

11;12

Использование ионной обработки для повышения качества полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями

© Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский, И.А. Светлов, И.С. Пантелеев

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

(Поступило в Редакцию 16 марта 2011 г.)

Исследована работа острых полевых эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями в широком интервале токов эмиссии и давлений остаточного газа. Определены основные закономерности и механизмы воздействия газовой среды и ионной бомбардировки на работу эмиттеров. Продемонстрирована возможность использования обработки потоком ионов калия для повышения однородности фуллереновых покрытий. Полученные данные о работе эмиттеров в техническом вакууме позволили выявить неизвестное ранее явление самовоспроизведения структуры активированных фуллереновых покрытий в условиях интенсивной ионной бомбардировки. Продемонстрирована возможность повышения предельных отбираемых токов полевой эмиссии с острых катодов с активированными фуллереновыми покрытиями в условиях интенсивной бомбардировки ионами остаточного газа.

Введение

Использование полевых эмиттеров представляется привлекательным при построении широкого класса электронных устройств. Однако эмиттеры такого сорта до сих пор с успехом применяются лишь в сверхвысоковакуумных, низковольтных и слаботочных системах. Принято считать, что только в этих условиях можно свести к минимуму вредное влияние ионной бомбардировки и газовой среды на функционирование полевых эмиттеров и обеспечить удовлетворительную их долговечность. Существует точка зрения, что повышенной устойчивостью к газовой среде и к воздействию ионной бомбардировки в высоковольтных устройствах, работающих в техническом вакууме, могут обладать углеродные и содержащие углерод эмиттеры со специальными защитными покрытиями из этих материалов (см., например, [1,2]). Авторами [3–7] разработаны и исследованы перспективные для практического применения защитные фуллереновые покрытия.

Использование защитных покрытий полевых эмиттеров из углерода или содержащих углерод материалов затруднено, в связи с тем что они обладают большой работой выхода (около 5 eV или даже более). В работах [5,6] была выявлена возможность активирования острых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями потоком ионов калия. Было показано, что обработка фуллеренового покрытия потоком медленных ионов калия с энергиями $\sim 40\text{--}100\text{ eV}$ приводит к снижению его работы выхода из-за образования в покрытии устойчивых металлофуллеренов типа эндоэдралов $C_{60}@K$ и/или экзоэдралов $K@C_{60}$. Были разработаны оперативная одноступенчатая и более продолжительная трехступенчатая методики ионной активировки [5,6]. Ионная активировка позволяла существенно (до двух раз) понизить рабочие напряжения U_f , необходимые для отбора

фиксированного тока полевой эмиссии I с острейшего катода. По сути дела, авторами работ [5,6] впервые была выявлена возможность использования ионной обработки для улучшения характеристик эмиттеров с фуллереновыми покрытиями. Исследование воздействия ионной бомбардировки на работу таких эмиттеров было продолжено. В настоящей работе приводятся новые данные, свидетельствующие о возможности использования обработки потоком ионов калия не только для снижения работы выхода эмиттеров с фуллереновыми покрытиями, но также для оптимизации структуры их поверхности. Кроме того, здесь сообщаются важные для практического использования фуллереновых покрытий сведения о закономерностях их работы при повышенных давлениях в условиях интенсивной бомбардировки ионами остаточного газа.

Методика измерений и аппаратура

Исследования проводились с использованием описанной ранее в [5,6] многофункциональной вакуумной установки с полевым эмиссионным микроскопом–проектором, который позволяет оперативно и с высоким разрешением ($\sim 1.5\text{--}2\text{ nm}$) контролировать рельеф поверхности острых катодов (ОК) и пространственное распределение потока электронов, эмитированных такими катодами. Установка была оснащена системой напыления фуллереновых покрытий на поверхность ОК, а также источником потока ионов калия, который использовался для их обработки. Источник обеспечивал бомбардировку катода потоком ионов калия плотностью ориентировочно до 10^{-6} A/cm^2 . Энергии ионов W_i варьировали в пределах $40 < W_i < 5000\text{ eV}$.

Исследовались острые катоды из вольфрама (ОКВ), а также острые вольфрамовые катоды со слоем карбида вольфрама на поверхности (ОКВК). Радиус

вершины катодов варьировал в пределах $0.5\text{--}0.7\ \mu\text{m}$. Было исследовано влияние газовой среды и ионной бомбардировки на эмиссионные характеристики катодов с активированными фуллереновыми покрытиями. Активировка катодов осуществлялась с использованием оперативной одноступенчатой методики [5,6].

Для контроля эмиссионных свойств катодов регистрировались эмиссионные изображения на экране проектора, значения токов эмиссии с катода I , а также характерные напряжения U_I , необходимые для получения фиксированных значений тока. Перед началом измерения эмиссионных характеристик катодов для обезгаживания катоды прогревались при температуре $500\ \text{K}$. Далее измерение тока эмиссии производилось, как правило, при комнатной температуре. Величина отбираемого тока регулировалась изменением напряжения U между катодом и экраном проектора. Ток измерялся в цепи коллектора.

Вакуумная установка подвергалась непрерывной откачке с помощью криосорбционного и магнитно-разрядного насосов. Работа катодов исследовалась в широком интервале давлений остаточного газа приблизительно от 10^{-7} до 10^{-4} Па. Использование специальной системы напуска позволяло оперативно и плавно регулировать давление остаточного газа во всем указанном интервале. Сравнение эмиссионных характеристик катодов, полученных в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-7}$ Па) и в техническом вакууме ($10^{-6}\text{--}10^{-4}$ Па), позволяло получить информацию о закономерностях воздействия газовой среды и бомбардировки ионами остаточного газа на функционирование эмиттеров.

Работа эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями в условиях высокого вакуума

На функционирование эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями в высоком вакууме влияют условия нанесения фуллеренового покрытия и отбора тока с их поверхности. Предельно достижимые токи автоэмиссии зависят от того, при какой температуре эмиттера наносилось на его поверхность фуллереновое покрытие. Покрытия, нанесенные на катод при комнатной температуре, разрушаются при отборе сравнительно малых токов порядка $3\text{--}5\ \mu\text{A}$. Существенно большие предельные токи достигаются для покрытий, созданных при повышенной до $500\ \text{K}$ температуре катода. Рассмотрим в данном разделе основные закономерности функционирования катодов в широком интервале отбираемых токов эмиссии (вплоть до предельных) на основе данных, полученных для фуллереновых покрытий, нанесенных при температуре $500\ \text{K}$.

В процессе активирования потоком медленных ионов калия на поверхности фуллеренового покрытия исследованных катодов формируются распределенные струк-

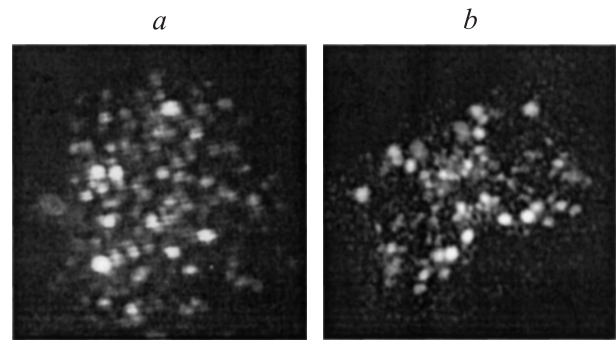


Рис. 1. Типичные изображения распределенных эмиссионных структур катодов с активированными фуллереновыми покрытиями: *a* — на поверхности ОКВ, $I = 0.02\ \mu\text{A}$; *b* — на поверхности ОКВК, $I = 0.005\ \mu\text{A}$.

туры из большого количества (несколько десятков) приблизительно одинаковых по размерам эмиссионных центров. Типичные структуры такого типа, полученные для ОКВ и ОКВК, показаны соответственно на рис. 1, *a* и *b*.

Токи эмиссии не подвергнутых специальной тренировке катодов при постоянном напряжении, как правило, меняются во времени. Изучение характеристик $I(t)$ представляет интерес, так как позволяет получить информацию о факторах, влияющих на полевую эмиссию, и выработать методы ее стабилизации. Как показали измерения, временные изменения токов качественно подобны для ОКВ и ОКВК с активированным фуллереновым покрытием. На рис. 2 показаны типичные зависимости $I(t)$, полученные для ОКВК.

При отборе малых токов эмиссии $< 0.05\text{--}0.1\ \mu\text{A}$ установленная вначале величина тока при постоянном напряжении быстро в течение $15\text{--}20\ \text{min}$ уменьшается со временем (рис. 2, *a*). Такое падение можно связать с оседанием на катоде остаточного газа. При токах $\sim 0.1\ \mu\text{A}$ установленная вначале величина тока относительно слабо меняется далее при постоянном напряжении в течение длительной выдержки (см. рис. 2, *b*). Существенного падения тока в данном случае не наблюдается, видимо, из-за десорбции газов под действием возросшей бомбардировки ионами остаточного газа. При начальных токах $\geq 0.5\text{--}1.0\ \mu\text{A}$ обычно происходит заметный спонтанный рост тока. На рис. 2, *c* показано изменение во времени тока эмиссии, полученное при постоянном напряжении $6\ \text{kV}$ и начальном токе $0.5\ \mu\text{A}$. В приведенном примере за $1\ \text{h}$ ток эмиссии возрос примерно в 6 раз.

Спонтанное нарастание тока (рис. 2, *c*), наблюдающееся при его начальных значениях $\geq 0.5\text{--}1.0\ \mu\text{A}$, обусловлено изменениями под действием неоднородных полей рельефа поверхности, которые можно проследить на рис. 3. Здесь показаны эмиссионные изображения катода на разных участках характеристики $I(t)$ (рис. 2, *c*). Сначала на эмиссионном изображении становятся замет-

ными выделенные по яркости пятна (рис. 3, *a*). Затем яркость этих пятен увеличивается (рис. 3, *b, c*). Рост тока с выделенных центров эмиссии обусловлен, видимо, увеличением высоты этих центров в результате „втягивания“ на их вершину под действием неоднородных полей, расположенных поблизости и слабо связанных с поверхностью поляризованных частиц (молекул фуллерена и/или металлофуллеренов). Если после достижения токов $\sim 2\text{--}3\ \mu\text{A}$ понизить напряжение и вернуться к току $0.5\text{--}1\ \mu\text{A}$, изменения тока во времени замедляются. Таким образом, проведенная тренировка с отбором токов $2\text{--}3\ \mu\text{A}$ стабилизирует работу эмиттера при меньших токах. Тренировка катода при токах $2\text{--}3\ \mu\text{A}$ не исключает нарастания токов при их повышении до значений $> 3\ \mu\text{A}$. Рис. 4, *a* иллюстрирует самопроизвольное изменение тока после установления начального тока $5\ \mu\text{A}$. Ток эмиссии примерно за 1 h достигает значений $\sim 40\ \mu\text{A}$.

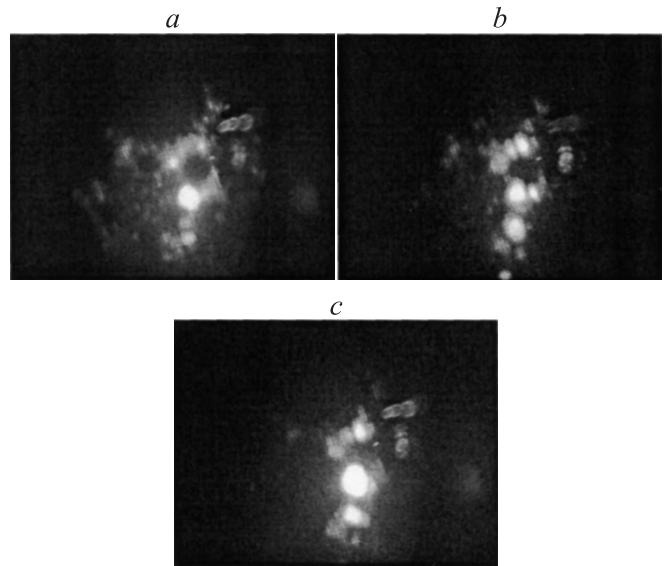


Рис. 3. Эмиссионные изображения ОКВК с активированным фуллереновым покрытием, полученные при постоянном напряжении $U = 6\text{ kV}$ и различных значениях тока эмиссии $I\ (\mu\text{A})$ в процессе измерения зависимости $I(t)$ (рис. 2, *c*). *a* — 0.5, *b* — 0.9, *c* — 3.1.

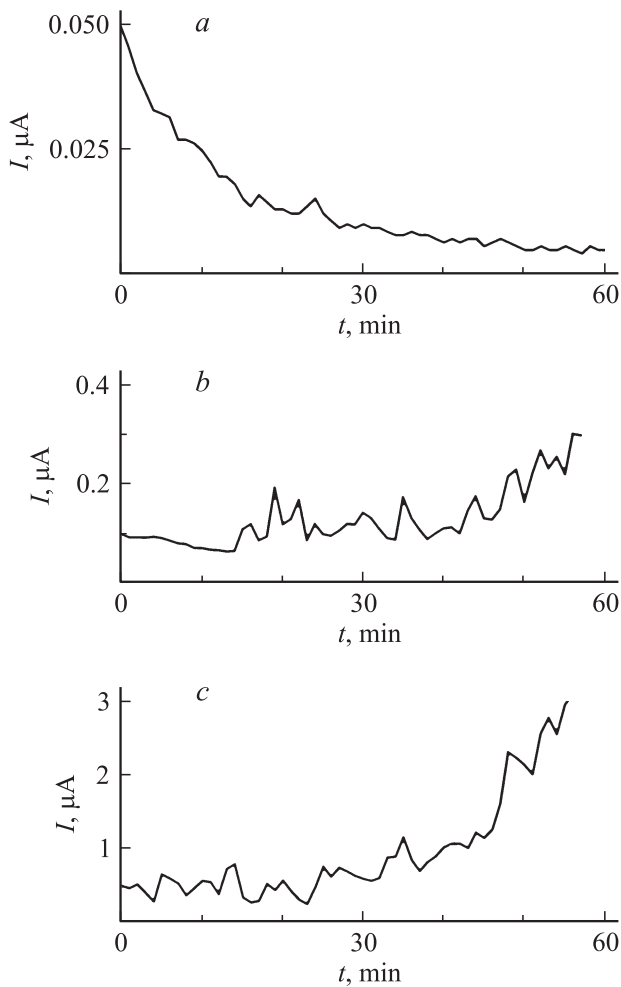


Рис. 2. Зависимости тока эмиссии I от времени t для ОКВК с активированным фуллереновым покрытием, полученные для не подвергнутого тренировке катода при постоянных значениях напряжения U и разных начальных токах I_0 : *a* — $U = 5.2$, 0.05 , *b* — $U = 5.9$, 0.1 , *c* — $U = 6\text{ kV}$, $0.5\ \mu\text{A}$.

Тренировка катодов с активированными фуллереновыми покрытиями при токах $\sim 15\text{--}40\ \mu\text{A}$ стабилизирует их работу при последующем отборе с их поверхности умеренных токов $5\text{--}10\ \mu\text{A}$. Способствует стабилизации токов также продолжительный (не менее 30 min) прогрев катодов в отсутствие электрического поля при температуре $\sim 900\text{ K}$. На рис. 4, *b, c* показаны типичные характеристики $I(t)$, полученные соответственно при начальных токах 5 и $10\ \mu\text{A}$, после тренировки катода во время измерения характеристики (рис. 4, *a*) и последующего прогрева. Сравнение эмиссионных изображений, зарегистрированных в процессе тренировки катода при токах 15 (рис. 5, *a*) и $35\ \mu\text{A}$ (рис. 5, *b*) с эмиссионным изображением, полученным при токе $15\ \mu\text{A}$ (рис. 5, *c*) после такой тренировки и последующего прогрева, позволяет определить вероятные причины стабилизации токов. В процессе тренировки на вершине катода формируется локальная область повышенной эмиссии, куда под действием неоднородных полей перемещаются поляризованные молекулы фуллеренов и металлофуллеренов. При этом окрестности выделенного центра эмиссии обедняются такими частицами. Прогрев при температурах $\sim 900\text{ K}$ приводит, видимо, к испарению калия и молекул фуллерена [8,9], но практически не удаляет с поверхности более сильно связанных с нею металлофуллеренов, формирующих выделенный эмиссионный центр.

При начальных токах более $15\text{--}20\ \mu\text{A}$ описанная выше тренировка и прогрев катода не позволяют исключить самопроизвольного нарастания тока эмиссии при постоянном напряжении. На практике наблюдались

случаи, когда при фиксированном напряжении увеличение тока эмиссии завершалось срывом выделенных центров эмиссии, фуллеренового покрытия или всего покрытия вместе с частью острия. Были отмечены и режимы, когда нарастание тока эмиссии прекращалось и работа эмиттера стабилизировалась на продолжительное время. В последнем случае удавалось увеличить ток эмиссии до предельного значения, ограниченного разрушением покрытия или эмиттера, поднимая анодное напряжение.

Рост высоты выделенных выступов поверхности ограничен не только из-за обеднения окрестностей „строительным материалом“. Эти выступы подвергаются распылению ионами остаточного газа, и увеличение их

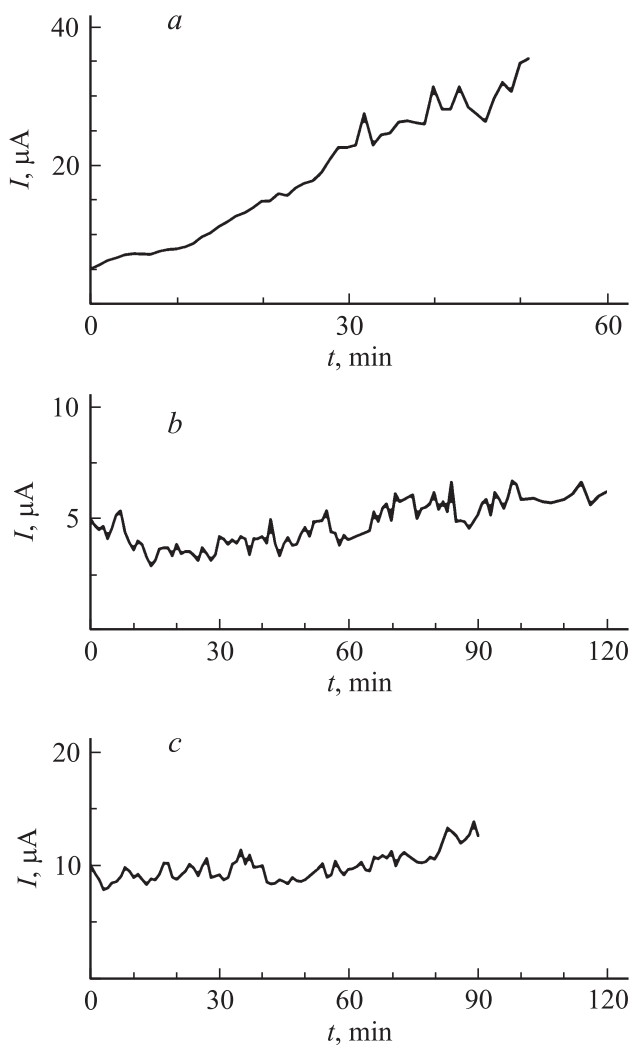


Рис. 4. Зависимости тока эмиссии I от времени t для ОКВК с активированным фуллереновым покрытием, полученные при постоянных значениях напряжения U и различных начальных токах I_0 : a — характеристика $I(t)$, измеренная при $U = 4.0$ кВ и $I_0 = 5$ μ А после тренировки катода отбором токов ≤ 3 μ А; b и c — характеристики $I(t)$, измеренные после тренировки катода отбором токов до ~ 40 μ А и последующего их прогрева при 900 К соответственно при начальных токах $I_0 = 5$ и 10 μ А и напряжениях $U = 2.3$ и 2.6 кВ.

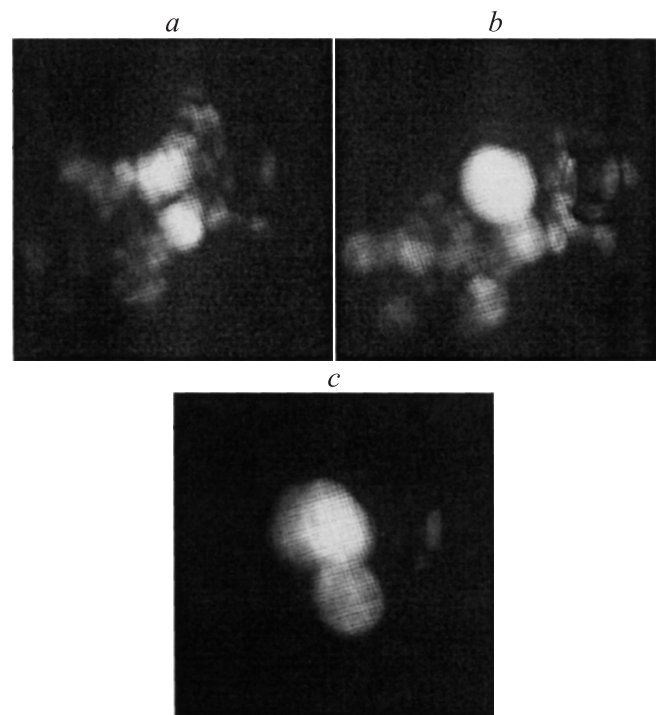


Рис. 5. Эмиссионные изображения ОКВК с активированным фуллереновым покрытием, полученные в процессе тренировки при токах 15 (a) и 35 μ А (b), а также при токе 15 μ А после окончания тренировки и последующего прогрева в течение 30 мин при температуре 900 К (c).

высоты происходит только до тех пор, пока поток новых частиц на вершину выступов превышает поток распыляемых частиц. Кроме того, нужно учесть и то обстоятельство, что с ростом высоты выступов увеличивается электрическое поле E у их вершины, а также плотность проходящего через данный выступ тока эмиссии. В результате выступ может быть разрушен пондеромоторными силами, пропорциональными квадрату поля E , и/или из-за перегрева выступа проходящим через него током эмиссии.

Независимо от того, произошло ли разрушение катода в результате самопроизвольного роста тока или в результате увеличения тока, связанного с подъемом напряжения при приближении тока к предельному значению, количество выделенных эмиссионных центров на поверхности катода уменьшается до 1–3. При этом неизбежно существенно увеличивается плотность тока с поверхности этих выступов, что, видимо, и ведет к разрушению эмиттера. Согласно полученным данным, для исследованных ОКВ и ОКВК с активированными по одноступенчатой методике фуллереновыми покрытиями в условиях высокого вакуума предельные токи были близки по величине и достигали значений ~ 50 μ А.

Влияние интенсивной ионной бомбардировки на работу эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями

Естественно было бы ожидать, что предельные токи могут быть увеличены, если удастся воспроизвести распределенную эмиссионную структуру на поверхности покрытия и обеспечить ее существование при больших токах. Нагрев катода не привел к желаемому повышению однородности эмиттирующей структуры на поверхности фуллеренового покрытия. Выделенные эмиссионные центры, возникшие при отборе токов, близких к предельному, оказались устойчивыми к нагреву. Пятна повышенной интенсивности исчезали лишь при температурах 1300–1400 К в условиях, когда происходит разрушение всего покрытия за счет испарения и/или разложения составляющих его молекул фуллера и металлофуллеренов. Добиться желаемого результата удастся, обрабатывая неоднородное покрытие потоком быстрых ионов калия. Обработка в течение 120 мин покрытия потоком ионов калия с энергией $W_i = 1500–5000$ eV и с плотностью тока $5 \cdot 10^{-7}$ A/cm² позволяла разрушить выделенные эмиссионные центры и повысить однородность структуры выступов на поверхности покрытия. Однако оказалось, что в отсутствие интенсивной ионной бомбардировки центры повышенной эмиссии вновь образуются при повторном отборе большого тока.

Было решено опробовать возможность отбора большого тока с эмиттера с активированным фуллереновым покрытием при повышенном давлении, когда обеспечивается непрерывная интенсивная бомбардировка поверхности эмиттера ионами остаточного газа.

Покрытия создавались и активировались по стандартной методике при низком давлении $\sim 10^{-7}$ Pa. Затем давление в приборе повышалось до $\sim 10^{-5}–10^{-4}$ Pa и проводилась длительная (в течение нескольких часов) тренировка эмиттеров с отбором токов от 1 до 10 μ A. В результате тренировки при повышенном давлении увеличивалась площадь достаточно однородно эмиттирующей распределенной эмиссионной структуры на поверхности катода. Распределение эмиссии, полученное в результате тренировки при повышенном давлении, практически не менялось после откачки прибора до давления 10^{-7} Pa, если эмиссионные изображения регистрировались при малых токах $\leq 0.01–0.02$ μ A. На рис. 6, *a, b* показаны соответственно эмиссионные изображения ОКВК, зафиксированные при отборе тока $I = 0.01$ μ A и давлении остаточного газа 10^{-7} Pa сразу после активирования фуллеренового покрытия потоком ионов калия и после тренировки этого покрытия с отбором тока при повышенном давлении 10^{-4} Pa. После проведения тренировки при токах ≤ 10 μ A достаточно однородной и стабильной была при повышенных давлениях эмиссия в интервале токов приблизительно до 130 μ A. На рис. 6, *c, d* показаны эмиссионные изобра-

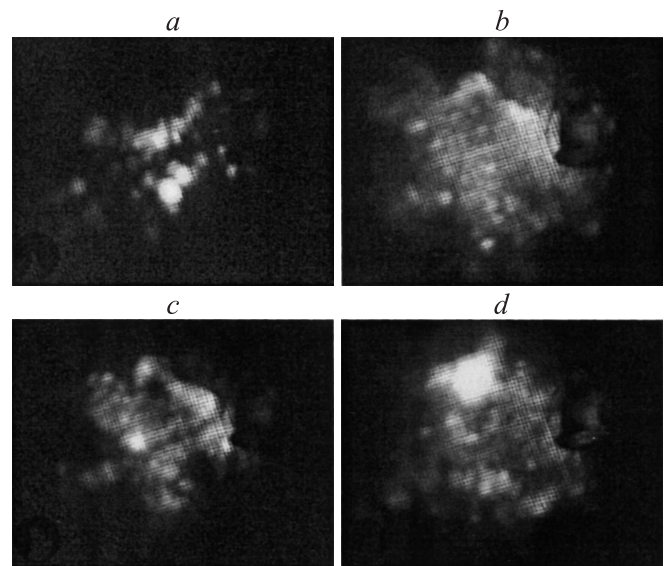


Рис. 6. Эмиссионные изображения ОКВК с фуллереновым покрытием, зафиксированные при отборе тока $I = 0.01$ μ A и давлении остаточного газа 10^{-7} Pa сразу после активирования покрытия потоком ионов калия (*a*) и после тренировки с отбором тока 5 μ A в течение 2 h при повышенном давлении 10^{-4} Pa (*b*). Изображения *c* и *d* получены при давлении 10^{-4} Pa и отборе токов соответственно 65 и 130 μ A.

жения, полученные в процессе работы катода при давлении 10^{-4} Pa и при токах эмиссии соответственно 65 и 130 μ A.

Таким образом, проведенные исследования показали, что эмиттеры с активированными фуллереновыми покрытиями в условиях технического вакуума обеспечивают отбор токов полевой эмиссии, существенно превышающих по величине предельно достижимые с их поверхности токи в условиях высокого вакуума.

Во время работы эмиттера при повышенном давлении на поверхности покрытия существовало большое число (свыше 100) приблизительно одинаковых по размерам эмиссионных центров. Отдельные центры появлялись и исчезали, однако их общее количество оставалось во время работы катода практически неизменным. Автоэмиссионная картина имела „мерцающий“ характер.

Как нам представляется, с учетом свойств молекул фуллера и металлофуллеренов можно предложить следующее объяснение причин устойчивой работы созданных катодов с активированными фуллереновыми покрытиями в условиях интенсивной ионной бомбардировки.

Известно, что молекулы фуллера и металлофуллерены характеризуются достаточно прочными связями атомов углерода в них [9–11]. Например, энергия связи атомов углерода в молекуле C_{60} равна 6.99 eV. С другой стороны, связи этих молекул между собой и с твердотельной подложкой значительно слабее [11,12]. Например, энергия связи термически нанесенной фуллереновой пленки с графитовой подложкой всего 1.69 eV.

По этой причине под действием ионной бомбардировки в исследованных фуллереновых покрытиях скорее разрушаются связи между молекулами фуллеренов (металлофуллеренов), нежели связи между атомами в молекулах. Как следует из наших данных, ионная бомбардировка практически не приводит к разложению фуллереновых молекул и образованию аморфного углерода на поверхности. Об этом говорят как эксперименты, связанные с обработкой фуллереновых покрытий потоками ионов калия, так и эксперименты при повышенных давлениях остаточного газа. Быстрые ионы, падающие на катод, видимо, выделяют большую часть своей энергии в подложке, хотя и разрушают по пути к подложке часть существующих на фуллереновом покрытии эмиссионных центров. Однако „освободившиеся“ из разрушенных выступов поляризованные молекулы фуллеренов или металлофуллеренов, перемещаясь под действием неоднородных электрических полей, захватываются соседними центрами (выступами) или создают новые центры повышенной эмиссии. Вероятно, именно эти процессы являются причиной „мерцающего“ характера автоэмиссионных изображений катода с фуллереновым покрытием. Такой процесс воспроизведения центров повышенной эмиссии позволяет фуллереновым покрытиям быть устойчивыми к ионной бомбардировке и сохранять созданную на их поверхности распределенную структуру выступов.

Выявленный эффект самовоспроизведения распределенной структуры активированного фуллеренового покрытия в условиях интенсивной ионной бомбардировки может значительно повысить долговечность работы эмиттера в условиях технического вакуума и выгодно отличает фуллереновые покрытия от защитных покрытий другого типа, которые разрушаются под действием ионной бомбардировки.

Заключение

Подводя итоги выполненной работы, укажем важнейшие ее результаты.

1. Определены основные закономерности и механизмы воздействия газовой среды и ионной бомбардировки на работу острых полевых эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями в широком интервале отбираемых токов эмиссии.

2. Продемонстрирована возможность использования обработки потоком ионов калия для повышения однородности фуллереновых покрытий.

3. Выявлено неизвестное ранее явление самовоспроизведения активированных фуллереновых покрытий в условиях интенсивной ионной бомбардировки.

4. Продемонстрирована возможность повышения предельных отбираемых токов полевой эмиссии с острых катодов с активированными фуллереновыми покрытиями в условиях интенсивной бомбардировки ионами остаточного газа.

Работа поддержана грантами РФФИ № 08-02-00332 и 11-02-00425, а также грантом Минобрнауки России в рамках договора № 11.G34.31.0041.

Список литературы

- [1] Гуляев Ю.В., Григорьев Ю.А., Сеницын Н.И. и др. // Матер. Всерос. межвуз. конф. „Современные проблемы электроники и радиофизики СВЧ“. Саратов: Изд-во ГосУНЦ Колледж, 1997. С. 90–93.
- [2] Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд-во МФТИ, 2001. 288 с.
- [3] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Ефремов А.А., Поляков А.С. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 105–110.
- [4] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Веселов А.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 110–113.
- [5] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Бондаренко А.К., Веселов А.А., Светлов И.А. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 7. С. 81–84.
- [6] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Светлов И.А., Морозов А.Н. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 119–122.
- [7] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г. // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2009. Т. 17. № 3. С. 17–54.
- [8] Rosebury F. American vacuum society classics. Handbook of electron tube and vacuum techniques. USA: American Institute of Physics, 1993. P. 247–248.
- [9] Kadish M.K., Ruoff R.S. Fullerenes. Canada: Published by John Wiley & Sons, 2000. P. 549.
- [10] Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455–470.
- [11] Макарова Т.Л., Захарова И.Б. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов. СПб.: Наука, 2001. 70 с.
- [12] Ходорковский М.А., Мурашов С.В., Артамонова Т.О., Шахмин А.Л., Беляева А.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 4. С. 1–5.