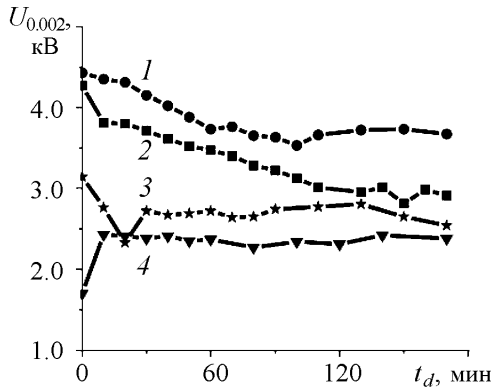


Рис. 14. Характеристики $U_{0.002}(t_d)$, полученные при активировке потоками атомов (кривая 1) и ионов калия (2–4) фуллеренового покрытия толщиной 2 монослоя на ребристом кристалле. Активировки атомами и ионами калия выполнены при температуре катода $T = 650$ К. Кривые 2–4 демонстрируют изменения величины характерного напряжения $U_{0.002}$ в последовательности трех этапов обработки покрытия потоком ионов

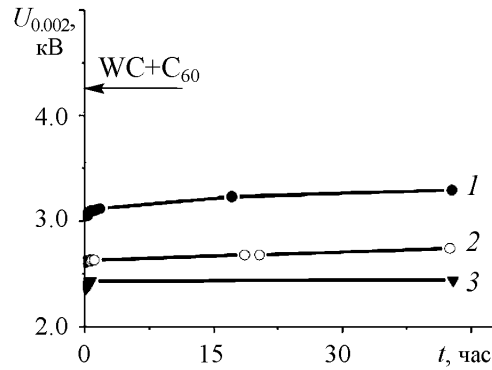


Рис. 15. Изменения во времени величины характерного напряжения $U_{0.002}$ после окончания трех стадий обработки (соответственно кривые 1–3) фуллеренового покрытия на ребристом кристалле потоком ионов калия. Стрелкой указано значение $U_{0.002}$ для исходного (не активированного калием) ребристого кристалла с фуллереновым покрытием

сформированное на предыдущем этапе, выдерживалось около 50 часов при комнатной температуре в отсутствие электрического поля. После такой выдержки на его поверхность наносилось два монослоя фуллереновых молекул, эмиттер нагревался до температуры 650 К и после этого обрабатывался потоком ионов калия.

Как показали эксперименты, эмиссионные свойства покрытий, активированных потоком ионов калия, слабо меняются во времени. На рис. 15 показаны изменения величины характерного напряжения $U_{0.002}$ после каждой из трех описанных выше стадий обработки покрытия потоком ионов калия (кривые 1–3). Изменения величины $U_{0.002}$ после окончания последней (третьей) стадии обработки не превышало приблизительно 5% в течение времени свыше 40 часов. Такая повышенная стабильность активированных ионами калия покрытий объясняется, видимо, тем, что молекулы $K@C_{60}$ и $C_{60}@K$ менее подвижны в покрытии, чем атомы калия. Полное уменьшение характерного напряжения $U_{0.002}$ после всех циклов обработки достигало примерно двух раз по сравнению с начальной величиной для ребристого кристалла, покрытого молекулами C_{60} . На рис. 15 величина $U_{0.002}$ для ребристого кристалла, покрытого молекулами $C_{60}(WC+C_{60})$ указана стрелкой.

5. Воздействие прогрева на функционирование активированных калием катодов

Фуллереновые покрытия, созданные в результате активировки атомами и ионами калия нагретого до 650 К острия, устойчивы не только к воздействию газовой среды. Они слабо меняют свои свойства при последующем прогреве в широком интервале температур ориентировочно до 1100–1200 К. Заметное повышение напряжения $U_{0.002}$ происходило только при температурах, превышающих примерно 1200 К. На рис. 16 показаны изменения с температурой величины характерного напряжения $U_{0.002}$ для катодов, созданных при активировке фуллереновых покрытий атомами (кривая 1) и ионами (кривая 2) калия. В каждой точке производился прогрев като-

да при фиксированной температуре и на графиках указаны установившиеся значения $U_{0.002}$. На начальном участке зависимости $U_{0.002}(T)$ в интервале температур до 1100–1200 К после введения накала подогревателя катода значение $U_{0.002}$ устанавливалось за интервал времени не более 10–15 мин. и практически не менялось при дальнейшем прогреве. Более длительное (до 1.5–2 часов) установление величины $U_{0.002}$ характерно только для участка резкого подъема характеристики $U_{0.002}(T)$.

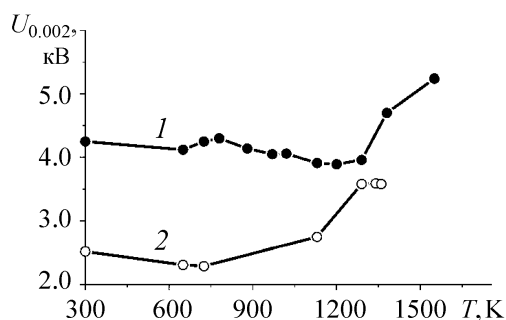


Рис. 16. Зависимости от температуры прогрева T значений характерного напряжения $U_{0.002}$ для катодов с фуллереновым покрытием на поверхности ребристого кристалла, активированных потоками атомов (кривая 1) и ионов (кривая 2) калия. Активирование проводилось при температуре исходного покрытия 650 К

должно испаряться при температурах $T < 1100$ К. Такое испарение неизбежно привело бы к дезактивировке катода и к росту величины $U_{0.002}$, если бы не существовало механизма восстановления активирующего слоя. Нам представляется, что такой механизм существует и связан с диффузией из толщи фуллеренового покрытия к поверхности атомов калия, скопившихся там в процессе активировки.

Резкая дезактивировка катодов, обработанных потоками атомов и ионов калия при температурах $T > 1200$ К, кажется вполне естественной и, очевидно, обусловлена как разрушением молекул C_{60} , $K@C_{60}$ и $C_{60}@K$, так и быстрым испарением всех активирующих катод компонентов.

Заключение

Подводя итоги работы, укажем важнейшие ее результаты.

- Разработаны и изучены методы создания полевых эмиттеров с покрытиями из молекул фуллерена C_{60} . Определены закономерности и механизмы формирования микроструктур на поверхности фуллереновых покрытий в процессе их создания, а также при термической и полевой их обработке. Созданы эмиттеры с фуллереновым покрытием, обеспечивающие стабильные токи ориентировочно до 150 мкА в статическом и до 1.5–2 мА в импульсном режимах с одиночного субмикронного острия.
- Изучено активирование полевых эмиттеров с фуллереновым покрытием потоками атомов и ионов калия. Определен механизм дезактивировки активированных атомами калия эмиттеров, связанный с перераспределением калия в покрытии. Установлено, что долговременного снижения характерных напряжений ориентировочно в 2 раза удастся достичь, обрабатывая фуллереновое покрытие потоком ионов калия. Изучено влияние сильных электрических полей и прогрева на структуру поверх-

ности и эмиссионные характеристики активированных калием эмиттеров. Получены данные, свидетельствующие о том, что повышенная эффективность активировки эмиттеров потоком ионов калия может быть связана с формированием в фуллереновом покрытии эндоэдральных ($K@C_{60}$) и/или экзоэдральных ($C_{60}@K$) молекул.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №02-02-16211 и №05-02-16936).

Библиографический список

1. Гуляев Ю.В., Григорьев Ю.А., Сеницын Н.И. и др. // Материалы Всероссийской межвузовской конференции «Современные проблемы электроники и радиофизики СВЧ». Саратов: Изд. ГосУНЦ «Колледж», 1997. С. 90.
2. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд-во МФТИ Физматкнига, 2001. 287 с.
3. Бобков А.Ф., Давыдов Е.В., Зайцев С.В., Карнов А.В., Козодаев М.А., Николаева И.Н., Попов М.О., Скороходов Е.Н., Суворов А.П., Чеблуков Ю.Н. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 6. С. 95.
4. Елецкий А.В. // УФН. 2000. Т. 170. № 2. С. 113.
5. Yue G.Z., Qiu Q., Gao Bo, Cheng Y., Zhang J., Shimoda H., Chang S., Lu J.P., Zhou O. // Appl. Phys. Letters. 2002. Vol. 81. № 2. P. 355.
6. Fursey G.N., Novikov D.V., Dyuzhev G.A., Kotcheryzhenkov A.V., Vassiliev P.O. // Appl. Surf. Sci. 215(2003). P. 135.
7. Yoon Huh, Jeong Yong Lee, Cheol Jin Lee // Thin Solid Films. 475(2005). P. 267.
8. Milne W.I., Teo K.B.K., Amaratunga G.A.J., Legagneux P., Gangloff L., Shnell J.-P., Semet V., Thien Binh V, Groening O. // J. Mater. Chem. 2004. 14. P. 933.
9. Бочаров Г.С., Елецкий А.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 7. С. 126.
10. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г. // Journal of Communications Technology and Electronics. 2000. Vol. 45. Suppl. 1. P. 110.
11. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Ефремов А.А., Поляков А.С. // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 2. С. 105.
12. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Поляков А.С. // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 2. С. 111.
13. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Веселов А.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 7. С. 110.
14. Соминский Г.Г., Тумарева Т.А., Веселов А.А., Ефремов А.А. // В сб. XII зимняя школа-семинар по СВЧ электронике и радиофизике (Саратов, 28 января – 3 февраля 2003 г.). Материалы школы-семинара. Саратов: Изд. ГосУНЦ «Колледж», 2003. С. 31.
15. Логинов М.В., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 11. С. 45.
16. Müller E.W. // Zs. Naturforsch. 1955. Vol. 27. P. 290.
17. Melmed A.J., Müller E.W. // Journal of Chem. Phys. 1958. Vol. 29. № 5. P. 1037.
18. Комар А.П., Комар А.А. // ЖТФ. 1961. Т. 31. № 2. С. 231.
19. Шишкин В.А. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Институт Электрохимии АН СССР (Москва). 1962.

20. *Комар А.П., Савченко В.П.* // Доклады АН СССР. 1964. Т. 158. № 6. С. 1310.
21. *Савченко В.П.* // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ-мат. наук. ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР (Ленинград). 1966.
22. *Oostrom A.G.J.* // Philips Research Reports. Supplement. 1966. № 1. P. 1.
23. *Gomer R.* // Journal Chem. Phys. 1957. Vol. 28. № 3. P. 457.
24. *Овчинников А.П.* // ФТТ. 1967. Т. 9. № 2. С. 628.
25. *Campbell E.E.B., Tellmann R., Krawez N., Hertel I.V.* // J. Phys. Chem. Solids. 1997. Vol. 58. № 11. P. 1763.
26. *Satoru Suzuki, Fumihito Maeda, Yoshio Watanabe, Toshio Ogino* // Phys. Rev. 2003. Vol. B67, 115418.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет *Поступила в редакцию* *10.03.2006*

FIELD EMITTERS WITH FULLERENE COATINGS AND THEIR ACTIVATION

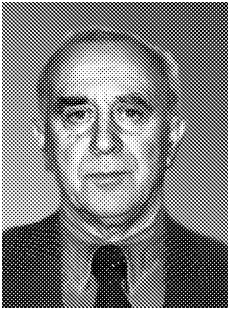
*T.A. Tumareva, G.G. Sominskii, A.K. Bondarenko,
A.N. Morozov, I.A. Svetlov*

Methods of fullerene-coated tip field emitter creation were worked out and investigated. Basic rules and mechanisms of the microstructure origin on the fullerene surface during coverage formation and treatment (thermal and field) were determined. The emitters with fullerene coatings were made that secure stable currents from the single submicron tip up to 150 μ A at static regime and up to 1.5–2 mA at pulsed one. Activation of the fullerene-coated field emitter by potassium atom and ion flows was studied. The rapid operating voltage increase immediately after the end of activation by potassium atoms was discovered and explained. It was shown that lasting operating voltage decrease up to two times is possible to reach treating the fullerene coating by the potassium ion flow. Obtained results attest that efficiency of the fullerene coating activation by the potassium ion flow may be connected with formation of endohedral ((K@C₆₀) and/or exohedral (C₆₀@K) molecules in the coverage.



Тумарева Татьяна Алексеевна – родилась в Ленинграде (1937), окончила (1960) Ленинградский политехнический институт (ныне Санкт-Петербургский государственный политехнический университет – СПбГПУ). После окончания работала в Государственном оптическом институте, а с 1964 года – в ЛПИ. Защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (ЛПИ, 1972), посвященную созданию и исследованию полевых эмиттеров с разнообразными активирующими покрытиями. В настоящее время – старший научный сотрудник кафедры физической электроники СПбГПУ. Научные интересы связаны с разработкой и исследованием полевых эмиттеров. Разработала оригинальные методы диагностики полевых эмиттеров и формируемых ими электронных потоков. Разработала перспективные полевые эмиттеры с фуллереновыми покрытиями. Автор более 100 печатных работ и 3 изобретений.

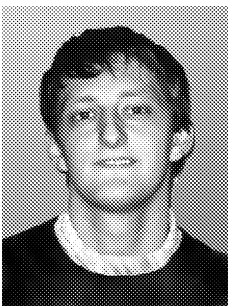
Соминский Геннадий Гиршевич – родился в Ленинграде (1935), окончил (1960) Ленинградский политехнический институт (впоследствии – СПбГПУ). После окончания работает в ЛПИ – СПбГПУ. Защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (ЛПИ, 1967) и доктора физико-математических наук (ЛПИ, 1984), посвященные исследованию мощных СВЧ-устройств со скрещенными полями. В настоящее время – профессор кафедры физической электроники СПбГПУ. Организовал и возглавляет с 1968 года по настоящее время лабораторию сильноточной и сверхвысокочастотной электроники при кафедре физической электроники. Научные интересы связаны с исследованием физических процессов в электронном пространственном заряде высокой плотности – своеобразной активной среде мощных вакуумных устройств, с выявлением роли этих процессов в функционировании электронных устройств, с поиском методов совершенствования существующих и создания устройств нового типа. Разработал оригинальные методы диагностики интенсивных электронных потоков, а также методы управления происходящими в них процессами с помощью неоднородных электрических и магнитных полей. Кроме того, в последние годы занимается исследованиями и созданием полевых эмиттеров интенсивных электронных потоков. Участвовал в разработке перспективных полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями. Автор более 200 печатных работ, в том числе учебного пособия по СВЧ-электронике и 17 изобретений.



Бондаренко Анна Константиновна – родилась в Ленинграде (1982), окончила Санкт-Петербургский государственный политехнический университет в 2005 году со степенью магистра. Студенткой кафедры физической электроники радиофизического факультета участвовала в изготовлении и исследовании полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями. Автор 3 печатных работ.



Морозов Александр Николаевич – родился в Ленинграде (1984), студент 5 курса кафедры физической электроники радиофизического факультета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета (СПбГПУ). Студентом 4-го курса привлекался к работам по ремонту и изготовлению элементов экспериментальной установки. В настоящее время участвует в экспериментальном исследовании полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями. Автор одной печатной работы.



Светлов Илья Александрович – родился в Ленинграде (1983), студент 6 курса кафедры физической электроники радиофизического факультета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. В 2005 году стажировался в Техническом университете города Ганновер (Германия). Занимался численными расчетами и изготовлением системы формирования потока ионов калия для активирования острых полевых эмиттеров, участвовал в исследовании полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями. Автор 5 печатных работ и одного изобретения.