

02;11;12

Активировка калием полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями

© Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский, А.А. Веселов

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

(Поступило в Редакцию 29 декабря 2003 г.)

Изучено влияние напыления калия на эмиссионные характеристики острых полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями. Выявлена возможность снижения в 3–4 раза характерных напряжений U_1 , необходимых для получения фиксированных токов при быстром нанесении на поверхность покрытия атомов калия в количествах, превышающих монослой. Обнаружена и исследована дезактивировка эмиттеров, происходящая при комнатной температуре в отсутствие электрического поля. Указаны возможные причины дезактивировки, обусловленные перераспределением калия в покрытии острия и/или образованием связей калия с молекулами фуллерена. Дезактивировка такого типа практически прекращается по истечении 1–2 суток. Установлено, что нанесение калия на фуллереновое покрытие позволяет заметно (до 50%) снизить значения U_1 для исследованных полевых эмиттеров, даже после длительной (около 5 суток) дезактивировки.

Введение

Полевые эмиттеры — привлекательный источник эмиссии для вакуумных электронных устройств. Отсутствие накала, компактность, безынерционность, возможность получения высоких плотностей тока — известные их достоинства. Точно так же хорошо известны и их недостатки. Довольно легко получить плотности тока ориентировочно до 10^3 – 10^4 А/см² с единичного микронного или субмикронного острия, но чрезвычайно трудно достичь больших по величине токов, даже с существенно больших по площади эмиттеров. Проблема состоит в том, что необходимые для автоэмиссии поля $\geq 10^7$ В/см практически недостижимы у гладкой поверхности. При умеренных напряжениях эмиссия идет только с усиливающих поле неровностей. Создать же большое количество выступов малого размера, обеспечивающих однородную по поверхности эмиссию, чрезвычайно трудно. Другая проблема — невысокая долговечность полевых эмиттеров, обусловленная неустойчивостью выступов по отношению к ионной бомбардировке в условиях технического вакуума и к действию сильного электрического поля.

Уже устоялась точка зрения, что повышенной устойчивостью к ионной бомбардировке и к работе в условиях технического вакуума обладают покрытия, изготовленные на основе содержащих углерод материалов (см., например, [1]). Идет поиск углеродных материалов и технологий изготовления с их использованием специальных покрытий для полевых эмиттеров. Выделилось несколько направлений поиска. Делаются попытки создания упорядоченных структур из графита, алмазных пленок и нанотрубок. Мы в последние годы сосредоточили свое внимание на возможностях создания и использования фуллереновых покрытий из молекул C_{60} [2–7]. Эти

шарообразные молекулы показали нам удобным „строительным материалом“ для формирования усиливающих электрическое поле микроструктур на поверхности острых полевых эмиттеров. В проведенных экспериментах была продемонстрирована возможность создания одиночных микровыступов на поверхности вольфрамового эмиттера, обеспечивающих весьма высокие плотности токов ориентировочно до 10^7 А/см² с площадки с диаметром основания 10–15 нм. Такие „точечные“ источники большой яркости представляют значительный интерес для использования в аналитическом приборостроении. Наряду с этим была разработана также технология создания так называемых „распределенных фуллереновых структур“ в виде множества (несколько десятков) приблизительно одинаковых микровыступов на поверхности острия. Такие распределенные структуры стабильно работали в статическом режиме вплоть до токов около $100 \mu\text{А}$ с одиночного острия с характерным радиусом вершины 0.3–0.5 $\mu\text{м}$. Соответствующие предельные токи, при превышении которых происходило разрушение острия, имели величину $I_{\text{max}} \sim 120$ – $150 \mu\text{А}$. Таким образом, исследуя фуллереновые покрытия, мы убедились в том, что молекулы C_{60} действительно представляют собой удобный материал для создания на поверхности эмиттера микроструктур с необходимыми параметрами. Был выяснен и основной механизм построения системы микроострий. Этот механизм связан с поляризацией больших фуллереновых молекул в сильно неоднородных электрических полях у поверхности эмиттера и с транспортом этих поляризованных молекул под действием неоднородных полей.

Очевидный недостаток полевых эмиттеров с содержащими углерод, в том числе и с фуллереновыми, покрытиями связан с тем, что такие покрытия имеют работу выхода около 5 eV, т.е. даже больше, чем у

вольфрама. В связи с этим при их эксплуатации для отбора больших токов необходимо использовать большие разности потенциалов между эмиттером и анодом. Делаются попытки снизить работу выхода полевых эмиттеров с такими покрытиями, а также эмиттеров, изготовленных из углерода, с помощью специальных активирующих добавок. Так, в работе [1] указывается на возможность снижения работы выхода массивных плоских графитовых образцов и образцов из углеродного волокна в результате имплантации в указанные образцы ионов цезия. Было достигнуто снижение работы выхода в 1.5–2.0 раза. Однако ток эмиссии таких катодов при их эксплуатации быстро уменьшался и был нестабилен. Авторы [1] полагают, что активировка эмиттеров может быть улучшена при оптимальном выборе энергии ионов цезия при их имплантации.

Снижение работы выхода исследуемых нами фуллереновых покрытий может быть достигнуто при совместном или последовательном напылении молекул фуллерена и активирующего вещества. При этом в процессе напыления принципиально можно добиться наперед заданного распределения активирующей добавки по толщине покрытия. Нами проводилось исследование возможностей активировки фуллереновых покрытий добавлением в покрытие атомов калия. Первые исследования активировки калием фуллереновых покрытий описаны в [2]. Исследования были продолжены и в настоящей работе описаны последние полученные результаты. Было исследовано формирование покрытий, получаемых напылением молекул фуллерена и атомов калия на вольфрамовое острие, а также на острие со сформированным на его поверхности так называемым ребристым кристаллом (RC) [2–5], т.е. на вольфрамовое острие со слоем карбида вольфрама на поверхности [8].

Методика измерений и аппаратура

Измерения выполнены в многофункциональном вакуумном приборе с автоэмиссионным проектором. Увеличение проектора достигало 10^6 раз. Наблюдение картин засветки экрана потоком электронов с катода позволяло определять распределение плотности тока эмиссии с его поверхности и таким образом выявлять неоднородности этих потоков с характерными размерами у поверхности ≥ 2 нм. Экспериментальный прибор подвергался непрерывной откачке и давление в нем не превышало 10^{-9} Торр.

Сечение экспериментального прибора схематически показано на рис. 1. Он включает острый катод — эмиттер из вольфрама, закрепленный на подвижной подвеске, покрытый люминофором экран, напылители фуллереновых молекул и калия, окно для наблюдения экрана. Исследованы характеристики острых эмиттеров с характерными радиусами вершины $0.3 \leq R_t \leq 1 \mu\text{m}$. Эмиттер может быть поочередно повернут к каждому из напылителей и к экрану. Перемещение напылителей

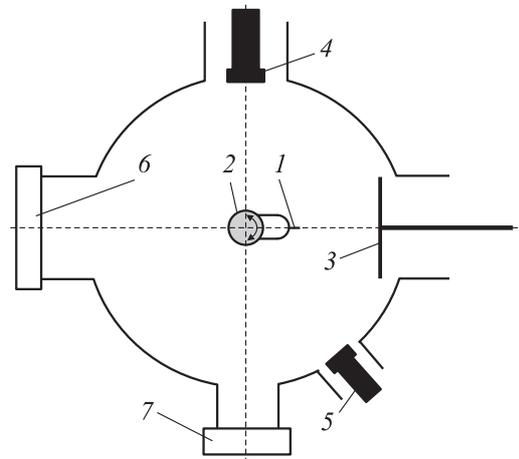


Рис. 1. Схема сечения экспериментального прибора: 1 — острый эмиттер на подвижной подвеске, 2, 3 — экран; 4 — напылитель калия, 5 — напылитель фуллереновых молекул, 6 — окно для наблюдения экрана, 7 — дополнительное окно для наблюдения за расположением деталей проектора.

позволяло, с одной стороны, производить их обезгаживание вдали от катода, а с другой стороны, обеспечивало возможность выбора оптимального расстояния ($\sim 1\text{--}2$ см) между напылителем и катодом во время нанесения покрытия.

Скорость нанесения покрытий регулировалась в широких пределах при изменении температуры напылителей. Эмиттер можно было прогревать до температуры приблизительно 2800 К пропусканием тока через вольфрамовую дужку, к которой он крепился. Ребристый кристалл на поверхности вольфрамового острия формировался в результате разложения при температуре $T \geq 1000$ К предварительно напыленного на его поверхность фуллеренового покрытия.

Расстояние между эмиттером и экраном менялось в разных экспериментах приблизительно от 3 до 5 см. Имеющиеся системы питания обеспечивали подачу на эмиттер напряжений отрицательной полярности до 30 кВ относительно заземленного экрана и металлического корпуса прибора.

В качестве характеристики эмиссионных возможностей катода использовались напряжения U_I , необходимые для получения фиксированного тока I . Чтобы свести к минимуму воздействие сильных полей на структуру покрытия во время контроля эмиссионных свойств катода, значения U_I измерялись при токах, существенно меньших, чем предельные, для данного катода. Обычно такие измерения проводились при токе $I = 0.002 \mu\text{A}$, т.е. регистрировались значения $U_{0.002}$. Для контроля скорости напыления калия и фуллереновых молекул, а также толщины θ наносимых покрытий измерялись „характеристики напыления“ (зависимости величины U_I от времени напыления t_d) [3,5]. Типичные зависимости $U_{0.002}(t_d)$, измеренные при нанесении калиевых и фулле-

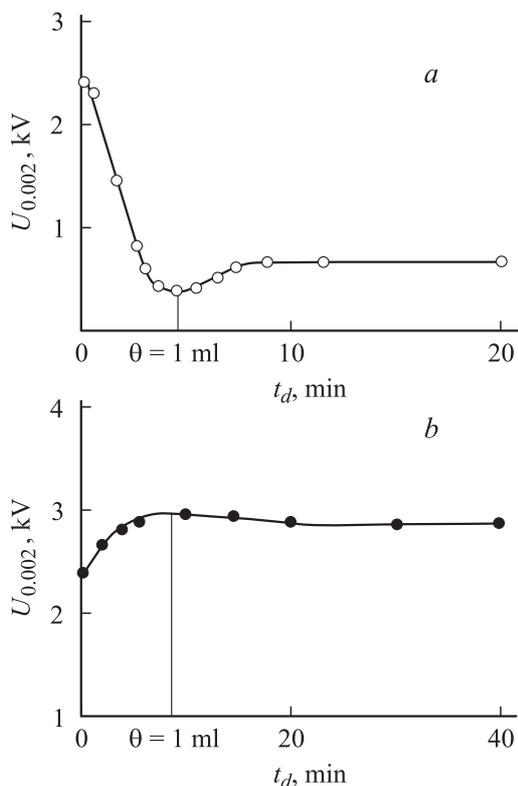


Рис. 2. Кривые напыления $U_{0.002}(t_d)$ калия (*a*) и фуллереновых молекул (*b*) на вольфрамовое острие $C1$ с радиусом вершины $R_t \approx 0.3 \mu\text{m}$.

реновых покрытий на вольфрамовое острие $C1$ с радиусом вершины $R_t \approx 0.3 \mu\text{m}$, показаны соответственно на рис. 2, *a* и *b*. Здесь же указаны моменты времени, когда достигается монослойное покрытие.

Напыление покрытий осуществлялось в отсутствие электрического поля. При этом создаются практически однородные покрытия и измерения при напряжении $U_{0.002}$ не приводят к их перестройке. Для формирования усиливающих поле микроструктур на поверхности фуллереновых покрытий использовались разработанные ранее методы термической и полевой их обработки [2–7].

Результаты измерений и их обсуждение

Ожидаемый результат был получен при активировке полевых эмиттеров напылением малых количеств калия. На рис. 3 показаны типичные кривые напыления $U_{0.002}(t_d)$. Нанесение 2–6 монослоев калия позволяло уменьшить напряжение $U_{0.002}$ приблизительно до 3–4 раза. Степень такой активировки зависела от состава и структуры предварительно созданного покрытия острейного эмиттера. Это хорошо видно из сравнения зависимостей $U_{0.002}(t_d)$, показанных на рис. 3, *a* и *b*. Характеристика рис. 3, *a* получена при нанесении калия на вольфрамовые острие $C2$, поверх которого предварительно последовательно напылялись сначала слой

калия толщиной около 5 монослоев, а затем фуллереновое покрытие толщиной 10 монослоев. Для таких не обработанных полей покрытий перед последующим напылением калия напряжения $U_{0.002}$ имели величину больше 4 kV. Наименьшие напряжения $U_{0.002}$ достигались при нанесении калия на оптимизированную распределенную фуллереновую структуру, которая создавалась на эмиттере со сформированным на вершине ребристым кристаллом (рис. 3, *b*). Предсказуемость результатов при быстром нанесении на эмиттер небольших по толщине слоев калия связана, с нашей точки зрения, с тем, что в такой ситуации рельеф поверхности, а следовательно, и усиление электрического поля задаются исходной структурой фуллеренового покрытия. Напыление тонкого слоя калия, видимо, мало меняет эту структуру, понижает работу выхода поверхности.

Как показали проведенные измерения, свойства активированной калием поверхности заметно меняются во времени при ее выдержке при комнатной температуре в отсутствие электрического поля. На изменение во времени величины $U_{0.002}$ влияют характеристики поверхности исходного покрытия полевого эмиттера и количество нанесенного на нее калия. На рис. 4 показаны типичные зависимости напряжения $U_{0.002}$ от продолжительности такой выдержки t для катода $C2$ с сильно отличающимися характеристиками покрытия. Кривая 1

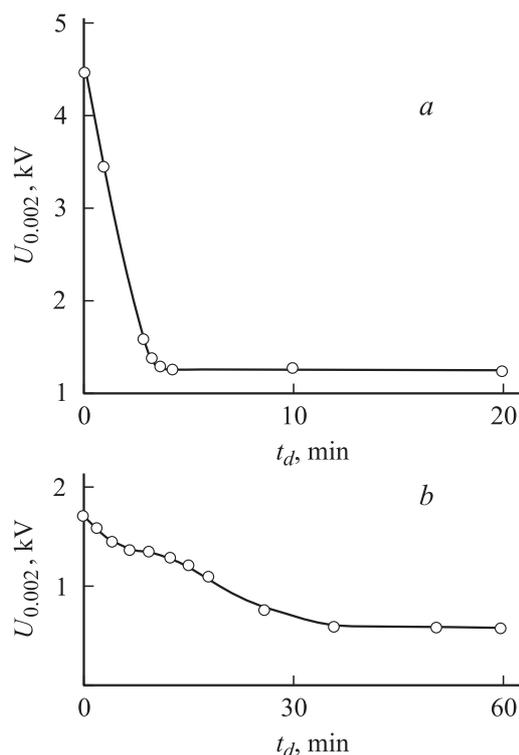


Рис. 3. Кривые напыления калия на поверхность разных эмиттирующих систем. *a* — катод $C2$ с радиусом вершины $R_t \approx 0.7 \mu\text{m}$ и исходным покрытием $W-K-C_{60}$. *b* — катод $C1$ с радиусом вершины $R_t \approx 0.3 \mu\text{m}$ и с распределенной фуллереновой структурой микровыступов на поверхности исходного покрытия $W-RC-C_{60}$.

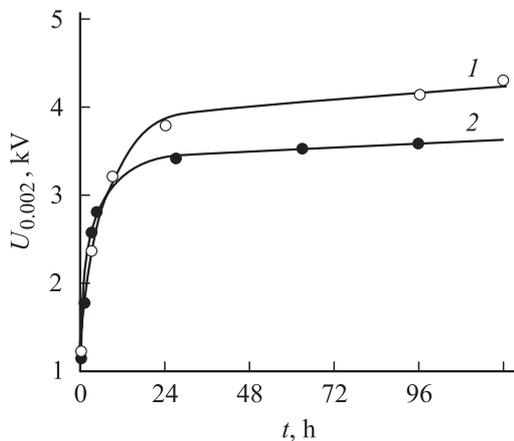


Рис. 4. Изменение во времени характерного напряжения $U_{0,002}$ для катода C2 с радиусом вершины $R_t \approx 0.7 \mu\text{m}$: с покрытием W-K-C₆₀-K (1) и с покрытием W-RC-C₆₀-K (2).

(рис. 4) измерена после напыления 10 монослоев калия на предварительно созданное многослойное покрытие W-K-C₆₀ с 10 монослоями фуллереновых молекул на поверхности. Кривая 2 получена после напыления 30 монослоев калия на фуллереновое покрытие толщиной 4 монослоя, нанесенное поверх сформированного на острие ребристого кристалла.

Зависимости $U_{0,002}(t)$ для исследованных катодов качественно подобны. Характерна быстрая начальная дезактивировка эмиттера в течение первых часов, сопровождающаяся увеличением напряжения $U_{0,002}$. Затем после выдержки в течение приблизительно 1–2 суток характеристика $U_{0,002}(t)$ выходит в насыщение и дальнейшая дезактивировка практически прекращается. Быстрый начальный рост величины $U_{0,002}$ можно было бы связать с осаждением газа на поверхность эмиттера. Однако прогрев эмиттера при температурах 350–450 К, который должен был бы вести к десорбции газов, позволял лишь незначительно (до 10–15%) уменьшить напряжение $U_{0,002}$. По указанной причине повышение этого напряжения, видимо, имеет в основном другую природу. Дезактивировку катода, как нам кажется, в большей степени следует связывать с перераспределением калия в покрытии острия, например со сползанием (миграцией) калия с усиливающих поле микроструктур в „долины“ между ними. Наряду с таким перераспределением калия по поверхности или одновременно с этим процессом возможны также уход калия в глубь фуллеренового покрытия или образование связей калия с молекулами фуллерена (например, типа экзодралов).

Пока трудно осмыслить до конца механизмы процессов, определяющих изменение во времени эмиссионных характеристик катодов с рассмотренными многослойными покрытиями. Для этого необходимо получение дополнительной информации. Однако уже имеющиеся данные свидетельствуют, что внесение калия в фуллереновое покрытие дает эффект активировки. С практической точки

зрения важным представляется то обстоятельство, что установившееся при длительной выдержке напряжение остается меньше таковой величины, характерной для эмиттера до нанесения калия. Для некоторых типов созданных эмиттеров это уменьшение достигало 50%.

Заключение

Отметим важнейшие результаты работы. Выявлена возможность снижения в 3–4 раза характерных напряжений U_I , необходимых для получения фиксированных токов, при быстром нанесении на поверхность покрытия атомов калия в количествах, превышающих монослой.

Обнаружена и исследована дезактивировка эмиттеров, происходящая при комнатной температуре в отсутствие электрического поля. Указаны возможные причины дезактивировки, связанные с перераспределением калия в покрытии острия и/или соединением калия с молекулами фуллерена.

Установлено, что нанесение калия на фуллереновое покрытие позволяет заметно (до 50%) снизить значения U_I для исследованных полевых эмиттеров, даже после длительной (порядка 5 суток) дезактивировки.

Данная работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-02-16211), за что авторы благодарны этому фонду.

Список литературы

- [1] Бобков А.Ф., Давыдов Е.В., Зайцев С.В., Карпов А.В., Козодаев М.А., Николаева И.Н., Попов М.О., Скороходов Е.Н., Суворов А.Л., Чеблуков Ю.Н. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 95–103.
- [2] Sominski G.G., Tumareva T.A., Polyakov A.S., Zabello K.K. // Proc. Intern. Univ. Conf. „Electronics and Radiophysics of Ultra-High Frequences“ St. Petersburg: State Technical University, 1999. P. 327–330.
- [3] Tumareva T.A., Sominski G.G. // J. Commun. Technol. and Electronics. 2000. Vol. 45. Suppl. 1. P. 110–114.
- [4] Tumareva T.A., Sominski G.G., Polyakov A.S. // Proc. Intern. Conf. „Displays and Vacuum Electronics“. Berlin: Verlag, 2001. N 165. P. 269–274.
- [5] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Ефремов А.А., Поляков А.С. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 105–110.
- [6] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Поляков А.С. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 111–115.
- [7] Соминский Г.Г., Тумарева Т.А., Веселов А.А., Ефремов А.А. // Материалы 12-й зимней школы-семинара по СВЧ электронике и радиофизике. Саратов: Изд-во гос. УНЦ „Колледж“, 2003. С. 31–32.
- [8] Логинов М.В., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 11. С. 45–48.