

Активирование фуллереновых покрытий полевых эмиттеров потоками атомов и ионов калия

© Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский, А.К. Бондаренко, А.А. Веселов, И.А. Светлов

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

(Поступило в Редакцию 5 октября 2005 г.)

Изучено активирование острижных полевых эмиттеров с фуллереновым покрытием потоками атомов и ионов калия. Нанесение атомарного калия позволяет снизить в 3.5–4 раза характерные напряжения U_1 , необходимые для получения фиксированного тока I полевой эмиссии. Однако полевые эмиттеры, активированные атомами калия, быстро дезактивируются, и результирующее снижение величины U_1 после выдержки в вакууме не превышает 25–30%. Стабильного снижения характерных напряжений ориентировочно в два раза удастся достичь, обработав фуллереновое покрытие потоком ионов калия. Повышенная эффективность активировки эмиттеров потоком ионов калия объяснена с учетом формирования в фуллереновом покрытии эндоэдральных ($K@C_{60}$) и/или экзоэдральных ($C_{60}@K$) молекул.

PACS: 85.45.Db, 81.05.Tr

Введение

Полевые эмиттеры с фуллереновыми покрытиями привлекают внимание исследователей, так как позволяют получать высокие плотности электронных потоков в условиях технического вакуума. Они обеспечивают токи свыше $100 \mu A$ в статическом и до 1.5–2 mA в импульсном режимах с одиночного субмикронного острия [1–4]. Но такие эмиттеры имеют большую работу выхода (свыше 5 eV). Поэтому, эксплуатируя эмиттеры с фуллереновыми покрытиями, приходится использовать повышенные напряжения. В данной работе исследована возможность активирования острижных полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями потоками атомов и ионов калия.

Экспериментальные методы и аппаратура

Эксперименты были выполнены в полевом микроскопе-проекторе. Схематическое изображение поперечного сечения проектора показано на рис. 1, а. Были исследованы эмиттеры с разными радиусами вершины R ($0.3 \leq R \leq 0.7 \mu m$). Увеличение проектора достигало $\sim 10^6$ раз. Полевые эмиссионные изображения с экрана проектора наблюдались через окно, расположенное напротив экрана. Эмиссионные токи измерялись в цепи экрана. Давление в проекторе во время измерений не превышало 10^{-9} Torr.

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, а. Острие крепилось на подвижной подвеске и его можно было поочередно поворачивать к каждому из источников. Для регистрации эмиссионных изображений

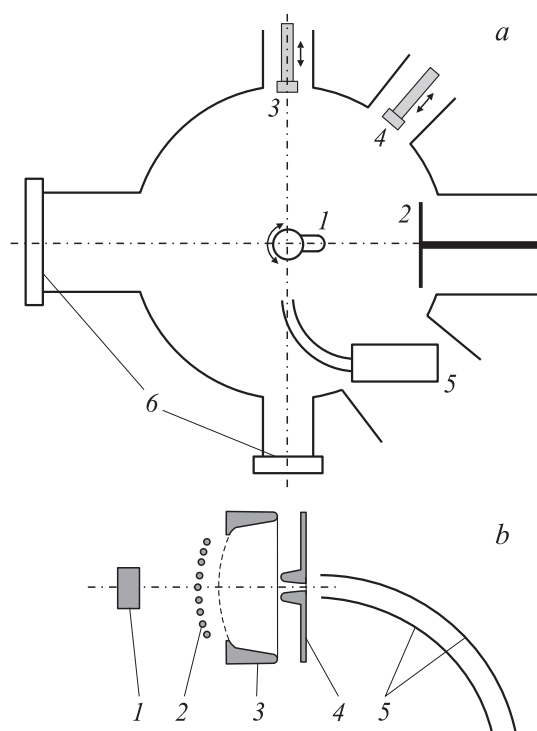


Рис. 1. Схематическое изображение сечения экспериментального прибора (a) и источника ионов калия (b). a: 1 — острый катод, 2 — экран, 3 — источник фуллереновых молекул C_{60} , 4 — источник атомов калия, 5 — источник ионов калия K^+ , 6 — окна прибора; b: 1 — источник атомов калия, 2 — вольфрамовая спираль, 3 и 4 — катод и анод фокусирующей системы, 5 — пластины отклоняющего ионный поток конденсатора.

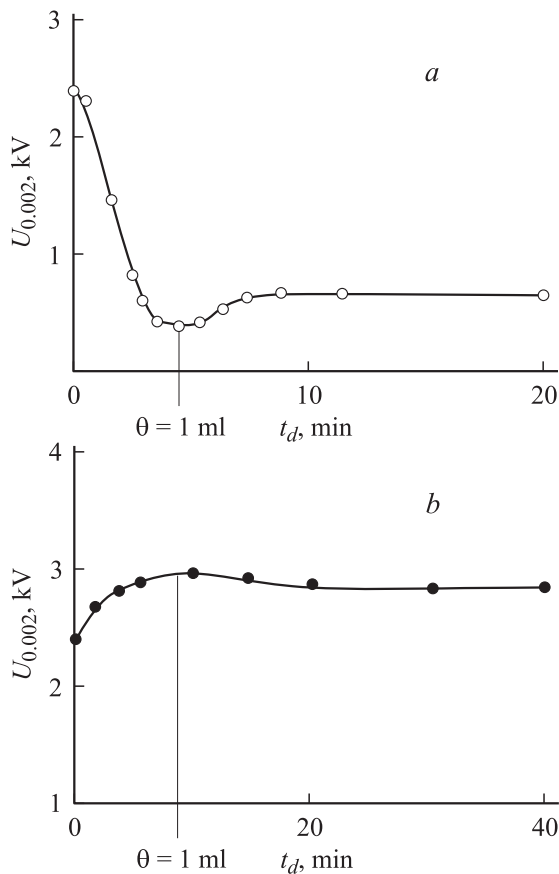


Рис. 2. Зависимости характерного напряжения $U_{0.002}$, требующегося для получения тока $I = 0.002 \mu\text{A}$, от времени t_d напыления атомов калия (*a*) и молекул C_{60} (*b*) на холодный эмиттер из вольфрама ($R = 0.3 \mu\text{m}$). Указан момент, когда толщина покрытия принята равной одному монослою ($\theta = 1 \text{ ml}$).

катода и измерения токов эмиссии катод поворачивался к экрану. Существовала возможность перемещать источники калия и фуллереновых молекул в направлениях, указанных на рис. 1, *a* стрелками, и менять таким образом расстояние между источниками и эмиттером. В процессе напыления эти источники располагались на малом ($\leq 1 \text{ cm}$) расстоянии от острия. Во время же измерений они удалялись от него в отросток прибора.

Покрyтия из фуллереновых молекул C_{60} напылялись из ячейки Кнудсена на вершину вольфрамового эмиттера или на эмиттер со слоем карбида вольфрама на поверхности. Слой карбида вольфрама создавался на поверхности острия термическим разложением при температуре острия $T = 1000\text{--}1300 \text{ K}$ предварительно нанесенного фуллеренового покрытия. После создания слоя карбида вольфрама вершина острия приобретала форму ребристого кристалла [5]. Атомы калия напылялись из специальных подогреваемых источников. Для обработки поверхности фуллереновых покрытий потоками ионов калия был разработан и создан источник, сечение которого схематически показано на рис. 1, *b*. Атомы калия из нагреваемого источника I ионизовались

на накаливаемой вольфрамовой спирали 2 и направлялись в фокусирующую систему типа пушки Пирса через закрытый сеткой катод пушки 3. Ионный поток, прошедший через отверстие в аноде 4 и отклоняющий конденсатор 5, фокусировался на вершине эмиттера. Использование конденсатора препятствовало попаданию атомов калия из источника на поверхность эмиттера во время ее обработки ионами. Основные измерения были выполнены при токе иона на эмиттер $\sim 10^{-9} \text{ A}$. Энергия ионов была приблизительно равна 80 eV .

Толщина покрытий, которые наносились на эмиттер, определялась на основе измерения „кривых напыления“ — зависимостей характерного напряжения U_1 , соответствующего фиксированному эмиссионному току I , от времени напыления t_d . Для контроля эмиссионных свойств измерялись характерные напряжения $U_{0.002}$, соответствующие малому току $I = 0.002 \mu\text{A}$ и малым электрическим полям вблизи поверхности эмиттера. Эмиссионные изображения, как правило, наблюдались при снятии кривых напыления. Как показали наблюдения эмиссионных изображений исследованных катодов, при столь малых токах с острия не происходит существенных изменений структуры покрытия в процессе измерений, т. е. минимизируется воздействие электрических полей на покрытие. Типичные кривые напыления представлены на рис. 2, где указаны моменты формирования монослойного покрытия $\theta = 1 \text{ ml}$ при напылении калия (рис. 2, *a*) и фуллереновых молекул (рис. 2, *b*) на вольфрамовое острие.

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 $0 \leq \theta \leq 10 \text{ ml}$. На рис. 3 приведены типичные кривые напыления, полученные при нанесении калия на ребристый кристалл, сформированный на поверхности острия и покрытый слоем фуллереновых молекул C_{60} толщиной $\theta = 2 \text{ ml}$. Кривые 1, 2 получены в результате напыления на холодное (находящееся при комнатной температуре) острие. Кривая 3 соответствует напылению на подогретый до 650 K 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 $U_{0.002}$, которое достигает 3.5–4 раз при толщине покрытия около одного монослоя (рис. 3, кривые 1, 2). Затем в области насыщения характерное напряжение $U_{0.002}$ слабо меняется при дальнейшем увеличении толщины покрытия. Эта область хорошо прослеживается на кривой 2.

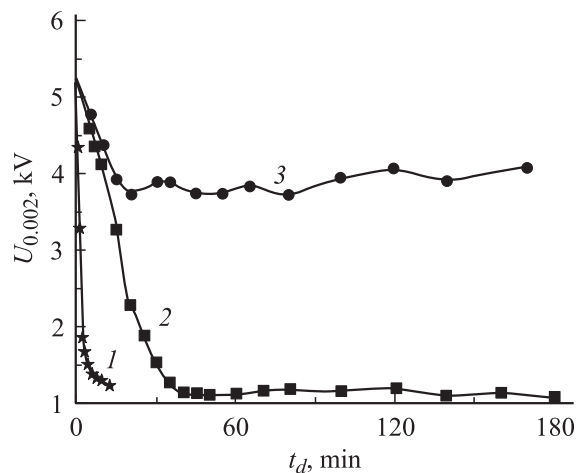


Рис. 3. Кривые насыщения $U_{0,002}(t_d)$ атомов калия на поверхность ребристого кристалла, покрытого слоем молекул C_{60} толщиной $\theta = 2$ ml.

Когда напыление заканчивается, даже в отсутствие электрического поля, происходит дезактивировка эмиттера. Характерное напряжение резко увеличивается в течение 10–15 h, затем дезактивировка замедляется и практически прекращается через 20–40 h. Результирующее снижение величины $U_{0,002}$ после выдержки в вакууме не превышает 25–30%. Такая дезактивировка принципиально может быть связана с осаждением остаточных газов на поверхность эмиттера. Но нагрев эмиттера до 450 K, который должен был бы освободить поверхность от осевшего газа, не привел 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 при разных температурах 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 рис. 3, кривую 3, измеренную при температуре 650 K, с кривыми 1, 2, полученными при комнатной температуре).

В наших экспериментах уровень насыщения кривых напыления практически не изменялся при комнатной температуре в результате сравнительно небольшого увеличения скорости $d\theta/dt$ напыления калия (рис. 3, кривые 1 и 2). Отсутствие таких изменений представляется вполне естественным, если при измерении обеих характеристик 1 и 2 рис. 3 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 $\theta > 1$ ml, когда работа выхода эмитирующих участков, 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 ($\theta < 1$ ml) должна возрастать с величиной θ . Об этом говорят, например, данные работы [6], из которой следует, что энергия связи атомов калия с подложкой при толщине калиевого покрытия, меньшей 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 рис. 3, измеренной для нагретого до 650 K эмиттера, связан, видимо, именно с тем, что при данной температуре скорость ухода калия с эмиссионно-активных мест приближается к скорости напыления при толщине покрытия $\theta \approx 0.5$ ml. 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%.

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. 3), не превышало 2–3% при выдержке эмиттера в течение интервала времени свыше 60 h. Это свидетельствует о том, что к моменту, когда напыление завершено, завершено также и перераспределение калия в покрытии. Кроме того, отсюда же следует, что осаждение остаточного газа слабо влияет на приготовленное таким образом покрытие.

Активировка потоком ионов калия

Обработка фуллеренового покрытия потоком ионов калия ведет к более сильной активировке нагретого катода, чем при активировке напылением атомов калия (рис. 4, кривые 1 и 2). 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 под влиянием ионной бомбардировки специфических сложных образований в

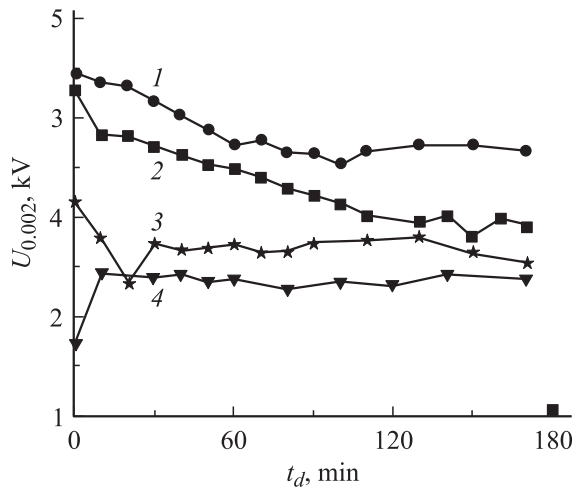


Рис. 4. Характеристики $U_{0,002}(t_d)$, полученные при активировке потоками атомов (1) и ионов калия (2–4) фуллеренового покрытия толщиной в два монослоя на ребристом кристалле. Кривые 2–4 демонстрируют изменения величины характерного напряжения $U_{0,002}$ в последовательности трех этапов обработки потоком ионов.

покрытия типа эндоэдралов $K@C_{60}$ и/или экзоэдралов $C_{60}@K$ [7,8]. Как следует из [8,9], введение в покрытие такого сорта молекул может снизить его работу выхода. Эти сложные образования менее подвижны в покрытии, чем атомы калия [8]. Поэтому их появление в покрытии не должно снизить его стабильность. Оценки, выполненные нами на основе данных работ [7,8], свидетельствуют, что при измерении характеристики 2 (рис. 4) 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. С учетом этого было выполнено еще два этапа активировки полевого эмиттера потоком ионов. Характеристики 3 и 4 демонстрируют изменения напряжения $U_{0,002}$, происходившие на втором и третьем этапах обработки. Перед каждым последующим этапом покрытие, сформированное на предыдущем этапе, выдерживалось около 50 h при комнатной температуре в отсутствие электрического поля. После такой выдержки на его поверхность наносились два монослоя фуллереновых молекул, эмиттер нагревался до температуры 650 K и после этого обрабатывался потоком ионов калия.

Как показали проведенные измерения, дополнительное нанесение (в течение второго и третьего этапов обработки) молекул C_{60} на подготовленное ранее покрытие практически не меняет величину характерного напряжения. Очевидно, это означает, что фуллереновые молекулы не удерживаются на центрах эффективной эмиссии и располагаются между ними или проникают

вглубь покрытия эмиттера. Эмиссионные свойства покрытия, созданного в результате описанной трехступенчатой его обработки потоком ионов калия, достаточно стабильны. Изменения величины $U_{0,002}$ для приготовленного таким образом катода не превышали приблизительно 5% при выдержке в отсутствие электрического поля в течение времени свыше 40 h. 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} .

Заключение

Полученные данные позволяют определить возможности и механизмы активирования полевых эмиттеров атомами и ионами калия. Быстрое напыление атомов калия уменьшает характерное напряжение, необходимое для получения фиксированного тока полевой эмиссии до 3.5–4 раз. Но такая активировка нестабильна из-за перераспределения атомов калия в фуллереновом покрытии. Значительное (около двух раз) и стабильное уменьшение рабочего напряжения может быть достигнуто в результате облучения фуллеренового покрытия потоком ионов калия. Явление стабильной активировки ионами объясняется с учетом формирования в фуллереновом покрытии сложных эндоэдральных $K@C_{60}$ и/или экзоэдральных $C_{60}@K$ молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФИ № 05-02-16936.

Список литературы

- [1] Tumareva T.A., Sominskii G.G. // J. Commun. Technology and Electronics. 2000. Vol. 45. Suppl. 1. P. 110–114.
- [2] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Ефремов А.А., Поляков А.С. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 105–110.
- [3] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Поляков А.С. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 111–115.
- [4] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Веселов А.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 110–113.
- [5] Логинов М.В., Шредник В.Н. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 11. С. 45–48.
- [6] Овчинников А.П. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 2. С. 628–633.
- [7] Campbell E.E.B., Tellmann R., Kranz N., Hertel I.V. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. N 11. P. 1763–1769.
- [8] Елецкий А.В. // УФН. 2000. Т. 170. № 2. С. 113–142.
- [9] Satoru Suzuki, Fumihito Maeda, Yoshio Watanabe, Toshio Ogino // Phys. Rev. 2003. Vol. B67. P. 115418.