

11;12

Острийные полевые эмиттеры с фуллереновым покрытием

© Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский, А.А. Ефремов, А.С. Поляков

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: tumareva@rphf.spbstu.ru, sominski@rphf.spbstu.ru

(Поступило в Редакцию 6 июля 2001 г.)

Изучены закономерности формирования и характеристики фуллереновых покрытий на поверхности острижных полевых эмиттеров из вольфрама, а также эмиттеров со сформированным на их поверхности ребристым кристаллом. Выявлено влияние электрических полей и термической обработки на структуру и эмиссионные характеристики фуллереновых покрытий. Разработаны и испытаны способы создания на поверхности покрытий микровыступов, существенно усиливающих поле. Продемонстрирована возможность создания эмиттеров с одиночным микровыступом, обеспечивающим плотности тока эмиссии до $10^6 - 10^7$ А/см², а также фуллереновых покрытий в виде распределенной микрокластерной структуры, обеспечивающих в статическом режиме токи с одиночного микронного острия свыше 100 мА.

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 в качестве специальных защитных покрытий, повышающих долговечность полевых эмиттеров. Кажется привлекательным использование для формирования таких покрытий простого и дешевого материала — углерода. Однако, создавая защитное покрытие, необходимо одновременно обеспечить высокую эффективность полевого эмиттера. Если учесть большую работу выхода углеродных материалов (например, у графита работа выхода $e\phi \sim 4.7$ eV), то существует практически единственная возможность получения при малых напряжениях больших токов с острижных эмиттеров, имеющих углеродное покрытие. Для этого необходимо сформировать на их поверхности микровыступы, усиливающие электрическое поле. Именно трудности создания такого рода структур и реализации самого процесса нанесения покрытий из этого высокотемпературного материала препятствуют широкому применению углерода. Большие возможности в создании покрытий с микроструктурами, усиливающими электрическое поле, казалось бы, открывает использование нанотрубок [3,4]. Но пока и их применение не позволило создать острижные катоды с приемлемыми токовыми характеристиками, поскольку до сих пор не разработано достаточно простых технологий формирования упорядоченных структур из нанотрубок. Мы решили рассмотреть возможности использования для покрытия полевых эмиттеров родственного материала — молекул фуллерена C₆₀. Этот материал не применялся ранее для таких приложений. Однако мы исходили из предположения, что большие шарообразные молекулы C₆₀ легче использовать, чем нанотрубки, для создания на поверхности тугоплавких материалов уси-

ливающих поле микроструктур. Уже первые полученные нами данные [5,6] подтвердили в основном эти ожидания. Поэтому исследования были продолжены. В данной работе обобщаются результаты нашего исследования фуллереновых покрытий на поверхности острижных полевых эмиттеров из вольфрама.

Методика исследования

Эксперименты выполнены в автоэмиссионном проекте. Фуллереновые покрытия напылялись на острижный полевой эмиттер из ячейки Кнудсена [7]. Чтобы определить структуру покрытий, наблюдались увеличенные в $10^5 - 10^6$ раз эмиссионные изображения вершины острия на экране проектора. Для выявления влияния покрытий на характеристики полевых эмиттеров наряду с этим производилось измерение вольт-амперных характеристик всего острия и отдельных выделенных структур на его поверхности. Кроме того, контролировались значения напряжений U_I , необходимых для получения фиксированных токов I автоэмиссии. Характерные особенности зависимостей U_I от времени напыления (“кривых напыления”) позволили приблизительно определять толщину покрытий или выявлять моменты структурных преобразований, связанных с возникновением (или пропаданием) микровыступов на поверхности эмиттера, усиливающих электрическое поле.

Для регистрации изображений экрана проектора применялась чувствительная телевизионная камера. Сигналы с телекамеры с помощью специального контроллера оцифровывались и передавались в персональный компьютер, который использовался для их архивирования и последующей обработки. Такая система позволяла надежно фиксировать изображения при чрезвычайно малых токах с острия ориентировочно вплоть до значений $I \sim 0.01 - 0.02$ мА. При этом обеспечивалась скорость регистрации до 24 кадров в секунду. Высокие показатели чувствительности и быстродействия использованной

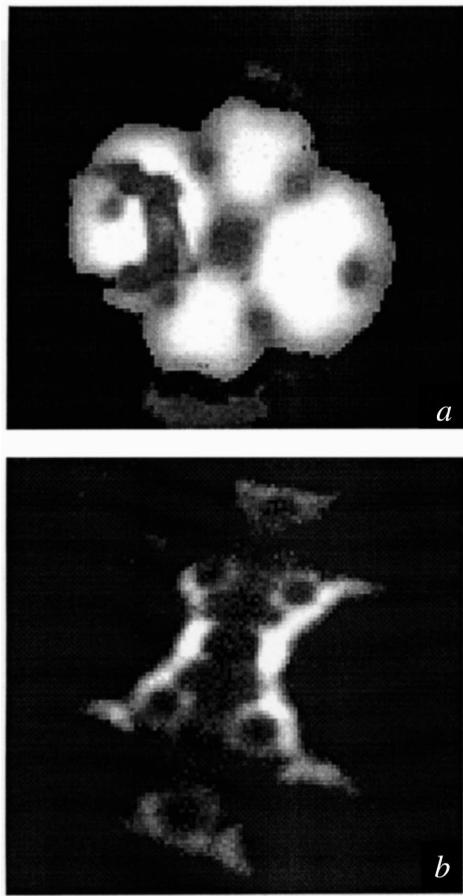


Рис. 1. Эмиссионные изображения монокристалла вольфрама (*a*) и ребристого кристалла (*b*). Слева на рис. 1, *a* (а также на некоторых последующих эмиссионных изображениях) видна тень держателя полевого эмиттера.

системы наблюдения эмиссионных изображений позволили при необходимости свести к минимуму влияние электрического поля на структуру покрытия в процессе ее регистрации, даже в статическом режиме. Дополнительно уменьшить влияние электрических полей при регистрации характеристик эмиттера можно было, проводя измерения в режиме коротких (длительностью $\tau \sim 4 \mu\text{s}$) импульсов с регулируемой, но невысокой частотой следования $f \leq 400 \text{ Hz}$. Осуществленная возможность снижения действия электрических полей во время измерений позволила лучше понять влияние электрических полей, специально создаваемых в процессе обработки покрытий.

Исследовалось влияние на изучаемые параметры полевых эмиттеров количества наносимого вещества (толщины покрытия Θ ориентировочно до 50–100 монослоев), температуры подложки T (от комнатной до 2800 К) и электрических полей, создаваемых при приложении напряжения U между катодом и экраном (приблизительно до 10^8 V/cm). Основные эксперименты выполнены при давлениях остаточного газа в экспериментальном приборе $\sim 10^{-10} - 10^{-9} \text{ Torr}$.

На вершине вольфрамового острия с помощью термической обработки перед нанесением фуллереновых покрытий создавался монокристалл. Тепловая обработка напыленных фуллереновых слоев при температуре $\geq 950 - 1000 \text{ K}$ приводила к разложению молекул фуллерена и к формированию на вершине острия так называемого ребристого кристалла со слоем карбида вольфрама на его поверхности [8]. Обратный переход от ребристого кристалла к чистому монокристаллу вольфрама ("очистку" эмиттера) удавалось осуществить прогревом острия при температурах, близких к предельным, или прогревом при более низких температурах после предварительного существенного (на несколько порядков) увеличения давления в приборе. Типичные изображения вольфрамового острия и ребристого кристалла представлены на рис. 1. Исследования выполнены с вольфрамовыми острийными эмиттерами, имеющими диаметр вершины ориентировочно от 0.3 до $2 \mu\text{m}$. Изучено формирование фуллереновых покрытий, нанесенных как на монокристалл вольфрама, так и на ребристый кристалл. Основные результаты, которые будут описаны ниже, получены хоть и с использованием описанной выше слабовозмущающей методики измерений, но в статическом режиме. Поэтому там, где это специально не оговаривается, речь идет именно о статическом режиме.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1) Характеристики фуллереновых покрытий, формируемых в отсутствие сильного воздействия электрического поля. Как показали эксперименты, если наносить покрытие в отсутствие электрического поля у острия, и на чистом вольфраме и на ребристом кристалле на ранних стадиях напыления формируется довольно однородный по поверхности слой молекул фуллерена без ярко выраженных выступов. Сначала с ростом его толщины в силу увеличения работы выхода поверхности при фиксированном напряжении U уменьшается ток на экран и по этой же причине повышаются напряжения U_I , необходимые для получения фиксированного тока I . Дальнейшие изменения напряжений U_I существенно зависят от величины регистрируемого тока автоэмиссии I . Это иллюстрирует рис. 2, на котором сравниваются "кривые напыления" $u_I(t)$ (зависимости от времени напыления t величины u_I , равной отношению напряжения U_I , измеренного в момент t , к его начальному значению $U_I(0)$ в момент времени $t = 0$). Кривые 1 и 2 получены соответственно при токах 0.02 и $0.25 \mu\text{A}$. Характеристики напыления на ребристый кристалл показаны также на рис. 3. Здесь сравниваются зависимости $u_{0.02}(t)$, полученные при одинаковом токе $I = 0.02 \mu\text{A}$, но при разных скоростях нанесения фуллеренового покрытия (разных накалах ячейки Кнудсена).

Не останавливаясь пока на причинах изменения вида кривых напыления с ростом регистрируемого эмиссионного тока, сделаем некоторые полезные выводы о характеристиках фуллереновых покрытий на основе данных,

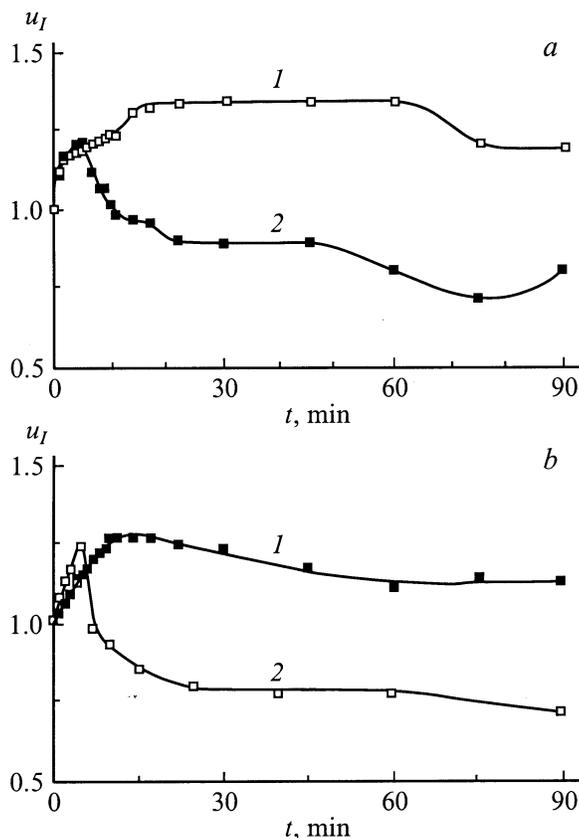


Рис. 2. Нормализованные кривые напыления $u_I(t)$ для чистого вольфрама (а) и ребристого кристалла (б). 1, 2 получены соответственно при $I = 0.02$ и $0.25 \mu\text{A}$.

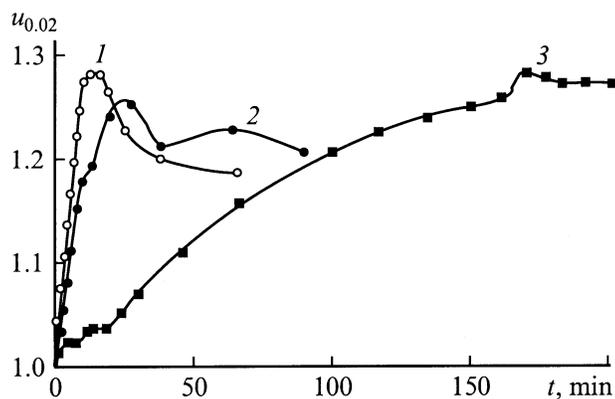


Рис. 3. Кривые напыления $u_{0.02}(t)$ для ребристого кристалла, измеренные при токе $I = 0.02 \mu\text{A}$ и разных температурах ячейки Кнудсена. T, K : 1 — 600, 2 — 580, 3 — 550.

полученных при токе $I = 0.02 \mu\text{A}$, т.е. в условиях минимального воздействия электрических полей в процессе измерений. В таких условиях после достижения некоторого максимального значения u_{Im} величина u_I слабо уменьшается с ростом толщины покрытия в случае ребристого кристалла и практически не меняется в течение длительного времени при напылении на чистый

вольфрам. Характеристики $u_I(t)$, измеренные при разных скоростях напыления, качественно подобны и отличаются в основном временем t_m достижения величины u_{Im} . Интервал времени t_m падает с ростом скорости напыления. Обычно скорость напыления покрытий определяется на основе кривых напыления. Форма приведенных на рис. 2, 3 характеристик напыления типична для автоэмиссионных систем, работа выхода которых увеличивается с толщиной покрытия. Приближение напряжения u_I к максимальному значению u_{Im} на кривых напыления можно связать с достижением монослойного покрытия. Если придерживаться этой точки зрения, то из приведенных на рис. 3 характеристик следует, что монослойные покрытия создавались на ребристом кристалле за времена ~ 15 (кривая 1), ~ 30 (кривая 2) и ~ 175 min (кривая 3). По тем же соображениям при выбранной скорости напыления на чистый вольфрам монослойное покрытие на его поверхности формировалось за время ~ 20 min (рис. 2, а).

Сравнение значений напряжения $U_{0.02}$, необходимых для получения фиксированных токов с чистого вольфрама и с вольфрама, покрытого фуллереновой пленкой толщиной $\Theta \sim 1.5\text{--}2$ монослоя (mL), позволяет определить работу выхода $e\phi$ фуллеренового покрытия. В соответствии с полученными данными эта работа выхода приблизительно равна 5.5 eV .

Проведенные оценки скорости напыления покрытий и работы выхода возможны, с нашей точки зрения, только в условиях, когда покрытие достаточно однородно и на нем отсутствуют участки сильного локального усиления электрического поля, обусловленные формированием объемных микроструктур. Такие условия, даже при выбранной слабозмущающей методике измерений, нам удалось реализовать только при толщинах покрытия $\Theta < 2\text{--}4 \text{ mL}$. Рис. 4 иллюстрирует типичные изменения вида эмиссионной картины на разных стадиях нанесения фуллеренового покрытия на вольфрамовое острие. Проведенные наблюдения свидетельствуют, что при толщинах покрытия $\Theta \sim 0.2\text{--}1.1 \text{ mL}$ существуют лишь незначительные неоднородности эмиссии в виде отдельных малых пятнышек. Неоднородности увеличиваются с толщиной покрытия, однако вплоть до $\Theta \sim 2\text{--}4 \text{ mL}$ они дают сравнительно небольшой вклад в полный эмиссионный ток острия. Именно поэтому хорошо различимо исходное распределение эмиссии вольфрамового острия. Лишь при больших толщинах покрытия возникают яркие эмиссионные пятна, связанные с ростом на поверхности микровыступов, существенно усиливающих электрическое поле. При этом на эмиссионном изображении уже не видна картина подложки.

2) Влияние электрического поля на характеристики фуллереновых покрытий. Отмеченное формирование объемных микрообразований на фуллереновом покрытии, видимо, связано даже с кратковременным действием тех сравнительно слабых электрических полей, которые были необходимы для получения эмиссионного изображения на экране проектора. В пользу такого объяснения говорит существенное изменение

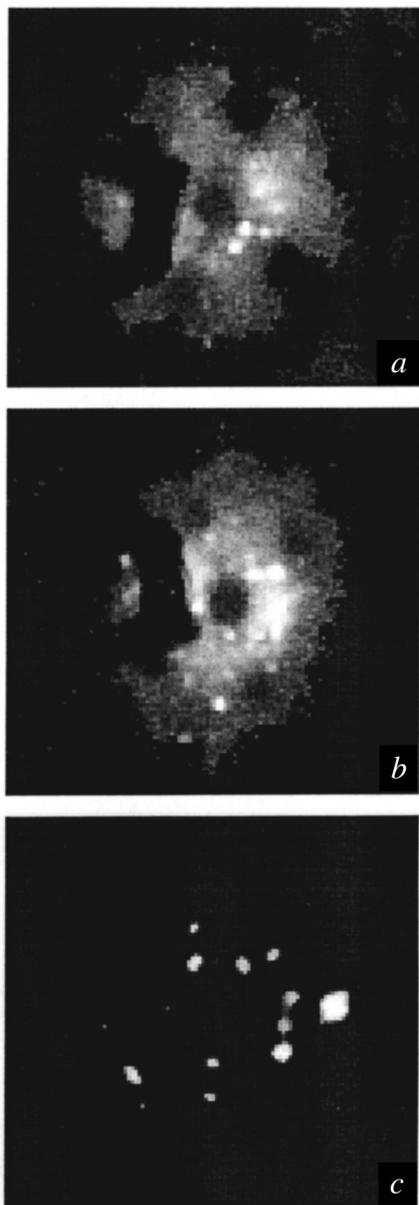


Рис. 4. Эмиссионные изображения вольфрамового острия, зарегистрированные при $I = 0.02 \mu\text{A}$, Θ , mL: a — 0.2, b — 1.1, c — 5.

вида кривых напыления, происходящее при увеличении регистрируемого тока (сравни характеристики I и 2 на рис. 2). Видимо, контроль изображений экрана при больших эмиссионных токах (и соответственно больших напряжениях) ведет к перестройке покрытия уже в процессе измерений. На рис. 5 показана серия эмиссионных изображений, полученных при токе эмиссии $0.25 \mu\text{A}$. Уже при толщинах покрытия $\Theta \leq 0.5 \text{ mL}$ во время наблюдения в этом режиме на поверхности вольфрамового острия формируются микронаросты, дающие заметный вклад в эмиссию. При больших толщинах неоднородности растут настолько сильно, что даже при значении $\Theta = 1.7 \text{ mL}$ картина подложки неразличима. Именно с

усилением поля на неоднородностях и связано резкое падение кривых напыления, измеренных при токе $0.25 \mu\text{A}$, по сравнению с аналогичными характеристиками, полученными при $0.02 \mu\text{A}$.

О влиянии электрического поля говорят не только приведенные данные. Были выполнены и специальные эксперименты, в которых сформированные покрытия выдерживались в электрическом поле. Наглядно отражает

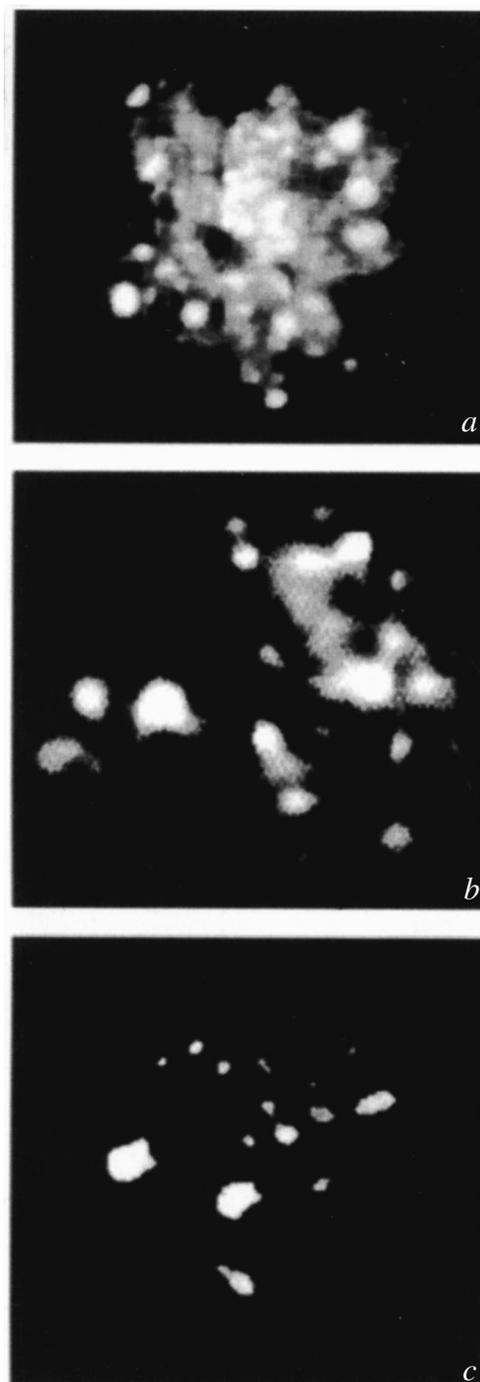


Рис. 5. Эмиссионные изображения вольфрамового острия, зарегистрированные при $I = 0.25 \mu\text{A}$, Θ , mL: a — 0.5, b — 1.7, c — 4.5.

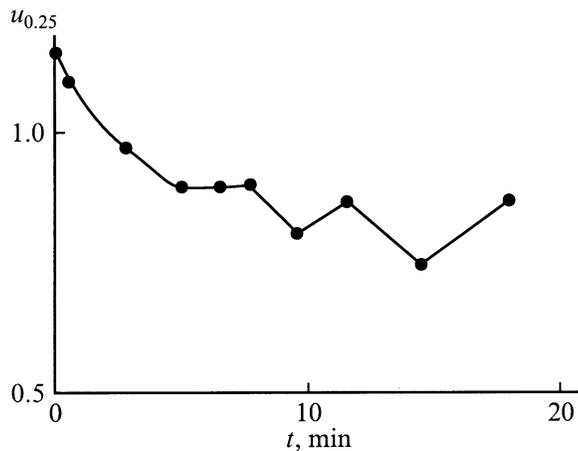


Рис. 6. Изменение величины $u_{0,25}$ во времени под действием электрического поля (“полевая обработка”).

динамику изменения эмиссионных характеристик фуллереновой пленки под действием электрического поля, например, рис. 6. Была подвергнута обработке эмиссионная система, сформированная в процессе измерения кривой I на рис. 2, b через 90 min напыления на ребристый кристалл. В этот момент напряжение было увеличено до значения $U_{0,25}$, обеспечивающего отбор тока $I = 0.25 \mu\text{A}$. На рис. 6 приведена зависимость относительной величины напряжения $u_{0,25}(t) = U_{0,25}(t)/U_{0,25}(0)$ от времени воздействия созданного электрического поля, начиная с момента ($t = 0$) повышения напряжения. Быстрое падение этой характерной величины связано с образованием после увеличения напряжения ряда интенсивно эмиттирующих центров на поверхности катода. Некоторые из этих центров периодически срываются с острия (или разрушаются на его поверхности), что и определяет немонотонный ход зависимости $u_{0,25}(t)$. Микровыступы на поверхности покрытия ребристого кристалла группируются преимущественно в местах выхода ребер, т.е. на участках изначально усиленного поля (рис. 7, a). Аналогичные изменения кривых напыления и эмиссионных характеристик наблюдались и при полевой обработке фуллереновых покрытий, нанесенных на чистый вольфрам.

Обобщая данные, полученные при исследовании влияния электрического поля на структуру фуллеренового покрытия, можно, нам кажется, представить следующий механизм его воздействия. Видимо, в сильно неоднородных электрических полях происходит поляризация молекул фуллерена C_{60} . Далее дипольные молекулы втягиваются на участки усиленного поля, обусловленные неровностями исходной поверхности или микровыступами покрытия. Достройка малых неоднородностей ведет к дальнейшему усилению электрического поля и повышению тока эмиссии с них. Эффективный процесс роста микровыступов на поверхности исследованных систем начинается в соответствии с проведенными оценками при напряженностях электрического поля $E \sim (1-5) \cdot 10^7 \text{ V/cm}$.

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 $\geq 10 \mu\text{A}$ (и напряженностях электрического поля). В настоящее время еще не накоплено достаточного количества данных о процессах в импульсном режиме. Поэтому пока не удается четко выявить временные характеристики роста микронеоднородностей.

3) Формирование устойчиво эмиттирующих структур на поверхности фуллереновых покрытий. Как уже упоминалось выше, в результате полевой обработки фуллереновых покрытий на вольфраме могут быть сформированы микрообразования, позволяющие благодаря усилению электрического поля у их поверхности существенно снизить напряжения, необходимые для получения фиксированных токов. Однако эмиттеры с такого типа неоднородностями не обеспечивают стабильной эмиссии, даже при токах $I \leq 1 \mu\text{A}$.

Проведенные исследования показали, что устойчиво эмиттирующие фуллереновые микроструктуры удается создать только на поверхности ребристого кристалла со слоем карбида вольфрама на поверхности. Было установлено, что при достаточно больших толщинах покрытия ($\Theta > 5-10 \text{ mL}$) отдельные микровыступы, первоначально группировавшиеся на ребрах (вдоль зонных линий [111]), под действием электрического поля объединяются и образуют один большой активно эмиттирующий 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. 7 показаны эмиссионные картины экрана до (рис. 7, a) и после (рис. 7, b) слияния отдельных микровыступов в единый эмиттирующий центр. С образованием этого центра связано существенное (до 50%) снижение величины U_I по отношению к исходному ребристому кристаллу. Первоначально нестабильное пятно стабилизировалось после непродолжительного (1–5 min) прогрева при температуре около 950 К, близкой к порогу разложения молекул фуллерена. Длительный ($\geq 20-30 \text{ min}$) прогрев при такой же температуре приводил к его разрушению и формированию исходной картины ребристого кристалла. Обработанный при температуре $\sim 950 \text{ K}$ эмиттирующий центр позволял отбирать с него токи $\sim 10 \mu\text{A}$. По оценкам плотности токов при этом достигали значений $\sim 10^6-10^7 \text{ A/cm}^2$.

Существенно отличные по своей структуре и эмиссионным свойствам покрытия удается сформировать на ребристом кристалле после специальной подготовки его поверхности, состоящий в неоднократном нанесении и тепловом разложении достаточно толстых напыленных слоев ($\Theta > 5-10 \text{ mL}$). После второго–четвертого циклов такой обработки на поверхности в присутствии электрического поля, обеспечивающего отбор эмиссионного тока порядка нескольких микроампер, формируется

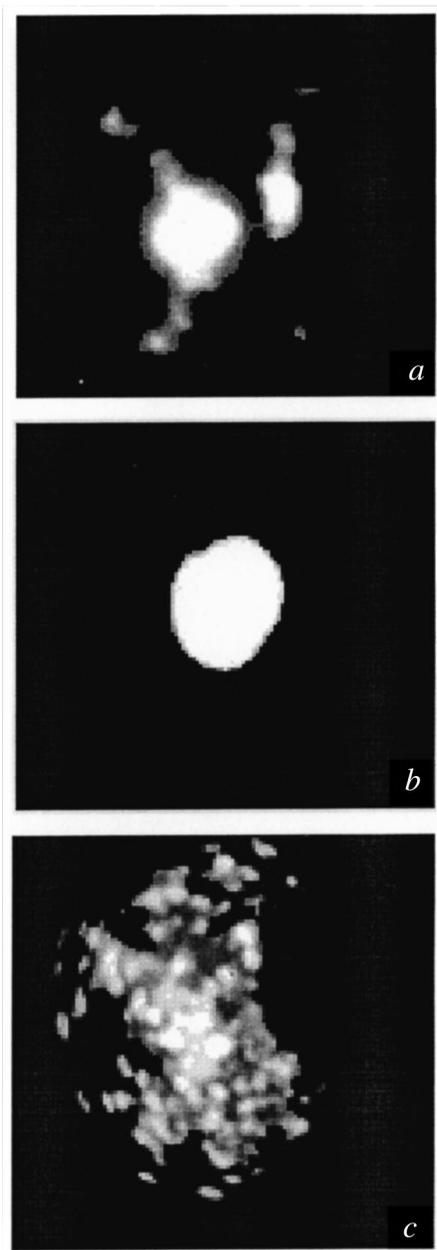


Рис. 7. Эмиссионные изображения ребристого кристалла с фуллереновыми структурами разного типа: *a* — несколько микровыступов на ребрах; *b* — одиночный эффективно эмиттирующий центр; *c* — распределенная микрокластерная структура, обеспечивающая эмиссионные токи $> 100 \mu\text{A}$.

множество (несколько десятков) трехмерных кластеров. Созданная таким образом структура кластеров (рис. 7, *c*) устойчива к полевым воздействиям и позволяет получать в статическом режиме токи свыше $100 \mu\text{A}$ с микронного 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 удается в несколько раз увеличить токи, снимаемые с полевого эмиттера с фуллереновым покрытием.

Механизм процедуры, проведение которой необходимо для создания на поверхности ребристого кристалла описанных эффективно эмиттирующих распределенных структур, пока недостаточно ясен. Можно на данном этапе 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.

Заключение

Подытоживая, укажем основные результаты проведенной работы.

1. Определены закономерности формирования и характеристики фуллереновых покрытий на поверхности остриевых полевых эмиттеров из вольфрама. Выявлено влияние электрических полей на структуру и эмиссионные характеристики фуллереновых покрытий на поверхности вольфрамового острия и ребристого кристалла, сформированного термическим разложением молекул фуллерена на вольфраме.

2. Выявлена возможность формирования с помощью термической и полевой обработки на поверхности фуллереновых покрытий одиночных микровыступов, существенно усиливающих поле и обеспечивающих в статическом режиме стабильную автоэмиссию с высокими плотностями тока до $10^6 - 10^7 \text{ A/cm}^2$.

3. Продемонстрирована возможность создания эмиттеров с фуллереновым покрытием в виде распределенной микрокластерной структуры, обеспечивающих в статическом режиме стабильные токи с одиночного микронного острия свыше $100 \mu\text{A}$.

Список литературы

- [1] Бондаренко Б.В., Селиверстов В.А., Шаховской А.Г., Шешин Е.П. // *РиЭ*. 1987. Т. 32. № 1. С. 199–201.
- [2] Chubun N., Lazarev N., Sheshin E., Suvorov A. // *Abstr. 42IFES. Madison (USA)*, 1995.
- [3] Гуляев Ю.В., Григорьев Ю.А., Сеницын Н.И. и др. // *Материалы Всероссийской межвузовской конф. "Современные проблемы электроники и радиофизики СВЧ"*. Саратов: Изд-во ГосУНЦ "Колледж", 1997. С. 90–93.
- [4] Sinitsyn N.I., Gulyaev Yu.V., Torgashov G. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 1997. Vol. 111. P. 145–150.
- [5] Sominski G.G., Tumareva T.A., Polyakov A.S., Zabello K.K. // *Proc. Intern. Univ. Conf. "Electronics and Radiophysics of Ultra-High Frequencies"*. St. Petersburg: Nestor, 1999. P. 327–330.
- [6] Tumareva T.A., Sominskii G.G. // *J. Commun. Technol. and Electron.* 2000. Vol. 45. Suppl. 1. P. S110–S114.
- [7] Каратаев В.И. // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 24. Вып. 5. С. 1–5.
- [8] Логинов М.В., Шредник В.Н. // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 24. Вып. 11. С. 45–48.