

На правах рукописи

Светлов Илья Александрович

**АКТИВИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ
ПОЛЕВЫХ ЭМИТТЕРОВ**

Специальность 01.04.04 – Физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2010

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор Соминский Геннадий Гиршевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Баскин Лев Мордухович

кандидат физико-математических наук, доцент Захарова Ирина Борисовна

Ведущая организация:

Физико-технический институт им.
А.Ф. Иоффе РАН

Защита состоится 18 марта 2010 года в 17 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29, уч. корпус II, ауд. 470.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан «__» февраля 2010 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор технических наук, профессор

Коротков А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Представляется весьма привлекательным использование полевых эмиттеров для создания систем формирования электронных потоков в устройствах вакуумной электроники. Преимущества полевых эмиттеров хорошо известны. К ним относятся: малые размеры, возможность эксплуатации эмиттеров такого типа без подогрева, высокая плотность тока автоэмиссии, безынерционность, возможность эмитировать электроны в малый телесный угол, экспоненциально высокая крутизна вольтамперных характеристик и пр. Однако, в настоящее время, полевые эмиттеры с успехом применяются только в сверхвысоковакуумных, низковольтных и слаботочных системах, в которых невелико вредное воздействие газовой среды и бомбардировки ионами остаточного газа. В высоковольтных системах, работающих в условиях технического вакуума ($10^{-6} - 10^{-8}$ Торр) под действием ионной бомбардировки, как правило, происходит быстрая деградация полевых эмиттеров, что не позволяет обеспечить их высокую долговечность. Ограничивают применение полевых эмиттеров не только проблемы по обеспечению высокой долговечности, но и трудности получения с их помощью достаточно больших токов, необходимых для функционирования многих электронных устройств.

В настоящее время ведется поиск материалов для изготовления эмиттеров, которые могли бы долговременно работать в условиях технического вакуума в сильных электрических полях.

Большие надежды по созданию долговечных и эффективных полевых эмиттеров исследователи связывают с применением разнообразных углеродных и содержащих углерод материалов (см., например, [1-4], таких как углеродные волокна, графит, алмазные и алмазоподобные пленки, углеродные нанотрубки. Однако до сих пор так и не доказана возможность и целесообразность широкого использования эмиттеров из указанных материалов в вакуумной электронике.

1. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов / Шешин Е.П. - М.: Издательство МФТИ. – 2001. – С. 13-20, 102-167.

2. Гуляев Ю.В., Григорьев Ю.А., Синицын Н.И. Материалы Всероссийской межвузовской конференции “Современные проблемы электроники и радиофизики СВЧ” // Саратов: Изд. ГосУНЦ “Колледж”. – 1997. – С.90-93.

3. 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. Некоторые аспекты использования углеродных материалов в автоэлектронных эмиссионных катодах // ЖТФ. – 2001. – Т.71, Вып. 6. – С.95-103.

4. Соминский Г.Г., Тумарева Т.А. Разработка и совершенствование полевых эмиттеров на основе содержащих углерод материалов // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. – 2009. – №3. – С. 17-54.

В последние годы в нашей лаборатории на кафедре физической электроники СПбГПУ была разработана методика создания защитных фуллереновых покрытий для полевых эмиттеров и проводятся комплексные исследования эмиттеров с такими покрытиями [5, 6]. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования эмиттеров с фуллереновыми покрытиями. Технология создания таких покрытий чрезвычайно проста, что выгодно их отличает от большинства углеродных эмиттеров другого типа. Однако, как и другие эмиттеры и покрытия из углеродных материалов, фуллереновые покрытия имеют большую работу выхода (около 5 эВ), что ведет к необходимости обеспечения при эксплуатации эмиттеров с такими покрытиями повышенных рабочих напряжений.

К сожалению, пока получено мало данных о возможностях полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями (так же, впрочем, как и для других углеродных и содержащих углерод эмиттеров) к отбору больших токов и к работе в присутствии сильных электрических полей, а также о возможности долговременной их работы в техническом вакууме.

По указанным причинам **актуальной** представляется данная работа, посвященная поиску и исследованию:

- эффективных способов активирования фуллереновых покрытий и уменьшения их работы выхода;
- возможностей получения больших предельных токов с поверхности эмиттеров с фуллереновыми покрытиями;
- возможностей долговременной работы эмиттеров с фуллереновыми покрытиями в условиях технического вакуума.

Цель и задачи работы:

В данной работе было запланировано комплексное физическое исследование, нацеленное на:

- разработку методов и средств снижения работы выхода фуллереновых покрытий;
- определение возможностей получения с их помощью больших токов в сильных электрических полях;
- определение возможностей эксплуатации эмиттеров с фуллереновыми покрытиями в условиях технического вакуума.

5. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Ефремов А.А., Поляков А.С. Острийные полевые эмиттеры с фуллереновым покрытием //ЖТФ. – 2002. – Т.72, № 2. – С. 105-110.

6. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Веселов А.А. Активировка калием полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, № 7. – С.110-113.

Для достижения указанных целей необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать закономерности и механизмы активирования фуллереновых покрытий в результате их обработки потоками ионов калия и выявить на этой основе возможности долговременного снижения рабочих напряжений, необходимых для получения фиксированных значений тока автоэмиссии с их поверхности.

2. Исследовать закономерности функционирования полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями при отборе с их поверхности больших токов в сильных электрических полях и определить на основе полученных данных возможности повышения предельно достижимых токов автоэмиссии с их поверхности.

3. Исследовать работу полевых эмиттеров с фуллереновыми покрытиями в широком интервале давлений остаточного газа в вакуумной камере, определить на этой основе закономерности и механизмы воздействия бомбардировки ионами остаточного газа на характеристики покрытия, а также возможности использования эмиттеров с фуллереновыми покрытиями в условиях технического вакуума.

Научная новизна результатов работы:

Основные результаты работы получены впервые:

1. Впервые была исследована возможность активирования фуллереновых покрытий потоками ионов калия малой энергии (≤ 250 эВ). Было определено влияние на активирование дозы облучения, энергии ионов, температуры подложки во время облучения, а также толщины фуллеренового покрытия. На этой основе были выявлены оптимальные условия активирования, при которых снижение рабочего напряжения максимально.

2. Впервые были получены сведения о работе активированных фуллереновых покрытий в сильных электрических полях и при отборе больших токов эмиссии, определены предельно достижимые токи автоэмиссии с эмиттеров с такими покрытиями при давлении остаточного газа $\sim 10^{-9}$ Торр.

3. Впервые была исследована работа эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями в условиях технического вакуума. Обнаружен эффект самоорганизации фуллереновых покрытий в присутствии интенсивной ионной бомбардировки при повышенных давлениях остаточного газа. Была продемонстрирована возможность повышения благодаря этому эффекту предельных отбираемых токов при давлениях $\geq 10^{-7}$ Торр.

Научная и практическая значимость полученных результатов:

В диссертации разработана имеющая большое практическое значение методика активирования фуллереновых покрытий, позволяющая ориентировочно до двух раз

понижать рабочие напряжения, необходимые при эксплуатации эмиттеров с такими покрытиями. Полученные данные о предельных возможностях работы эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями при больших отбираемых токах и в присутствии сильных электрических полей необходимы при проектировании и разработке приборов с построенными на их основе источниками электронных потоков. Данные о функционировании острийных эмиттеров с фуллереновыми покрытиями свидетельствуют о принципиальной возможности использования защитных фуллереновых покрытий в распределенных источниках полевой эмиссии, например, спиндтовского типа для повышения их долговечности при повышенных давлениях остаточного газа.

Достоверность полученных результатов определяется использованием современных экспериментальных методик, воспроизводимостью результатов, согласием полученных результатов с существующими литературными данными в случаях, когда такое сопоставление возможно.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Разработанные методы оперативной одностадийной и более продолжительной трехстадийной активировки фуллереновых покрытий полевых эмиттеров потоком медленных (с энергиями 40-100 эВ) ионов калия, обеспечивают долгосрочное снижение характерных напряжений, необходимых для получения фиксированных значений тока автоэмиссии. Одностадийная активировка позволяет снизить характерные напряжения в 1,8-1,9 раз. При трехстадийной активировке падение характерных напряжений достигает 2-2,1 раз.

2. Долгосрочное падение рабочих напряжений при активировке фуллереновых покрытий потоками ионов калия в значительной степени связано с формированием в покрытии металлофуллеренов типа эндо- ($K@C_{60}$) и/или экзоэдралов ($C_{60}@K$).

3. Устойчивы к отбору больших токов субмикронные острийные полевые эмиттеры с активированными ионной бомбардировкой фуллереновыми покрытиями, если на их вершине создана распределенная эмиссионная структура, включающая несколько десятков приблизительно одинаковых выступов малого размера. Такая структура формируется под действием неоднородных у поверхности электрических полей из-за перемещения поляризованных частиц (фуллеренов и металлофуллеренов). Формирование распределенных эмиссионных структур на поверхности острийных полевых эмиттеров с радиусом вершины 0,3-0,6 мкм происходит в электрических полях, обеспечивающих отбор токов $\geq 10^{-8} - 10^{-7}$ А.

4. В условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ Торр) субмикронные (с радиусом вершины 0,3-0,6 мкм) острийные полевые эмиттеры с активированными по

одностадийной методике фуллереновыми покрытиями обеспечивают в статическом режиме предельные токи полевой эмиссии приблизительно до 50 мкА. Такие же эмиттеры с покрытием, созданным по трехстадийной методике, позволяют отбирать токи приблизительно до 100 мкА.

5. При токах, приближающихся к предельным, на поверхности активированных фуллереновых покрытий формируется небольшое количество (1-3) выделенных по эмиссионной активности выступов, обеспечивающих большую часть отбираемого тока. При токе, превышающем предельный, под действием пондеромоторных сил и/или из-за перегрева происходит срыв покрытия или покрытия с частью острия.

6. Предварительная (до нанесения фуллеренового покрытия) обработка поверхности острия потоком быстрых (с энергиями 1,5-5 кэВ) ионов калия позволяет повысить сцепление созданного затем покрытия с подложкой и увеличить в связи с этим на 20-40% предельные отбираемые токи эмиссии.

7. Возникающие на поверхности активированного фуллеренового покрытия выделенные по эмиссионной активности выступы могут быть разрушены под действием бомбардировки быстрыми ионами калия с энергиями $\geq 1,5$ кэВ. В результате может быть повышена однородность покрытия.

8. При повышенных давлениях (10^{-7} - 10^{-6} Торр) и увеличенных в связи с этим интенсивностях бомбардировки катода ионами остаточного газа фуллереновое покрытие, активированное по трехстадийной методике, сохраняет на поверхности достаточно однородную распределенную эмиссионную структуру и не разрушается вплоть до токов свыше 130 мкА. В присутствии интенсивной ионной бомбардировки часть выступов распределенной структуры разрушается, но высвободившиеся частицы под действием неоднородных полей «втягиваются» на вершины близлежащих выступов или формируют новые. Таким образом, распределенная структура самовоспроизводится.

Апробация работы

Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались и обсуждались на: зимней школе-семинаре по СВЧ электронике и радиофизике (Саратов, 2006, 2009), 8-м, 9-м и 10-м международном симпозиуме «Фуллерены и атомные кластеры», IWFAC (Санкт-Петербург, 2005, 2007, 2009), 51-м международном симпозиуме по полевой эмиссии, IFES (Руан, Франция, 2008), на семинаре кафедры физической электроники СПбГПУ (2009).

Результаты диссертационной работы были использованы при выполнении работ по грантам РФФИ 05-02-16936 и РФФИ 08-02-00332.

Личный вклад автора в выполненные работы

Автор внес решающий вклад в разработку методики расчета и расчет системы формирования потока ионов калия на поверхность острейшего полевого эмиттера, а затем активно участвовал в разработке и изготовлении ионного источника. Автор является исполнителем всех представленных экспериментальных исследований, и активно участвовал в обсуждении всех полученных результатов. Он является основным исполнителем численных расчетов, необходимых для интерпретации полученных данных.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе: 3 статьи в отечественных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов, 1 работа - статья в сборнике трудов конференции и 7 работ - тезисы докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 158 страницах, содержит 58 рисунков и 4 таблицы. Список литературы включает 69 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** к диссертационной работе сформулированы актуальность выбранной темы, обоснована постановка задачи, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных в работе результатов, приведены положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено содержание работы.

В **первой главе** приведен обзор научной литературы по теме диссертации. Показано, что на эмиссионные характеристики полевых эмиттеров могут сильно влиять даже малые изменения работы выхода и рельефа его поверхности. Работа выхода и рельеф поверхности могут в значительной степени изменяться при воздействии на полевой эмиттер газовой среды и бомбардировки ионами остаточного газа. При работе полевых эмиттеров в условиях технического вакуума, влияние указанных факторов может приводить к быстрой деградации полевых эмиттеров и к трудностям обеспечения большой долговечности их работы.

Применение полевых эмиттеров сильно ограничено ввиду сложности обеспечения с их помощью больших токов эмиссии. Чрезмерное увеличение отбираемых токов приводит к разрушению эмиттеров из-за их перегрева и/или под действием пондеромоторных сил. Увеличение площади поверхности эмиттера может быть использовано для повышения отбираемого тока эмиссии. Однако у поверхности

распределенных эмиттеров большой площади трудно создать достаточно большие поля, необходимые для интенсивной полевой эмиссии. В системах спиндтовского типа, где ток собирается с большого количества эмиттеров малого размера, удается создать большие поля у поверхности эмиттеров, используя малые (порядка сотен вольт) разности потенциалов между электродами. Однако эти системы, хорошо зарекомендовавшие себя в низковольтной электронике, вряд ли могут быть использованы для формирования высоковольтных электронных потоков, если в них не удастся существенно повысить устойчивость эмиттеров к бомбардировке ионами остаточного газа.

Считается, что перспективными для изготовления полевых эмиттеров, работающих в техническом вакууме, являются различные углеродные и содержащие углерод материалы. В обзоре рассмотрены достижения в создании и исследовании автоэмиссионных катодов из углеродных волокон, графита, катодов с алмазоподобными пленками, на основе углеродных нанотрубок и с фуллереновыми покрытиями.

Одной из существенных проблем углеродных материалов, в целом, и фуллереновых покрытий, в частности, является их большая работа выхода. Поэтому для отбора тока автоэмиссии с таких материалов необходимо использовать повышенные рабочие напряжения. Делались немногочисленные попытки активирования углеродных эмиттеров с помощью разных активных веществ. Однако пока не разработаны достаточно эффективные методы устойчивой активировки.

На основании выводов из обзора литературы формируются задачи данной диссертационной работы. Решено продолжить начатое ранее на кафедре физической электронике СПбГПУ исследование фуллереновых покрытий, сосредоточив основное внимание на разработке метода их активирования потоком ионов калия, на выяснении возможностей их эксплуатации при отборе больших токов в сильных электрических полях, а также на возможности их использования в техническом вакууме.

Вторая глава посвящена описанию методики измерений и аппаратуры. Исследования проводились в многофункциональном вакуумном приборе, оснащенном полевым микроскопом-проектором, источниками фуллереновых молекул и ионов калия. Увеличение проектора достигало $\sim 10^6$ раз, а разрешающая способность была ~ 2 нм. В качестве катода использовались острийные полевые эмиттеры из вольфрама, а также из вольфрама со слоем карбида вольфрама на поверхности. Радиус вершины острия варьировался в пределах $\sim 0,3-0,6$ мкм. Острийные катоды крепились на специальной дужке-подогревателе. Катодная система была закреплена на подвижном манипуляторе, который позволял перемещать катод в пространстве вакуумного прибора и устанавливать напротив источника фуллеренов, напротив источника ионов калия или напротив экрана.

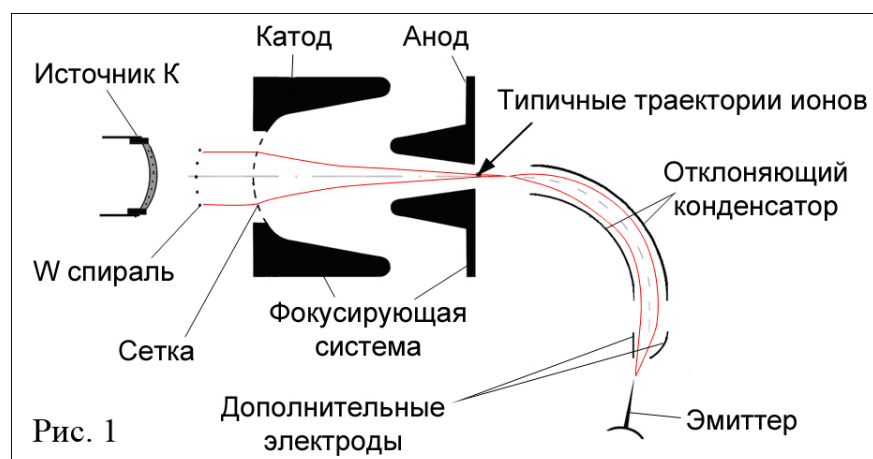
Расстояние между катодом и анодом менялось в пределах $\sim 2,5-3$ см. Полевые эмиссионные изображения с экрана проектора наблюдались через окно в вакуумной камере. Для регистрации автоэмиссионных изображений использовалась видеокамера с высокой разрешающей способностью.

Основные исследования выполнены при давлениях $\sim 10^{-9}$ Торр. Для экспериментов по исследованию работы эмиттеров в условиях технического вакуума, давление в рабочей камере повышалось до $10^{-7} - 10^{-6}$ Торр.

Нанесение фуллереновых покрытий осуществлялось с использованием источника фуллеренов, выполненного в виде ячейки Кнудсена. Скорость напыления фуллеренов варьировалась изменением температуры источника. Толщина фуллереновых покрытий θ определялась по разработанной ранее методике [5] на основе измерения зависимостей характерного напряжения U_I , соответствующего фиксированному эмиссионному току эмиссии I , от времени напыления t .

Для формирования слоя карбида вольфрама на поверхность эмиттера сначала напылялись фуллереновые слои толщиной $\theta = 5-30$ монослоев (далее - м.с.). Последующая тепловая обработка нанесенных фуллереновых покрытий при температуре $\sim 1400 - 1700$ К приводила к разложению молекул фуллеренов и к формированию на вершине острейного эмиттера слоя карбида в виде своеобразного ребристого кристалла.

Для обработки фуллереновых покрытий потоками ионов калия были разработаны и использовались две конструкции источников ионов калия (ИИ-1 и ИИ-2). На **рис. 1** схематично изображено сечение источника ИИ-1. В ИИ-1 атомы калия, испаренные из стандартного накаливаемого источника, попадали на накаливаемую вольфрамовую спираль. Здесь происходила их поверхностная ионизация. Образовавшиеся ионы ускорялись электрическим полем в зазоре спираль – сетка и попадали через фокусирующую систему типа пушки Пирса на вход отклоняющего конденсатора.



Использование этого конденсатора позволяло направить поток ионов калия на смещенный относительно оси фокусирующей системы катод, сведя к минимуму попадание на катод атомов калия.

Дополнительные электроды использованы для улучшения фокусировки ионного потока на выходе отклоняющего конденсатора, а также для того, чтобы уменьшить влияние потенциала катода на распределение полей внутри отклоняющего конденсатора. По выходе из дополнительных электродов ионы ускорялись напряжением, приложенным к катоду.

Второй источник, ИИ-2, отличался от первого, ИИ-1, тем, что в нем отсутствовал отклоняющий конденсатор, а катод располагался непосредственно у выхода фокусирующей системы.

В расчетах численными методами с помощью компьютерной программы «Simion» были оптимизированы размеры электродов и режимы работы источников. Созданные источники обеспечивали компрессию по площади ионного потока на выходе фокусирующей системы свыше 50 раз.

Для контроля характеристик созданных ионных источников измерялись формируемые ими токи ионов калия на катодную систему. При энергиях ионов ~ 80 эВ плотность ионного тока на выходе источника ИИ-1 не превышала $\sim (0,5-2) \cdot 10^{-9}$ А/см². С помощью источника ИИ-2 при энергиях ионов 40-250 эВ удавалось получать плотности ионных токов $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ А/см², а при энергиях ионов > 1000 эВ плотности токов $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ А/см². Таким образом, источник ИИ-2 обеспечивал существенно большие плотности потока ионов на катод, чем источник ИИ-1. Источник ИИ-2 обладал той особенностью, что при его использовании на катод одновременно с ионами попадали и атомы калия, испаренные нагретыми деталями источника. Но проведенные оценки показали, что при энергиях ионов $W < 100$ эВ плотность потока атомов на катод меньше плотности потока ионов в 2,5-3 раза и это отношение увеличивается с ростом энергии ионов.

В третьей главе описано формирование фуллереновых покрытий и их активирование потоком ионов калия. Были разработаны и изучены две методики создания и активирования покрытий: оперативная одностадийная и более продолжительная трехстадийная.

Первые исследования выполнены с использованием ионного источника ИИ-1. При реализации одностадийной методики сначала наносилось фуллереновое покрытие толщиной $\theta = 2$ м.с. Затем покрытие обрабатывалось потоком ионов калия с плотностью тока $\sim 10^{-9}$ А/см² и с энергией $W = 80$ эВ. Ионная обработка производилась при повышенной температуре катода $T = 700$ К. После завершения ионной обработки катод выдерживался в отсутствии электрического поля в течение нескольких десятков часов. Это позволяло выяснить, насколько стабильна достигнутая активировка. Согласно данным

работы [7] при выбранных значениях θ и W должна быть наибольшей вероятностью формирования эндоэдралов $K@C_{60}$, во всяком случае, в исследованном авторами [7] фуллереновом покрытии на кремниевой подложке.

Для контроля эмиссионных свойств катода при выполнении всех перечисленных операций фиксировались изменения во времени характерного напряжения $U_{0,002}$, необходимого для получения тока эмиссии 0.002 мкА. Типичные изменения характерного напряжения при нанесении фуллеренового покрытия на острие со слоем карбида вольфрама на поверхности (на ребристый кристалл), при его обработке потоком ионов и при дальнейшей его выдержке иллюстрируют соответственно характеристики 1 **рис.2а,б,в**. Напряжение увеличивалось при нанесении фуллеренового покрытия (**рис. 2а**), падало при обработке потоком ионов (**рис.2б**), а затем слабо менялось при выдержке в остаточном газе (**рис.2в**). Подобные характеристики получались и при создании покрытий на вольфраме.

В результате описанной одностадийной обработки получалось долговременное снижение характерных напряжений в 1,4 - 1,6 раза по сравнению со значением U_{ϕ} этого напряжения для исходного фуллеренового покрытия (отмечено на **рис.2в** стрелкой). Таким образом, даже при обработке покрытия потоком ионов малой плотности, когда за время обработки доза осажденных на его поверхности ионов не превышала $\sim 7 \cdot 10^{13}$ ион/см², достигалась более сильная активировка катода, чем при напылении на его поверхность атомов калия, когда падение этой величины, судя по литературным данным [6], не превышало 1,2 – 1,3 раза. Добиться еще большего долговременного снижения характерных напряжений в 1,7 - 1,8 раза удалось при трехстадийной обработке. В этом случае на покрытие, созданное на первой стадии обработки снова наносилось такое же фуллереновое покрытие. Это покрытие обрабатывалось ионами и выдерживалось в отсутствие электрического поля. Наконец, на третьей стадии повторялась та же процедура. Кривые 2 и 3 **рис.2а,б,в** отражают изменения характерных напряжений соответственно на 2-й и 3-й стадиях обработки.

Достигнутое падение характерных напряжений при ионной активировке не удается объяснить только введением в покрытие слабо связанного с ним калия. Повышенную эффективность ионной активировки, а также долговременную стабильность достигнутого снижения характерных напряжений (**рис.2в**) можно связать с появлением в фуллереновом покрытии эндоэдралов типа $K@C_{60}$, если при ионной обработке были реализованы условия, благоприятные для формирования соединений именно этого типа.

7. Campbell E.E.B., Tellmann R., Krawez N., Hertel I.V. Production LDMS characterization of Endohedral Alkali-fullerene Films // J. Phys. Chem. Solids. – 1997. – Vol.58, №11. – P.1763-1769.

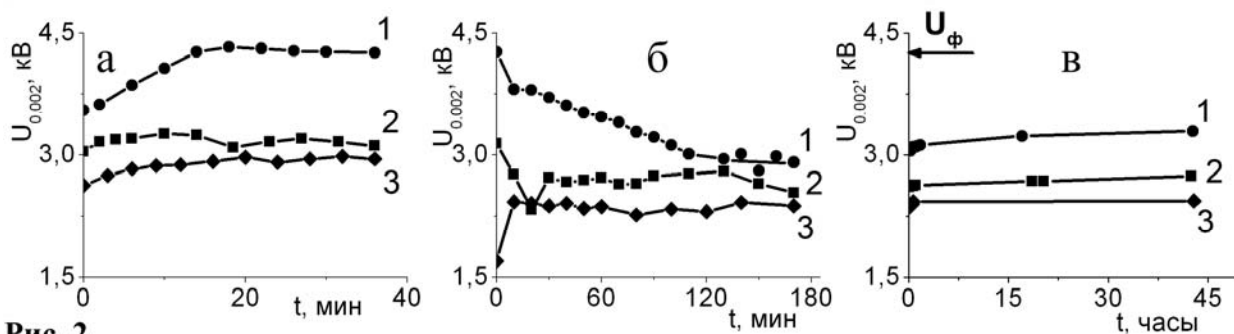


Рис. 2

Нельзя исключить, что активировка фуллеренового покрытия может быть обусловлена также появлением в нем близких по структуре и свойствам экзоэдралов $C_{60}@K$. Оба указанных типа металлофуллеренов ($K@C_{60}$ и $C_{60}@K$) способны понизить работу выхода покрытия [8] и именно этим определить дополнительную его активировку. Металлофуллерены, видимо, менее подвижны в покрытии, чем атомы калия [9]. Поэтому активировка, определяемая образованием металлофуллеренов в покрытии, не должна сильно меняться и определяет практическую неизменность активировки во времени (рис.2в).

Созданное в результате трехстадийной обработки покрытие оказалось устойчивым к последующему прогреву в широком интервале температур ориентировочно до 1100-1200 К. Отсутствие заметного влияния прогрева при столь высоких температурах на эмиссионные характеристики проактивированного катода является дополнительным свидетельством того, что за активирование катода ответственны, в основном, металлофуллерены $K@C_{60}$ и/или $C_{60}@K$, а не атомы калия, которые, судя по литературным данным (см., например, [10]), должны были бы испариться с катода при температурах $T < 1100$ К. Наблюдавшаяся в экспериментах дезактивировка катода при температурах $T > 1200$ К может быть обусловлена разрушением молекул фуллерена, эндо- и экзоэдралов и/или их испарением.

Исследование закономерностей формирования и ионной обработки фуллереновых покрытий были продолжены с использованием источника ионов ИИ-2. В измерениях с данным источником были определены оптимальные режимы активировки при повышенной плотности ионного тока $5 \cdot 10^{-8}$ А/см². В таблице 1 приведены оптимальные значения энергии ионов W , толщины фуллеренового покрытия θ , и продолжительности ионной обработки τ .

-
8. Suzuki S., Maeda F., Yoshio W., Toshio O. Electronic structure of single-walled carbon nanotubes encapsulating potassium // Physical Review B. – 2003.- Vol. 67 - P.115418-1 - 115418-6.
 9. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры // УФН. – 2000. - том 170, № 2. - С.113-142.
 10. Fred Rosebury. American vacuum society classics. Handbook of electron tube and vacuum techniques / Fred Rosebury // USA – American Institute of Physics – 1993 – P. 247-248.

Таблица 1		
W, эВ	θ , м.с.	τ , мин.
40-100	2	60

Согласно полученным данным, в оптимальных условиях одностадийная активировка позволяет снизить характерные напряжения в 1,8-1,9 раз. При трехстадийной активировке падение характерных напряжений достигает 2-2,1 раз.

Наибольшее снижение характерных напряжений при такой длительной обработке достигалось в условиях, когда концентрация «осажденных» на катод ионов калия примерно в 5 раз превышала суммарную концентрацию молекул фуллерена в покрытии. По литературным данным [7] при таком соотношении до 30% фуллереновых молекул в покрытии преобразуется в металлофуллерены.

В четвертой главе описана работа катодов с фуллереновыми покрытиями, активированными по одностадийной и трехстадийной методикам, при отборе больших токов эмиссии вплоть до предельных ($I_{пред}$). Определены закономерности и механизмы воздействия сильных полей и отбора больших токов на характеристики покрытий и эмиссионные характеристики катодов.

Влияние электрических полей на характеристики покрытия и эмиссионные характеристики катодов становится заметным при отборе токов $I > (1-5) \cdot 10^{-8}$ А. Основные закономерности работы катодов таковы:

При токах $I \sim 10^{-8} - 10^{-7}$ А на поверхности покрытия субмикронного острейного катода формируется распределенная структура из большого количества (несколько десятков) приблизительно одинаковых по размерам выступов малого размера. Такая структура создается, видимо, в результате перемещения поляризованных молекул фуллерена и/или металлофуллеренов по поверхности покрытия под действием сильно неоднородных у вершины катода полей. Для катодов с фуллереновыми покрытиями, нанесенными при комнатной температуре, эмиссия распределенной структуры слабо меняется во времени при отборе токов $I \sim 0,1$ мкА. Для катодов с покрытиями, нанесенными при 500 К, стабильна работа катодов при токах ~ 1 мкА.

При больших токах и фиксированном напряжении эмиссия катода увеличивается во времени из-за роста выступов распределенной структуры. Тренировка с отбором токов стабилизирует работу эмиттера при токах ориентировочно до 3 мкА. При токах $I > 3-5$ мкА, даже после проведения тренировки, происходит быстрое нарастание эмиссии во времени. Стабилизировать работу катода при токах $3 < I < 10-15$ мкА позволяет его прогрев при температурах $\sim 800-900$ К, в процессе которого испаряются с поверхности покрытия наиболее слабо связанные с ней частицы.

Прогрев не стабилизируют работу катода при токах свыше 10-15 мкА. При токе $> 10-15$ мкА происходит самопроизвольное его увеличение, обусловленное ростом высоты и

эмиссии выступов на поверхности покрытия. С ростом тока структура выступов на поверхности покрытия становится существенно неоднородной, формируется небольшое количество (1-3) выделенных по эмиссионной активности (и высоте) выступов, обеспечивающих большую часть отбираемого тока. В результате резко возрастает напряженность электрического поля E у поверхности этих выступов и увеличивается плотность проходящего через них электронного тока. При токе, превышающем предельный, под действием пондеромоторных сил, пропорциональных E^2 , и/или из-за перегрева происходит срыв покрытия или покрытия с частью острия.

Уровень предельных токов зависит от способа создания и активировки фуллеренового покрытия. Большие предельные токи получаются для катодов с фуллереновыми покрытиями, нанесенными на подогретый до температуры 500 К катод. Для активированных фуллереновых покрытий субмикронных катодов, созданных по оперативной одностадийной методике, максимальные предельные токи имеют величину ~50 мкА. Предельные токи катодов, изготовленных по трехстадийной методике, достигают значений ~100 мкА.

Для активированных с использованием ионной обработки фуллереновых покрытий достижимые предельные токи меньше таковых для чисто фуллереновых покрытий [5, 6]. Этот факт объяснен уменьшением связи с подложкой активированного покрытия из-за введения в него калия в процессе активирования.

Был предложен и испытан метод увеличения связи покрытия с подложкой за счет предварительной (до нанесения покрытия) обработки подложки потоком быстрых (с энергиями $>1,5$ кэВ) ионов калия. Такая обработка модифицирует поверхность подложки и увеличивает связь с нею созданного покрытия. В результате удается повысить предельные токи эмиссии на 20-40%.

В пятой главе описывается влияние интенсивной ионной бомбардировки на работу эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями.

Как было показано ранее, формирование выделяющихся по высоте выступов на поверхности покрытия препятствует получению больших эмиссионных токов. Проведенное исследование свидетельствует, что выделенные по эмиссионной активности выступы разрушаются при обработке покрытия потоком быстрых ионов калия с энергиями $\geq 1,5$ кэВ. В результате повышается однородность покрытия. Однако, покрытие снова становится существенно неоднородным при повторном отборе больших токов в отсутствие ионной бомбардировки.

Повторное формирование подобных эмиссионных центров, ведущих к разрушению эмиттера, исключается или затрудняется при работе эмиттера при повышенных давлениях

остаточного газа $\sim 10^{-7}$ - 10^{-6} Торр. При таких давлениях в условиях интенсивной бомбардировки катода ионами остаточного газа при отборе токов эмиссии ~ 1 -5 мкА на поверхности активированного фуллеренового покрытия формируется распределенная эмиссионная структура большой площади. Эта структура остается практически неизменной вплоть до токов свыше 130 мкА. В распределенной структуре можно заметить большое количество (около 100) приблизительно одинаковых эмиссионных центров малого размера. Во время работы эмиттера отдельные центры появляются и исчезают, однако их общее количество остается приблизительно одинаковым. Автоэмиссионная картина имеет «мерцающий» характер.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом.

Быстрые ионы, падающие на катод, видимо, выделяют большую часть своей энергии в подложке. По пути к подложке они способны разрушить отдельные выступы распределенной эмиссионной структуры. Однако «освободившиеся» из данного выступа поляризованные молекулы фуллеренов или металлофуллеренов тут же, перемещаясь под действием неоднородных электрических полей, захватываются соседними центрами (выступами) или создают новый центр повышенной эмиссии. Вероятно, именно эти процессы являются причиной «мерцающего» характера автоэмиссионных изображений катода. Такой саморегулирующийся процесс воспроизведения центров повышенной эмиссии позволяет фуллереновым покрытиям быть устойчивыми к ионной бомбардировке. Выявленный эффект саморегулировки покрытия в условиях интенсивной ионной бомбардировки может значительно повысить долговечность работы эмиттера в условиях технического вакуума.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана методика обработки фуллереновых покрытий острых полевых эмиттеров потоком ионов калия. Для ее реализации созданы и использованы оригинальные источники ионов, обеспечивающие плотности потока ионов на вершину острого катода ориентировочно до $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ А/см² и энергии ионов от 40 до 5000 эВ.

2. Разработаны методы оперативной одностадийной и более продолжительной трехстадийной активировки фуллереновых покрытий потоком ионов калия. Выяснено влияние на активировку энергии ионов и плотности тока ионов, продолжительности активировки, толщины фуллеренового покрытия, а также температуры катода в процессе его обработки потоком ионов калия. Определены оптимальные условия активировки. Установлено, что в оптимальных условиях одностадийная активировка позволяет снизить

характерные напряжения в 1,8-1,9 раз. При трехстадийной активировке падение характерных напряжений достигает 2-2,1 раз.

3. Предложено объяснение закономерностей долговременной активировки фуллереновых покрытий потоком ионов калия с учетом формирования в покрытии металлофуллеренов типа эндо- ($K@C_{60}$) и/или экзоэдралов ($C_{60}@K$).

4. Выявлены следующие закономерности функционирования субмикронных острых полевых эмиттеров с активированными фуллереновыми покрытиями в сильных полях и при отборе больших токов:

- Повышенной устойчивостью к отбору больших токов обладают покрытия, если на их вершине создана распределенная эмиссионная структура, включающая несколько десятков приблизительно одинаковых выступов малого размера. Такая структура формируется под действием неоднородных у поверхности электрических полей из-за перемещения поляризованных частиц (фуллеренов и металлофуллеренов). Формирование распределенных эмиссионных структур на поверхности острых полевых эмиттеров с радиусом вершины 0,3-0,6 мкм происходит в электрических полях, обеспечивающих отбор токов $\geq 10^{-8} - 10^{-7}$ А.

- В условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ Торр) эмиттеры с активированными по одностадийной методике фуллереновыми покрытиями обеспечивают при радиусе вершины острия 0,3-0,6 мкм предельные токи полевой эмиссии приблизительно до 50 мкА. Такие же эмиттеры с покрытием, созданным по трехстадийной методике, позволяют отбирать токи приблизительно до 100 мкА.

- При токах, приближающихся к предельным, на поверхности активированных фуллереновых покрытий формируется небольшое количество (1-3) выделенных по эмиссионной активности выступов, обеспечивающих большую часть отбираемого тока. В результате резко возрастает напряженность электрического поля E у поверхности выступов и увеличивается плотность проходящего через эти выступы электронного тока. При токе, превышающем предельный, под действием пондеромоторных сил, пропорциональных E^2 , и/или из-за перегрева происходит срыв покрытия или покрытия с частью острия.

- Предварительная (до нанесения фуллеренового покрытия) обработка поверхности острия потоком быстрых (с энергиями 1,5-5 кэВ) ионов калия позволяет повысить сцепление созданного затем покрытия с подложкой и увеличить в связи с этим на 20-40% предельные отбираемые токи эмиссии.

- Возникающие на поверхности активированного фуллеренового покрытия при токах, близких к предельным, выделенные по эмиссионной активности выступы могут

быть разрушены под действием бомбардировки быстрыми ионами калия с энергиями $\geq 1,5$ кэВ. В результате может быть повышена однородность покрытия. Однако, покрытие снова становится существенно неоднородным при отборе больших токов в отсутствии ионной бомбардировки.

5. При повышенных давлениях (10^{-7} - 10^{-6} Торр) и увеличенных в связи с этим интенсивностях бомбардировки катода ионами остаточного газа фуллереновое покрытие, активированное по трехстадийной методике, благодаря действию своеобразного саморегулирующегося процесса, сохраняет на поверхности достаточно однородную распределенную эмиссионную структуру и не разрушается вплоть до токов свыше 130 мкА. Суть саморегулирующегося процесса состоит в следующем. Бомбардирующие катод быстрые ионы практически не разрушают молекул фуллерена и металлофуллеренов и выделяют свою энергию преимущественно в подложке. Под действием ионной бомбардировки могут разрушаться существующие на поверхности покрытия выступы малого размера, но отделившиеся от данного выступа частицы под действием неоднородных полей «втягиваются» на вершину близлежащих выступов или формируют новые. Таким образом, распределенная структура самовоспроизводится.

6. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования активированных фуллереновых покрытий в качестве защитных для эмиттеров, работающих в техническом вакууме.

Благодарности

Автор благодарен руководителю проф. Г.Г. Соминскому, а также ст.н.с. Т.А. Тумаревой за неоценимую помощь в постановке и проведении экспериментов, а также в обсуждении полученных данных.

Основные материалы диссертации содержатся в следующих публикациях:

1. Tumareva T.A., Sominski G.G., Bondarenko A.K., Veselov A.A., Svetlov I.A. Investigation of possibility to activate the fullerene coatings of tip field emitters by potassium. //In Book of Abstr. 7th Biennial Int. Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” (June 27-Yuly 1, 2005, St. Petersburg, Russia). – 2005. - P.172.

2. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Бондаренко А.К., Веселов А.А., Светлов И.А. Активирование фуллереновых покрытий полевых эмиттеров потоками атомов и ионов калия // ЖТФ. – 2006. – Т. 76, № 7. – С.81-84.

3. Tumareva T.A., Sominski G.G., Morozov A.N., Svetlov I.A. Activation of fullerene coated field emitters with potassium ions flow // Program and Book of Abstracts of Joint International Conference “Nanocarbon and nanodiamond 2006” (September 11-15, 2006, St.Petersburg, Russia). – 2006. – P. 108.

4. Т.А. Тумарева, Г.Г. Соминский, А.К. Бондаренко, А.Н. Морозов, И.А. Светлов Полевые эмиттеры с фуллереновыми покрытиями и их активировка // В сб. Материалы 13 зимней школы-семинара по СВЧ электронике и радиофизике (Саратов, 31 января – 5 февраля 2006 г.). — Саратов: Изд. ГосУНЦ «Колледж». – 2006. – С. 37-38.

5. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Бондаренко А.К., Морозов А.Н., Светлов И.А. Полевые эмиттеры с фуллереновыми покрытиями и их активировка // Известия ВУЗов, Прикладная нелинейная динамика. – 2006. – №3. – С.51-69.

6. Tumareva T.A., Sominski G.G., Morozov A.N., Svetlov I.A. Activated by potassium ions flow field emitters with fullerene coating in strong electric fields // Book of Abstracts 8th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” (July 2-6, 2007, St. Petersburg, Russia). – 2007. – P. 296.

7. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Светлов И.А., Морозов А.Н. Активированные потоком ионов калия полевые эмиттеры с фуллереновыми покрытиями в сильных электрических полях // ЖТФ. – 2008. – Т. 78, №11. – С.119-122.

8. Tumareva T.A., Sominski G.G., Svetlov I.A., Morozov A.N. Ion treatment effect on the surface structure and emission characteristics of the tip field emitters with fullerene coatings // Program and abstracts of 51st International Field Emission Symposium (IFES 2008). June 29- July 04, – 2008. – P.23-24.

9. Tumareva T.A., Sominski G.G., Svetlov I.A., Morozov A.N. Formation and properties of clusters in fullerene coatings of field emitters // Book of Abstracts of International Symposium “Atomic Cluster Collisions” (ISACC 2008), July 3- July 7. – 2008. – P.117-118.

10. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Светлов И.А. Разработка и совершенствование в СПбГИУ полевых эмиттеров на основе содержащих углерод материалов // Тезисы докладов 14-й международной школы-семинара по электронике СВЧ и радиофизике (3-8 февраля 2009 г., Саратов). – Саратов. Изд. ПАТА. – 2009. – С. 97.

11. Sominski G.G., Svetlov I.A., Tumareva T.A. Ion treatment of field emitters having fullerene coatings // Book of abstracts of 9th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” (July 6-10, 2009, St. Petersburg, Russia). – Санкт-Петербург. Изд. ФТИ им. А.Ф. Иоффе. – 2009. – P. 251.