

11;12

## Активированные потоком ионов калия полевые эмиттеры с фуллереновыми покрытиями в сильных электрических полях

© Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский, И.А. Светлов, А.Н. Морозов

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

(Поступило в Редакцию 13 декабря 2007 г.)

Исследована активация фуллереновых покрытий острых полевых эмиттеров потоком ионов калия. Получены новые данные о влиянии на качество активации толщины покрытия и температуры катода при нанесении покрытия, продолжительности ионной обработки и энергии ионов. Полученные данные использованы для оптимизации процесса ионной активации. В результате достигнуто двукратное снижение напряжения, необходимого для получения фиксированных токов эмиссии. Исследована работа активированных эмиттеров в сильных электрических полях и определены условия получения больших эмиссионных токов. Показана возможность стабильной работы созданных эмиттеров с диаметром вершины  $0.3 \mu\text{m}$  при токах эмиссии до  $100 \mu\text{A}$ .

PACS: 85.45.Db, 81.05.Tr

### Введение

Авторами работ [1–6] разработаны и исследованы полевые эмиттеры с защитными фуллереновыми покрытиями. Такие эмиттеры привлекательны для использования в электронных устройствах, работающих в условиях технического вакуума. Однако из-за высокой работы выхода (более  $5 \text{eV}$ ) нанесение таких покрытий ведет к увеличению рабочих напряжений, необходимых для эксплуатации эмиттеров. Были получены первые данные о возможности снижения работы выхода фуллереновых покрытий в результате их обработки потоком атомов и ионов калия [4,5]. Было установлено, что ионная активация более эффективна.

В настоящей работе исследованы возможности оптимизации процесса ионной активации и дополнительного снижения рабочих напряжений. Исследования активированных потоком ионов калия полевых эмиттеров были выполнены ранее при малых электрических полях и малых обтираемых токах около  $0.002 \mu\text{A}$ . Но с практической точки зрения важно понять, можно ли использовать обработанные потоком ионов фуллереновые покрытия в сильных электрических полях и для получения больших токов.

В данной работе изучена возможность работы активированных потоком ионов фуллереновых покрытий при больших полях и при существенно больших обтираемых токах.

### 1. Экспериментальные методы и аппаратура

Эксперименты выполнены в многофункциональном вакуумном приборе, оснащённом полевым микроскопом-проектором, а также устройствами, необходимыми

для нанесения и обработки покрытий (см. [4,5]). Были исследованы острые вольфрамовые эмиттеры со слоем карбида вольфрама на поверхности. Эмиттеры имели радиус вершины  $R \approx 0.3 \mu\text{m}$ . Увеличение проектора достигало  $\sim 10^6$  раз. Полевые эмиссионные изображения с экрана проектора наблюдались через окно в вакуумной камере. Эмиссионные токи измерялись в цепи экрана. Давление в вакуумной камере во время измерений не превышало  $10^{-9}$  Торг.

Для создания покрытий использовались источники фуллереновых молекул  $\text{C}_{60}$  типа ячейки Кнудсена. Для их обработки применялись разработанные авторами оригинальные источники ионов калия [4,5], обеспечивающие фокусировку потока ионов на вершину эмиттера. Острый катод крепился 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. Основные эксперименты были выполнены при плотности тока ионов на эмиттер  $\sim 5 \cdot 10^{-8} \text{A/cm}^2$ .

Толщина фуллереновых покрытий  $\theta$  определялась на основе измерения „кривых напыления“ — зависимостей характерного напряжения  $U_f$ , соответствующего фиксированному эмиссионному току  $I$ , от времени напыления  $t_d$ . Методика определения толщины покрытий описана в [4,5]. Для контроля эмиссионных свойств катодов также измерялись значения напряжения  $U_f$ .

Как и в работе [5], процедура нанесения и активации покрытий включала следующие операции. Сначала на поверхность эмиттера при фиксированной температуре  $T_d$  наносился слой молекул фуллерена  $\text{C}_{60}$  толщиной  $\theta$  монослоев (ml). Затем созданное покрытие при комнатной температуре катода обрабатывалось в течение времени  $t_{tr}$  потоком ионов калия с энергией  $W_i$ . Наконец, созданный эмиттер выдерживался в отсутствие электрического поля в течение времени  $t_e$  в атмосфере

остаточного газа. В работе исследовано также влияние на характеристики создаваемых эмиттеров неоднократного повторения всей процедуры нанесения и активации покрытий.

В процессе приготовления и ионной обработки фуллереновых покрытий варьировались: их толщина ( $\theta \leq 10$  ml), температура катода в процессе их нанесения ( $300 \leq T_d \leq 750$  K), продолжительность ионной обработки ( $0 \leq t_{tr} \leq 200$  min) и энергия ионов ( $40 \leq W_i \leq 300$  eV), а также продолжительность экспозиции в атмосфере остаточного газа ( $0 \leq t_e \leq 95$  h).

Для контроля характеристик покрытий в процессе их создания и активации измерялись значения характерного напряжения  $U_c$ , соответствующего току эмиссии  $0.002 \mu\text{A}$ . Измерения при столь малом токе позволяли практически исключить влияние электрического поля и отбираемых токов на структуру покрытий во время измерений [4,5].

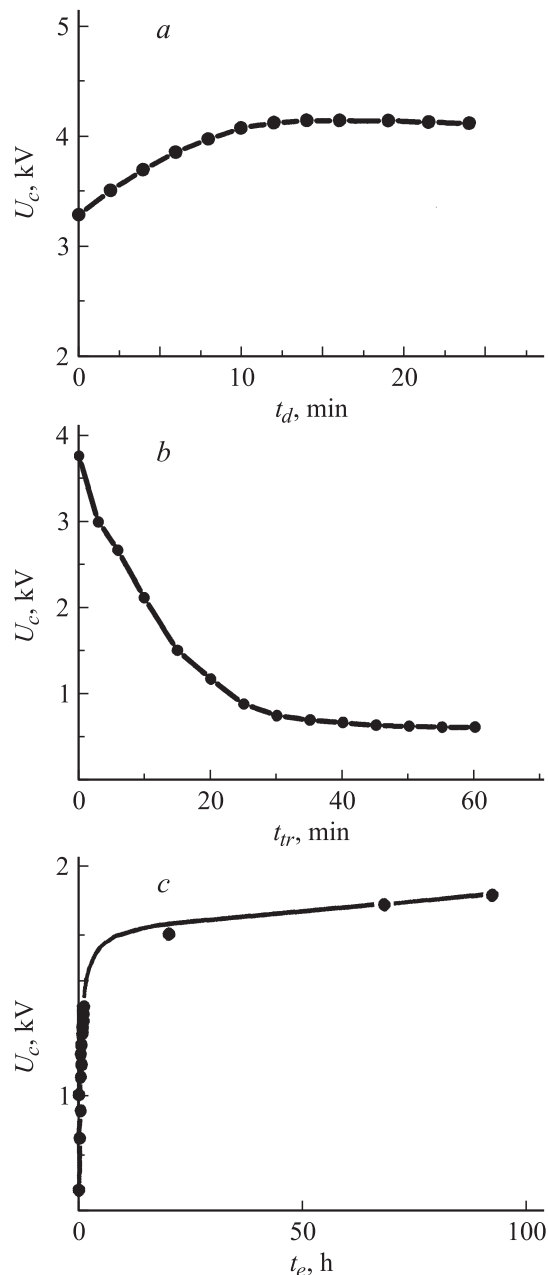
Созданные катоды с активированными потоком ионов калия фуллереновыми покрытиями испытывались в широком интервале рабочих напряжений и отбираемых эмиссионных токов.

## 2. Формирование и активация покрытий

Процесс формирования и активации покрытия проиллюстрирован на рис. 1. Здесь показаны типичные изменения напряжения  $U_c$  при нанесении фуллеренового покрытия (a), при последующей обработке катодом потоком ионов калия (b) и при его выдержке в остаточном газе (c). Нанесение фуллеренового покрытия дезактивирует катод из-за повышения работы выхода его поверхности. После нанесения фуллеренового покрытия устанавливается напряжение  $U_c = U_F$ , характерное для неактивированного покрытия. Ионная обработка понижает характерные напряжения, необходимые для получения фиксированного значения тока эмиссии, из-за снижения работы выхода покрытия. Уменьшение работы выхода покрытия, происходящее в процессе ионной обработки, связано не только с формированием на поверхности покрытия слоя атомов калия, но и с образованием в покрытии эндо- ( $\text{K@C}_{60}$ ) и/или экзоэдральных ( $\text{C}_{60}\text{@K}$ ) соединений [4,5].

В процессе выдержки в остаточном газе происходит дезактивация катода, обусловленная в основном перераспределением атомов калия в покрытии. Эндо- и экзоэдральные образования, судя по литературным данным [7,8], менее подвижны при комнатной температуре. В процессе дезактивации напряжение  $U_c$  сначала быстро растет, а затем по истечении 10–15 часов зависимость величины  $U_c$  от времени экспозиции  $t_e$  выходит на насыщение.

Установившееся после длительности выдержки в остаточном газе напряжение  $U_c = U_S$  меньше величины напряжения  $U_F$  для неактивированного фуллеренового



**Рис. 1.** Изменения характерного напряжения  $U_c$  со временем при нанесении фуллеренового покрытия на катод при комнатной температуре  $T_d = 300$  K (a), при последующей обработке катода потоком ионов калия с энергией 40 eV (b) и при его выдержке в остаточном газе (c).

покрытия. Достигаемое в результате активации долговременное падение рабочих напряжений, необходимых при эксплуатации катода, характеризует величина  $U_D = U_F/U_S$ . В результате однократной процедуры нанесения и ионной обработки фуллеренового покрытия падение напряжения достигает максимальных значений  $U_{DM} \sim 1.8\text{--}1.9$  при выборе оптимальных условий: интервалов изменения температуры катода  $T_d$  в процессе нанесения фуллеренового покрытия, его толщины  $\theta$ ,

Интервалы оптимальных значений  $T_d$ ,  $\theta$  и  $W_i$ 

$T_d$ , К	$\theta$ , ml	$W_i$ , eV
300–600	2–5	40–90

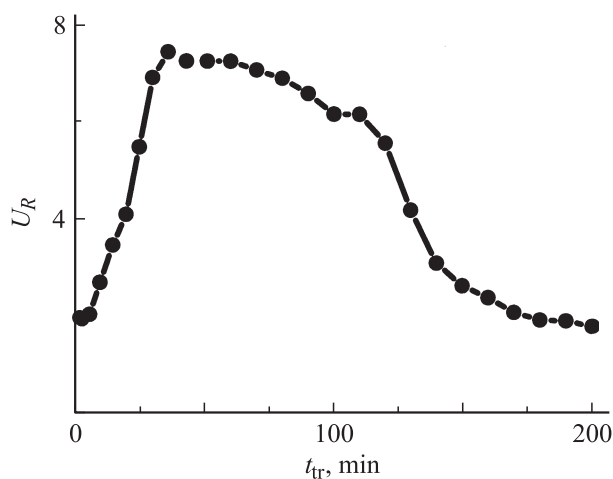
энергии ионов  $W_i$  и продолжительности  $t_{tr}$  ионной бомбардировки. В таблице указаны интервалы изменения  $T_d$ ,  $\theta$  и  $W_i$ , в пределах которых величина  $U_D$  достигает значений, близких к максимальному  $U_{DM}$ .

Оптимальные значения энергии ионов  $W_i$ , и толщины покрытия  $\theta$ , видимо, соответствуют условиям наиболее эффективного формирования на поверхности фуллеренового покрытия эндо- ( $K@C_{60}$ ) и/или экзоэдральных ( $C_{60}@K$ ) образований. Ухудшение активации при  $\theta > 5$  ml, возможно, связано с тем, что формирование указанных образований происходит в таких покрытиях на излишне большой глубине, где они слабо влияют на работу выхода поверхности. Ионы с энергией  $W_i > 90$  eV с большей вероятностью разрушают фуллереновые молекулы и усиливающие электрическое поле микровыступы на поверхности покрытия.

Характерные напряжения  $U_c$  немонотонно меняются в процессе ионной обработки покрытия. Типичные относительные изменения характерного напряжения  $U_R = U_c(0)/U_c(t_{tr})$  показаны на рис. 2.

Значения  $U_c(0)$  и  $U_c(t_{tr})$  в выражении для  $U_R$  есть соответственно напряжения  $U_c$ , измеренные в начальный и текущий моменты времени обработки. Величина  $U_R$  максимальна при длительности обработки 45–60 min. Наилучшая долговременная активация также достигается в условиях, когда ионная обработка покрытий осуществляется в течение 45–60 min.

С целью выяснения возможностей дополнительного понижения рабочих напряжений была исследована



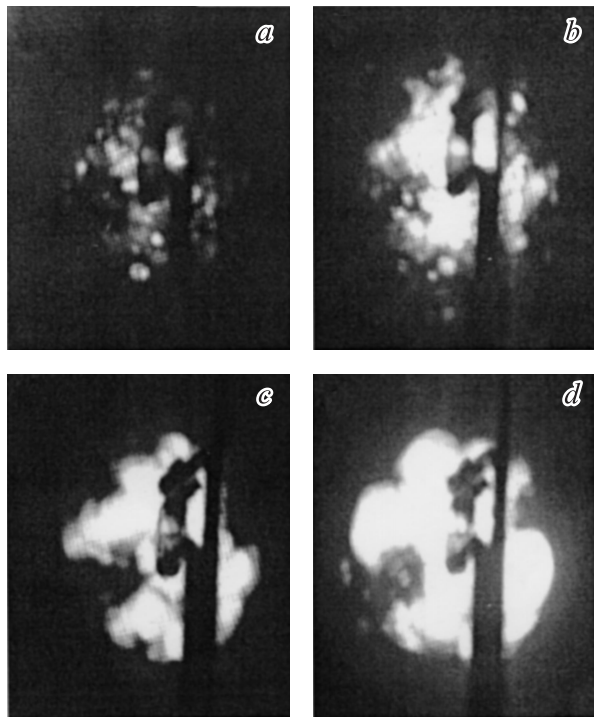
**Рис. 2.** Типичная зависимость относительной величины характерного напряжения  $U_R = U_c(0)/U_c(t_{tr})$  от времени  $t_{tr}$  обработки фуллеренового покрытия потоком ионов. Энергия ионов  $W_i = 40$  eV.  $U_c(0)$  и  $U_c(t_{tr})$  есть соответственно напряжения  $U_c$ , измеренные в начальный и текущий моменты времени.

трехступенчатая обработка покрытий. После создания оптимизированного покрытия по описанной выше методике оно подвергалось еще двум подобным стадиям обработки. В процессе каждой из них на покрытие, сформированное на предыдущем этапе, при температуре  $T_d = 300$  К напылялось 2 ml молекул фуллерена. Далее фуллереновое покрытие обрабатывалось в течение часа потоком ионов калия с энергией 40 eV и выдерживалось затем в атмосфере остаточного газа. Как показали измерения, дополнительное нанесение в течение второго и третьего этапов обработки 2 ml молекул фуллерена на подготовленное покрытие слабо изменяет величину характерного напряжения. Видимо, это означает, что фуллереновые молекулы плохо удерживаются на созданных в процессе предшествующей обработки центрах эффективной эмиссии, значительная их часть располагается между ними или проникает в глубь покрытия. На втором и третьем этапах ионной обработки наблюдалось, хотя и меньшее, чем на первом этапе, но все же ощутимое дополнительное снижение рабочих напряжений. Максимальное долговременное падение рабочего напряжения  $U_{DM}$  после выполнения трехступенчатой обработки достигало значений  $\sim 2-2.1$ .

### 3. Катоды с активированными фуллереновыми покрытиями в сильных электрических полях

Катоды с активированными фуллереновыми покрытиями, обеспечивающие наибольшее долговременное снижение рабочих напряжений, не всегда могут стабильно функционировать при токах эмиссии  $I \gg 0.002 \mu A$ . Выполненные исследования показали, например, что катоды, созданные по простейшей одноступенчатой методике на основе фуллеренового покрытия, напыленного при комнатной температуре  $T_d$ , разрушаются при отборе сравнительно небольших токов. При токе  $1-2 \mu A$  под действием сильных электрических полей на их поверхности сначала быстро формируется небольшое количество (1–3) интенсивно эмитирующих центров, а затем под действием поперечных сил электрического поля происходит разрушение катода, сопровождающееся срывом покрытия или кончика острия.

Существенно увеличить предельные токи эмиссии катодов, созданных по одноступенчатой методике, удастся, если фуллереновое покрытие нанесено при температуре  $T_d = 500$  К. И в этом случае в полях, соответствующих току эмиссии  $1-2 \mu A$ , происходит перестройка поверхности покрытия. Однако после выдержки катода приблизительно в течение часа при токе эмиссии  $1-2 \mu A$  на поверхности покрытия формируется, как правило, распределенная структура, включающая несколько десятков приблизительно одинаковых микровыступов. Предельные токи эмиссии тренированного таким образом катода достигают  $40-50 \mu A$ . Полученные результаты свидетельствуют, видимо, об усилении связи фуллеренового



**Рис. 3.** Эмиссионные изображения катода с активированным фуллереновым покрытием, сформированным по трехступенчатой методике. Нанесение фуллереновых покрытий на всех трех этапах производилось при температуре катода  $T_d = 500$  К. Изображения получены при разных эмиссионных токах  $I$  и напряжениях  $U$ . *a* — стабильная работа при  $U = 2.23$  kV и  $I = 1$   $\mu$ A; *b* — в начале работы при  $U = 2.6$  kV,  $I = 5$   $\mu$ A; *c* — после 60 min работы при 2.6 kV, ток увеличился и стабилизировался на уровне 50  $\mu$ A; *d* — 3.91 kV, 100  $\mu$ A.

покрытия с подложкой в случае, когда оно наносится на подогретый катод.

Катоды, изготовленные с использованием более сложной трехступенчатой процедуры и тренированные отбором в течение часа тока  $1-2$   $\mu$ A, выдерживают, не разрушаясь, токи эмиссии приблизительно до 40–50  $\mu$ A, даже в случае, когда нанесение фуллереновых покрытий производится при комнатной температуре. Однако предельные токи катодов, созданных по этой методике, удается увеличить, если нанесение фуллереновых покрытий на всех трех этапах производится при повышенной температуре  $T_d = 500$  К.

Тренировка таких катодов с отбором тока  $1-2$   $\mu$ A ведет к формированию на их поверхности распределенной эмиссионной структуры (рис. 3, *a*). Если затем, увеличив напряжение, повысить ток до 4–5  $\mu$ A, начинается дополнительная самопроизвольная активация катода. В процессе активация сохраняется распределенная структура эмиссии, но при неизменном напряжении эмиссионный ток увеличивается в течение 50–60 min до значения  $I_s = 50-60$   $\mu$ A. После этого рост тока прекращается.

Эмиссионные картины поверхности катода в начале процесса самопроизвольной активации и после ее за-

вершения показаны соответственно на рис. 3, *b* и *c*. Рост тока, видимо, связан с увеличением под действием электрического поля высоты эмитирующих микровыступов на поверхности покрытия и ростом усиления поля на них. Увеличение напряжения ведет к дальнейшему повышению тока эмиссии.

На рис. 3, *d* приведено эмиссионное изображение активированного потоком ионов калия катода с фуллереновым покрытием при отборе с его поверхности тока 100  $\mu$ A, близкого к предельному, при котором происходит разрушение катода.

## 4. Заключение

Подводя итоги работы, можно указать важнейшие ее результаты.

- Исследованы и оптимизированы методы активации фуллереновых покрытий потоком ионов калия. Для оптимизированных покрытий достигнуто падение величины рабочего напряжения более чем в два раза.

- Выявлена возможность работы активированных потоком ионов калия катодов с фуллереновыми покрытиями в сильных электрических полях. Продемонстрировано, что такие катоды могут работать при отборе эмиссионных токов приблизительно до 100  $\mu$ A.

Работа поддержана грантом РФФИ № 05-02-16936.

## Список литературы

- [1] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Ефремов А.А., Поляков А.С. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 105–110.
- [2] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Поляков А.С. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 111–115.
- [3] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Веселов А.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 110–113.
- [4] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Бондаренко А.К., Веселов А.А., Светлов И.А. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 7. С. 81–84.
- [5] Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Бондаренко А.К., Морозов А.Н., Светлов И.А. // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 2006. № 3. С. 51–69.
- [6] Tumareva T.A., Sominski G.G., Morozov A.N., Svetlov I.A. // Programme and Book of Abstracts of Joint. Int. Conf. „National and Nanodiamond 2006“. St. Petersburg, Russia, 2006. P. 108.
- [7] Campbell E.E.B., Tellgmann R., Krawez N., Hertel I.V. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. Vol. 58. N 11. P. 1763–1769.
- [8] Елецкий А.В. // УФН. 2000. Т. 170. № 2. С. 113–142.