

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА»
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Смольникова Елена Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И
АВТОЭМИССИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
НАНОГРАФИТНЫХ ХОЛОДНЫХ КАТОДОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Образцов А.Н.

Москва-2015

Содержание

Введение	4
Глава 1. Автоэлектронная эмиссия из нанокуглеродных материалов (Литературный обзор)	9
§1. Общие сведения об автоэлектронной эмиссии	9
1.1. Теория автоэлектронной эмиссии из металлов и полупроводников	9
1.2. Автоэлектронная эмиссия из наноразмерных эмиттеров	16
§2. Особенности автоэлектронной эмиссии из нанокуглеродных материалов ...	20
2.1. Автоэлектронная эмиссия из алмазоподобных материалов	21
2.2. Автоэлектронная эмиссия из графитоподобных материалов	24
2.3. Особенности автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок	26
2.4. Особенности автоэлектронной эмиссии из нанокграфитных пленок	29
2.5. Особенности автоэлектронной эмиссии из графена	34
§3. Методы создания нанокуглеродных холодных катодов	38
§4. Изменение структурных и эмиссионных характеристик холодных катодов в процессе их эксплуатации	43
§5. Области применения нанокуглеродных холодных катодов	47
Глава 2. Методика проведения эксперимента	52
§1. Получение углеродных пленок методом конденсации из газовой фазы	52
§2. Изготовление образцов катодов	54
§3. Методика исследования автоэмиссионных свойств нанокграфитных материалов	56
§4. Методика исследования состава и структурно-морфологических свойств образцов	60
§5. Методика термического окисления	61
§6. Методика атомно-слоевого осаждения	61
§7. Методы компьютерного моделирования	62

Глава 3. Экспериментальное исследование автоэлектронной эмиссии из нанографитных материалов	63
§1. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок	63
§2. Автоэлектронная эмиссия из графена	68
§3. Автоэлектронная эмиссия из нанографитных пленок	76
§4. Сравнительный анализ автоэлектронной эмиссии из нанографитных материалов	79
 Глава 4. Влияние условий эксплуатации на автоэмиссионные и структурные характеристики холодных катодов на основе нанографитных пленок и примеры их практического применения	86
§1. Изменение структурных и автоэмиссионных свойств катодов в процессе их эксплуатации в различных режимах	86
1.1. Влияние уровня давления остаточных газов на автоэмиссионные характеристики катодов	87
1.2. Изменение автоэмиссионных характеристик катодов в процессе долговременной работы катодов	94
1.3. Изменение структурных свойств катодов в процессе их эксплуатации	97
§2. Исследование влияния термического окисления на структурные и автоэмиссионные свойства нанографитных пленок	103
§3. Исследование структуры и автоэмиссионных свойств нанографитных пленок, покрытых слоем оксида титана	109
§4. Примеры практического применения нанографитных холодных катодов	120
4.1. НГ катоды для катодолюминесцентных источников света	120
4.2. Электронная пушка для электрического паруса	122
Заключение	125
Список публикаций по результатам, представленным в работе	129
Список литературы	132

Введение

За последние три десятилетия был открыт и исследован ряд новых форм углерода (фуллерены, углеродные нанотрубки, графен и т.п.), представляющих собой структуры, характерный линейный размер которых в одном, двух или трех направлениях составляет несколько нанометров. Среди этих, ранее неизвестных образований, особый интерес вызывают углеродные наноструктуры с высоким аспектным отношением, которое делает их привлекательными для использования в качестве холодных (т.е. ненагреваемых) катодов. Явление автоэлектронной эмиссии, которое лежит в основе функционирования таких катодов, заключается в испускании электронов твердыми телами под действием сильного электрического поля. Наиболее известными и хорошо изученными автоэмиссионными структурами такого рода являются углеродные нанотрубки. Благодаря высокому аспектному отношению, а также характерной для них химической инертности, высокой проводимости и механической прочности, углеродные нанотрубки используются для создания автоэмиссионных катодов, которые могут демонстрировать стабильную и интенсивную эмиссию электронов при относительно низких значениях приложенного напряжения в условиях высокого вакуума. В ряде исследований продемонстрирована перспективность практического использования автокатодов на основе нанотрубок в различных областях вакуумной электроники. В тоже время было показано, что автокатоды на основе углеродных нанотрубок имеют целый ряд недостатков, которые существенно затрудняют их использование. В связи с этим в настоящее время значительные усилия прикладываются к разработке новых методов получения нанотрубок и изготовления на их основе автоэлектронных эмиттеров с улучшенными свойствами и новыми функциональными характеристиками, включая длительное время жизни и стабильность эмиссии, механическую гибкость, оптическую прозрачность и др.

Наряду с нанотрубками активно изучаются также автокатоды на основе других углеродных структур с графитоподобным (sp^2) типом межатомных связей, таких как наностенки графита, углеродные наносвитки, графен. За счет нанометрового размера, в таких структурах могут возникать квантово-механические размерные эффекты, в результате чего механизм автоэлектронной эмиссии из них может иметь существенные отличия от эмиссии из макроскопически больших эмиттеров, описываемой теорией Фаулера-Нордгейма. Другой важной особенностью нанографитных автоэмиссионных структур является присущее им свойство механической упругости. При автоэлектронной эмиссии такие структуры могут изменять свою геометрическую форму под действием пондеромоторных сил, в результате чего возникают различные электромеханические эффекты, исследование которых также представляет интерес, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Возможность практического применения автокатодов в значительной степени определяется стабильностью их автоэмиссионных свойств в процессе эксплуатации. Несмотря на интенсивные исследования в этой области, актуальными остаются задачи, связанные с изучением стабильности наноуглеродных эмиттеров и определения механизмов их деградации в зависимости от экспериментальных условий, а также оценки потенциальных возможностей практического использования таких катодов и поиска методов повышения стабильности их автоэмиссионных свойств.

Указанные проблемы и задачи в области исследования автоэлектронной эмиссии из нанографитных материалов, послужили мотивацией при формулировке цели данной работы.

Цель работы заключалась в сравнительном изучении особенностей автоэлектронной эмиссии из наноуглеродных материалов, обусловленных различием их структурных и морфологических характеристик, а также в выявление изменений этих характеристик в результате эмиссии электронов при

условиях, аналогичных условиям их эксплуатации в различных электровакуумных приборах и устройствах.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие **задачи:**

1. Изготовление нанографитных пленочных материалов, определение их структурных характеристик и изготовление на их основе образцов автоэмиссионных катодов.
2. Проведение экспериментального исследования автоэлектронной эмиссии из нанографитных катодов на основе пленок из одностенных углеродных нанотрубок, графена и графитных наностенок.
3. Экспериментальное исследование влияния остаточных газов на автоэмиссионные и структурные свойства нанографитных катодов.
4. Экспериментальное исследование стабильности автоэмиссионных и структурных свойств нанографитных катодов при их долговременной работе.
5. Экспериментальное исследование влияния термического окисления на автоэмиссионные и структурные свойства нанографитных катодов.
6. Исследование структуры и автоэмиссионных свойств нанографитных пленок, покрытых слоем оксида титана.
7. Изготовление и тестирование автоэмиссионных катодов для их практического применения.

Научная новизна результатов

- впервые определены автоэмиссионные свойства катодов на основе одностенных углеродных нанотрубок, полученных аэрозольным методом;
- впервые исследована автоэлектронная эмиссия из торца пленки графена большой площади на диэлектрической подложке;
- получены новые данные о влиянии условий эксплуатации нанографитных катодов на их автоэмиссионные и структурные характеристик;

- впервые исследовано влияние термического окисления на автоэмиссионные и структурные свойства катодов на основе нанографитных пленок;

- разработан и исследован новый метод увеличения стабильности нанографитных автокатодов посредством создания на их поверхности защитного покрытия из оксида титана.

Практическая ценность работы

Проведенные в работе исследования могут быть использованы при оценке границ применимости и потенциальных возможностей в ходе создания холодных катодов для различных применений. В ходе работы проведено практическое испытание работоспособности нанографитных катодов в составе прототипов электровакуумных устройств.

Положения, выносимые на защиту

1. Автоэмиссионные характеристики углеродных нанотрубок, полученных аэрозольным методом, графена и нанографитных пленок.
2. Зависимость автоэмиссионных свойств катодов на основе нанографитных пленок от уровня давления остаточных газов и длительности работы. Механизм деградации автоэмиссионных свойств нанографитных автокатодов.
3. Зависимость автоэмиссионных и структурных характеристик автокатодов на основе нанографитных пленок от температуры окисления при их нагреве в воздушной атмосфере.
4. Зависимость автоэмиссионных характеристик катодов на основе нанографитных пленок покрытых слоем оксида титана от толщины слоя. Механизм эмиссии из нанографитных пленок, содержащих острийные структуры.

Представленные в диссертации результаты прошли **апробацию** в ходе выступлений на различных научных конференциях, среди них XVI

международная молодежная конференция «Ломоносов-2010» Москва, 12-15 апреля 2010; Second International workshop «Nanocarbon Photonics and Optoelectronics» Koli (Finland), 1-6 August 2010; 5th International Winter school on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), 26 February - 05 March 2011; Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy, Moscow, 12-16 September 2011; XIX международная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», Москва, 9-13 апреля 2012; Third International workshop «Nanocarbon Photonics and Optoelectronics», Polvijärvi (Finland) , 29 июля – 2 августа 2012); 27th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), 02-09 March 2013; XX международная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», Москва, 8-13 апреля 2013.

Публикации

По материалам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 11 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях. Список публикаций приводится в конце автореферата.

Личный вклад

Результаты, изложенные в диссертации, получены лично соискателем или при его непосредственном участии. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с соавторами опубликованных работ при непосредственном участии соискателя.

ГЛАВА 1. Автоэлектронная эмиссия из наноуглеродных материалов

(Литературный обзор)

Данная глава посвящена описанию общих закономерностей автоэлектронной эмиссии из различных материалов и некоторых особенностей проявляющихся при эмиссии из наноуглеродных холодных катодов. Рассмотрены способы получения наноструктурированных углеродных материалов, их структурные характеристики и физические свойства, определяющие параметры автоэлектронной эмиссии, наиболее важные особенности эмиссии из этих материалов, а также потенциальные возможности практического применения наноуглеродных холодных катодов.

§1. Общие сведения об автоэлектронной эмиссии

1.1. Теория автоэлектронной эмиссии из металлов и полупроводников

Явление автоэлектронной эмиссии (АЭ) заключается в испускании электронов проводящими твердыми или жидкими телами под действием сильного электрического поля. Физический механизм этого явления состоит в том, что при напряженности внешнего поля около 10^9 В/м ширина потенциального барьера для электронов на границе проводник-вакуум становится достаточно малой для того, чтобы электроны оказались способны туннелировать сквозь него с определенной вероятностью, определяемой толщиной барьера [1]. В указанном квантово-механическом туннелировании заключается основное отличие АЭ от других видов эмиссии электронов (термоэлектронной, фотоэлектронной и др.), которые происходят при переходе электрона в вакуум над потенциальным барьером за счет передачи электрону дополнительной энергии от того или иного вида возбуждения. В литературе для обозначения явления автоэлектронной эмиссии также используются такие термины, как холодная, спонтанная, туннельная, полевая эмиссия и др. Отсутствие дополнительных энергетических затрат на возбуждение электронов

служит причиной огромного интереса к АЭ с точки зрения ее практического использования.

Впервые эффект АЭ был зафиксирован экспериментально в 1897 году У.Вудом [2], однако теоретическое объяснение наблюдаемого явления было предложено лишь в 1928 г. Р. Фаулером и Н. Нордгеймом на основе квантово-механического туннелирования [3]. В последующем происходило уточнение и развитие теории АЭ в связи с получением новых экспериментальных данных и появлением новых материалов для изготовления холодных катодов. В настоящее время детальное описание различных особенностей АЭ из металлических и полупроводниковых материалов, помимо оригинальных статей и обзоров, представлено в разнообразных учебниках по вакуумной электронике и монографиях (см., например, [1,4,5]). В данном параграфе изложены основные сведения об АЭ из металлических и полупроводниковых материалов.

Основной задачей теории АЭ является определение плотности тока эмитированных электронов, J , в зависимости от напряженности внешнего электрического поля, E , приложенного к телу. Для металлических эмиттеров расчет данной зависимости производится наиболее просто. Процесс туннелирования электронов в этом случае может быть представлен на энергетической зонной диаграмме, отображающей зависимость потенциальной энергии электронов находящихся у поверхности раздела металл-вакуум от их координаты (Рисунок 1.1) [1].

Теория Фаулера-Нордгейма (ФН) для АЭ из металлических катодов базируется на нижеследующих основных предположениях:

1. Задача сводится к одномерной, при этом потенциальная энергия электрона, $U(x)$, зависит только от координаты x в направлении, перпендикулярном поверхности раздела проводник-вакуум, которая предполагается идеальной плоскостью, электрическое поле, E , у поверхности металла считается однородным.

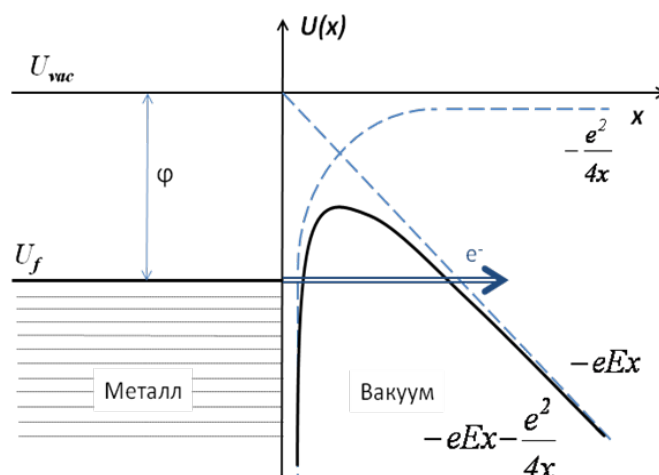


Рис.1.1. Энергетическая зонная диаграмма, изображающая процесс АЭ из металла. Схематически изображен потенциальный порог на границе металл-вакуум и его понижение при приложении внешнего поля. Здесь E – напряженность внешнего электрического поля, e – заряд электрона, x – координата вдоль нормали к поверхности раздела металл-вакуум, $U(x)$ – потенциальная энергия электрона, U_f – потенциальная энергия, соответствующая уровню Ферми, U_{vac} – потенциальная энергия свободного электрона в вакууме, φ – работа выхода электрона из металла.

2. Потенциальная энергия электрона в металле предполагается постоянной, электроны в металле находятся в потенциальном ящике и образуют вырожденный Ферми-газ.
3. Вне металла в отсутствии внешнего поля потенциальный порог определен действием сил электростатического изображения со стороны электронного газа в металле $U(x) = -\frac{e^2}{4x}$. При приложении внешнего поля напряженностью E потенциальный порог уменьшается на величину eEx и превращается в потенциальный барьер $U(x) = -\frac{e^2}{4x} - eEx$, через который электрон может туннелировать с определенной вероятностью, зависящей от квантово-механической прозрачности барьера, D .

4. Прозрачность барьера, D , зависит от кинетической энергии электрона, ε , и вычисляется с помощью квазиклассического метода Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна.

5. Теория строится при температуре $T=0$ К.

При данных предположениях плотность эмиссионного тока, J , представляет собой следующую функцию напряженности поля, E , и кинетической энергии электрона, ε :

$$J = e \int_0^{\infty} n(\varepsilon_x) D(\varepsilon_x, E) d\varepsilon_x \quad (1.1)$$

, где ε_x – часть кинетической энергии, соответствующая компоненте импульса, перпендикулярной поверхности раздела, $n(\varepsilon_x)d\varepsilon_x$ – число электронов в интервале энергий $(\varepsilon_x, \varepsilon_x + d\varepsilon_x)$ падающих ежесекундно на единицу поверхности изнутри металла. В результате расчетов, детали которых описаны в [1], плотность тока АЭ определяется формулой:

$$J = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right) \quad (1.2)$$

, где $C_1 = \frac{e^2}{8\pi\hbar t^2(y)\varphi}$, $C_2 = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3\hbar e} \theta(y)\varphi^{3/2}$, φ – работа выхода материала эмиттера, m и e – масса и заряд электрона, $y = e(eE)^{1/2}/\varphi$, $t(y) = \theta(y) - \frac{2y}{3} \frac{d\theta_y}{dy}$, $\theta(y)$ – табулированная функция Нордгейма, которая с высокой степенью точности может быть аппроксимирована выражением $\theta(y) \approx 1 - y^2$. С учетом этого и при подстановке фундаментальных физических постоянных, выражения для C_1 и C_2 , где φ выражено в эВ и E в В/м, принимают вид:

$$\begin{aligned} C_1 &= 1,54 \times 10^{-6} \varphi^{-1} \exp(10,1 \varphi^{-1/2}) \\ C_2 &= 6,49 \times 10^9 \varphi^{3/2} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Анализ зависимостей плотности АЭ тока, J , от напряженности поля, E , получаемых в экспериментах, удобно проводить в координатах Фаулера-Нордгейма (ФН) $\ln(J/E^2)$ от $1/E$, при этом линейный ход зависимости, выраженной в этих координатах, соответствует формуле (1.2) и свидетельствует о туннельном механизме эмиссии. Наклон прямой позволяет

определить работу выхода из материала при известной напряженности поля у поверхности.

Из теории ФН следует, что максимальная плотность тока для металлических автокатодов, составляет порядка 10^{11} А/см² (при условии прозрачности барьера $D=1$) [5]. Из формулы (1.2) также следует, что для достижения заметной плотности эмиссионного тока около 1 мА/см² электрическое поле вблизи поверхности катода должно составлять величину порядка 1 В/нм, что в случае плоского автоэмиттера неизбежно приводит к необходимости работать с высокими напряжениями в десятки киловольт. По этой причине на практике используются катоды, имеющие форму острия или лезвия. При приложении разности потенциалов между таким катодом, расположенным на плоской поверхности, и плоским анодом (см. рисунок 1.2), происходит концентрация силовых линий электрического поля вблизи окончания острия/лезвия. В результате этого напряженность поля локально усиливается на окончаниях автоэмиттеров, где радиус кривизны поверхности максимален, как это показано на рисунке 1.2. Для количественного выражения данного эффекта вводится понятие коэффициента усиления поля, как отношение напряженности поля у окончания эмиттера, E , к напряженности поля, создаваемой при той же разности потенциалов в отсутствии острия, E_0 :

$$\beta = E/E_0 \quad (1.4)$$

В простейшем случае цилиндрического эмиттера высотой h и радиусом закругления окончания r (см. Рисунок 1.2), находящегося на плоской поверхности, напряженность поля, E , на поверхности эмиттера у острия отличается от напряженности однородного поля $E_0 = V/d$ между двумя плоскими электродами (где V – разность потенциалов, d – расстояние между электродами) в β раз:

$$\beta \approx h/r \quad (1.5)$$

Данная формула справедлива в случае $d \gg h \gg r$ [6]. Величину равную отношению высоты эмиттера, h , к его радиусу, r , принято называть аспектным отношением. Таким образом, для достижения плотности тока порядка 1 мА/см^2 для острейного эмиттера с аспектным отношением 1000 при межэлектродном расстоянии d 1 мм, прикладываемое напряжение должно составлять порядка 1 кВ.

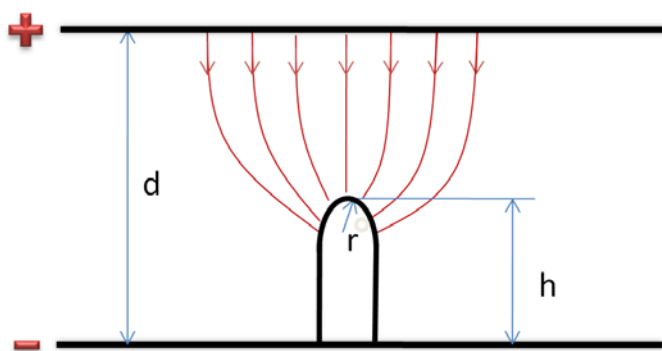


Рис.1.2. Схематическое изображение распределения силовых линий между плоским анодом и катодом в виде цилиндрического острья высотой h и радиусом закругления r , расположенном на плоской проводящей поверхности, при $d \gg h \gg r$, где d – межэлектродное расстояние.

Несмотря на значительную величину локальной плотности тока эмиссии, достигаемую в случае острейного эмиттера, общий АЭ ток для катода, содержащего острейный эмиттер, оказывается невелик по причине малой площади поверхности, участвующей в эмиссии. Поэтому на практике, для увеличения общего АЭ тока, используют массивы острейных эмиттеров [7].

В случае полупроводниковых материалов процесс АЭ имеет более сложный характер. Наличие запрещенной зоны E_g в плотности электронных состояний приводит к тому, что концентрация электронов в зоне проводимости зависит от температуры и ее величина существенно меньше, чем в металле. По этой причине напряжение, приложенное к полупроводнику, уже не может быть

скомпенсировано электронами непосредственно у поверхности. В результате, поле может проникать в полупроводник на расстояния порядка 1 мкм, что приводит к наклону энергетических зон у поверхности полупроводника (Рисунок 1.3) [8].

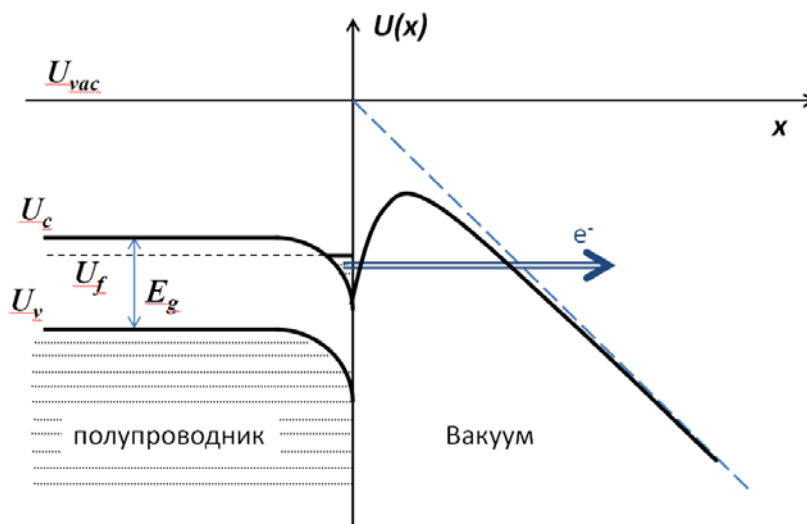


Рис.1.3. Энергетическая зонная диаграмма, изображающая процесс туннелирования электронов из полупроводника. Схематически изображен потенциальный порог на границе полупроводник-вакуум и его понижение при приложении внешнего поля. Здесь e - заряд электрона, x – координата вдоль нормали к поверхности раздела полупроводник-вакуум, $U(x)$ – потенциальная энергия электрона, U_c – потенциальная энергия, соответствующая дну зоны проводимости, U_v - потенциальная энергия, соответствующая потолку валентной зоны, U_{vac} – потенциальная энергия свободного электрона в вакууме, E_g – ширина запрещенной зоны, U_f – потенциальная энергия, соответствующая уровню Ферми.

Если поле достаточно мало и наклон зон не велик, так что дно зоны проводимости находится выше уровня Ферми, то газ электронов в зоне проводимости является невырожденным. В этом случае при расчете тока АЭ используется классическое распределение Больцмана и плотность тока АЭ определяется температурой. В том случае, если уровень Ферми находится выше границы зоны проводимости в области загиба зон, то электронный газ в зоне

проводимости является вырожденным, и используется статистика Ферми-Дирака.

Основы теории АЭ из полупроводников были описаны в работах Моргулиса [9] и Стреттона [10, 11]. В области слабых токов теория Моргулиса-Стреттона строится подобно теории АЭ из металлов и дает адекватное описание экспериментальных данных. В области больших плотностей токов приповерхностный слой с высокой концентрацией электронов может истощаться. Поэтому плотность эмиссионного тока, J , начинает зависеть от скорости притока электронов к поверхности эмиттера, которая определяется электронными свойствами материала эмиттера, такими как подвижность электронов, диэлектрическая проницаемость и др. Таким образом, теория АЭ из полупроводников при больших токах должна учитывать процессы, происходящие внутри полупроводника, включая процессы рекомбинации, захват носителей на примесные уровни и др. [5, 12].

Указанные особенности процесса эмиссии, приводят к ряду эффектов, наблюдаемых при исследовании полупроводников: термо- и фоточувствительность, инерционность отклика автоэмиссионного тока на включение и выключение напряжения, гистерезис вольтамперной характеристики (ВАХ) и существенные отклонения хода ВАХ в координатах ФН от линейной.

1.2. Автоэлектронная эмиссия из наноразмерных эмиттеров

С открытием новых материалов, представляющих собой острийные эмиттеры с радиусом острия порядка нескольких нанометров, обозначилась новая ветвь в развитии теории и экспериментальных исследований АЭ. В отличие от исследуемых ранее эмиттеров с характерным радиусом острия порядка микрометра [1], АЭ из эмиттеров нанометровых размеров обладает рядом характерных особенностей. В первую очередь, средняя напряженность поля, необходимая для возникновения заметного АЭ тока, для эмиттеров

нанометрового размера на несколько порядков меньше, что является существенным преимуществом со стороны возможного применения АЭ катодов [13]. Возникновение данного эффекта связано с увеличением, для случая наноразмерного эмиттера, локального усиления поля на окончании острия, обратно пропорционального радиусу кривизны поверхности эмиттера (см. Формулу 1.4). Вообще говоря, в формуле 1.4. приведена грубая оценка усиления поля, для случая простейшей модели острейного эмиттера. Для получения более точной оценки необходимо учитывать конкретную геометрию эмиттера, способ его изготовления, кристаллографическую ориентацию и качество поверхности эмиттера, наличие адсорбированных молекул и оксидного слоя на его поверхности т.п. Однако хорошее соответствие результатов экспериментов, полученных для большинства эмиттеров нанометровых размеров, с приведенной в формуле 1.4 оценкой показывает на относительно малую значимость этих эффектов для АЭ [14,15].

Максимальная плотность автоэмиссионного тока экспериментально полученная для наноразмерных эмиттеров достигает рекордных величин, близких к теоретически возможному максимуму. Причина возможности достижения сверхвысоких плотностей АЭ токов может заключаться в значительном изменении условий выделения и распространения тепловой энергии в результате резистивного нагрева для эмиттеров нанометрового размера в сравнении с эмиттерами большего характерного размера [13]. В том случае, если размер автоэмиттера становится меньше характерной длины свободного пробега электрона в материале, изменения в характере резистивного нагрева становятся наиболее выраженными, т.к. электроны минуют острие, фактически не взаимодействуя с атомами решетки, а, следовательно, не теряя свою энергию в материале. При этом данные, полученные с помощью численного моделирования, показывают, что протекание тока достигающего по плотности $J=10^9 \text{ A/cm}^2$ не вызывают

разрушение материала эмиттера [16]. Кроме этого, достижение теоретического предела для плотности эмиссионного тока может объясняться также тем, что в случае эмиттера нанометрового размера, в отличие от плоского катода, процесс АЭ практически не зависит от экранирующего влияния объемного заряда электронов, эмитированных из катода вплоть до максимально возможных плотностей тока [17].

Классическая теория Фаулера-Нордгейма не подходит для описания АЭ из наноразмерных эмиттеров, поскольку основные упрощения, используемые при построении теории, уже не могут быть применены. Так, эмитирующую поверхность наноэмиттера нельзя рассматривать как плоскую и гладкую. Локальное усиления поля, возникающее в случае острейного эмиттера, приводит к тому, что распределение электрического поля не является равномерным по поверхности автоэмиттера. Кроме этого, радиус кривизны на окончании автоэмиттера становится равен по порядку величины ширине потенциального барьера, сквозь который проходит электрон, а, следовательно, не выполняется и условие одномерности потенциального барьера. В связи с этим, в случае наноразмерного эмиттера, задача эмиссии сводится, вообще говоря, к решению уравнения Шредингера в трехмерном виде для асимметричного барьера. Однако решение уравнения в таком виде достаточно трудно, и поэтому в настоящее время в литературе представлены лишь приближенные оценки для автоэмиссии из наноразмерных эмиттеров.

Как было показано выше, для автоэмиттеров нанометрового размера поле вблизи поверхности может увеличиваться на несколько порядков из-за локального усиления. При этом, усиление поля значительно ослабляется при удалении вдоль поверхности эмиттера от острия на расстояние порядка радиуса кривизны поверхности, r , на окончании эмиттера. С другой стороны, согласно теоретическим расчетам при плотности АЭ тока около $J=1 \text{ мА/см}^2$, ширина потенциального барьера, через который туннелирует электрон, равна 3 нм и становится меньше при большей плотности тока [4]. Следовательно, для

автоэммиттеров с радиусом кривизны окончания более 3 нм при решении задачи определения плотности тока АЭ может быть использовано упрощение однородного поля у поверхности автокатода при заметных плотностях АЭ тока. Решение уравнения Шредингера, проведенное в работе [18] в численном виде, показало, что существенное отклонение от прямолинейной зависимости ВАХ ФН наблюдается для эмиттеров с кривизной менее 8 нм, при этом при уменьшении поля степень отклонения от линейности увеличивается.

Потенциал, созданный силами электростатического изображения для эмиттеров нанометрового размера, также не может быть выражен простой формулой $U(x) = -e^2/4x$. Решение уравнения Лапласа для острий разнообразной формы (конические, сферические и т.п.), проведенное в работах [18, 19, 20] показывает, что в случае эмиттера с радиусом кривизны менее 50 нм необходимо использовать более громоздкие выражения, которые выражают зависимость потенциала от радиуса и полярного угла. Зачастую, в случае наноразмерного эмиттера, необходимо также учитывать наличие поверхностных состояний [21], отличие поверхности Ферми от сферической [5], эффекты размерного квантования, а также особенности в плотности состояний [22].

Таким образом, из данного параграфа следует, что автоэмиссионные свойства катодов определяются их геометрией и электронной структурой. Для катодов, содержащих эмиттеры с большим аспектным отношением, пороговое поле эмиссии может быть уменьшено на несколько порядков по сравнению с плоскими катодами, поэтому такие автокатоде наиболее интересны с практической точки зрения. При этом катоды, изготовленные из острийных наноразмерных эмиттеров, обладают рядом важных особенностей – рекордные значения максимальной плотности АЭ тока, низкие пороговые поля, которые не находят однозначного объяснения в рамках модели, лежащей в основе традиционной теории Фаулера-Нордгейма, построенной для случая плоских катодов. Теоретическое описание АЭ из наноразмерных эмиттеров оказывается

достаточно сложным, и в настоящее время не существует полной теории, описывающей АЭ из наноразмерных структур.

§ 2. Особенности автоэлектронной эмиссии из наноуглеродных материалов

Автоэлектронная эмиссия из наноуглеродных материалов обладает рядом особенностей, таких как низковольтный характер эмиссии, высокая плотность эмиссионного тока, возможность стабильной эмиссии при невысоких значениях уровня вакуума (порядка 10^{-6} - 10^{-5} Торр) и т.п. Данные особенности тесно связаны с уникальной структурой и электронными свойствами углеродных материалов. Важной особенностью, определяющей наличие большого разнообразия углеродных материалов, сильно отличающихся по своим физико-химическим свойствам, является способность атомов углерода к образованию различных аллотропных модификаций. В настоящий момент основными известными аллотропными формами углерода являются алмаз, графит, карбин, лонсдейлит, а также различные наноразмерные структуры—углеродные нанотрубки, фуллерены, наностенки и т.п. Данное свойство углерода обусловлено различными типами и параметрами связей, формирующимися между атомами в молекулах. Так, в основном состоянии, которое почти не встречается в соединениях, для углеродных атомов характерна следующая электронная конфигурация: $1s^2 2s^2 2p^2$. При формировании связи углеродный атом получает дополнительную энергию и переходит в возбужденное состояние, в результате чего электрон с уровня $2s$ переходит на уровень $2p$. При этом образуется четыре неспаренных электрона, часть из которых может обладать смешанными (гибридизованными) атомными орбиталями, в результате чего формируются различные связи между атомами [23]. Тип гибридизации обозначается как sp^n , где $n=1, 2, 3$. Номер n указывает количество гибридизованных оболочек $2p$ электронов. При перекрывании гибридизованных орбиталей соседних атомов формируются прочные σ связи. Оставшиеся $2p$ электроны с негибридизованными орбиталями участвуют в

формировании менее прочных π связей и их наличие существенно влияет на электронную структуру материала [24].

2.1. Автоэлектронная эмиссия из алмазоподобных материалов

В случае алмаза все электроны, расположенные на внешней оболочке углеродного атома, соединяются между собой посредством σ связей, при этом каждый атом формирует по четыре связи с четырьмя соседними углеродными атомами [24]. Поэтому в атоме алмаза все валентные электроны оказываются sp^3 гибридизованными. Элементарной ячейкой алмаза является гранецентрированный куб с дополнительно вписанными четырьмя углеродными атомами. В результате каждый атом углерода соединен с остальными атомами так, что ближайшие его соседи находятся в направлениях от центра правильного тетраэдра к его вершинам [25]. Межатомное расстояние в алмазной решетке составляет 0,154 нм, угол между связями $109,5^\circ$, энергия каждой связи 370 кДж/моль [26].

Так как в алмазе все электроны валентной оболочки задействованы в образовании сильных σ связей и имеют высокую степень локализации, то алмаз является диэлектрическим материалом. Ширина запрещенной зоны, т.е. разница между нижним уровнем зоны проводимости и верхним уровнем валентной зоны – составляет около 5,5 эВ [26]. Для алмаза также характерно отрицательное сродство к электрону, реализующееся на его поверхности. Данное свойство заключается в том, что дно зоны проводимости оказывается выше уровня вакуума – уровня энергии свободных покоящихся электронов вне материала. И, в том случае, если электрон окажется в зоне проводимости, то, в силу отсутствия какого-либо потенциального барьера, он может покинуть кристалл при приложении сколь угодно малого напряжения. Однако, как показывают исследования, отрицательное сродство алмаза сильно зависит от состояния и кристаллографической ориентации его поверхности [27, 28]. Так, отрицательным сродством обладает атомарно-чистая (100) поверхность и

гидрогенезированная поверхность алмаза, тогда как атомарно-чистая поверхность (111) обладает слабым положительным сродством.

Реализующееся в алмазе отрицательное сродство электрона вызывает огромный интерес к возможности использования алмазных материалов в качестве высокоэффективных АЭ катодов. Как было указано выше, эмиссия электронов с поверхности алмаза может происходить при достаточно малом приложенном напряжении. Однако отсутствие достаточной концентрации электронов в зоне проводимости на поверхности алмаза, а также эффективного транспорта электронов в материале не позволяет создать стабильный АЭ ток из чистого алмаза. Дополнительное возбуждение электронов из зоны проводимости в валентную зону может быть обеспечено при освещении алмаза ультрафиолетовым излучением с длиной волны не менее 230 нм [29]. Электронная проводимость теоретически может быть достигнута с помощью легирования алмаза, например, атомами азота. Образующиеся в результате примесные уровни имеют достаточно высокую энергию активации порядка 1,7 эВ, а, следовательно, легированный азотом алмаз также имеет низкую проводимость [28, 30]. В литературе представлены результаты исследований, в которых делаются попытки легирования алмаза и другими примесными атомами, однако возможность создания эффективной проводимости при сохранении отрицательного сродства к электрону для легированного алмаза все еще остается под вопросом [30].

Несмотря на указанные выше особенности электронной структуры алмаза, в литературе приводится большое количество экспериментальных свидетельств наблюдения АЭ из различных алмазных и алмазоподобных материалов [31-38]. Из них самыми многообещающими являются различные поликристаллические алмазные пленки, для которых характерна низковольтная эмиссия [33-38]. Основным методом получения таких пленок - метод конденсации из газовой фазы [39]. Пленки состоят из кристаллитов алмаза, размер которых изменяется в пределах от сотен микрометров до нанометров. Кристаллиты

плотно прилегают друг к другу и формируют сплошную пленку. На границах кристаллитов присутствуют различные неалмазные включения углерода, в частности с графитоподобным типом связи.

Эксперименты показывают, что пороговое поле, необходимое для получения заметных АЭ токов, для алмазных пленок существенно меньше в сравнении с катодами на основе металлических эмиттеров острой формы [13-15]. Однако плотность эмиссионных центров для пленок составляет порядка 10^2 - 10^4 см⁻². В настоящее время предложено несколько возможных механизмов, ответственных за возникновение АЭ из алмазных пленок. В одном из них полагается, что эффективная АЭ происходит с алмазных кристаллитов пленки, поверхность которых обладает отрицательным сродством к электрону. При этом неалмазные включения оказываются ответственными за отвод положительного заряда от кристаллитов и электропроводность вдоль пленки [33]. Электроны из проводящей неалмазной фазы могут переходить в зону проводимости алмаза, после чего происходит их ускорение и испускание в вакуум [34]. При этом низкая плотность эмиссионных центров может быть связана с неэффективным транспортом электронов вдоль пленки. Основным фактором, определяющим эффективность АЭ из алмаза, может быть также наличие поверхностных состояний на кристаллитах алмаза, которые образуют дополнительные уровни в запрещенной зоне [35]. Тогда электроны из проводящей фазы могут попасть в зону проводимости алмаза через поверхностные уровни. Однако в таком случае остается под вопросом причина низкой плотности эмиссионных центров при высокой плотности межкристаллитных граней.

Другим объяснением эффективной АЭ из алмазных пленок, может служить предположение о возникновении эмиссии из неалмазной фазы, образованной на границе кристаллитов, в таком случае алмазные кристаллиты обеспечивают эффективный отвод тепла, выделяемого при протекании тока. При этом проводящие неалмазные каналы концентрируют на себе силовые

линии поля, подобно острым эмиттерам, благодаря чему происходит локальное усиление поля, обеспечивающее возможность наблюдения эмиссии [36]. Кроме этого, нанометровый размер каналов может обеспечивать возникновение различных эффектов размерного квантования, также влияющих на АЭ [37].

2.2. Автоэлектронная эмиссия из графитоподобных материалов

Для атома графита характерна гибридизация орбиталей двух $2p$ электронов на внешней оболочке – sp^2 гибридизация. В результате атомы в графите оказываются соединенными с тремя соседними атомами сильными σ связями, находящимися в одной плоскости под углом 120° относительно друг друга. В итоге кристалл графита формируется из параллельных плоскостей, состоящих из правильных шестиугольников, в вершинах которых находятся углеродные атомы. Единичная графитная атомная плоскость называется графен. Длина σ связи в графене равна $0,142$ нм, энергия связи составляет 680 кДж/моль [40]. Оставшийся негибридизованным p электрон участвует в формировании более слабой π связи, которая располагается перпендикулярно плоскости листа графена. При этом такие негибридизованные электроны оказываются относительно слабо локализованными и образуют общее электронное облако аналогично электронам металла, расположенным на внешней электронной оболочке. Существует два типа кристаллических решеток графита – гексагональная и ромбоэдрическая [41]. В случае гексагональной решетки соседние атомные слои оказываются сдвинутыми на $0,142$ нм друг относительно друга, в результате атом одной плоскости попадает в центр шестигранника смежной плоскости, при этом слои копируют друг друга через один. В случае же ромбоэдрической решетки атомные слои повторяются через два. Расстояние между соседними слоями оказывается существенно большим межатомного расстояния в одном слое и составляет $0,335$ нм [24].

В результате слоистого строения графита для него характерна сильная анизотропия физических свойств, т.е. свойства графита в перпендикулярном и параллельном слоям направлениях сильно различаются. Взаимодействие между атомными слоями гораздо слабее, чем между соседними атомами в одной плоскости. Проводимость графита вдоль слоев составляет $2 \times 10^4 \text{ (Ом} \times \text{см)}^{-1}$, тогда как поперек слоев всего $8 \text{ (Ом} \times \text{см)}^{-1}$, т.е. отличается почти на четыре порядка. Таким образом, проводимость графита главным образом определяется проводимостью вдоль слоев, а именно проводимостью графена. На рисунке 1.4 показана дисперсионная зависимость для энергии электронов в графене $E(k)$ в первой зоне Бриллюэна рассчитанная методом сильной связи [42]. Как видно из рисунка, для графена характерно соприкосновение валентной зоны и зоны проводимости в точке К, соответствующей максимальному значению импульса электрона в первой зоне Бриллюэна. При этом ход дисперсионной зависимости в этой точке близок к линейному. Благодаря такому виду дисперсионной зависимости графит имеет полуметаллический тип проводимости, концентрация свободных носителей при нормальных условиях в графите составляет 10^{18} см^{-3} [43].

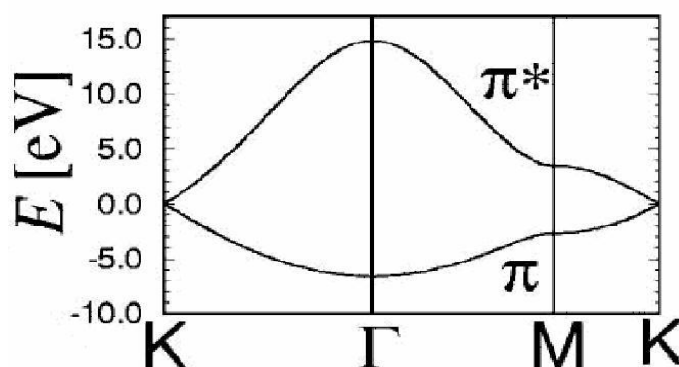


Рис.1.4. Дисперсионная зависимость для графита в первой зоне Бриллюэна вдоль направления КГМК [42].

Автоэмиссия из графитных материалов, в отличие от алмазных катодов, хорошо описывается теорией ФН [44-46]. Поэтому автоэмиссионные свойства катодов с графитоподобным типом связи фактически зависят от величины

локального усиления поля, а, следовательно, от геометрических характеристик автоэмиттеров. В свою очередь, важными характеристиками графитных материалов, отличающими их от металлических катодов, являются относительная легкость изготовления эмиттеров с острой геометрией, высокая механическая прочность и химическая инертность, обусловленная наличием сильных межатомных σ связей [42]. Химическая инертность графита снижает его адсорбционную способность, что в значительной степени определяет стабильность процесса АЭ, а прочность sp^2 связей обуславливает устойчивость к разрушению поверхности катода в процессе ионной бомбардировки, сопровождающей эмиссию. В тоже время, относительно слабая Ван-дер-Ваальсова связь между листами графена может быть причиной расщепления материала графитового катода вдоль атомных слоев под действием приложенного поля большой напряженности.

2.3. Особенности автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок

В последние десятилетия был открыт ряд новых наноматериалов с графитоподобным типом связей. Среди них одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, графен, фуллерены, нанорожки, наностенки, призматические углеродные наносвитки и т.п. [44-50]. Характерный размер таких структур хотя бы в одном направлении лежит в нанометровом диапазоне. Наиболее широко исследованным, с точки зрения АЭ, нанографитным материалом являются разнообразные одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) [47-50]. Одностенная УНТ представляет собой графеновую плоскость свернутую в цилиндрическую трубку с радиусом в диапазоне от долей нанометра до нескольких нанометров и длиной вплоть до нескольких миллиметров. Для характеристики отдельной нанотрубки вводится понятие хиральности, при этом под хиральностью понимается угол сворачивания графеновой плоскости по отношению к оси нанотрубки (Рисунок 1.5) [42]. Хиральность нанотрубки является важным параметром, определяющим ее

физические свойства. Для обозначения структурных характеристик нанотрубки (диаметр, хиральность) вводится набор параметров (m, n) , указывающий координаты шестиугольника, образованного углеродными атомами, совпадающего в результате сворачивания с шестиугольником, расположенным в начале координат. Под углом хиральности θ при этом понимается угол между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором смежные шестиугольники имеют общую сторону. Нанотрубки с углом хиральности θ равным 30° обладают структурой типа «зигзаг», равным 0° типа «кресло» [48].

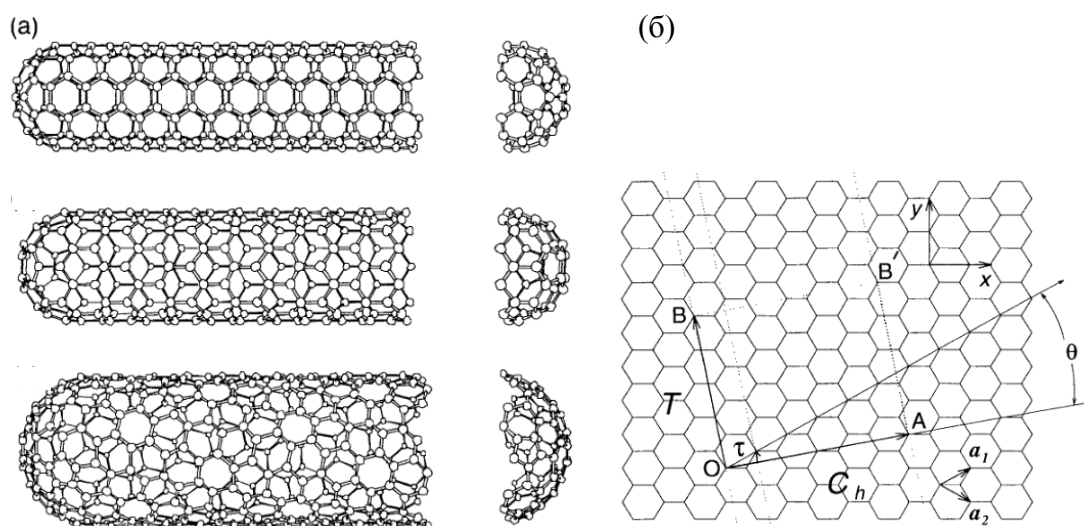


Рис.1.5.(а) Одностенные углеродные нанотрубки: типа «кресло», типа «зигзаг», хиральная. **(б)** Схема атомной решетки графена, к вопросу о хиральности нанотрубки [48].

Согласно теоретическим расчетам проводимость одностенной УНТ определяется значением выражения $2n+m$ [42]. Если данное выражение кратно 3, то проводимость нанотрубки является металлической. Металлической проводимостью обладают все углеродные нанотрубки типа «кресло» (n, n) и типа «зигзаг» $(n, 0)$ с параметрами n и m кратными 3. Проводимость оставшихся УНТ является полупроводниковой, при этом ширина запрещенной зоны зависит от диаметра УНТ.

Многостенные УНТ состоят из нескольких слоев свернутых графеновых листов, вставленных друг в друга. В силу того, что такие трубки могут быть образованы десятками слоев, они обладают большими характерными размерами по сравнению с одностенными УНТ и эффекты размерного квантования для них являются гораздо менее выраженными. Поэтому электронные свойства многостенных УНТ с большим числом слоев близки к свойствам графита [48].

Характерным свойством УНТ, а также подобных острых нанографитных структур, является высокое аспектное отношение. К тому же, свернутые в цилиндр или конус атомные слои являются более механически устойчивыми в отношении действия поперечных сил со стороны сильного электрического поля, по сравнению с кристаллом графита. Данные свойства приводят к возможности возникновения эффективной и стабильной АЭ из острых нанографитных структур, поэтому исследование АЭ из таких материалов привлекают значительный интерес.

Первые работы по исследованию АЭ из углеродных нанотрубок были проведены в 1994-1995 годах [49, 50]. Нанотрубки были получены методом электронно-лучевого испарения графита в вакууме. В работах было продемонстрировано, что одностенные и многостенные углеродные нанотрубки дают стабильный АЭ ток в условиях высокого вакуума и комнатной температуры, при этом максимальная плотность тока для плоского катода на основе массива нанотрубок составила 3 А/см^2 . В последующих работах были также проведены исследования АЭ характеристик углеродных нанотрубок, полученных и другими методами [51-54]. В исследованиях было показано, что катоды на основе нанотрубок обладают низкими пороговыми полями эмиссии порядка 1 В/мкм при плотности тока $0,1 \text{ мА/см}^2$, что соответствует наилучшим значениям, полученным для автокатодов на основе других наноматериалов [14, 15].

Важно отметить, что зачастую в литературе указывается на несоответствие АЭ характеристик пленок, состоящих из УНТ (плотность АЭ тока, пороговая напряженность поля, коэффициент локального усиления), рассчитанных из экспериментальных данных на основании классической теории ФН и значений этих характеристик, вычисленных на основании геометрических размеров УНТ. Так в [52] из анализа ВАХ автокатода, было получено значение коэффициента усиления поля порядка 10^5 . Однако, при известной длине эмиттеров, такое усиление могло возникнуть только в том случае, если площадь эмитирующей поверхности была порядка размера одного атома. По мнению авторов это возможно, если предположить, что в результате действия сильного поля на конце углеродной нанотрубки образовалась структура, представляющая собой цепочку атомов углерода толщиной в один атом. Другим возможным объяснением данного эффекта может служить предположение о локальном уменьшении работы выхода на конце УНТ нанотрубки в силу наличия каких-либо структурных дефектов или адсорбатов [53].

2.4. Особенности автоэлектронной эмиссии из нанографитных пленок

Наряду с наиболее хорошо изученными автокатадами на основе УНТ, существуют и другие типы катодов на основе наноразмерных острых углеродных структур, обладающие сходными с УНТ АЭ свойствами. Примером такого типа материала являются нанографитные пленки (НГ). Такие пленки получают методом конденсации из газовой фазы, активированной разрядом постоянного тока [55]. НГ пленки состоят из плоских кристаллитов графита (наностенок), расположенных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки (Рисунок 1.6). Изображения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии и просвечивающей микроскопии высокого разрешения (HRTEM) показывают, что каждый кристаллит состоит из 5-50 параллельных друг другу листов графена, и общая толщина кристаллита

составляет всего несколько нанометров. Размеры кристаллитов по ширине и высоте составляют 1-5 мкм. Благодаря малой толщине, кристаллиты обладают большим аспектным отношением порядка 10^3 . Также на поверхности НГ пленки могут наблюдаться углеродные наносвитки острой формы, диаметром от нескольких десятков до сотен нанометров у основания и длиной 1-10 мкм [55, 56]. Такие наносвитки подобны углеродным нанотрубкам и представляют собой скрученные графеновые листы, однако их внешний и внутренний диаметр изменяется вдоль трубки [57]. Стоит отметить, что количество и характерные размеры графитовых кристаллитов (наностенок), а также наносвитков могут варьироваться в указанных выше пределах, в зависимости от параметров синтеза пленки.

В работах [56, 58-60] было проведено изучение АЭ свойств НГ пленок. Для НГ пленок характерно достаточно равномерное распределение эмиссионных центров по поверхности автокатода (Рисунок 1.7) с плотностью порядка 10^6 см^{-2} [58]. Значение порогового поля эмиссии, необходимого для достижения плотности тока 1 мА/см^2 , составляет 1-2 В/мкм. Данные значения АЭ характеристик соответствуют наилучшим результатам, полученным для АЭ катодов на основе УНТ и других эмиттеров острейного типа [15, 51, 52].

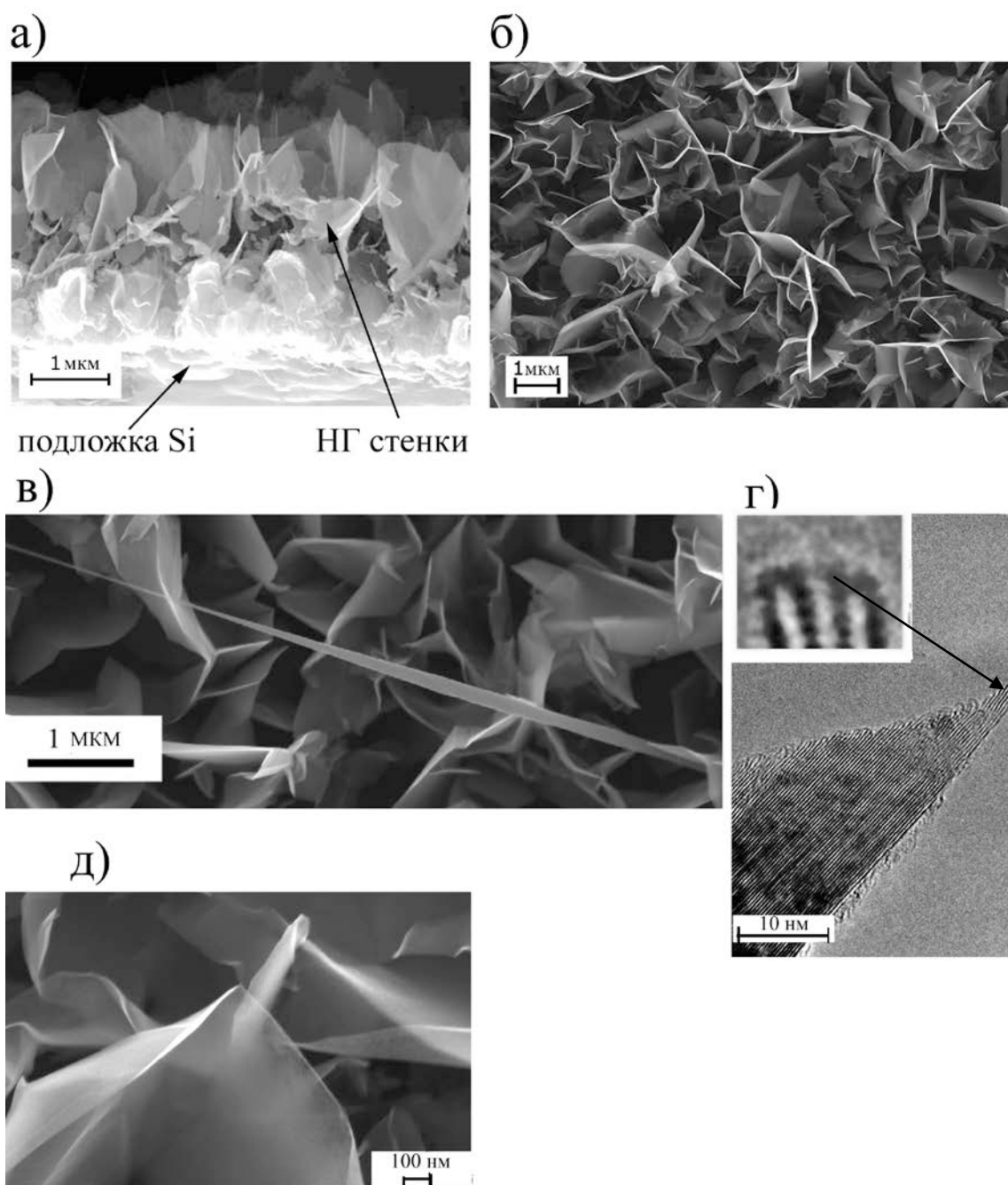


Рис.1.6. Изображение нанографитной пленки, полученное с помощью РЭМ: **(а)** вид сбоку; **(б), (д)** вид сверху. **(в)** РЭМ изображение наносвитка на поверхности пленки. **(г)** Изображение наностенки, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения [60].

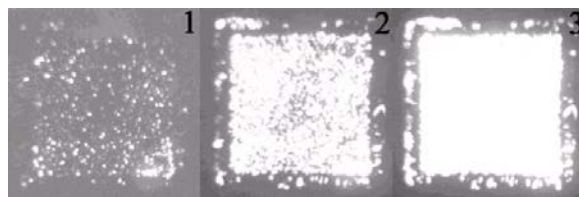


Рис.1.7. Картина распределения эмиссионных центров для нанографитного катода $1 \times 1 \text{ см}^2$ при разности потенциалов 300 (1), 400 (2) и 1000 (3) В.

Межэлектродное расстояние 200 мкм. [59].

На рисунке 1.8 представлена типичная вольтамперная характеристика НГ пленки в координатах ФН. Она состоит из трех различных участков. В области (1) низких значений напряжения наблюдается отклонение от линейной зависимости, соответствующей классической теории ФН. В работе [60] данное отклонение качественно объясняется статистическим разбросом геометрических характеристик эмиссионных центров. При повышении напряжения центры с наименьшими коэффициентами усиления поля постепенно «включаются» и рост эмиссионного тока определяется как возрастанием тока с отдельных эмиттеров, так и увеличением числа эмитирующих центров. В области (2) средних значений напряжения, где практически все потенциальные эмитирующие центры «включились», ВАХ следует линейной зависимости. Наконец, в области (3) больших значений напряжения обычно наблюдается отклонение от линейной зависимости в сторону меньших значений токов. Данная особенность, часто наблюдаемая и для других наноуглеродных материалов, не имеет однозначного объяснения в литературе. Среди механизмов ответственных за такое поведение обычно выделяют электростатическое взаимодействие между окончаниями соседних эмиттеров [61], влияние объемного заряда эмитированных электронов [1], резистивный нагрев и падение напряжения внутри эмиттеров [51] и др.

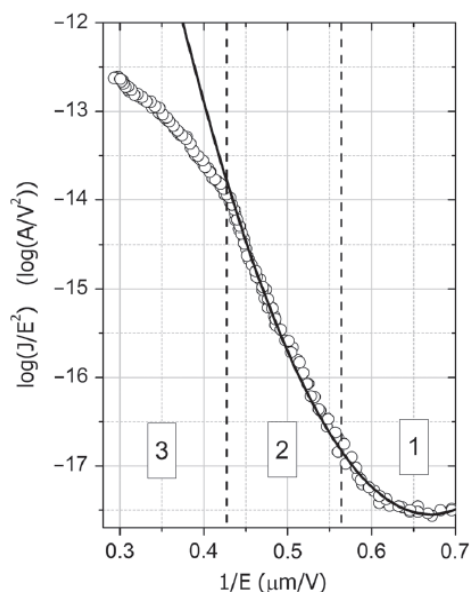


Рис.1.8. Типичная вольтамперная характеристика для нанографитной пленки в координатах Фаулера-Нордгейма[60]. Окружностями обозначены экспериментальные данные, сплошная кривая - аппроксимация данных на основе модели, учитывающей статистический разброс характеристик эмиттеров.

Другой особенностью АЭ из НГ пленок, отмечаемой в ряде работ [56, 58], является аномально высокая плотность автоэмиссионного тока, которая не согласуется с теоретическими расчетами, произведенными по теории ФН. Возможным объяснением данного несоответствия является предположение о существовании особого низковольтного механизма АЭ из НГ пленок [58]. Низковольтный механизм туннелирования связан с уменьшением локальной работы выхода материала в силу возникновения эффектов размерного квантования, имеющих место на краях графитных кристаллитов в местах изгибов атомных слоев. Такие изгибы, образованные в результате попарного замыкания соседних слоев графена на окончании кристаллитов, наблюдаются на электронных изображениях высокого разрешения (Рисунок 1.6 г). В местах изгиба гибридизация атомных орбиталей должна существенно отличаться от sp^2 типа, характерного для графита, за счет увеличения угла связи между атомами углерода [56]. В результате электронная структура в месте изгиба

имеет промежуточный тип по свойствам близким к sp^3 гибридизации, характерной для алмаза. Присутствие атомов с измененной электронной структурой на окончании кристаллитов является причиной образования двойного потенциального барьера на поверхности, в результате чего электроны, принимающие участие в эмиссии, проходят через два барьера, вместо одного, как это описывается теорией ФН. Первый барьер образуется на границе проводник-диэлектрик (графит-алмаз), а второй на границе диэлектрик-вакуум (алмаз-вакуум). Как было продемонстрировано в работах [56, 59], в результате возможно возникновение резонансного туннелирования электронов сквозь двойной барьер, за счет которого снижается эффективная работа выхода электронов. Описанный механизм эмиссии позволяет объяснить аномально высокую плотность эмиссионного тока из НГ пленочных катодов, наблюдаемую в экспериментах.

Таким образом, экспериментальное изучение эмиссионных свойств нанографитных пленочных автокатодов показывает, что для НГ пленок характерны значения автоэмиссионных характеристиках сравнимые с наилучшими результатами, полученными для других материалов на основе массивов острых эмиттеров. В то же время, нанографитные пленки демонстрируют ряд особенностей, которые не имеют однозначного теоретического объяснения в рамках классической теории автоэмиссии Фаулера-Нордгейма. Указанные факты обуславливают значительный интерес к исследованиям в данной области.

2.5. Особенности автоэлектронной эмиссии из графена

Графен представляет собой двумерный кристалл, образованный атомами углерода, расположенными в узлах гексагональной кристаллической решетки. Графен проявляет ряд уникальных физических свойств, таких как линейный закон дисперсии электронов и дырок, амбиполярный эффект поля,

баллистический транспорт и высокую подвижность носителей заряда, полупроводниковый эффект Холла и многие другие [45].

До последнего времени считалось, что такие обособленные двумерные структуры как графен не могут существовать, так как при любой конечной температуре тепловые флуктуации будут иметь амплитуды, сравнимые с межатомным расстоянием, что неминуемо должно вести к разрушению структуры и сегрегации атомов в трехмерные образования [61]. Однако в 2004 году исследовательская группа под руководством К. Новоселова и А. Гейма из университета г. Манчестера (Великобритания) получила изолированные моноатомные слои графена с помощью механического расщепления высокоориентированного пиролитического графита [62]. Кроме этого, теоретические исследования [63] продемонстрировали возможность стабилизации атомно-тонких мембран за счет взаимодействия между продольными и поперечными длинноволновыми фононами. При этом такая моноатомная пленка будет деформироваться в третьем измерении. Подобные деформации для подвешенного графенового листа действительно наблюдались экспериментально с помощью дифракции электронов в просвечивающем электронном микроскопе [64]. Было показано, что графен имеет волнистую структуру, высота волн может достигать ~ 1 нм, а их характерные поперечные размеры ~ 10 нм.

В настоящее время разработано большое количество методов получения графена. Наиболее распространенными способами являются механическое расщепление графита и метод конденсации из газовой фазы. Способ механического расщепления графита с помощью липкой ленты позволяет получать пленки графена размером не более нескольких микрометров [62], которые подходят для исследования свойств материала, однако для большинства практических применений необходимы однородные пленки больших размеров (до нескольких см). Пленки такого размера возможно получить с помощью метода конденсации из газовой фазы [65].

Атомарная толщина листа графена, приводящая к большому аспектному отношению, и его уникальные физические свойства представляют особый интерес с точки зрения АЭ [66-68]. Исследование АЭ из графена в большинстве работ проводилось в камере растрового электронного микроскопа при помощи металлического микрозонда, находящегося под положительным относительно образца напряжением. При этом наблюдался автоэмиссионный ток из локализованных областей на краю графенового листа размером в несколько мкм.

В двумерных структурах вывод зависимости АЭ тока от напряженности электрического поля может быть проведен аналогично трехмерному случаю, однако необходимо учитывать, что полная энергия электрона уже будет зависеть от двух проекций импульса, а не от трех, что приведет к необходимости учитывать двумерное распределение Ферми-Дирака и вести интегрирование полного тока уже по двум проекциям импульса. Поэтому аппроксимация вольтамперной характеристики АЭ из графена стандартной зависимостью ФН, вообще говоря, не является полностью обоснованной. В работах [67, 69] получаемые ВАХ АЭ из графена наилучшим образом аппроксимировались линейной зависимостью в координатах $\ln(I/E^{3/2})$ от $1/E$ или в более общей форме как $\ln(I/E^a)$ от $1/E^b$. Также экспериментальное исследование, проведенное в [67], показало, что вольтамперная характеристика в координатах ФН обладает существенной нелинейностью в области больших полей, а именно, для заданного поля значение АЭ тока превышает ожидаемую по теории ФН величину. Данное отклонение может быть объяснено тем фактом, что во время эмиссии электрическое поле сравнимо с тем, что используется для наблюдения эффекта поля в графене [63]. Приложенное поле увеличивает приток свободных носителей заряда к краю графена, а значит, может вести и к увеличению тока.

Для более полного описания АЭ из графена также необходимо учитывать линейный закон дисперсии электронов, как это сделано в работе [70], в то

время как в стандартной теории ФН расчеты ведутся для квадратичной дисперсионной зависимости. Следует также иметь в виду квантование энергетических уровней, обусловленное ограничением размеров системы вдоль одного из направлений. Кроме того, на АЭ могут оказывать влияние энергетические состояния атомов, расположенных на краю графена [71]. Таким образом, теоретический расчет АЭ из графена представляет собой сложную задачу и на сегодняшний день не разработано полной теории для АЭ из графена, учитывающей все указанные эффекты. Наряду с высоким коэффициентом усиления поля, АЭ из графена может быть обусловлена локальным изменением работы выхода на краю образца, вызванного его окислением. В работе [72] был проведен численный расчет, выявивший уменьшение работы выхода на краях оксида графена на 0,5 эВ по сравнению с неокисленным графеном. Данное теоретическое исследование было подтверждено авторами экспериментально.

Важно отметить, что АЭ из графеновых пленок большой площади ($\sim 1 \text{ см}^2$) до настоящего времени не была исследована. Кроме того, в литературе также отсутствуют сведения о максимальных плотностях тока, которые способен обеспечить эмиттер на основе пленки графена. Большинство авторов работали с небольшими эмиссионными токами, не превосходящими значения в 100 нА, во избежание разрушения образца, размеры которого обычно составляли несколько квадратных микрометров.

Таким образом, из представленного в данном параграфе анализа следует, что для автокатодов на основе углеродных наноматериалов характерна эмиссия электронов высокой эффективности, заключающейся в низких пороговых полях, высоких значениях максимальных плотностей тока, высокой стабильности и пр. Высокоэффективная эмиссия открывает широкие возможности практического применения данных материалов в вакуумной электронике. Наряду с этим, описание АЭ свойств наноуглеродных материалов и механизмов, ответственных за столь эффективную эмиссию электронов,

выходит за рамки стандартной модели АЭ Фаулера-Нордгейма и требует дополнительного изучения.

§ 3. Методы создания наноуглеродных катодов

На сегодняшний день разработано большое количество разнообразных методов создания наноуглеродных катодов. При этом наиболее распространенными являются методы, основанные на процессе термического испарения и конденсации из газовой фазы. В процессе создания наноуглеродных катодов зачастую не требуется применения сложных методов литографии, по сравнению с традиционными технологиями изготовления эмиссионных катодов [73], и различных манипуляций на микроуровне, что значительно снижает итоговую стоимость таких катодов. Основными методами создания углеродных наноматериалов являются электронно-дуговое распыление углерода [74,75], метод лазерной абляции, заключающийся в испарении лазерным пучком материала, состоящего из сплава переходного металла и графита [76], метод конденсации из газовой фазы [54, 60]. Менее распространенными являются метод ударного измельчения [77], синтез в пламени [78, 79] и некоторые другие [80].

Синтез наноуглеродных материалов методом электронно-дугового распыления и методом лазерной абляции происходит при высоких температурах зачастую превышающих 3000 °С. Данными методами можно получить одностенные и многостенные углеродные нанотрубки различных размеров, фуллерены, графен и другие наноразмерные углеродные материалы [81, 82, 83]. Однако даже при селективном росте необходимых наноструктур 70 - 80 % готового продукта составляет аморфный углерод. Углеродные нанотрубки, получаемые данными методами, характеризуются высоким качеством с малым количеством дефектов, длина трубок может достигать 50 мкм. Однако данный метод не позволяет контролировать диаметр трубок. Кроме того, такие трубки оказываются покрытыми аморфным углеродом и

требуют дополнительной очистки, в частности методом термического окисления при температуре порядка 500 °С [84]. После очистки и последующего центрифугирования в итоге остается около одного весового процента нанотрубок, при этом 5-35 % из них составляют металлические примеси. В результате, несмотря на высокое качество материалов, получаемых этими методами, необходимость последующей очистки и малый процент выхода сильно удорожают готовый продукт, поэтому данные методы не подходят для практического применения.

Метод конденсации из газовой фазы позволяет получить многостенные и одностенные углеродные нанотрубки, нановолокна, графен высокого качества и другие наноструктурированные материалы [85, 86, 87]. Рост материалов происходит при температурах порядка 800-1200 °С при давлении от 10^{-3} до 10^3 Торр. Преимуществом данного метода, по сравнению с вышеописанными, является его высокая избирательность, т.е. возможность получения определенного типа наноматериала, с минимальным содержанием наноструктур другого типа и аморфных примесей. Метод конденсации из газовой фазы также обладает рядом преимуществ в случае роста наноструктур острейного типа. Так при росте углеродных нанотрубок, данный метод позволяет контролировать длину трубок, которая зависит от времени роста, и их диаметр, определяющийся толщиной и типом тонкой пленки катализатора, наносимой на подложку перед синтезом [86]. Однако углеродные нанотрубки, получаемые данным методом, обладают большим количеством структурных дефектов, чем в случае синтеза методом лазерной абляции и электронно-дуговым распылением.

Сравнительно недавно был разработан аэрозольный метод получения одностенных УНТ, позволяющий снизить количество примесей в материале [88]. В данном методе возможно получение нанотрубок с определенным статистическим разбросом диаметров. Диаметр нанотрубок определяется размером частиц катализатора, которые подаются вместе с потоком

углеродсодержащего газа в нагретую камеру. Нанотрубки формируются на частицах катализатора и осаждаются на подложку, располагающуюся с противоположного конца реактора, и образуют сплошную пленку. Полученные нанотрубки объединяются в пучки по несколько штук диаметром 10-20 нм и длиной до десятков микрон.

При росте с помощью вышеописанных методик получаются пленки из переплетенных между собой нанотрубок и их пучков. Часть общей длины отдельно взятой нанотрубки, оказывается в толще пленки, тогда как остальная ее часть может быть свободной и выходить за пределы поверхности пленки. При этом эффективная длина нанотрубки – расстояние от общей поверхности в пленке до свободного окончания нанотрубки, оказывается существенно меньше длины одиночной трубки, в результате чего снижается коэффициент усиления поля, по сравнению с коэффициентом усиления поля для отдельной трубки, находящейся на подложке. Автоэмиссионные свойства такой пленки определяются статистическим разбросом эффективных длин нанотрубок в пленке. С другой стороны, существуют методы, позволяющие создавать массивы из вертикально ориентированных нанотрубок определенной длины. Выравнивание нанотрубок производится с помощью воздействия электрического поля после их синтеза [89], или с помощью магнитного или электрического поля, или газовым потоком непосредственно в процессе синтеза трубок [90]. В литературе показано, что такое выравнивание увеличивает стабильность АЭ и однородность распределения АЭ характеристик по поверхности пленки [91]. Однако при этом трубки оказываются достаточно плотно упакованными [92], что приводит к эффекту взаимной экранировки, в итоге коэффициент усиления поля уменьшается и ухудшаются эмиссионные свойства пленки [93]. Предварительная обработка подложки с помощью методов литографии позволяет создать определенным образом упорядоченный рисунок из частиц катализатора, благодаря чему итоговая пленка из нанотрубок будет иметь наперед заданную морфологию с фиксированным расстоянием

между нанотрубками [91]. Как было показано в работе [94] при расстоянии между нанотрубками порядка удвоенной длины трубки средняя плотность тока, получаемого с массива нанотрубок, будет максимальной. Однако, с одной стороны, такая обработка сильно увеличивает итоговую стоимость катода, а с другой стороны снижение общей плотности трубок в пленке в свою очередь приведет к снижению времени жизни катода [87, 95, 96]. Данное обстоятельство объясняется тем, что в процессе работы катода может происходить деградация (разрушение) нанотрубок, при этом в случае произвольно ориентированных нанотрубок первыми, как правило, деградируют трубки с максимальным коэффициентом усиления поля, через которые течет максимальный ток. После деградации этих трубок в процесс эмиссии «включаются» трубки с меньшим коэффициентом усиления поля, экранированные до этого первыми. В случае упорядоченного массива после деградации трубок общий эмиссионный ток и количество эмиссионных центров неизбежно падает, т.к. деградировавшие трубки нечем «заменить».

В случае лазерной абляции и электронно-дугового распыления синтезируемый материал представляет собой порошок, содержащий углеродные нанотрубки. Для получения катодов на основе нанотрубок необходимо их закрепить на проводящей подложке, например, с помощью проводящего клея [97]. Наличие клея может приводить к изменению АЭ характеристик нанотрубок за счет обволакивания поверхности трубок. Кроме того, стабильность такой пленки оказывается невысокой. Действительно, в процессе автоэлектронной эмиссии существенное влияние на катод может оказывать сильное электрическое поле. В результате действия пондеромоторных сил трубка ориентируется по полю, что с одной стороны приводит к увеличению геометрического коэффициента усиления поля, а с другой стороны может приводить к резкому ослаблению механического и электрического контакта нанотрубки с подложкой [98] и ухудшению АЭ свойств.

В случае конденсации из газовой фазы рост пленки из нанотрубок происходит непосредственно на поверхность подложки [86]. Однако контакт с подложкой зачастую обеспечивается через частицу катализатора, что также снижает потенциальную стабильность АЭ из такой пленки в условиях сильного электрического поля. Кроме того, слабый электрический контакт нанотрубки с подложкой приводит к существенному разогреву места контакта Джоулевым теплом в процессе эмиссии, что приводит к деградации АЭ свойств катода [97]. Возможно улучшить контакт нанотрубки с подложкой, если химически закрепить трубку на подложке. Так в работе [99] нанотрубки были закреплены на гидроксильной поверхности кремния. Трубки, предварительно обработанные раствором диметилсульфоксида и дициклогексилкарбодиимида, осаждались на подложку и нагревались до температуры 80 °С. Действительно, такие катоды показывали более стабильные эмиссионные свойства, однако общая стоимость таких катодов возрастает.

Указанные недостатки катодов на основе УНТ в значительной степени могут быть устранены при использовании катодов на основе графитных пленок, представленных в предыдущем разделе, получаемых методом конденсации из газовой фазы, активированной плазмой постоянного тока. Рост таких пленок происходит непосредственно на подложке из никеля, кремния и других материалов, без участия катализатора [100]. Поэтому получаемые пленки не содержат неуглеродных примесей и могут быть использоваться в качестве АЭ катодов непосредственно после синтеза без каких-либо дополнительных обработок. Рост пленки непосредственно на подложке и отсутствие частиц катализатора приводит к тому, что графитные кристаллиты и наносетки, составляющие пленку, имеют хороший механический и электрический контакт с подложкой, что обеспечивает стабильность АЭ из НГ пленок. Кроме этого, площадь поперечного сечения кристаллита гораздо больше площади сечения нанотрубки, однако эмиссия из графитных кристаллитов происходит только из малых областей,

расположенных на краях кристаллита, сравнимых с диаметром нанотрубок [60]. В результате общее сопротивление и, как следствие, разогрев эмиттеров Джоулевым теплом для нанографитных пленок оказывается меньше. Указанные свойства НГ пленок приводят к увеличению времени жизни и производительности катода, по сравнению с другими наноуглеродными катодами, и вместе с низкой стоимостью делают катоды перспективными для практического применения.

§ 4. Изменение структурных и автоэмиссионных характеристик катодов в процессе их эксплуатации

Практическое применение автокатада может быть ограничено ухудшением АЭ свойств в ходе его эксплуатации. В процессе автоэлектронной эмиссии свойства катода могут существенно изменяться как обратимым, так и необратимым образом. Обратимые изменения характеристик катода могут быть связаны с изменением внешних факторов, таких как температура, давление и состав остаточных газов, режим работы катода. Необратимые изменения обуславливаются изменением структурных характеристик катода в процессе его эксплуатации. Стабильность АЭ характеристик катода напрямую зависит от материала катода и его фундаментальных свойств. В данном параграфе рассмотрены основные параметры, влияющие на стабильность холодных катодов на основе углеродных материалов.

Экспериментальные исследования показывают, что основными факторами, нарушающими стабильную работу катода, являются такие явления как дуговые разряды, возникающие в межэлектродном промежутке, воздействие остаточных газов (бомбардировка катода и адсорбция/десорбция атомов и молекул остаточных газов на поверхность катода), резистивный нагрев эмиттеров протекающим током и механическое воздействие на эмиттер со стороны сильного электростатического поля [101].

Возникновение вакуумной дуги в межэлектродном пространстве происходит из-за повышенного давления остаточных газов в камере или распыления материала катода в результате ионной бомбардировки и протекания эмиссионного тока высокой плотности. При этом, при превышении определенного критического поля в межэлектродном пространстве может возникнуть дуговой разряд, приводящий к разрушению структуры катода [1].

Электроны, эмитированные из катода в процессе АЭ, на пути к аноду могут взаимодействовать с атомами и молекулами остаточных газов, в результате чего образуются положительные ионы. Ускоряясь электрическим полем, такие ионы бомбардируют поверхность катода, и тем самым изменяют его геометрию в результате распыления материала. Количество положительных ионов, образующихся в межэлектродном зазоре в единицу времени, может быть оценено как [102]:

$$N = \frac{e}{16\pi\epsilon_0^2 k_b T} \frac{IPd}{U^2} \quad (1.6)$$

, где e – заряд электрона, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, k_b – постоянная Больцмана, T – температура, I – автоэмиссионный ток, P – давление остаточных газов, d – расстояние между катодом и анодом, U – эффективный потенциал ионизации молекул остаточных газов. В случае вакуумных ламп потенциал ионизации можно считать по порядку величины равным $U = 22,3$ В (с учетом состава газов, характерного для вакуумных электронных приборов [103]), тогда при параметрах автоэмиссии $T=300$ К, $I=1$ мА, $P=10^{-6}$ Торр, $d=100$ мкм количество ионов образующихся в единицу времени составит $N \sim 10^8$ ионов/сек. В случае использования металлических катодов такие условия приведут к существенному изменению геометрии эмиттеров в течение нескольких часов [1]. Увеличение стабильности можно достичь с помощью уменьшения числа ионов при улучшении уровня вакуума. Другой возможный способ снизить количество ионов – использование катода в импульсном режиме работы. При этом существенное изменение характера

ионной бомбардировки можно ожидать при длительности импульса, не превышающей среднее время пробега ионов. Изменить количество ионизованных атомов и молекул можно также посредством сокращения межэлектродного расстояния, d .

Кроме этого, стабильность автоэммиттера по отношению к ионной бомбардировке определяется материалом, из которого изготовлен катод. Наличие сильной связи между углеродными атомами делает наноуглеродные материалы достаточно устойчивыми к ионной бомбардировке по сравнению с традиционными металлическими эмиттерами. Эксперименты показывают, что в случае углеродных нанотрубок необратимые изменения АЭ свойств катода происходят лишь при давлении 10^{-4} Торр в атмосфере кислорода [104] и практически не наблюдаются в атмосфере газов H_2 и Ar.

Адсорбция атомов и молекул остаточных газов на поверхность катода может приводить к изменению работы выхода материала за счет возникновения электрического поля между атомом и поверхностью в месте его локализации. Если электроотрицательность адсорбата больше, чем электроотрицательность атомов материала катода, то при взаимодействии между ними происходит перераспределение электронной плотности и возникновение дополнительного поля, направленного от катода. В результате в области нахождения адсорбата снижается работа выхода и наблюдается возрастание АЭ тока. В обратном случае, происходит увеличение работы выхода и снижение эмиссионного тока. Десорбция атомов с поверхности катода в таком случае приведет к обратимому восстановлению его АЭ свойств. Удаление атомов может происходить в результате термического разогрева катода протекающим током, ионной бомбардировки поверхности, под действием пондеромоторных сил внешнего электростатического поля. При этом процессы адсорбции/десорбции вносят дополнительный шум в АЭ ток [105]. Локальное изменение работы выхода в результате адсорбции иногда может приводить к существенному изменению АЭ тока, например в случае адсорбции воды было зафиксировано увеличение

АЭ тока на несколько порядков [105, 106]. Такое поведение эмиссионного тока может быть обусловлено появлением на поверхности катода резонансных связанных состояний [107, 108].

Уменьшить скорость процессов адсорбции/десорбции, и, тем самым, повысить стабильность эмиссионного тока, можно увеличив уровень рабочего вакуума. Однако даже при вакууме 10^{-6} Торр атомарно чистая поверхность может покрыться слоем адсорбатов за 1 сек [1], а при давлении 10^{-8} Торр за время порядка часа, что при длительной работе катода приведет к изменению его АЭ свойств. Использование химически инертных материалов со слабой адсорбционной способностью может снизить влияние адсорбции на АЭ и повысить стабильность работы катода. Сильная межатомная связь, характерная для углеродных материалов, обеспечивает их химическую инертность, а, следовательно, и слабую способность к адсорбции, в результате такие материалы показывают стабильную АЭ в атмосфере большинства остаточных газов до парциального уровня давления 10^{-7} Торр [105]. В условиях сверхвысокого вакуума порядка 10^{-10} Торр АЭ ток из катодов на основе УНТ показывает минимальный уровень шума около 0,1 %, что значительно меньше значений получаемых для катодов, на основе других материалов [109].

При протекании АЭ тока через катод происходит разогрев эмиттеров Джоулевым теплом, что также может приводить к изменению АЭ свойств катода. Во-первых, повышение температуры эмиттера усиливает скорость десорбции атомов и молекул остаточных газов с его поверхности, что в свою очередь обеспечивает повышение стабильности АЭ тока [109, 110]. Кроме того, в случае наноразмерных острийных эмиттеров с малой площадью контакта, а, следовательно, с большим сопротивлением, разогрев может достигать существенных величин. Так, для углеродных нанотрубок температура на эмитирующем окончании может составлять 2000 К в области сильных токов [110], в результате чего может наблюдаться изменение структуры катода из-за разрушения некоторых эмиссионных центров [111]. В свою очередь, сильное

электрическое поле, возникающее при работе с большими плотностями токов, приводит к появлению электростатических сил, которые могут воздействовать на весь эмиттер в целом, приводя к изменению его геометрических характеристик [101].

Таким образом, в процессе работы катода структура и его АЭ свойства могут существенно изменяться. Выбор подходящих условий работы и материала автокатода играет ключевую роль в вопросе стабильности АЭ. При этом катоды на основе наноуглеродных материалов позволяют получать стабильную автоэмиссию в течение длительного времени, за счет высокой механической прочности и химической инертности, обусловленных высокой энергией связи между атомами углерода.

§ 5. Области применения наноуглеродных холодных катодов

Уникальные физические и АЭ свойства наноуглеродных материалов, описанные в предыдущих разделах, открывают большое количество их возможных применений. В данном параграфе описаны наиболее распространенные на сегодняшний день приборы и устройства на основе наноуглеродных катодов.

Наноуглеродные катоды могут быть использованы в устройстве плоских автоэмиссионных дисплеев. Такие дисплеи обладают большим углом обзора (около 160°), отличным качеством изображения и быстрым, по сравнению с жидкокристаллическими (ЖК) дисплеями, временем отклика и являются многообещающей заменой ЖК дисплеям [95, 98]. АЭ дисплей состоит из двух стеклянных пластин, находящихся на расстоянии порядка 0,1 мм. Одна из пластин покрывается слоем катодолюминофора с проводящим ИТО основанием, на вторую пластину наносится наноуглеродная пленка. АЭ дисплеи являются аналогами электронно-лучевой трубки, однако в них отсутствуют потери энергии, связанные с нагревом катода (как в случае стандартных термоэмиссионных катодов), а также интенсивность свечения таких дисплеев

оказывается в два раза большей [98]. В качестве наноуглеродной пленки для таких дисплеев наиболее часто используется углеродные нанотрубки [95, 98, 112]. Благодаря оптической прозрачности тонких пленок из нанотрубок, оказывается возможным создание АЭ дисплеев с инвертированной геометрией, в таком случае излучаемый люминофором свет проходит через пленку, при этом не требуется использовать тонкие слои катодоллюминофора, кроме того последние могут быть заменены органическими пленками [95]. Возможность создания механически гибких пленок нанотрубок осажденных на гибкие подложки открывает возможность создавать также гибкие АЭ дисплеи [113, 114].

Другим применением автокатодов на основе наноуглеродных материалов являются катодоллюминесцентные лампы [84, 115]. В такой лампе, аналогично случаю плоских дисплеев, электроны, эмитированные АЭ катодом, вызывают свечение катодоллюминофора, нанесенного на стекло [116]. Преимуществом таких ламп являются потенциально высокая энергоэффективность (КПД катодоллюминесценции может достигать 35 % [118]), отсутствие экологически вредных веществ (ртути, тяжелых металлов и др.), быстрое время реагирования на включение/выключение, возможность создания света необходимого спектрального состава при смешивании различных катодоллюминоформных материалов, долгое время жизни. Катодоллюминесцентные лампы могут применяться как для освещения помещений, так и для уличных дисплеев больших размеров.

Автокатоде на основе наноуглеродных материалов могут использоваться в источниках рентгеновского излучения [97, 118]. Такой источник состоит из катода, экстрактора в виде сетки, фокальных линз и анода. Замена стандартного термоэмиссионного катода на холодный в рентгеновских источниках позволяет изготавливать устройства малых размеров такие, как ручной спектрометр рентгеновского излучения и мини рентгеновские трубки. Кроме того, термоэмиссионные катоды дают существенный разброс эмитированных

электронов по энергиям, в случае же автокатодов возможно получать узкие пучки электронов высокой плотности [119]. По сравнению с рентгеновскими источниками с вольфрамовыми автокатодом источники с катодами на основе наноуглеродных материалов обладают большей плотностью и стабильностью тока. Кроме того, существующие приборы на основе термоэмиссионных катодов сконструированы при расчете работы при давлениях порядка 10^{-6} Торр, АЭ катоды же на основе металлических эмиттеров, в отличие от АЭ катодов на основе наноуглеродных материалов, не могут работать при таких давлениях, что повышает итоговую стоимость устройств [120].

Наноуглеродные катоды также могут применяться как источники электронов в приборах высокого разрешения – электронные микроскопы, электронно-лучевая литография [80, 91]. Использование автокатодов может повысить яркость изображения электронного микроскопа и уменьшить разброс электронов по энергиям в сравнении с традиционными катодами Шоттки и термокатадами. Использование наноструктурированных автокатодов может повысить скорость литографии за счет возможности создания нескольких параллельных пучков электронов [91]. В таком случае, применение наноразмерных эмиттеров снижает размер электродов, что в свою очередь может уменьшить aberrации, и сохраняет компактность всей системы.

Кроме этого ведутся разработки для применения наноуглеродных АЭ катодов в преобразователях микроволнового излучения высокой мощности, в частности для телекоммуникационного оборудования [80, 121]. С одной стороны такие катоды позволят снизить вес спутникового оборудования, тем самым уменьшив стоимость, с другой стороны расширить диапазон передачи данных в область больших частот. Применение АЭ катодов также возможно в ионизационных датчиках давления и сенсорах [80, 122], газоразрядных устройствах [123], в качестве механического резонатора [124] и др.

Одним из недавно разработанных применений наноуглеродных материалов являются автокатоды в электронных пушках, установленных на

космических аппаратах, работающих по принципу солнечного паруса. Солнечный парус является новым способом использования энергии солнечного ветра для передвижения космических аппаратов [125, 126]. Такой солнечный парус можно изготовить, например, в виде тонких и длинных проводящих тросов, которые растягиваются вокруг аппарата при его вращении за счет центробежной силы (Рисунок 1.9). Если создать положительный заряд на тросах, то их совокупность приведет к формированию электростатического зеркала, отталкивающего высокоэнергетические ионы солнечного ветра за счет действия кулоновских сил. Часть импульса будет передаваться тросам и спутнику обеспечивая передвижение аппарата. Положительный заряд на тросах может быть обеспечен с помощью электронной пушки, которая отводит отрицательно заряженные электроны от системы, выбрасывая их в окружающую плазму солнечного ветра. При этом эффективная работа электронной пушки в условиях дефицита энергии на космическом аппарате может быть достигнута с использованием автоэмиссионных катодов.

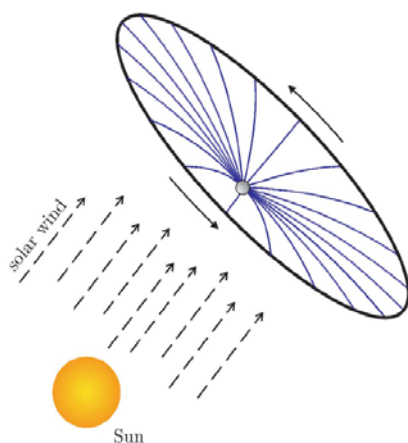


Рис. 1.9.Схематическая модель вращающегося космического аппарата с солнечным парусом [126].

Таким образом, рассмотрение литературных данных показывает, что наноуглеродные холодные катоды являются чрезвычайно привлекательными для применения в устройства вакуумной электроники, а также в других областях в качестве эффективных источников электронов. Среди прочих

материалов особый интерес вызывают нанографитные пленки, уникальная структура и физические свойства которых обеспечивают возможность получения высокоэффективной автоэлектронной эмиссии.

Однако, несмотря на проведенные многочисленные исследования, до настоящего времени остается невыясненным ряд важных научных проблем, связанных с взаимосвязью автоэлектронной эмиссии со структурными характеристиками наноуглеродных материалов, а также с механизмами изменения этих структурных характеристик (и обусловленных этими изменениями характеристик автоэлектронной эмиссии) под воздействием различных факторов, сопряженных с изготовлением вакуумных электронных приборов и условиями их эксплуатации. В связи с этим представляется целесообразным проведение исследования, направленного на сравнительное изучение особенностей автоэлектронной эмиссии из наноуглеродных материалов, обусловленных различием их структурных и морфологических характеристик, а также на выявление изменений этих характеристик наноуглеродных материалов в результате эмиссии электронов при условиях, аналогичных условиям их эксплуатации в различных электровакуумных приборах и устройствах. Для обобщения результатов отдельных исследований и обеспечения практически важных рекомендаций необходимо выявление физических закономерностей наблюдаемых явлений и формулировка соответствующих механизмов.

ГЛАВА 2. Методика проведения эксперимента

В данной главе представлены экспериментальные методики, которые были использованы в работе. Описаны методы получения графитных материалов, методы изучения их состава и структурных свойств, а также методы исследования автоэмиссионных характеристик.

§1. Получение углеродных пленок методом конденсации из газовой фазы

Нанографитные (НГ) пленки изготавливались методом конденсации из газовой фазы, активированной разрядом постоянного тока, на оборудовании и с использованием методик, подробно описанных в [127]. Пленки осаждались на подложки из кремния и никеля, предварительно обработанные в ультразвуковой ванне первоначально в смеси микроалмазного порошка с размером кристаллитов порядка 6 мкм для увеличения скорости нуклеации, а затем в дистиллированной воде для удаления излишнего порошка. Процесс осаждения проводился в реакционной камере с водоохлаждаемыми стенками из нержавеющей стали, которая откачивалась до давления 10^{-3} Торр и далее наполнялась газовой смесью из метана и водорода до достижения заданного давления, которое поддерживалось при непрерывной прокачке смеси. Разряд постоянного тока инициировался приложением соответствующего напряжения между электродами, размещенными в камере. Подложка располагалась на нижнем электроде, выполненном из молибдена (анод) в форме диска диаметром 50 мм. Второй электрод (катод) такого же размера и формы располагался соосно над анодом на расстоянии 50 мм от последнего. Размеры камеры и мощность используемого источника питания позволяли изготавливать образцы диаметром до 50 мм. В процессе синтеза НГ пленок использовались следующие основные параметры: рабочее давление 9,5 кПа, ток разряда 6-8 А, концентрация метана в смеси 6-10 %, температура подложки 850-1000 °С. Данные параметры зависели от материала, характерного размера и

конфигурации использовавшейся подложки и варьировались в ходе эксперимента для получения пленок с требуемыми характеристиками.

Пленки из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), которые также исследовались в работе, были получены аэрозольным методом в университете Аальто (Хельсинки, Финляндия). Синтез пленок проводился в реакторе, расположенном внутри печи, температура которой поддерживалась на уровне $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. В реактор подавалась газовая смесь водорода и азота, которая предварительно продувалась через раскаленные железные нити, за счет чего происходило её насыщение наноразмерными металлическими частицами, играющими роль катализатора при росте нанотрубок. Внутри реактора полученная смесь с металлическими частицами смешивалась с углеродосодержащим газом (СО), парциальное давление которого в камере составляло 50,7 кПа. Под действием высокой температуры газ СО разлагался и происходил рост нанотрубок на металлических частицах. Полученные ОУНТ осаждались на нитроцеллюлозный фильтр. Толщина пленки контролировалась временем осаждения. Более подробно аэрозольный метод получения пленок из ОУНТ описан в работе [88]. На рисунке 2.1 представлено РЭМ изображение пленки из ОУНТ. Диаметр нанотрубок варьируется в пределах 0.6 – 2 нм, при длине в несколько микрометров. ОУНТ собираются в пучки, длина которых достигает 10 мкм. Такие пучки, как правило, содержат до 10 нанотрубок.

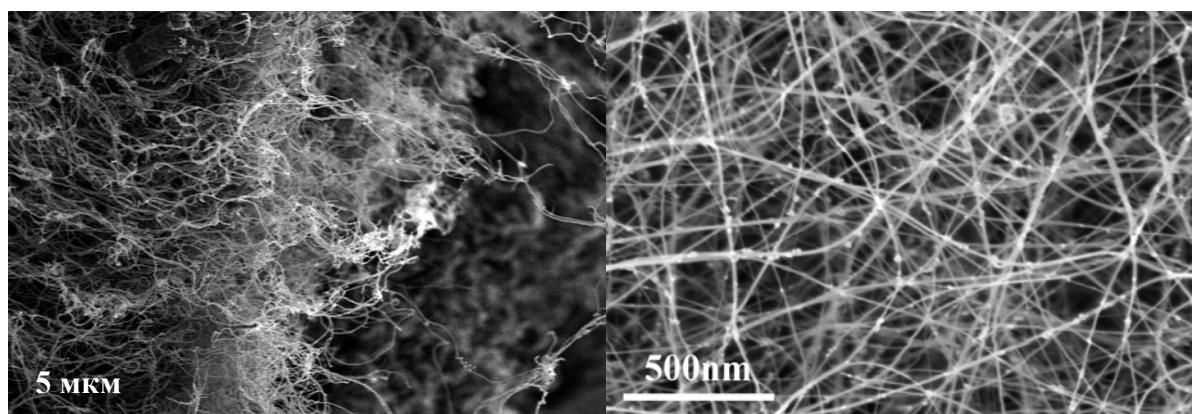


Рис.2.1. РЭМ изображения пленки ОУНТ, полученной аэрозольным методом [88].

В работе также исследовались пленки графена [128], полученные методом конденсации из газовой фазы (Рисунок 2.2). В качестве подложки для роста пленок использовалась медная фольга толщиной 25 мкм. Рост пленок проводился при $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ из смеси газов водорода и метана [129]. Затем произведенные пленки были перенесены на диэлектрические подложки из кварца размером $2.54\times 2.54\text{ см}^2$ и толщиной 1 мм, перенос пленок осуществлялся по методике описанной в [130]. Графеновые пленки обладали высокой однородностью, по оценкам производителя (graphene supermarket) 95 % подложки было покрыто кристаллитами графена. Монослойность образцов была подтверждена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света [131].

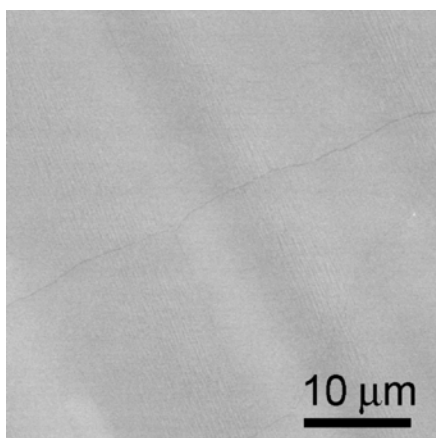


Рис.2.2. РЭМ изображение графена на медной подложке [129].

§2. Изготовление образцов катодов

Катоды на основе НГ пленок представляли собой плоские пластины никеля и кремния различных размеров и толщины с осажденной на их поверхности НГ пленкой. При этом в ходе процессе конденсации из газовой фазы осаждение НГ пленки происходило как на верхней части подложки, так и на ее торцевых частях. Наличие НГ пленки на торцах подложки является нежелательным при исследовании автоэлектронной эмиссии в конфигурации плоского вакуумного диода. При приложении напряжения между таким

катодом и плоским анодом, на краях катода возникает дополнительное усиление поля, вследствие чего эмиссия электронов наблюдается в основном из этих краевых областей, а не с основной поверхности пленки. Для устранения таких краевых эффектов НГ пленка механически удалялась с края и торцевых частей подложки (Рисунок 2.3.).

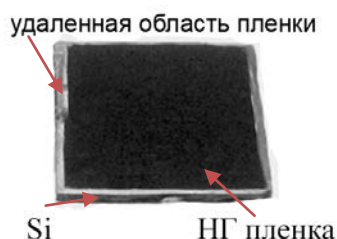


Рис. 2.3. Фотография нанографитного катода на кремниевой подложке.

Размер подложки $1 \times 1 \text{ см}^2$.

Для изготовления катодов на основе ОУНТ пленка, осажденная на нитроцеллюлозный фильтр, переносилась на гладкую проводящую подложку из полированного кремния. Подложка закреплялась с помощью углеродного скотча на пластине из нержавеющей стали для удобства использования и транспортировки. Для перенесения пленки из ОУНТ на подложку, кремниевая пластина размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ плотно прижималась к пленке. За счет низкой адгезии пленки с нитроцеллюлозным фильтром, ОУНТ при удалении фильтра оставались на поверхности кремния. Для предотвращения краевого эффекта края пленки и подложки покрывались диэлектрическим лаком (Рисунок 2.4).

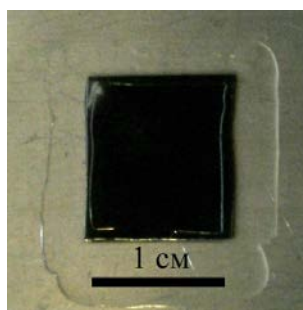


Рис.2.4. Пленка ОУНТ на кремниевой подложке. Подложка закреплена на пластине из нержавеющей стали. Края подложки покрыты диэлектрическим лаком.

Исследуемые в работе графеновые пленки находились на диэлектрической кварцевой подложке. Для исследования эмиссии подложка механически раскалывалась на части. Размеры образцов варьировались в пределах 0,5 – 2,5 см в ширину и 1-2 см в длину. На Рисунке 2.5. изображена РЭМ фотография свежего скола пленки. Для создания надежного электрического контакта между пленкой и подводящими проводами, на образцах формировалась контактная площадка с помощью серебряной пасты нанесенной на графеновую пленку с края противоположного сколу.

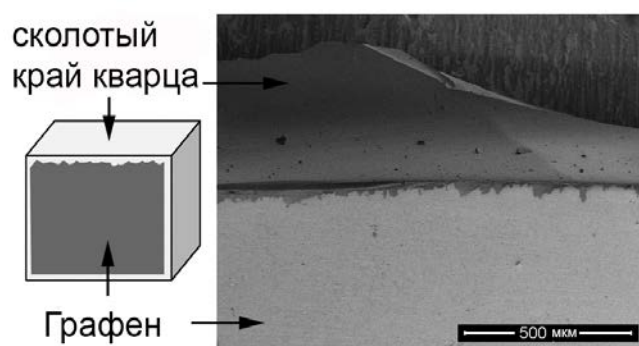


Рис.2.5. РЭМ изображение скола графеновой пленки на кварцевой подложке.

§3. Методика исследования автоэмиссионных свойств нанографитных материалов

Автоэмиссионные свойства материалов исследовались в измерительной ячейке, соединенной с вакуумным постом на базе форвакуумного насоса и турбомолекулярного насоса Pfeiffer Balzers TPU 050. Автоэмиссионные характеристики измерялись в конфигурации вакуумного диода с плоским анодом при комнатной температуре и давлении остаточных газов в измерительной ячейке 10^{-6} Торр. В качестве анода использовалась плоская стеклянная пластина, покрытая проводящей ИТО (смесь оксидов олова и индия) пленкой и слоем катодолюминофора, излучающего свет под действием эмитированных с катода и бомбардирующих анод электронов. Межэлектродное расстояние варьировалось с помощью вакуумного микроманипулятора,

обеспечивавшего линейное механическое перемещение столика с закрепленным образцом. Параллельность электродов обеспечивалась с помощью того же манипулятора механической регулировки наклона образца с точностью до $0,1^\circ$. На рисунке 2.6 приведена схема измерительной установки.

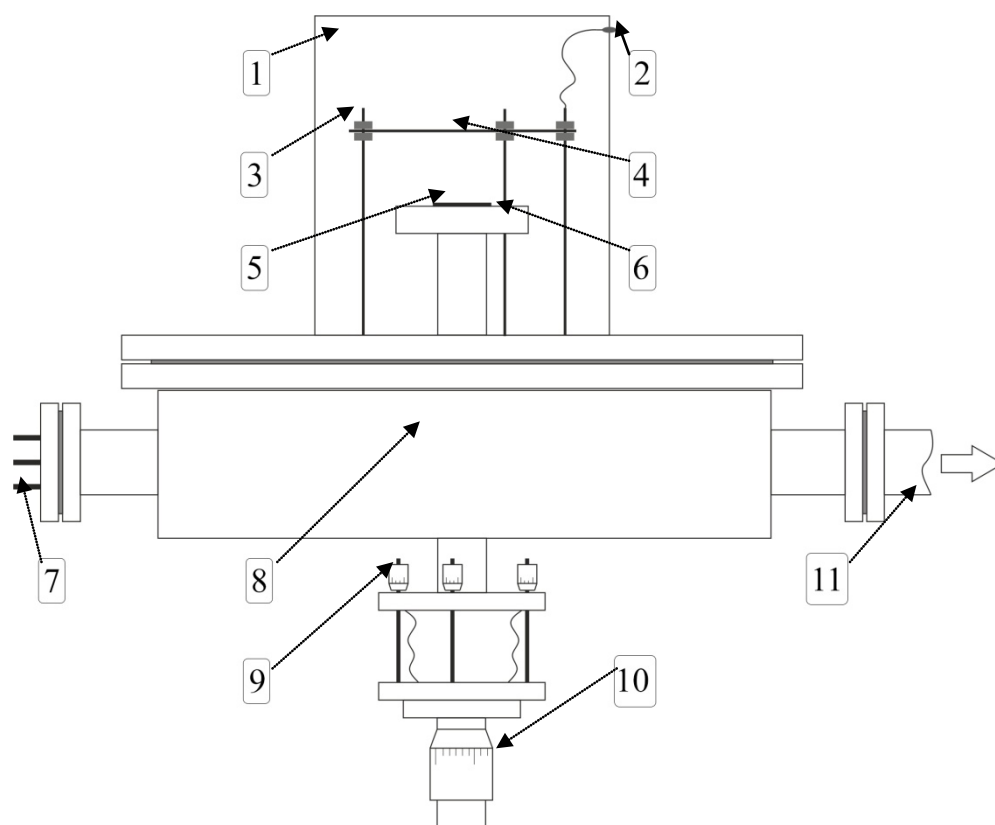


Рис.2.6. Схема измерительной установки. **(1)** Колпак измерительной камеры, выполненный из стекла и приваренный к стальному фланцу; **(2)** вводный контакт для подачи напряжения на анод; **(3)** крепление анода; **(4)** плоский анод; **(5)** катод; **(6)** столик для закрепления катода; **(7)** контакты; **(8)** измерительная камера; **(9)** винты для регулировки наклона образца; **(10)** микроманипулятор с микрометрическим винтом для регулировки межэлектродного расстояния; **(11)** патрубок к вакуумному посту

При исследовании АЭ характеристик катодов измерялся общий ток эмиссии, I , получаемый с образца, в зависимости от приложенной между катодом и анодом разности потенциалов, U . Дальнейший анализ состоял в построении зависимости плотности автоэмиссионного тока, J , от

напряженности поля, E . Плотность тока устанавливалась как отношение общего тока, I , к общей площади, S , катода $J=I/S$. Напряженность поля определялась в приближении плоского конденсатора из формулы $E=U/d$, где d - межэлектродное расстояние. Расстояние, d , определялось методом, описанным в [132], заключающимся в измерении порогового напряжения, U_0 , необходимого для получения тока заданной величины, в зависимости от изменения межэлектродного расстояния, Δd , контролируемого по микрометрическому винту. Данная зависимость является линейной, при этом тангенс угла наклона равен пороговой напряженности приложенного поля, E_0 , а межэлектродное расстояние определяется из отношения $d=U_0(\Delta d)/E_0$.

Зависимости АЭ тока от напряжения – вольтамперные характеристики (ВАХ), измерялись в двух режимах – в режиме постоянного и импульсного напряжения. В первом режиме использовался источник постоянного напряжения Keithley 248, обеспечивающий напряжение до 5000 В с точностью 1 В, и ток до 5 мА, измеряемый с точностью 1 мкА. Для измерения тока с более высокой точностью использовался пикоамперметр Keithley 6485, позволяющий измерять ток в диапазоне от долей пикоампера до 20 мА, с точностью определяемой выбранным диапазоном измерений.

Во втором режиме использовался источник импульсного напряжения, на выходе которого формировались импульсы треугольной формы. Длительность импульсов на полувысоте составляла 0,1 мс, период следования 5 мс – 1 с и амплитуда до 10 кВ. Точность измерения величины напряжения и тока при этом составляла менее 5 %. Более подробная информация об используемых источниках, способе оцифровки и программном обеспечении приведена в [132].

АЭ характеристики катодов также исследовались методом сканирующей автоэмиссионной микроскопии – Scanning anode field emission microscopy (SAFEM) (Рисунок 2.7.а). В этом случае в качестве анода использовался вольфрамовый зонд, получаемый методом электрохимического травления вольфрамовой проволоки в растворе NaOH при помощи системы

формирования острий SigmaScan (Рисунок 2.7.б). Радиус закругления зонда составлял 1–80 мкм.

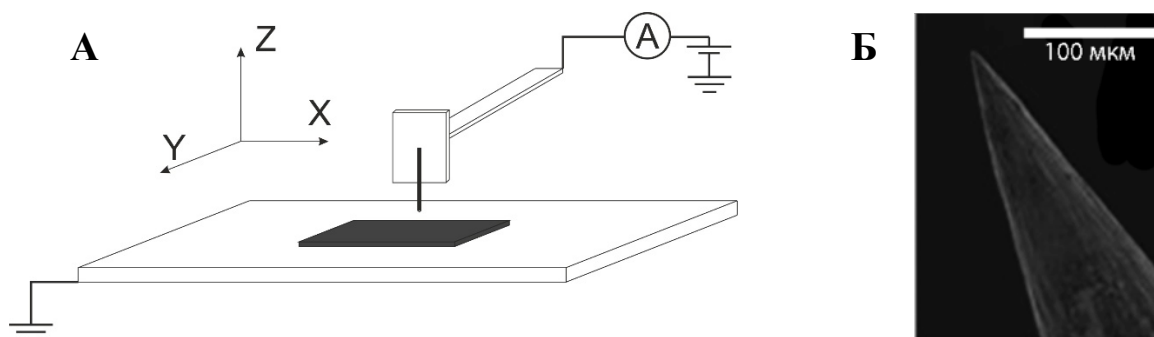


Рис.2.7.(а) Схема системы сканирования SAFEM. **(б)** РЭМ изображение вольфрамового зонда.

Сканирующий микроскоп состоял из вакуумной измерительной ячейки с пьезоэлектрической системой сканирования, высоковакуумного поста и компьютерной системы управления микроскопом. Откачка измерительной ячейки проводилась с помощью мембранного, турбомолекулярного и ионно-гетерного насоса, позволяющего достигать значения вакуума порядка 10^{-8} Торр.

Исследуемый катод закреплялся на предметном столике с помощью плоских пружин. Столик и зонд, закрепленный на специальном держателе, перемещались в горизонтальной плоскости по оси Y и X соответственно при приложении напряжения на пьезокерамические пластины (Рисунок 2.7.а). Зонд перемещался по вертикали (по оси Z) перпендикулярно плоскости катода. В системе было реализовано 2 режима подвода зонда к образцу: вручную с помощью винта для грубой настройки, и с помощью пьезокерамической пластины, перемещающей зонд в пределах 50 мкм, для точной настройки. Максимальная область сканирования в горизонтальной плоскости составляла 800×800 мкм. При сканировании на зонд подавалось положительное напряжение до 500 В и производилось измерение автоэмиссионного тока в пределах от 1 нА до 500 нА.

Система управления микроскопом позволяла производить измерения в нескольких режимах сканирования при перемещении над поверхностью катода зонда, находящегося под положительным относительно образца напряжением. В режиме измерения АЭ тока $I(x,y)$ напряжение между зондом и образцом, а также расстояние между ними оставались неизменными на протяжении процесса сканирования. Получаемый скан представлял собой двумерный массив данных, содержащий информацию о распределении величины эмиссионного тока по поверхности катода. При сканировании в режиме $U(x,y)$ АЭ ток поддерживался постоянным при помощи регулирования напряжения между зондом и образцом, при этом расстояние между ними оставалось неизменным на протяжении процедуры сканирования. В режиме $Z(x,y)$ эмиссионный ток поддерживается постоянным при помощи регулирования расстояния между зондом и образцом, что графически представлялось в виде поверхности $Z(x,y)$ постоянного тока. Для поддержания тока постоянным в режимах $U(x,y)$ и $Z(x,y)$ использовался метод обратной связи, заключающийся в последовательном приближении тока к наперед заданной величине при помощи изменения управляющего параметра (напряжения или расстояния между зондом и образцом) на рассчитываемое по определенному алгоритму значение.

§4. Методика исследования состава и структурно-морфологических свойств катодов

Исследование структурно-морфологических свойств катодов проводились с использованием спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) Ramanor U1000 Jobin Yvon, растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOLJSM7600F, который был оборудован энергодисперсионным рентгеновским анализатором (ЭРА). КРС спектрометр представляет собой двойной монохроматор с фокусным расстоянием равным 1 м. Предельная разрешающая способность прибора составляет $0,05 \text{ \AA}$ ($0,15 \text{ см}^{-1}$). Конструкция прибора обеспечивает подавление возбуждающего излучения в 10^{14} раз на

частоте 20 см^{-1} . Для возбуждения спектров использовалось излучение аргонового ионного лазера на длине волны 514,5 нм. Более подробно устройство и принцип работы спектрометра описаны в [127].

Особенностью использовавшегося РЭМ JEOLJSM7600F была его способность работать с ускоряющим напряжением в диапазоне 0,1-30 кВ и создавать изображение с помощью как вторичных, так и рассеянных электронов. Максимальное увеличение прибора составляет 10^6 раз, максимальное разрешение – 8 Å при напряжении 30 кВ в режиме просвечивающей микроскопии. Используемый в работе РЭМ оборудован энергодисперсионным рентгеновским анализатором, позволяющим исследовать атомный состав образцов. Измерения на данном микроскопе проводились совместно с Екатериной Образцовой в НИТУ «МИСИС».

§ 5. Методика термического окисления нанографитных катодов

Термическое окисление нанографитных катодов проводилось при нормальном давлении в воздушной атмосфере (N_2 -70%, O_2 -21%, примеси - 9%) в трубчатой печи ПТК- 1,2-40 (НПО «Теплоприбор») при фиксированной температуре в течение 20 минут. Держатель для образцов содержал термопару, измерявшую температуру в непосредственной близости от катода.

§ 6. Методика атомно-слоевого осаждения

Осаждение атомных слоев оксида металла на поверхность нанографитных катодов проводилось методом атомно-слоевого осаждения на оборудовании Veeco TFS 500, установленном в Университете Восточной Финляндии г. Йоенсуу совместно с Ринатом Исмагиловым.

Метод атомно-слоевого осаждения заключается в последовательном послойном формировании пленки на поверхности твердых тел в результате химических реакций, происходящей между газообразным прекурсором и твердым телом. Наиболее часто используется два различных прекурсора,

последовательно вступающих в реакцию. Используемые реагенты вводятся в реакционную камеру с образцом, предварительно откаченную до низкого давления. После каждого этапа ввода реагента для удаления непрореагировавших прекурсоров и газообразных продуктов реакции через камеру прогоняется газ N_2 . Полный цикл формирования слоя состоит из 4 этапов – (1) ввод прекурсора 1, (2) очистка камеры потоком N_2 , (3) ввод прекурсора 2, (4) очистка камеры потоком N_2 . Толщина наносимого за один цикл слоя варьируется в пределах $\sim 0.07 - 0.12$ нм и зависит от температуры процесса. В работе для нанесения пленки TiO_2 в качестве прекурсоров использовались соединения $TiCl_4$ и H_2O , рост происходил при температуре $120^\circ C$.

§ 7. Методы компьютерного моделирования

Для численного анализа распределения электрического поля в системах с различными автоэмиссионными катодами, проводимого в работе, решалась краевая задача Лапласа. Моделирование производилось методом конечных элементов с использованием математического пакета Comsol Multiphysics.

ГЛАВА 3. Экспериментальное исследование автоэлектронной эмиссии из нанографитных материалов

В данной главе представлены результаты экспериментального исследования автоэлектронной эмиссии из нанографитных материалов трех разновидностей: углеродных нанотрубок, графена, нанографитных пленок. Проводится сравнительный анализ автоэмиссионных характеристик указанных материалов. На основании полученных экспериментальных данных и проведенного анализа предлагаются механизмы, ответственные за наблюдаемые особенности в автоэмиссионных свойствах.

§1. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок

В данном параграфе представлены результаты исследования АЭ из пленок, состоящих из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), полученных аэрозольным методом и перенесенных на пластины поликристаллического кремния (см. Главу 2, §2). Измерение автоэмиссионных характеристик проводилось в конфигурации вакуумного диода с плоским анодом и методом сканирующей автоэмиссионной микроскопии (SAFEM) (см. Главу 2, §3).

Исследование ВАХ катодов на основе ОУНТ, полученных в конфигурации с плоским анодом показало, что пороговое поле автоэмиссии для плотности тока $0,01 \text{ мА/см}^2$ лежит в пределах 1-2 В/мкм (Рисунок 3.1а). Для пленок характерно достаточно равномерное распределение эмиссионных центров с плотностью распределения $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$. Стоит отметить, что указанные значения характеристик пленок, состоящих из нанотрубок, полученных аэрозольным методом, являются типичными для пленок на основе ОУНТ, полученных другими методами (см. Главу 1). Отличительной особенностью исследовавшихся в данной работе ОУНТ пленок являлось наличие гистерезиса на ВАХ (Рисунок 3.1а). В ходе измерения ВАХ с помощью автоматизированной

системы напряжение увеличивалось, начиная с нулевого до некоторого максимального значения, с заданным шагом dU . Задержка между двумя последовательными измерениями напряжения и тока составляла время dt , необходимое для стабилизации напряжения и установления тока. После достижения заданного максимального значения, напряжение постепенно уменьшалось аналогичным образом. Было обнаружено, что уровень тока при повышении напряжения, оказывается ниже, чем при последующем понижении (Рисунок 3.1а). Данный эффект воспроизводился при многократных последовательных измерениях ВАХ. Согласно литературным данным, обычно, такого рода эффекты объясняются процессами адсорбции/десорбции атомов и ионов остаточных газов на поверхность пленки [133]. Адаптомы приводят к изменению локальной работы выхода материала, а, следовательно, и к изменению параметров АЭ. Однако проведенные измерения показали, что повышение уровня давления остаточных газов в измерительной ячейке с 10^{-6} Торр до 10^{-4} Торр, в результате которого процессы адсорбции/десорбции должны происходить более интенсивно, не приводит к существенным изменениям в размере и форме гистерезиса.

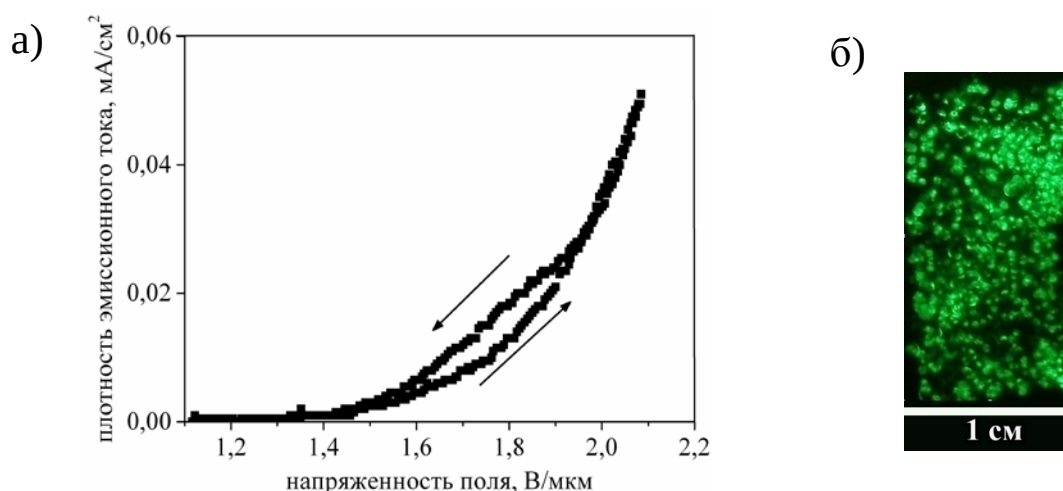


Рис.3.1.(а) Типичная ВАХ, полученная при $dU=5$ В и $dt=1$ с и **(б)** картина распределения эмиссионных центров для пленки из ОУНТ. Стрелками показано направление изменения напряжения и соответствующего ему электрического поля в процессе измерения. Расстояние анод-катод $d=400$ мкм.

При увеличении времени ожидания между последовательными измерениями напряжения dU до $dt=100$ секунд ширина петли гистерезиса несколько изменялась (Рисунок 3.2). Регистрировавшиеся одновременно с измерением ВАХ картины распределения эмиссионных центров, полученные при одинаковом напряжении на верхней и нижней ветвях петли гистерезиса, демонстрировали различие в количестве эмиссионных центров (Рисунок 3.2). В координатах Фаулера-Нордгейма ВАХ имели различные углы наклона для зависимостей, соответствующих нижней и верхней ветвям гистерезиса. Кроме того было отмечено изменение наклона ВАХ вдоль нижней ветви.

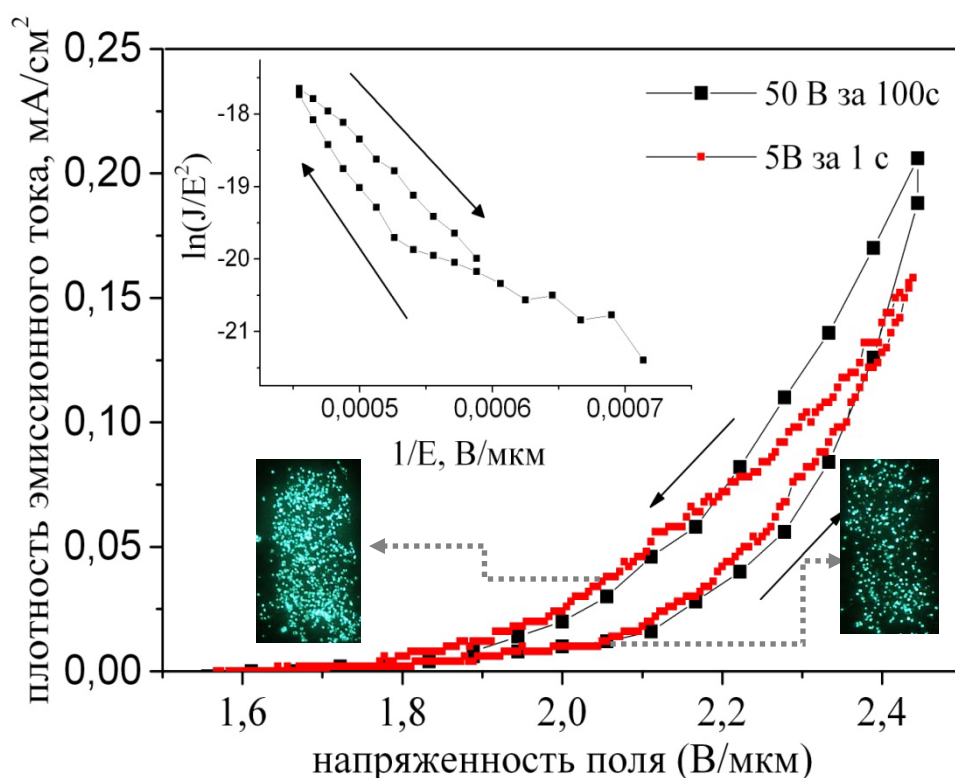


Рис. 3.2. ВАХ пленки ОУНТ при шаге измерений 50 В за 100 с и 5 В за 1 с, и ВАХ в координатах ФН. Пунктирными стрелками показаны картины распределения эмиссионных центров, зарегистрированные при измерении верхней и нижней ветви петли гистерезиса.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в данном случае возможной причиной возникновения гистерезиса может являться обратимое

изменение морфологии пленки, состоящей из нанотрубок, под действием электростатического поля. При увеличении напряжения некоторые из пучков нанотрубок, а также отдельные нанотрубки, которые первоначально были связаны с другими нанотрубками на поверхности пленки адгезионными силами, могут механически подниматься и вытягиваться под действием пондеромоторных сил. При такой механической деформации нанотрубок происходит увеличение их эффективной длины, а, следовательно, и коэффициента усиления поля. Возрастание коэффициента усиления приводит к соответствующему возрастанию количества эмиссионных центров и общей плотности тока. При этом нелинейность ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма на нижней ветви петли гистерезиса может возникать в силу постепенности данного процесса с ростом напряжения. При увеличении временного интервала между измерениями увеличивается время воздействия поля на пленку, что, видимо, приводит к более значительному механическому перестраиванию в пленке, т.е. к увеличению количества нанотрубок вытянутых полем и к росту эффективной длины нанотрубок. Стоит отметить, что для появления гистерезиса необходимо предположить, что существует некоторое значение электрического поля «активации» при котором происходит отделение пучков или отдельных нанотрубок и их последующее вытягивание электростатическим полем. При уменьшении напряжения ниже некоторого минимального значения силы упругости, возникающие при механической деформации отдельных нанотрубок и пучков оказываются больше пондеромоторных сил и пленка частично возвращается в исходное состояние. Подобный механизм возникновения гистерезиса в ВАХ, основанный на возобновляемых структурных деформациях, происходящих в пленках при приложении поля, предложен также в работе [95] при исследовании автоэмиссии из листов многостенных углеродных нанотрубок. Качественная модель, приведенная авторами этой работы, согласуется с проведенными РЭМ

исследованиями, демонстрирующими вытягивание нанотрубок из пленки в процессе эмиссии.

Сравнительное исследование пленок различной толщины, полученных при времени осаждения 2,5 минуты и 12,5 минут с помощью методики SAFEM, показало, что их эмиссионные свойства существенно различаются. На Рисунке 3.3 приведены сканы $Z(x,y)$ двух типов ОУНТ пленок, полученные при одинаковых условиях сканирования. В случае более тонкой пленки ОУНТ-2.5 средний размер эмиссионных центров составлял порядка 60 мкм, в то время как в пленке большей толщины – 30 мкм, и, как следствие, плотность эмиссионных центров составляла $4 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ и $7 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ для ОУНТ-2.5 и ОУНТ-12.5 соответственно.

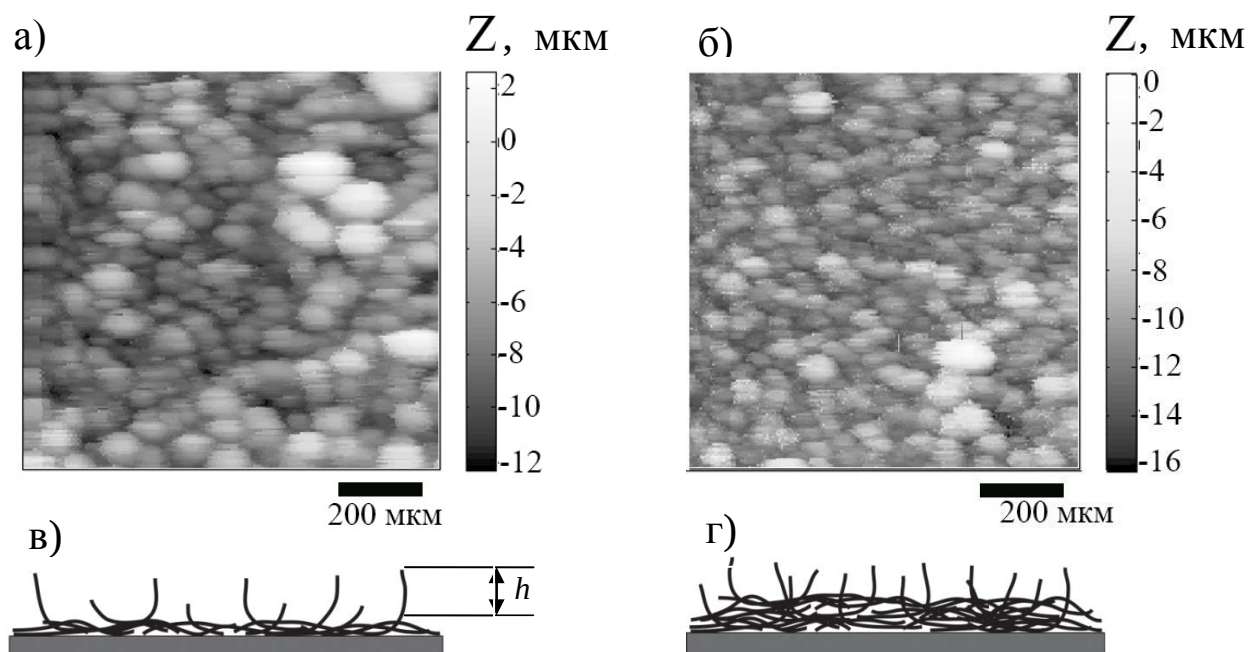


Рис. 3.3. Типичные $Z(x,y)$ сканы ОУНТ-2.5 (а) и ОУНТ-12.5 (б), полученные при напряжении $U=260\text{В}$ и токе $I=20 \text{ нА}$. (в), (г) – схематическая иллюстрация распределения углеродных нанотрубок на подложке для пленок различной толщины.

Такое различие в АЭ свойствах пленок может быть связано с относительно меньшей плотностью свободных концов нанотрубок в более тонкой пленке. Увеличение времени синтеза пленки приводит к увеличению

количества составляющих ее нанотрубок при неизменности остальных параметров (длины и диаметра нанотрубок, диаметра пучков, в которые собираются нанотрубки). Увеличение количества нанотрубок в свою очередь приводит к тому, что соседние нанотрубки в пленке начинают сильнее перекрывать друг друга, за счет чего сокращается длина свободных концов трубок h (см. Рисунок 3.3в). С другой стороны, увеличение общего количества нанотрубок приводит к увеличению плотности свободных концов нанотрубок на поверхности пленки. Данный эффект схематически проиллюстрирован на Рисунке 3.3в-г.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что ОУНТ, полученные аэрозольным методом демонстрируют стабильную автоэмиссию с плотностью эмиссионных центров порядка 10^4 - 10^5 см⁻². АЭ характеристики пленок из ОУНТ в целом совпадают с типичными значениями, характерными для нанотрубок, полученных другими методами. Наличие гистерезиса ВАХ можно объяснить обратимыми структурными изменениями в пленке, определяемыми соотношением пондеромоторных сил со стороны электрического поля и механическими свойствами составляющих пленку нанотрубок.

§2. Автоэлектронная эмиссия из графена

Исследование автоэмиссионных свойств пленок графена проводилось методом SAFEM, где в качестве анода использовался вольфрамовый зонд, и в конфигурации вакуумного диода с плоским анодом (см. Главу 2, §3). Графеновые пленки, изучаемые в работе, располагались на кварцевой диэлектрической подложке. При исследовании с помощью методики SAFEM вольфрамовый зонд-анод находился на расстоянии нескольких микрон над графеновой пленкой с края или в центральной части образца. Типичная вольтамперная характеристика, полученная при плавном увеличении и

последующим уменьшении напряжения между зондом и графеновой пленкой, приведена на рисунке 3.5.

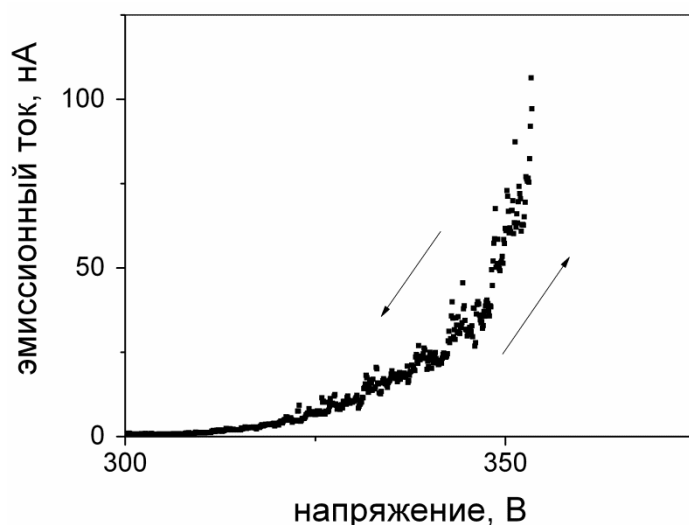


Рис. 3.5. Типичная вольт-амперная характеристика, полученная с края пленки графена. Расстояние зонд-пленка графена составляло 3 мкм.

Данные вольтамперные характеристики достаточно хорошо воспроизводились при многократных измерениях. Однако было отмечено также некоторое видоизменение ВАХ, полученных в конкретной точке образца, от нескольких первых измерений до последующих после многократного повторения циклов увеличения и уменьшения напряжения. При начальных измерениях эмиссионный ток на ВАХ, как правило, возникал скачком при некотором пороговом значении напряжения. При повторении процедуры снятия ВАХ данный эффект постепенно пропадал и эмиссионные характеристики приобретали неизменный характер. По полученным ВАХ было определено значение порогового электрического поля, при котором возникал эмиссионный ток. В первом приближении данное поле можно оценить как отношение порогового напряжения, которое составляло около 100 - 300 В, к расстоянию между зондом и пленкой около 1 – 3 мкм. Таким образом, пороговое поле по порядку величины составило 100 В/мкм, что совпадает с аналогичными оценками, сделанными в экспериментах других исследователей, проведенных в растровом электронном микроскопе [67, 68].

При измерениях в конфигурации с плоским люминофорным экраном в качестве анода образец располагался перпендикулярно его поверхности так, что свежий скол пленки был параллелен аноду (Рисунок 3.6). Прогрев образцов проводился в вакууме с помощью разогреваемой током вольфрамовой проволоки, расположенной в непосредственной близости от кварцевой подложки. Размеры образцов пленок составляли $w=0,5-2,5$ см в ширину и $h=2$ см в длину. Край пленки, образованный в результате раскола, имел нерегулярный зубчатый характер, с характерным размером «зуба» порядка 1 мкм, при этом пленка равномерно покрывала поверхность кварцевой подложки (см. Рисунок 2.5).

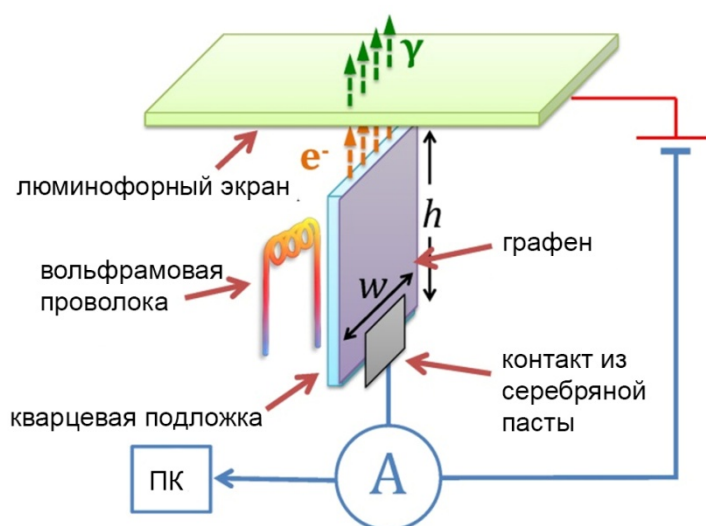


Рис.3.6. Схема измерения автоэмиссионных характеристик графеновой пленки на кварцевой подложке, в конфигурации с плоским люминофорным экраном в качестве анода.

Типичная ВАХ, полученная с края графена, изображена на рисунке 3.7а. Одной из ее особенностей является наличие гистерезиса, выражающееся в различии значений тока при последовательном прямом и обратном ходе напряжения. Процесс эмиссии начинался при значении напряжения порядка $V_1=50$ В, при повышении напряжения до значения $V_2 \sim 350$ В эмиссионный ток резко возрастал на несколько порядков. При дальнейшем повышении и последующем понижении напряжения ВАХ следовала по верхней ветви петли

гистерезиса вплоть до некоторого значения V_3 , при котором происходило переключение на ее нижнюю ветвь. При этом, если напряжение не опускалось до V_3 , а снова повышалось, то ВАХ следовала по верхней ветви гистерезиса и хорошо воспроизводилась от цикла к циклу (Рисунок 3.7б). Характерная картина распределения эмиссионных центров, наблюдавшаяся при АЭ из графена, содержала отдельные хорошо различимые эмиссионные центры (Рисунок 3.7б).

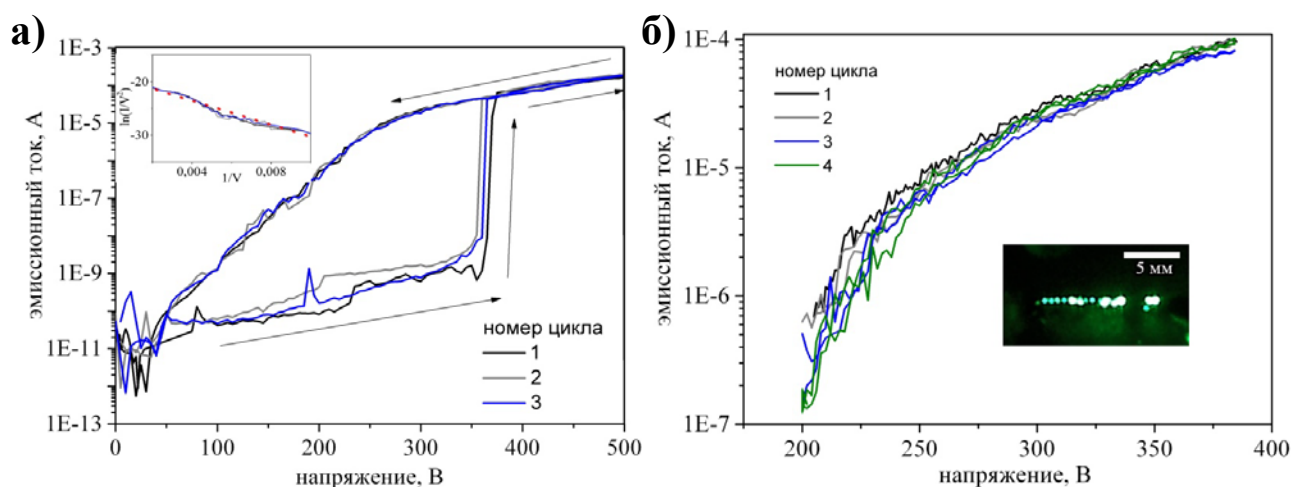


Рис.3.7.(а) Типичные ВАХ со свежего скола графеновой пленки. Межэлектродное расстояние $d=500$ мкм. На вставке верхняя ветвь петли гистерезиса ВАХ в координатах ФН. Стрелками показано направление изменения напряжения в процессе снятия ВАХ. **(б)** ВАХ в области высоких токов, соответствующих верхней ветви петли гистерезиса, и картина распределения эмиссионных центров для скола графеновой пленки.

При измерении автоэмиссионного тока при постоянном значении напряжения наблюдалась стабильная эмиссия с линейной плотностью автоэмиссионного тока порядка $0,1$ мА/см, которая поддерживалась неизменной в течении времени порядка часа (Рисунок 3.8). При повышении линейной плотности тока более $0,5$ мА/см наблюдалось возникновение электрических разрядов в межэлектродном промежутке и резкое ухудшение АЭ свойств графена. Из картины распределения эмиссионных центров, наблюдаемой при АЭ из края графена, можно оценить АЭ ток, получаемый с

одного эмиссионного центра. Типично для образца с длиной края 1 см наблюдается порядка 10-20 отдельных эмиссионных центров (см. Рисунок 3.7б). Так как максимальная линейная плотность тока автоэмиссии достигала 0,5 мА/см, то средний АЭ ток соответствующий одному эмиссионному центру составлял около 25-50 мкА.

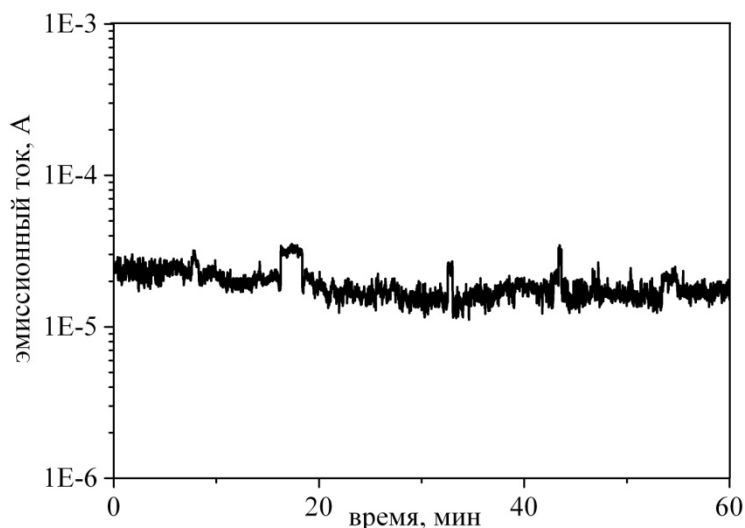


Рис.3.8. Зависимость автоэмиссионного тока от времени при постоянном значении напряжения для графеновой пленки ($V=300$ В, $d = 500$ мкм).

ВАХ построенная в координатах Фаулера-Нордгейма для верхней ветви петли гистерезиса соответствовала линейной зависимости (Рисунок 3.7а). Данное обстоятельство позволяет заключить, что в целом механизм АЭ из исследуемых образцов соответствует механизму АЭ из металлов. Для некоторых образцов наблюдалось отклонение ВАХ от линейной зависимости как в области больших, так и в области малых токов. В работе [66] авторы также отмечали подобное поведение ВАХ графена. Тем не менее, наличие гистерезиса на ВАХ не является типичным для АЭ. Как было указано выше, наиболее вероятной причиной появления гистерезиса на ВАХ в процессе АЭ, приводимой в литературе, являются процессы адсорбции/десорбции остаточных газов на поверхность пленки [133]. Для оценки влияния данных процессов на АЭ свойства пленки графена были проведены эксперименты, в

ходе которых давление остаточных газов в измерительной ячейке изменялось от 10^{-6} до 10^{-4} Торр (Рисунок 3.9). Измерение зависимости автоэмиссионного тока от времени при постоянном значении напряжения показало, что уровень АЭ тока не изменяется существенным образом при изменении величины давления. В данном эксперименте в измерительную цепь был включен резистор 8,5 Мом, необходимый для защиты оборудования от возможных скачков тока при низком значении вакуума. При этом наблюдался достаточно стабильный АЭ ток с уровнем шума не более 20 %.

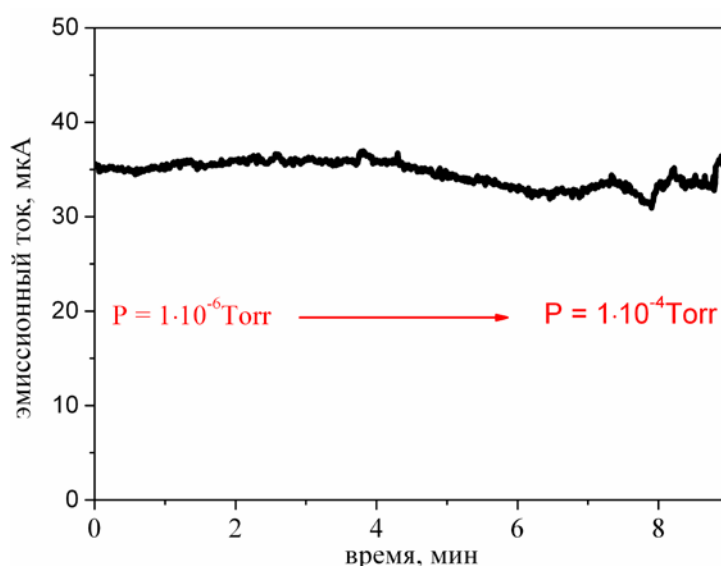


Рис.3.9. Зависимость автоэмиссионного тока от времени при постоянном значении напряжения ($V=600$ В) при изменении давления остаточных газов.

Кроме этого, для удаления адсорбатов с поверхности образца был проведен прогрев кварцевой подложки с помощью вольфрамовой нити, разогреваемой постоянным током, при этом температура пленки графена достигала порядка 400°C . На рисунке 3.10 представлены ВАХ пленки до и сразу после прогрева в течение 5 минут. Наблюдаемое незначительное увеличение АЭ тока, может объясняться десорбцией с поверхности пленки, на верхней ветви петли гистерезиса в области сильных токов. В тоже время характер и форма гистерезиса не изменяются в результате прогрева. Таким

образом, проведенные исследования позволяют заключить, что наличие гистерезиса в ВАХ графена не может быть объяснено с точки зрения процессов адсорбции/десорбции остаточных газов.

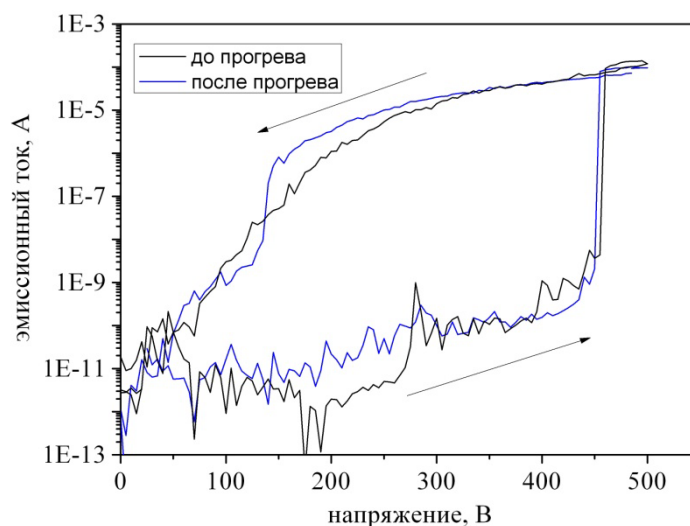


Рис.3.10. ВАХ графеновой пленки до и после прогрева катода.

Возможной причиной гистерезиса может являться отрыв края пленки от диэлектрической подложки в ходе эмиссии под действием создаваемой внешним полем пондеромоторной силы, которая при некоторой величине поля может превысить адгезионные силы сцепления графена с кварцевой подложкой. Отрыв пленки от диэлектрической подложки снижает ее электростатическое экранирующее влияние и повышает коэффициент усиления поля на краю графена, что приводит к наблюдаемому резкому увеличению АЭ тока. При обратном уменьшении электрического поля до некоторого значения пондеромоторная сила становится меньше силы упругости, возникающей при изгибе пленки, и пленка возвращается в исходное состояние.

Для оценки изменения структуры и морфологии графеновых пленок после автоэлектронной эмиссии были проведено их РЭМ исследование. На рисунке 3.11 приведены типичные РЭМ изображения графена после автоэлектронной эмиссии при высокой линейной плотности АЭ тока порядка 0.5 мА/см при которой происходила значительная деградация АЭ свойств. Из

рисунка видно, что произошло разрушение края графеновой пленки с образованием отдельных областей с характерным размером порядка 10-100 мкм. Такой характер разрушения пленки, по-видимому, является следствием особенностей структуры, обусловленной механизмом ее образования в ходе конденсации углерода из газовой фазы. При росте пленки изначально образуется большое количество отдельных монокристаллов, которые разрастаясь в планарном направлении формируют сплошную пленку. Удельное электрическое сопротивление на границах таких монокристаллических областей оказывается гораздо выше чем в их внутренней области, что приводит к неравномерности нагрева и преимущественному разрушению материала в этих местах при протекании через пленку токов высокой плотности.

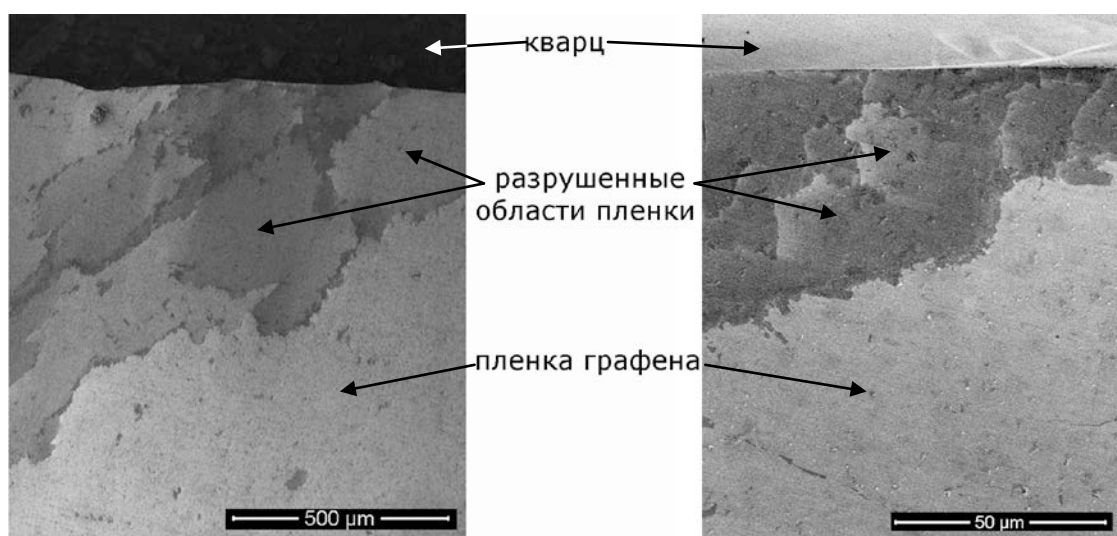


Рис.3.11. Типичные РЭМ изображения края пленки графена после АЭ эмиссии при предельной плотности АЭ тока для различных образцов.

Таким образом, графен может служить источником двумерных электронных пучков с линейной плотностью вплоть до 0,5 мА/см. АЭ ток для отдельного эмиссионного центра на краю пленки графена составляет 25-50 мкА. Пороговое поле АЭ составляет порядка 100 В/мкм. Для ВАХ характерно наличие гистерезиса. Механизм возникновения наблюдаемого

гистерезиса может быть объяснен частичным отщеплением края графеновой пленки от диэлектрической подложки под действием приложенного поля, которое приводит к увеличению коэффициента усиления поля на краю пленки. Деградация АЭ свойств графена при линейной плотности тока более 0,5 мА/см происходит вследствие разрушения структуры пленки в области границ монокристаллических областей, составляющих пленку.

§3. Автоэлектронная эмиссия из нанографитных пленок

Исследование автоэмиссионных характеристик нанографитных пленок проводилось в конфигурации плоского диода и методом SAFEM (см. Главу 2, §3). Исследовались пленки размером $1 \times 1 \text{ см}^2$, выращенные на кремниевых подложках. На рисунке 3.12 представлена типичная ВАХ и картина распределения эмиссионных центров для нанографитной пленки, полученная в конфигурации плоского диода.

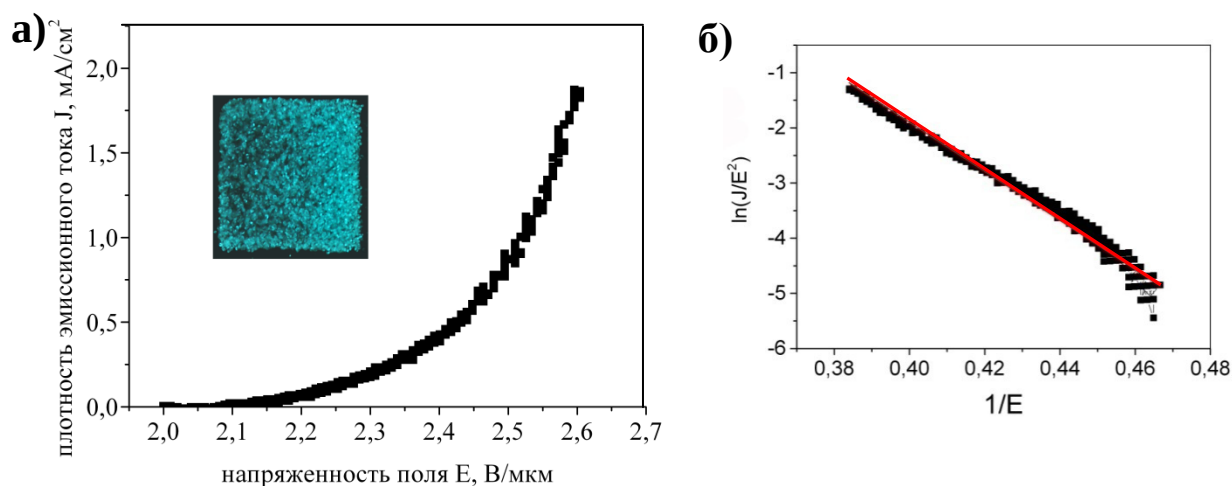


Рис.3.12(а) Типичная вольтамперная характеристика и картина распределения эмиссионных центров для нанографитной пленки $1 \times 1 \text{ см}^2$. **(б)** ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма. Красная прямая – аппроксимация экспериментальных данных прямолинейной зависимостью.

Как видно из рисунка, для таких пленок характерно относительно равномерное распределение эмиссионных центров по поверхности, с

плотностью порядка 10^5 см^{-2} . Пороговое поле автоэмиссии, при плотности тока $0,1 \text{ мА/см}^2$, составляет порядка $1\text{-}2 \text{ В/мкм}$. ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма следует прямолинейной зависимости, свидетельствующей о металлическом типе автоэмиссии.

На рисунке 3.13а представлен типичный скан, полученный для графитной пленки с помощью SAFEM в режиме сканирования $Z(x,y)$, для области размером $800 \times 800 \text{ мкм}^2$. Для сканирования использован зонд с радиусом острия 1 мкм , позволяющий получать картины высокого разрешения. Анализ серии сканов с таким разрешением позволил оценить плотность эмиссионных центров как $10^5\text{-}10^6 \text{ см}^{-2}$.

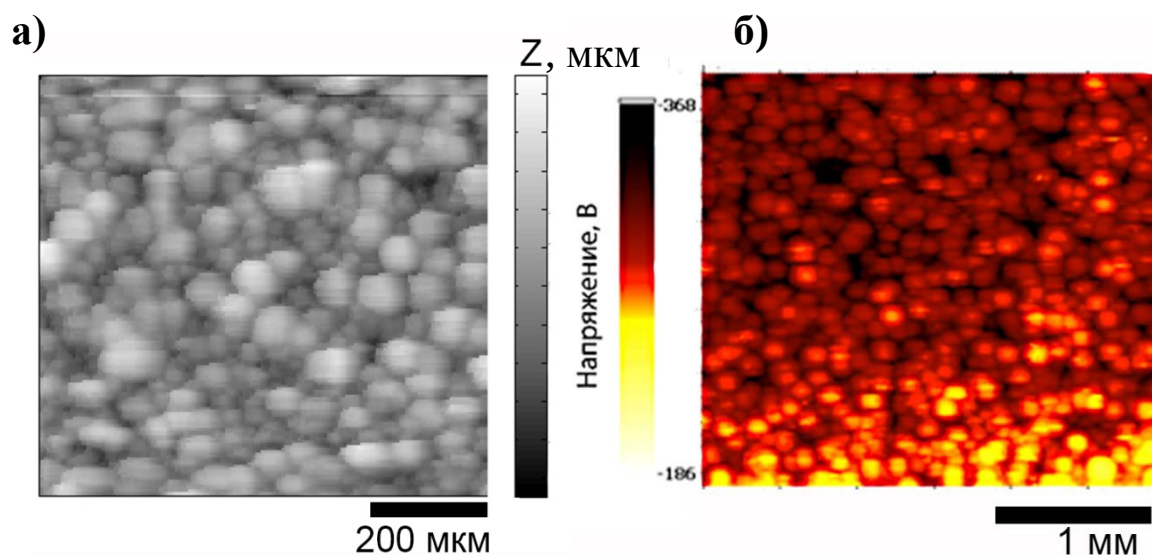


Рис. 3.13. (а) Скан $Z(x,y)$ графитной пленки, радиус зонда 1 мкм ($U=260 \text{ В}$, $I=20 \text{ нА}$). (б) Скан $U(x,y)$ графитной пленки, радиус зонда 80 мкм ($d=20 \text{ мкм}$, $I=1 \text{ нА}$).

Для выявления степени однородности распределения эмиссионных центров было произведено исследование области пленки размером $3 \times 3 \text{ мм}^2$ в режиме сканирования $U(x,y)$ при помощи усеченного зонда диаметром 80 мкм (Рисунок 3.13б). При таком сканировании размер наблюдаемых эмиссионных центров оказывался больше, чем в случае с зондом диаметром 1 мкм , т.е. происходило усреднение тока. Несмотря на заметный градиент цвета на скане

(вызванный некомпенсированным наклоном образца относительно плоскости сканирования) видно, что эмиссионные центры равномерно распределены по поверхности пленки, что говорит о высокой однородности распределения АЭ свойств.

На рисунке 3.14а представлена типичная ВАХ, полученная с помощью зонда радиусом 1,5 мкм, для отдельного эмиссионного центра. ВАХ, снятые последовательно для одного эмиссионного центра, хорошо воспроизводили друг друга. ВАХ, построенная в координатах Фаулера-Нордгейма, следует линейной зависимости. На рисунке 3.14б представлена зависимость автоэмиссионного тока с одного эмиссионного центра от времени. При приложении постоянного напряжения наблюдался стабильный во времени АЭ ток величиной в несколько мкА на протяжении часа. В экспериментах с зондом с диаметром окончания 1 мкм, максимальный ток для отдельного эмиссионного центра составлял в среднем порядка 10 мкА.

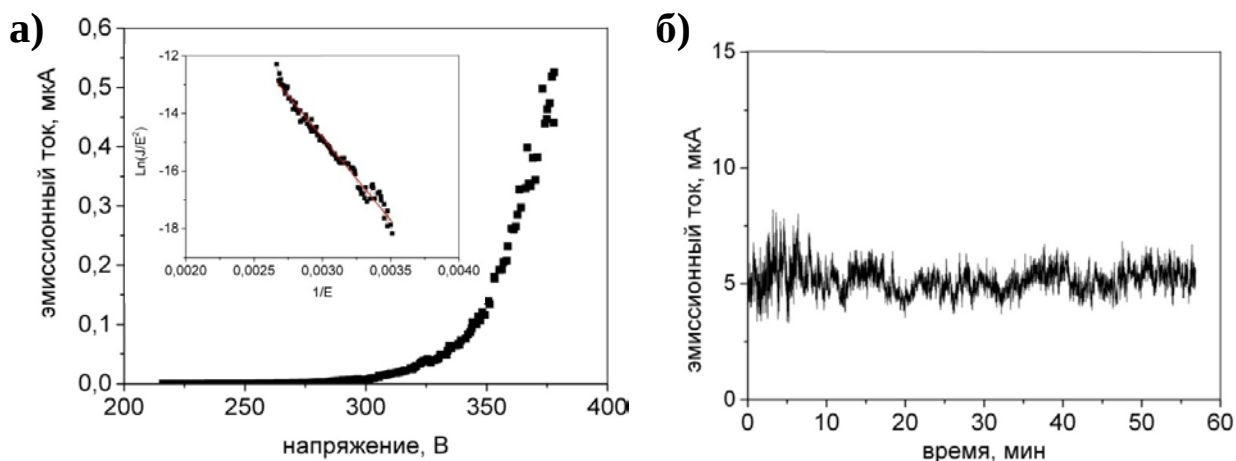


Рис.3.14.(а) Типичная ВАХ отдельного эмиссионного центра нанографитной пленки. На вставке ВАХ в координатах ФН ($d=18$ мкм). **(б)** График зависимости АЭ тока от времени для отдельного эмиссионного центра ($d=18$ мкм, $U=433$ В).

Таким образом, для нанографитных пленок характерна стабильная автоэлектронная эмиссия, с равномерным распределением эмиссионных центров с плотностью 10^5 - 10^6 см⁻². Показано, что максимальный ток, достигаемый для отдельного эмиссионного центра, составляет порядка 10 мкА.

§4. Сравнительный анализ автоэлектронной эмиссии из различных материалов на основе графита

Проведенное исследование автоэмиссионных свойств нанографитных материалов показывает, что для них характерна низковольтная автоэлектронная эмиссия, которая определяется высоким аспектным отношением составляющих их углеродных наноструктур. Кроме того, данные материалы характеризуются достаточно стабильным во времени эмиссионным током при относительно высоком уровне давления 10^{-6} Торр, и равномерным распределением эмиссионных центров по поверхности в случае многоэмиттерных катодов. Аналогичными свойствами обладают и другие катоды, изготовленные из углеродных материалов с графитоподобной атомной структурой (см. Главу 1). Возможность наблюдения эффективной автоэмиссии из материалов на основе графита, может быть легко продемонстрирована и на примере обыкновенного карандаша с графитовым стержнем (Рисунок 3.15).

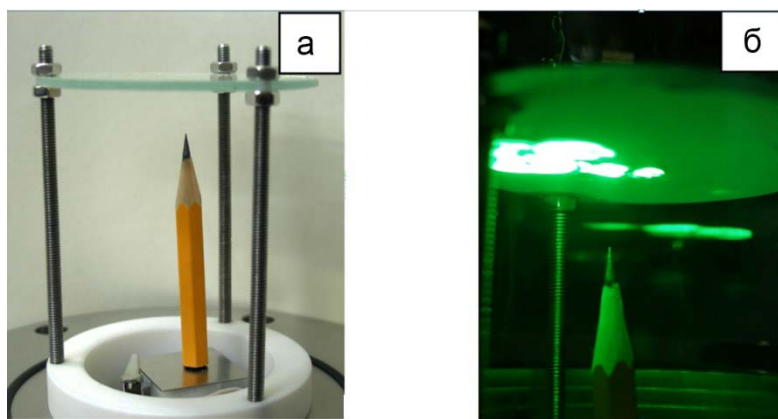


Рис. 3.15.(а) Измерительная установка с карандашом с графитовым стержнем, выполняющим роль эмиссионного катода; **(б)** картина распределения эмиссионных центров, полученных с графитового стержня.

Исследование эмиссии из графитового стержня проводилось в конфигурации с плоским люминофорным анодом при давлении 10^{-6} Торр (Рисунок 3.15а). При приложении импульсного напряжения с амплитудой в диапазоне 2-5 кВ между стержнем и анодом на люминофорном экране

наблюдалось свечение, свидетельствующее об интенсивной эмиссии из стержня (Рисунок 3.15б). На рисунке 3.16 представлена типичная вольтамперная характеристика. Оценка для плотности эмиссионного тока, наблюдаемого с графитового стержня, основанная на оценке площади эмитирующего окончания стержня, определенной по его микроскопическим изображениям, составила порядка 400 мА/см^2 . На оптических микроскопических фотографиях окончания стержня наблюдались отдельные чешуйки графита выступающие над общей поверхностью грифеля, которые, по всей видимости, играли роль эмиссионных центров. При этом количество наиболее заметных центров по оценке из микрофотографии составляло порядка 10-20 шт., что совпадает с количеством ярких пятен на эмиссионной картине. Таким образом, предельный ток для отдельного эмиссионного центра составлял порядка 10 мкА.

Как показали исследования, проведенные в данной главе, значение тока порядка 10мкА, является типичным значением для максимального тока из отдельного эмиссионного центра для всех изученных разновидностей нанографитных материалов, включая одностенные нанотрубки, нанографитные пленки и графен. Как было отмечено в Главе 1, данное значение также характерно для эмиссии из отдельных углеродных нанотрубок, полученных различными методами (см. например обзор [51]).

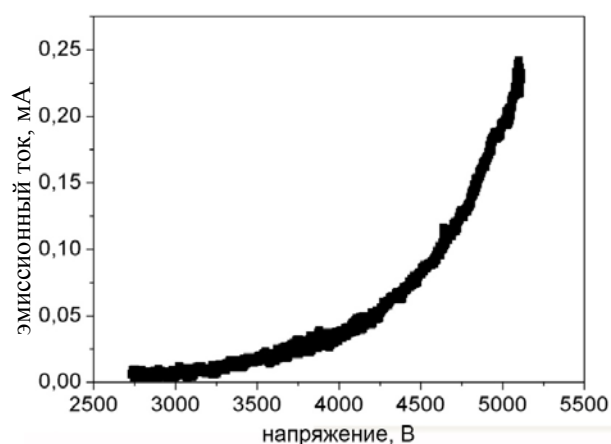


Рис.3.16. Типичная вольтамперная характеристика для автоэмиссии из стержня карандаша.

Наблюдение автоэмиссии из графитного стержня показывает принципиальную возможность получения низковольтной эмиссии из любого материала на основе графита. Однако возможность применения таких катодов определяется стабильностью наблюдаемого эмиссионного тока. Так, в случае графитного стержня, картина распределения эмиссионных центров являлась весьма нестабильной во времени, наблюдалось мерцание и перемещение картины на люминофорном экране. При этом средняя плотность автоэмиссионного тока существенно уменьшалась за время порядка нескольких минут. На поверхности анода после эмиссии были замечены черные пятна, свидетельствующие о разрушении стержня и переосаждении графита с поверхности стержня на анод. Подобная низкая стабильность АЭ вызвана слабыми связями между атомными слоями в графите, приводящими к расщеплению и отрыву части материала под действием сильного электрического поля.

В свою очередь, исследование АЭ свойств графена, пленок на основе ОУНТ и нанографитных пленок показало, что данные материалы демонстрируют достаточно стабильную во времени автоэмиссию, а, следовательно, могут быть использованы для изготовления автокатодов. Высокая стабильность тока в случае нанографитных материалов объясняется более высокой механической прочностью, которая препятствует их быстрому разрушению под действием пондеромоторных сил, нагрева эмиттеров высоким током и ионной бомбардировки. Механическая стабильность в случае нанотрубок и наносвитков (присутствующих в нанографитных пленках) объясняется их структурой, образованной цилиндрическими или спиральными атомными слоями. Стабилизацию тока в случае наностенок графита, также принимающих участие в эмиссии из нанографитных пленок, можно объяснить наличием дополнительных прочных ковалентных связей на краях стенок, которые механически стабилизируют данные наноразмерные кристаллиты графита [59]. В случае наблюдения эмиссии из графена, находящегося на

подложке, стабильность тока, по-видимому, определяется более сильной связью между пленкой и подложкой, по сравнению с силой связи между слоями в кристалле графита.

Исследование эмиссии показало, что указанные нанографитные материалы обладают близкими эмиссионными характеристиками. Для них характерно равномерное распределение эмиссионных центров, плотность распределения для пленок ОУНТ и нанографитных пленок составляет 10^4 - 10^5 и 10^5 - 10^6 соответственно. Пороговое поле эмиссии (для АЭ тока $0,1 \text{ мА/см}^2$) равно 1-2 В/мкм для нанографитных пленок и пленок ОУНТ.

Таким образом, значения основных характеристик катодов на основе нанографитных структур различного типа в целом совпадают. Но как показали исследования проведенные в данной главе, различие в механических свойствах нанографитных структур может оказывать значительное влияние на стабильность и, следовательно, применимость таких катодов. В частности, при исследовании эмиссии в конфигурации вакуумного диода для большого числа нанографитных катодов, наблюдался гистерезис на ВАХ, который может быть обусловлен высокой гибкостью, характерной для составляющих их элементов. Различия в механических свойствах, по всей видимости, приводят к различиям, наблюдаемым при исследовании пленок на микроуровне, например с помощью методики SAFEM. Для сравнения АЭ характеристик пленок на основе ОУНТ и нанографитных пленок были сопоставлены результаты SAFEM исследования для ОУНТ-12.5 и нанографитных пленок. На рисунке 3.17 приведены два скана, полученные при напряжении между зондом и образцом 260 В и эмиссионном токе 20 нА. Несмотря на одинаковый средний размер и плотность эмиссионных центров, а также аналогичные значения для плотности АЭ тока наблюдаются некоторые различия в профилях сканов. Так, на профиле $Z(x)$ для нанографитных пленок наблюдается плавный переход между областями, соответствующими соседним эмиссионным центрам. Для пленок ОУНТ характерен более резкий переход между соседними центрами. На сканах это

проявляется в более резких границах эмиссионных центров для графитной пленки. Среднее расстояние между максимальной и минимальной точками (ΔZ) профиля $Z(x)$ составляет порядка 5 мкм в случае графитной пленки и 2,5 мкм в случае образцов ОУНТ.

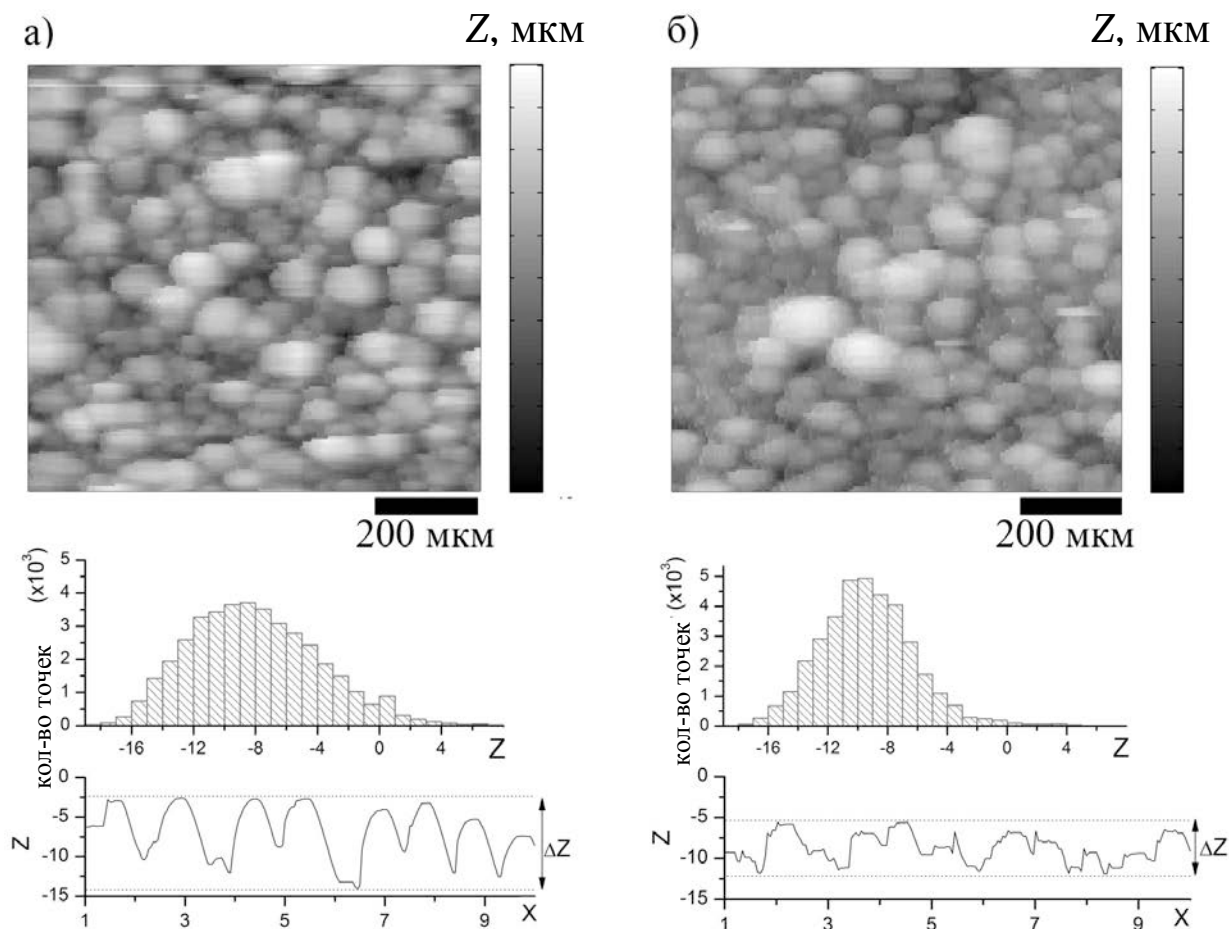


Рис. 3.17. $Z(x,y)$ сканы, гистограммы распределения высот и типичные профили $Z(x,y)$ для (а) графитной пленки и (б) пленки ОУНТ-12.5 ($U=260$ В, $I=20$ нА).

Для численной характеристики сканов производилось построение гистограмм распределения высот всех точек кадра. Ширина на полувысоте такой гистограммы может характеризовать границу между эмиссионными центрами. В случае узкой гистограммы высоты точек на скане варьируются незначительно по отношению друг к другу, в то время как сканы, обладающие широкими гистограммами, образованы точками, высоты которых могут

существенно отличаться. Если пленка однородна по высоте, то единственной причиной различия в разбросе высот на гистограмме может быть только граница между эмиссионными центрами. В таком случае, чем шире гистограмма, тем более плавный переход между центрами. В гистограммах нанографитных пленок, приведенных на рисунке 3.17, ширина на половине высоты составила 11 мкм, в то время как в гистограммах ОУНТ - около 5 мкм. Наблюдаемые различия на границах эмиссионных центров для нанографитных пленок и углеродных нанотрубок могут быть объяснены тем, что пучки нанотрубок, которые составляют пленку, являются механически гибкими, в то время как графитные кристаллиты (наностенки) и наносвитки, составляющие нанографитную пленку, являются существенно более жесткими структурами. Во время АЭ может иметь место механическое отклонение более гибких нанотрубок под действием электростатических сил притяжения в процессе сканирования. В результате этого трубки «следуют» за зондом под действием электростатических сил и не позволяют ему проникнуть глубже, поскольку обеспечивается ток, необходимый в данном режиме измерений. Возможность отклонения нанотрубок под действием внешнего поля была подтверждена в ходе исследований, проведенных с помощью растрового электронного микроскопа. На рисунке 3.18 приведены изображения вольфрамового зонда, подведенного к краю пленки ОУНТ. Зонд, находящийся под положительным относительно образца напряжением, передвигался параллельно краю пленки, при этом наблюдался АЭ ток из пучков нанотрубок, находящихся наиболее близко к зонду. На изображениях видно, что пучки трубок претерпевают заметный механический изгиб в направлении движения зонда.

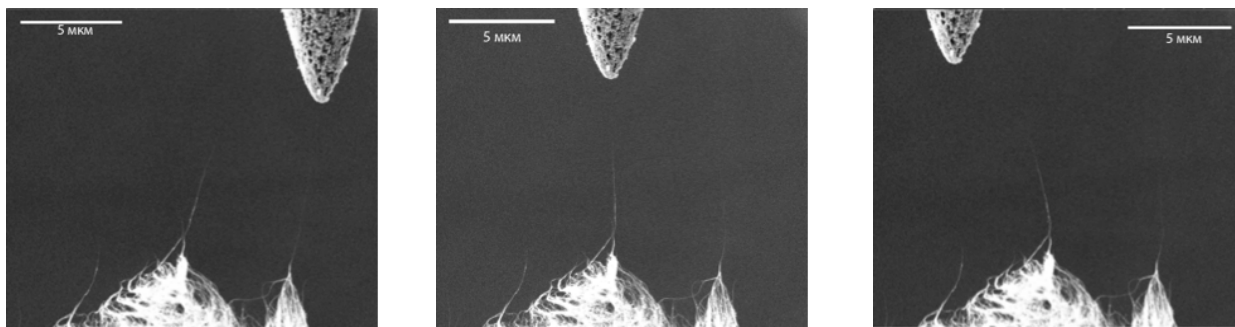


Рис. 3.18.РЭМ-фотографии пучка нанотрубок при последовательном передвижении зонда, находящегося под потенциалом относительно пленки.

Наблюдаемая механическая гибкость углеродных нанотрубок, а также наличие гистерезиса в ВАХ, который связан с механическим вытягиванием нанотрубок в процессе эмиссии под действием приложенного поля, может отрицательно сказываться на стабильности АЭ тока во времени и на работе АЭ катода в целом. Отсутствие подобных эффектов для случая графитных пленок положительно выделяет их из данного класса материалов с точки зрения практического применения в качестве автоэмиссионных катодов.

ГЛАВА 4. Влияние условий эксплуатации на автоэмиссионные и структурные характеристики автокатодов на основе нанографитных пленок и примеры их практического применения

Как было показано в предыдущей главе, несмотря на то, что различные нанографитные материалы обладают сравнимыми эмиссионными характеристиками, потенциал их возможного применения в значительной степени определяется стабильностью, воспроизводимостью, удобством использования и другими свойствами автокатодов. В данной главе представлены результаты исследования зависимости свойств нанографитных автокатодов от параметров внешней среды и некоторых других видов воздействия на материал, реализуемых в процессе их эксплуатации. На основании полученных экспериментальных данных предлагаются эмпирические модели, объясняющие наблюдаемые изменения характеристик катодов.

§1. Изменение структурных и автоэмиссионных свойств катодов в процессе их эксплуатации в различных режимах

Как было показано в Главе 1, важной характеристикой автоэмиссионных катодов, определяющей возможность их практического применения, является стабильность их АЭ свойств во времени. Одной из причин нестабильности АЭ свойств является воздействие остаточных газов на поверхность катода, вызывающее как обратимые, так и необратимые изменения состава и структуры материала. В данном параграфе приведены результаты экспериментального исследования влияния остаточных газов и длительности работы нанографитных катодов на их структуру и эмиссионные свойства. В работе исследовалась серия катодов на основе нанографитных пленок (далее в тексте НГ катоды), полученных методом конденсации из газовой фазы при одинаковых условиях роста (см. Главу 2 §1). Измерение автоэмиссионных

характеристик НГ катодов проводилось в конфигурации вакуумного диода с плоским анодом, в качестве которого использовался люминофорный экран или металлическая сетка, а также методом сканирующей автоэмиссионной микроскопии (см. Главу 2 §3). Исследование проводилось в условиях динамического вакуума, а именно, в процессе измерений в камеру через регулируемый натекаТЕЛЬ напускался воздух из окружающей среды. При этом камера постоянно откачивалась с помощью турбомолекулярного насоса, причем необходимый уровень давления поддерживался в результате установки соответствующей скорости откачки путем регулирования сечения откачного патрубка.

1.1. Влияние уровня давления остаточных газов на автоэмиссионные характеристики катодов

Измерения зависимости АЭ тока от времени при приложении постоянного напряжения, проведенные при различном давлении, P , показали, что с течением времени происходит падение АЭ тока до некоторого уровня, зависящего от значения P . При P менее 10^{-5} Торр эмиссионные свойства пленок оставались неизменными в течение времени порядка одного часа для умеренных эмиссионных токов (до 1 мА/см^2). С повышением P скорость уменьшения АЭ тока возрастала (Рисунок 4.1.). На Рисунке 4.1.а представлены характерные зависимости АЭ тока от времени для четырех образцов с аналогичными исходными характеристиками, полученные в конфигурации вакуумного диода с люминофорным анодом при напряжении 1200 В и межэлектродном расстоянии 400 мкм при различном давлении остаточных газов. При изменении межэлектродного расстояния, d , также происходило изменение в скорости падения тока (Рисунок 4.2). В процессе спада эмиссионного тока было замечено уменьшение количества и интенсивности эмиссионных центров на люминофорном экране (Рисунок 4.3а).

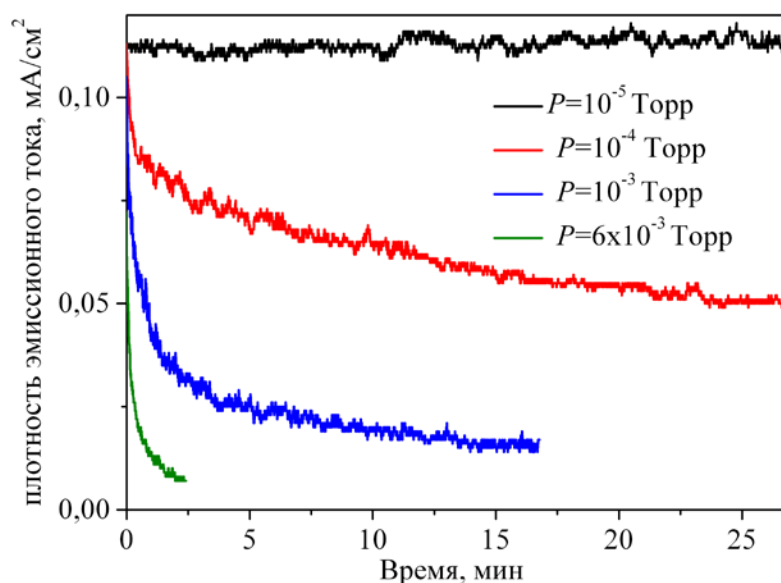


Рис. 4.1. Зависимость плотности автоэмиссионного тока из графитной пленки от времени при различном давлении остаточных газов ($U = 1200\text{В}$, $d = 400\text{ мкм}$).

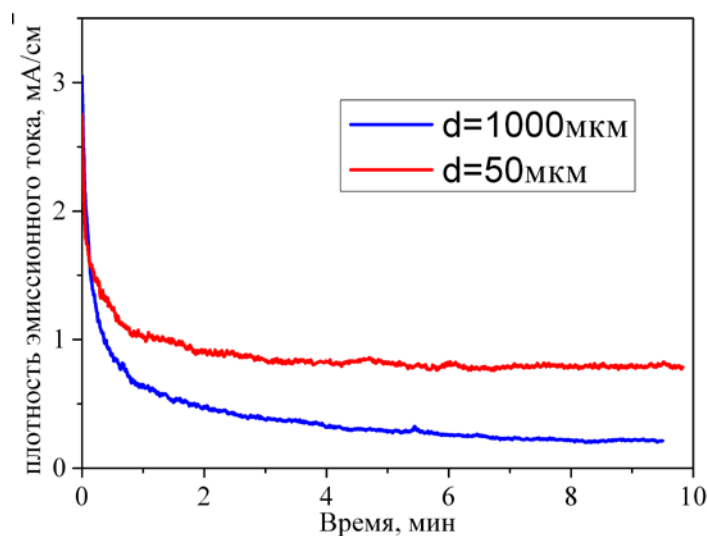


Рис. 4.2. Зависимость плотности автоэмиссионного тока из графитной пленки от времени при межэлектродном расстоянии $d=55\text{ мкм}$, 1000 мкм и давлении 10^{-3} Torr . ($U=const$).

После измерений АЭ при P более 10^{-5} Torr , система вновь откачивалась до исходного уровня вакуума порядка 10^{-5} Torr . При возвращении к начальному уровню давления происходило увеличение как величины АЭ тока, так и интенсивности картины распределения эмиссионных центров

(Рисунок 4.3.б). Было проведено сравнение картин распределения эмиссионных центров, для образцов выдержанных в процессе эмиссии в течение времени порядка 30 минут при различном уровне вакуума. Для этого образцы размещались рядом на предметном столике измерительной ячейки на одинаковом расстоянии от люминофорного экрана. Эмиссионные картины, полученные одновременно при приложении напряжения при низком давлении порядка 10^{-6} Торр показали, что количество, и интенсивность автоэмиссионных центров заметно изменялась в зависимости от величины давления, P , при котором происходила предварительная выдержка катодов под напряжением (Рисунок 4.3в).

Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что при откачке измерительной ячейки до 10^{-5} Торр происходит частичное восстановление эмиссионных свойств, которые ухудшились при выдержке НГ катода под напряжением при более высоком давлении в измерительной ячейке. Такие обратимые изменения АЭ свойств могут объясняться процессами адсорбции/десорбции атомов и молекул остаточных газов на поверхность катода [76]. Необратимая деградация АЭ способности, по всей видимости, обусловлена изменениями структуры поверхности катода вследствие процессов ионной бомбардировки. Как было установлено экспериментально, скорость падения АЭ тока растет с увеличением давления, а также при увеличении расстояния между катодом и анодом (Рисунок 4.1, 4.2). Согласно формуле (1.6), приведенной в ГЛАВЕ 1, количество ионов образующихся в межэлектродном промежутке оказывается пропорциональным величине давления и значению межэлектродного расстояния $N \sim d \times P$. Вследствие увеличения количества ионов процессы деградации протекают значительно быстрее, что объясняет наблюдаемое изменение в скорости падения АЭ тока. Следует отметить, что, помимо процесса ионной бомбардировки, деградация отдельных эмиттеров может происходить также за счет резистивного разогрева эмиссионным током. В тоже время значительное увеличение автоэмиссионного тока может

наблюдаться для отдельных эмиссионных центров при адсорбции на них молекул, например, молекул воды [106].

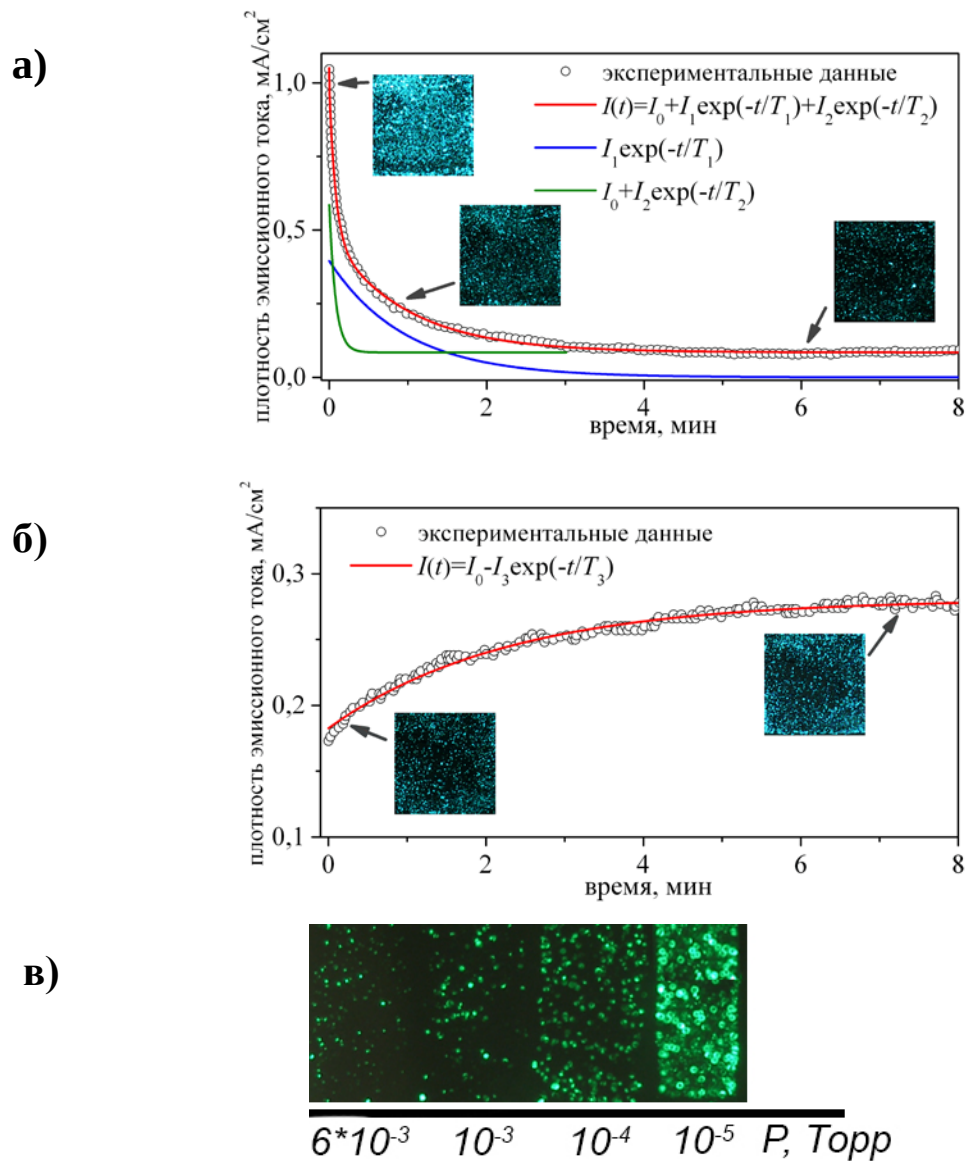


Рис. 4.3. Зависимость плотности АЭ тока от времени для графитной пленки и изменения плотности распределения эмиссионных центров (стрелками указаны моменты, в которые производилась их регистрация) при: **(а)** поддержании давления на уровне $P = 3 \times 10^{-3}$ Торр и $U = 750$ В; **(б)** после откачки до $P = 10^{-5}$ Торр и $U = 750$ В. **(в)** Картины распределения эмиссионных центров для катодов, полученные после выдержки катодов при различном давлении в течение 30 мин.

Для выяснения механизма влияния процесса автоэмиссии на изменение АЭ свойств НГ катода был проведен эксперимент, в ходе которого производилось кратковременное отключение напряжения во время спада эмиссионного тока при низком вакууме, и последующего роста АЭ тока, наблюдаемого при возвращении к начальному уровню вакуума. После повторного включения напряжения величина АЭ тока практически совпадала с АЭ током до его отключения (Рисунок 4.4.). Такое восстановление означает, что при выключенном напряжении не происходило никаких процессов, ведущих к изменению АЭ характеристик катода. Следовательно, как падение АЭ тока при низком уровне вакуума, так и его восстановление при возвращении к начальному давлению определяется самим процессом автоэмиссии, а не какими-либо процессами, связанными с взаимодействием с окружающей средой или с изменением характеристик материала.

Для анализа полученных экспериментальных данных была проведена аппроксимация экспериментальных данных, изображенных на Рисунке 4.3, экспоненциальной зависимостью. Процесс падения плотности эмиссионного тока можно разделить на два этапа, описываемые экспоненциальными зависимостями

$$J(t) = J_0 + J_1 e^{-t/T_1} + J_2 e^{-t/T_2} \quad (4.1)$$

с различными характерными временами T_1 и T_2 , зависящими от значения плотности АЭ тока и уровня вакуума. В результате анализа серии экспериментальных зависимостей было установлено, что T_1 и T_2 изменялись пропорционально начальному АЭ току и логарифму давления $\ln(P)$, при этом отношение T_1/T_2 лежало в диапазоне 10-50 для всех экспериментов.

Первый процесс быстрого спада АЭ тока, характеризуемый временем T_2 , может быть связан с необратимыми изменениями, вызванными ионной бомбардировкой поверхности катода. Быстрое протекание и прекращение данных процессов может объясняться уменьшением общего уровня тока.

Прекращение необратимых изменений может быть обусловлено также тем, что центры, наиболее подверженные деградации (индивидуальные эмиттеры, плохо связанные с подложкой, имеющие наибольший коэффициент усиления поля и др.), разрушаются, а оставшиеся центры оказываются устойчивы к воздействию ионной бомбардировки при данном значении напряжения (например, благодаря относительно более хорошему электрическому контакту с подложкой). С этой точки зрения показательным является различие в форме пятен создаваемых эмиссионными центрами на катодолюминесцентном экране-аноде для образцов, выдержанных под напряжением в измерительной ячейке при различных уровнях давления (Рисунок 4.3б). Для образца, находившегося в вакууме $P = 10^{-5}$ Торр, наблюдается большое число эмиссионных центров, дающих кольцеобразную эмиссионную картину. Такая картина аналогична наблюдавшейся ранее для углеродных нанотрубок [134, 135]. Практически полное исчезновение таких кольцеобразных изображений в картинах, полученных для образцов, выдерживавшихся в более низком вакууме, может означать, полное исчезновение таких эмиссионных центров, имеющих, видимо, наиболее высокое аспектное отношение, а значит и фактор усиления поля. Важно отметить, что последующее восстановление тока при возвращении к исходному уровню вакуума, происходит до уровня, на котором закончился процесс быстрой деградации.

Второй процесс медленного спада АЭ тока, характеризуемый временем T_1 , может быть связан с адсорбцией атомов и молекул остаточных газов на поверхность пленки. При этом данный процесс, как показал эксперимент (Рисунок 4.4), также связан с эмиссией электронов. По-видимому, ионы, образующиеся в межэлектродном пространстве при бомбардировки молекул газа электронами, с одной стороны, участвуют в образовании слоя адсорбата (за счет захвата электронов в непосредственной близости от поверхности катода), а с другой стороны, ионы с наибольшей энергией участвуют в удалении этих

слоев с поверхности. С течением времени данные процессы уравниваются друг друга, и уровень АЭ тока стабилизируется.

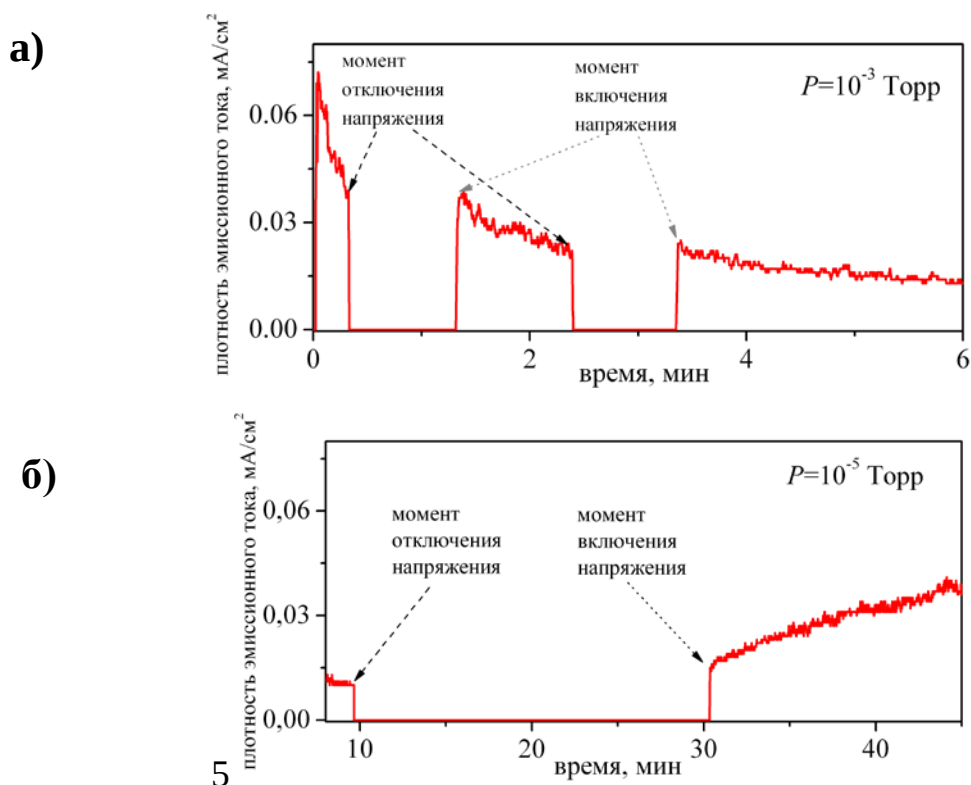


Рис.4.4. Зависимость плотности автоэмиссионного тока из нанографитной пленки от времени при последовательном отключении и включении приложенного напряжения ($U=1000$ В) при (а) падении и (б) росте АЭ тока. За время отключения питания эмиссионная способность катода практически не изменяется.

Процесс роста тока при возвращении к исходному давлению также хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью (Рисунок 4.3.б).

$$J(t) = J_0 - J_3 e^{-t/T_3} \quad (4.2)$$

Характерное время T_3 при этом оказывается пропорциональным начальному уровню АЭ тока и изменяется в пределах $T_3=5-60$ мин. Восстановление эмитирующей способности, по-видимому, происходит в результате уменьшения общего количества ионов при увеличении скорости откачки. При

этом процесс удаления слоя адсорбата начинает преобладать, и наблюдается восстановление эмиссионного тока.

1.2. Изменение автоэмиссионных характеристик катодов в процессе долговременной работы катодов

В предыдущем параграфе было установлено, что при давлении ниже 10^{-5} Торр средний уровень автоэмиссионного тока не изменяется во времени при приложении постоянного напряжения на временах порядка одного часа. В тоже время для ряда применений необходима стабильная работа катода в течение более длительного времени порядка нескольких тысяч часов. Измерение плотности автоэмиссионного тока от времени при длительной работе катода проводилось в конфигурации с анодом, выполненным в виде металлической сетки. Сетка, закрепленная в диэлектрической рамке, располагалась над поверхностью катода на расстоянии 100 мкм (Рисунок 4.5). Таким образом, в эмиссии участвовала лишь часть катода, расположенная непосредственно под сеткой. Это позволило провести сравнение характеристик для областей поверхности катода, участвовавших в эмиссии электронов и областей, находившихся под диэлектрической рамкой, которые не участвовали в эмиссии. Измерения производились при уровне давления 10^{-6} Торр при постоянном напряжении, соответствующем среднему уровню плотности тока порядка 1 мА/см^2 .

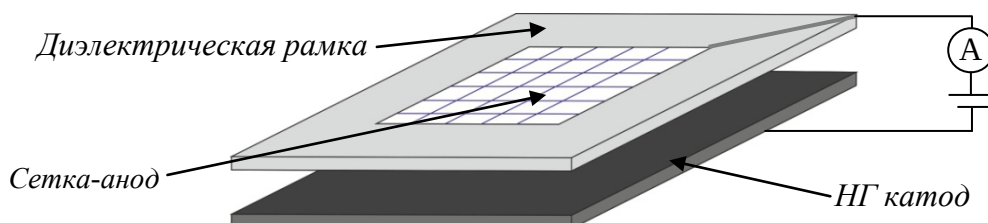


Рис.4.5. Схема измерения автоэмиссионных характеристик катода в конфигурации с сеточным анодом, закрепленным в диэлектрической рамке.

Было установлено, что при долговременных измерениях в течение нескольких дней происходит уменьшение плотности получаемого с катода автоэмиссионного тока со временем (Рисунок 4.6). Исследования показали, что плотность АЭ тока уменьшилась примерно на 50 % в течение первых 10 часов после начала эксперимента. Качественный вид зависимости плотности тока от времени совпадал с зависимостями, полученными на коротких временах при более высоком уровне вакуума (см. Рисунок 4.3а). Экспериментальные данные хорошо аппроксимировались формулой 4.1 с характерными временами $T_1 \sim 20$ часов и $T_2 \sim 500-1000$ часов. При этом отношение T_2/T_1 варьировалось в пределах 25-50, что совпало с оценкой сделанной выше, по результатам измерений временной зависимости плотности автоэмиссионного тока от времени при более высоких уровнях давления.

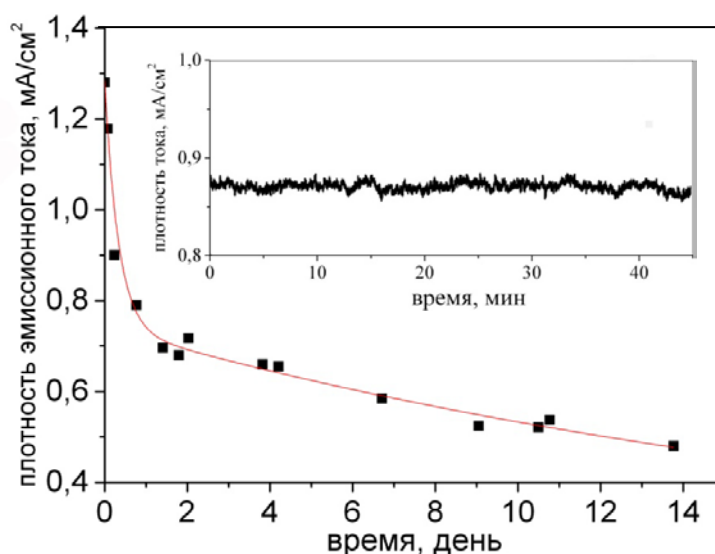


Рис. 4.6. Зависимость плотности автоэмиссионного тока из НГ катода от времени. Черные точки – экспериментальные данные, красная линия – аппроксимация зависимостью (4.1). На вставке приведена зависимость плотности автоэмиссионного тока из НГ катода от времени на временном промежутке в 40 минут ($U=400$ В)

Согласно выводам, сделанным ранее, первоначальное падение тока можно связать с разрушением материала катода в процессе катодного

распыления поверхности эмиттеров ионами остаточных газов. Причиной дальнейшего падения тока, по всей видимости, являются процессы адсорбции/десорбции остаточных газов на поверхность катода. Важно отметить, что, несмотря на общее падение уровня тока в течение длительного времени, АЭ свойства НГ катодов остаются стабильными в течение коротких временных промежутков, характерный уровень шума по току не превышает 3 % (Рисунок 4.6).

После описанных выше исследований зависимости автоэмиссионного тока от времени было проведено дополнительное изучение катодов, падение тока которых свидетельствует о явных признаках произошедшей деградации. Благодаря наличию диэлектрической рамки, в процессе эксперимента в эмиссии участвовала лишь часть катода, и в полученном образце, таким образом, содержались как области подверженные деградации, так и области исходной пленки. Изучение АЭ свойств НГ катодов после деградации проводилось методом сканирующей автоэмиссионной микроскопии (SAFEM). Область сканирования 800×800 мкм выбиралась таким образом, чтобы граница раздела деградировавшей и не деградировавшей областей попадала в диапазон сканирования. На рисунке 4.7 представлен скан в режиме $Z(x,y)$ и ВАХ для образца, эмитировавшего в течение длительного времени при высокой плотности АЭ тока, в результате чего произошла существенная деградация его АЭ свойств. Из представленных сканов видно, что средний размер эмиссионных центров после деградации равен 20 мкм, тогда как до деградации 50 мкм (Рисунок 4.7а). ВАХ, снятые в различных точках области после деградации, сдвинулись в область больших напряжений по сравнению с исходными ВАХ, при этом пороговое поле эмиссии увеличилось в 2 раза. Данное уменьшение среднего размера эмиттеров, а также увеличение порогового поля, может объясняться разрушением наиболее эффективных эмиссионных центров после деградации.

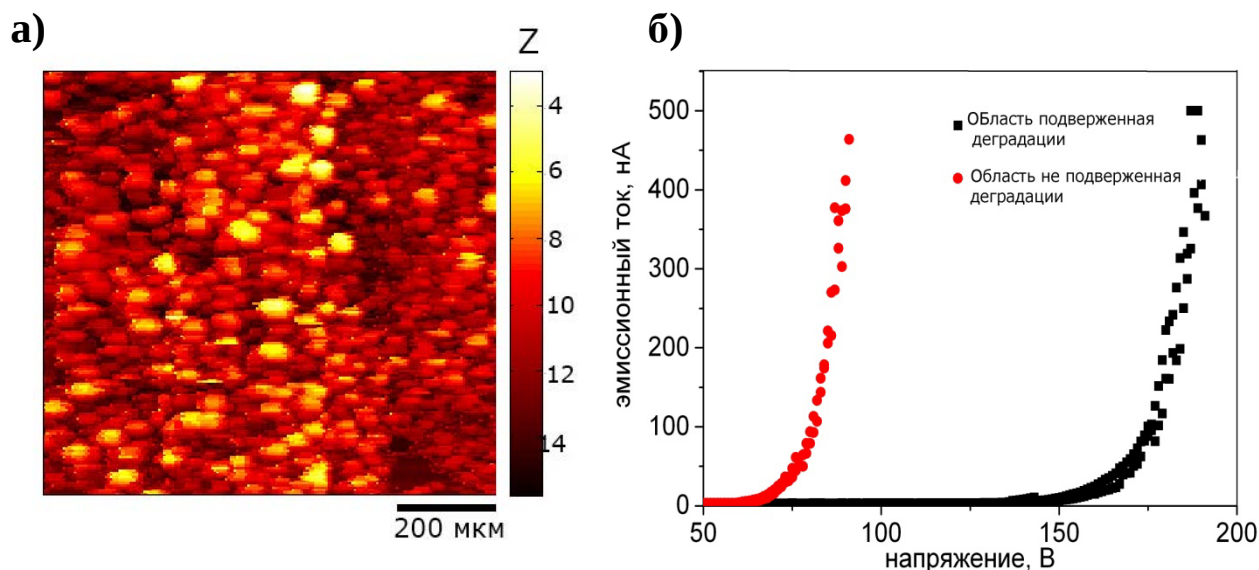


Рис.4.7.(а)Изображение НГ пленки, полученное в режиме $Z(x,y)$ SAFEM ($I=20$ нА, $U=220$ В) для области на границе раздела части катода подверженной и не подверженной деградации. **(б)** ВАХ НГ пленки в областях подверженной и не подверженной деградации.

1.3. Изменение структурных свойств катодов в процессе их эксплуатации

Для изучения структурных изменений, произошедших в результате эмиссии из нанографитных пленок, как при повышенном уровне давления остаточных газов, так и при длительной работе, был проведен РЭМ и КРС анализ катодов. Ниже представлено исследование, проведенное для образца после деградации при долговременных экспериментах. Исследование образцов после деградации при повышенном уровне вакуума дали аналогичные результаты.

На рисунке 4.8 показаны РЭМ изображения участка поверхности НГ катода, который содержал как участвовавшие в эмиссии области, так и области из которых не происходило эмиссии. РЭМ исследования катодов проводились в двух режимах: в режиме детектирования обратно-рассеянных электронов (ОЭ) и детектирования вторичных электронов (ВЭ). Изображения, полученные в режиме ОЭ, не показывали существенных различий в морфологии пленки до и после деградации. Однако для РЭМ изображений, полученных методом ВЭ,

было замечено различие в яркости изображений в центральной (расположенной под сеткой) и периферической (расположенной под диэлектрической рамкой) областях (Рисунок 4.8б). На РЭМ изображениях центральная область выглядела заметно ярче периферии. Относительно большая протяженность области раздела двух областей не позволяла получить РЭМ изображения с более высоким разрешением. Однако такие изображения при более высоком разрешении были получены для областей по стороны от границы раздела. На этих изображениях отчетливо видны отдельные кристаллиты графита, которые не имеют заметных изменений в структуре в результате деградации АЭ свойств НГ катода (Рисунок 4.8в).

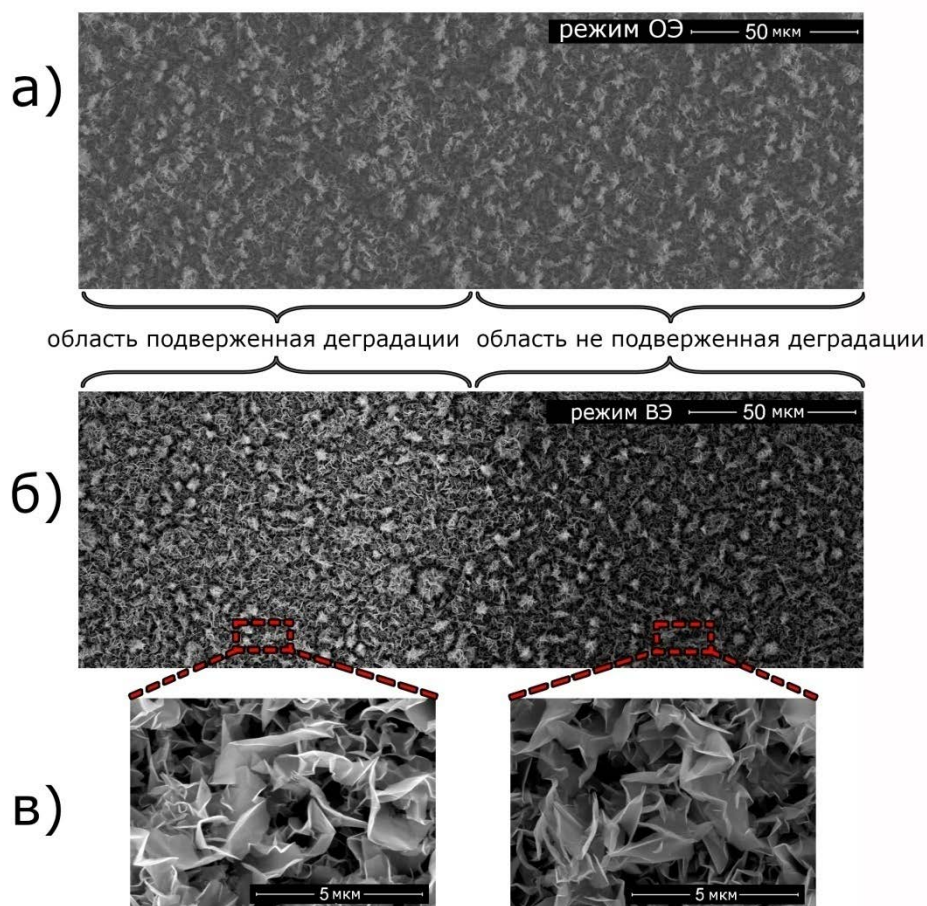


Рис. 4.8. РЭМ изображения НГ катода в области подверженной и не подверженной деградации в режиме (а) обратно-рассеянных электронов, (б)- (в) вторичных электронов.

Различие в яркости изображений может быть объяснено переосаждением материала анода (медная сетка) на поверхность НГ катода в результате распыления материала в процессе работы катода. Однако исследования методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭРА) не выявили наличие меди, а также каких-либо других неуглеродных включений на поверхности всей пленки (Рисунок 4.9). Данное обстоятельство также согласуется с отсутствием различий в РЭМ изображениях в режиме ОЭ (Рисунок 4.8а), который является чувствительным к присутствию атомов с большим атомным номером Z вследствие сильной зависимости вероятности упругого рассеяния от заряда ядра.

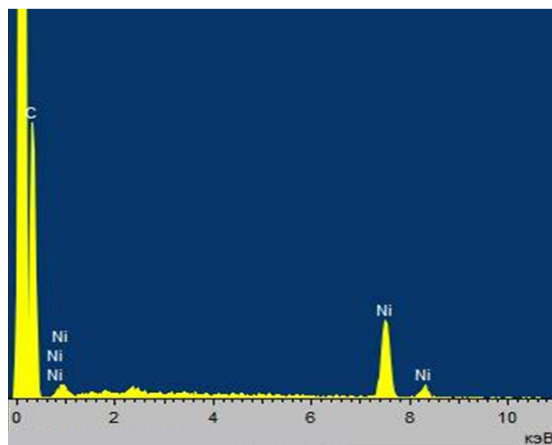


Рис.4.9. Анализ состава нанографитной пленки, осажденной на поверхность никеля, с помощью энергодисперсионного анализатора.

В свою очередь анализ спектров КРС НГ катода показал, что для областей подвергшихся деградации наблюдается уширение D и G линий спектра (Рисунок 4.10а). Интенсивность D пика, характеризующего дефектность материала, оказалась значительно больше для деградировавшей области. Данные факты свидетельствуют о том, что в результате эмиссии произошло увеличение количества дефектов в структуре поверхности катода. Значительное уширение D линии может свидетельствовать о появлении аморфной фазы углерода на поверхности катода. Подобная аморфизация могла произойти в результате катодного распыления атомов углерода вследствие процесса ионной

бомбардировки. Таким образом, наблюдаемые изменения в яркости РЭМ изображений в режиме ВЭ также могут быть связаны с присутствием аморфного углерода. Присутствие аморфной фазы углерода может влиять на вероятность эмиссии вторичных электронов, а соответственно и на яркость РЭМ изображения.

Для проверки этого предположения аморфный углерод удалялся с поверхности НГ катода с помощью термического окисления пленки на воздухе в течение 30 минут при температуре 400 °С. При такой температуре интенсивность окисления (и удаления в результате газификации) аморфного углерода значительно выше степени окисления упорядоченной графитной фазы материала катода [136]. В результате проведенной процедуры окисления различие в яркости РЭМ изображений исчезло, и произошло восстановления спектра КРС (Рисунок 4.10б-в), уширение линий, имевшее место для пленки до окисления, исчезло, также изменилось соотношение *D* и *G* линий. Тем не менее, автоэмиссионные характеристики НГ катода после проведения термического окисления не восстановились.

В спектрах КРС для некоторых образцов также было замечено увеличение линии *D'* на частоте 1620 см⁻¹, наблюдаемое после деградации катода (Рисунок 4.11). Интенсивность данной линии обычно связывается с количеством краевых дефектов в графитоподобных структурах [137].

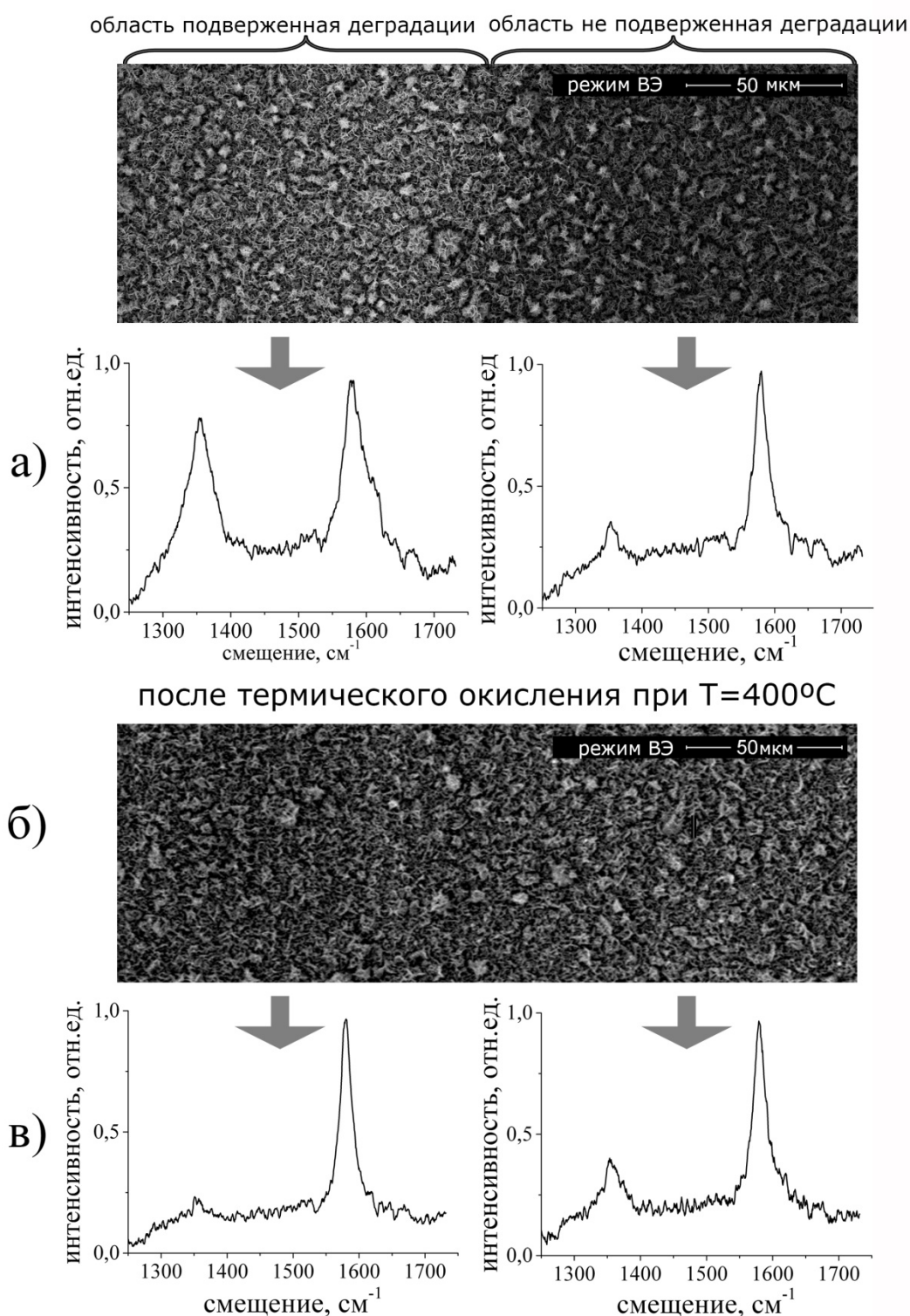


Рис. 4.10. а) РЭМ изображения и КРС спектры областей подверженной и не подверженной деградации до процедуры окисления; б) РЭМ изображение и в) КРС спектр катода после термического окисления при $T=400^\circ\text{C}$ для тех же двух областей.

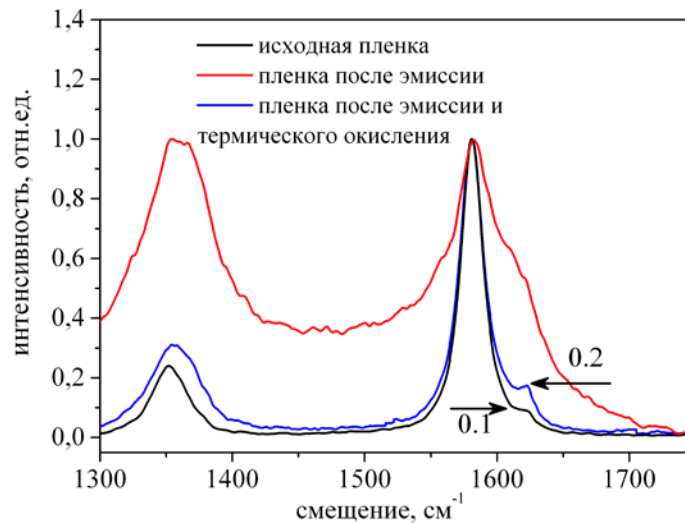


Рис.4.11. Характерные КРС спектры для НГ катодов до деградации, после деградации и после термического окисления на воздухе пленки подвергавшейся деградации.

Полученные экспериментальные данные указывают на то, что в результате деградации АЭ свойств НГ катода не происходит заметных изменений в морфологии и составе пленки. Следовательно, необратимое изменение АЭ свойств могут быть связаны с изменением работы выхода, ϕ , в месте локализации эмиссионных центров. Как было отмечено в ряде работ [56, 60], эффективная работа выхода из нанографитных пленок может быть меньше работы выхода из графита, вследствие размерных эффектов, возникающих в местах изгибов атомных слоев на краях нанографитных кристаллитов и аналогичных им структурных дефектах (Рисунок 1.6.). Подобные области могут присутствовать также на поверхности углеродных наносвитков, присутствующих в некотором количестве в нанографитной пленке [57]. По-видимому, вследствие ионной бомбардировки поверхности в процессе автоэлектронной эмиссии происходит разрушение этих областей. При этом разрушение происходит преимущественно в области эмиссионных центров, так как напряженность электрического поля (а значит и факторы, определяющие степень деградации – величина пондеромоторных сил, ионная бомбардировка и т.п.) вблизи них максимальна. Локальные изменения в атомной структуре

эмиттеров достаточно сложно зафиксировать экспериментально, учитывая размер этих областей (порядка длины атомной связи) и их относительно небольшое количество. Тем не менее, одним из косвенных подтверждений модификации структуры краевых областей пленки может служить отмеченное выше увеличение ширины линии D' .

Таким образом, из экспериментальных результатов, представленных в данном разделе следует, что НГ катоды демонстрируют достаточно стабильную эмиссию при давлении остаточных газов менее 10^{-5} Торр. С увеличением давления до 10^{-4} - 10^{-3} Торр происходит ухудшение эмиссионных свойств катода, при этом последующее возвращение к начальному давлению 10^{-5} Торр приводит к их частичному восстановлению. При длительной работе катодов происходит снижение их эмиссионной способности, при этом падение тока со временем происходит по закону, описываемому суммой двух экспоненциальных зависимостей. Необратимые изменения АЭ свойств НГ катодов могут быть связаны с локальным разрушением атомной структуры или удалением наиболее эффективных эмиссионных центров, имеющих меньшую работу выхода и наибольшее аспектное отношение вследствие процессов ионной бомбардировки. Обратимые изменения, в свою очередь, связаны с процессами адсорбции/десорбции атомов и молекул остаточных газов на поверхность пленки.

§2. Исследование влияния термического окисления на структурные и автоэмиссионные свойства нанографитных пленок

При практическом применении автокатодов важную роль играют не только их эмиссионные характеристики, но также и их устойчивость к различным воздействиям, используемым при технологических процессах создания электровакуумных устройств или в ходе их эксплуатации. Одним из таких процессов является прогрев внутренних поверхностей приборов при температурах порядка $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, который необходим для удаления атомных и

молекулярных адсорбированных слоев. Поэтому устойчивость АЭ свойств катодов к такому прогреву, а также определение температурных границ, при которых не происходит существенных изменений в АЭ характеристиках катодов, является важной задачей. В данном параграфе проведено исследование влияния термического окисления нанографитных катодов на их структурные и автоэмиссионные характеристики.

В работе исследовалась серия катодов, представляющих собой НГ пленки на плоских кремниевых подложках $1 \times 1 \text{ см}^2$, полученных методом конденсации углерода из газовой фазы при одинаковых параметрах роста. Состав и структура пленок изучались с помощью методик комбинационного рассеяния света (КРС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Измерение автоэмиссионных (АЭ) характеристик НГ катодов проводилось в конфигурации вакуумного диода с плоским анодом при фиксированном уровне вакуума $P=10^{-6}$ Торр (см. Главу 2 §3).

Исследуемые катоды выдерживались в разогреваемой до различной температуры трубчатой печи при атмосферном давлении в течение 20 минут. В ходе нагрева в воздушной атмосфере НГ пленки подвергались процессу термического окисления. Температура, T , окисления варьировалась в пределах от 300°C до 800°C . Нижняя температурная граница была выбрана чуть ниже типичной $T=450^\circ\text{C}$, используемой для предварительной термической обработки диодных ламп [138]. Верхняя температурная граница соответствовала полному выгоранию нанографитной фазы, и была определена в ходе исследования.

Было установлено, что выдерживание катодов на воздухе при температуре ниже 300°C не приводит к существенным изменениям в КРС спектрах (Рисунок 4.12.а). При этом не удастся обнаружить какие-либо особенности и на РЭМ изображениях таких пленок по сравнению с исходным материалом (Рисунок 4.12.б).

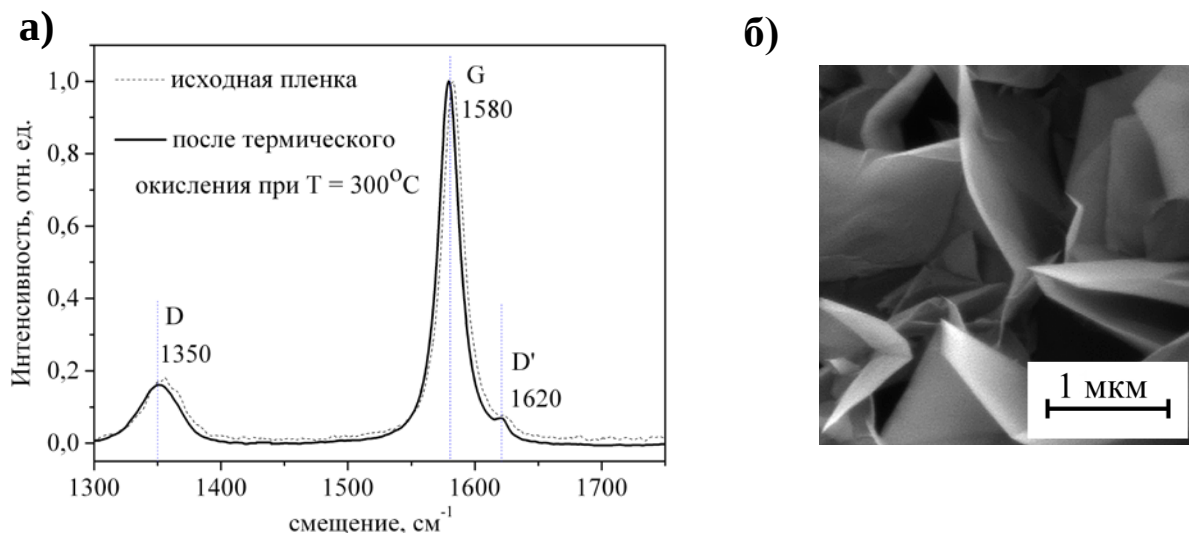


Рис.4.12. (а) КРС спектр и (б) РЭМ изображение, полученные для НГ пленки после ее выдержки на воздухе при температуре $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

После окисления при температуре около $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ на РЭМ изображениях на поверхности наностенок, составляющих материал пленки, становятся видны отверстия с характерным размером около 10 нм (Рисунок 4.13.б). При этом наблюдается уменьшение интенсивности D -линии в спектре КРС (Рисунок 4.13.а), связанной с наличием дефектов в структуре НГ пленки. Это может свидетельствовать об удалении (выгорании) дефектных областей НГ материала.

При увеличении температуры окисления до $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается интенсивность такого выгорания дефектов, при этом с поверхности наностенок видимо удаляются целые кластеры атомов и отверстия приобретают форму шестигранников с характерным размером 100 нм (Рисунок 4.14.б). Одновременно с этим в спектрах КРС (регистрировавшихся при комнатной температуре) наблюдается смещение G -линии в сторону низких частот на 10 см^{-1} (Рисунок 4.14.а).

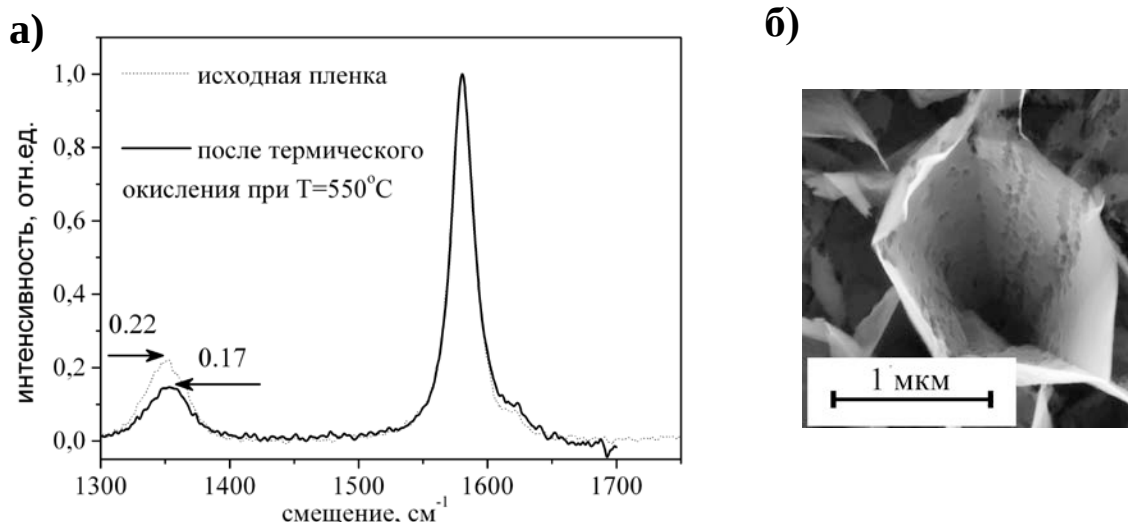


Рис.4.13. (а) КРС спектр и (б) РЭМ изображение нанографитной пленки, полученные после термического окисления при температуре $T=550$ °C.

После термического окисления при температуре около 800 °C нанографитная фаза пленки полностью исчезает. На РЭМ изображении на поверхности кремниевой подложки присутствуют только алмазные кристаллиты с микронным характерным размером (Рисунок 4.15.б). При этом в спектре КРС исчезают линии, связанные с графитной фазой, и появляется линия на частоте 1330 см⁻¹, соответствующая алмазу (Рисунок 4.15.а).

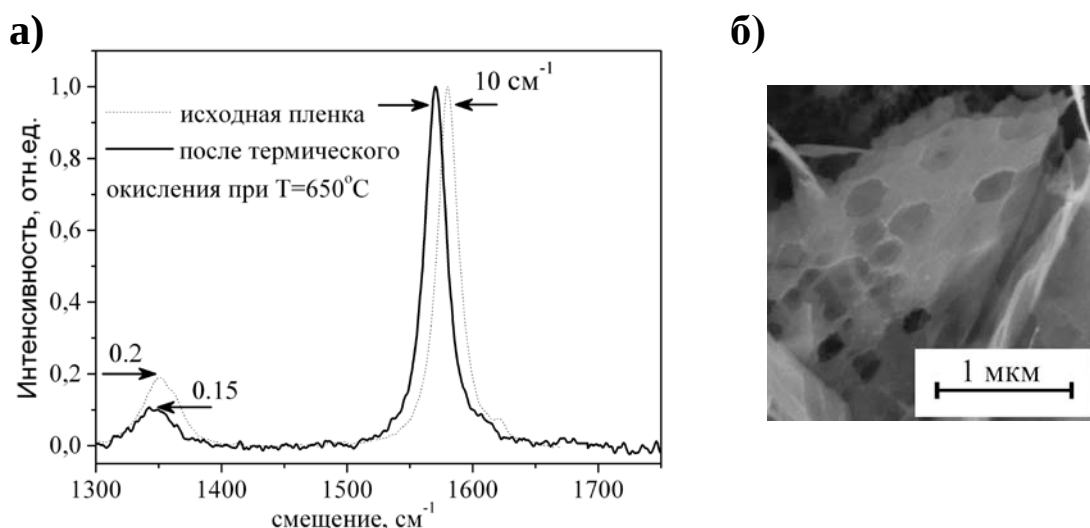


Рис.4.14. (а) КРС спектр и (б) РЭМ изображение нанографитной пленки, полученные после термического окисления при температуре $T=650$ °C.

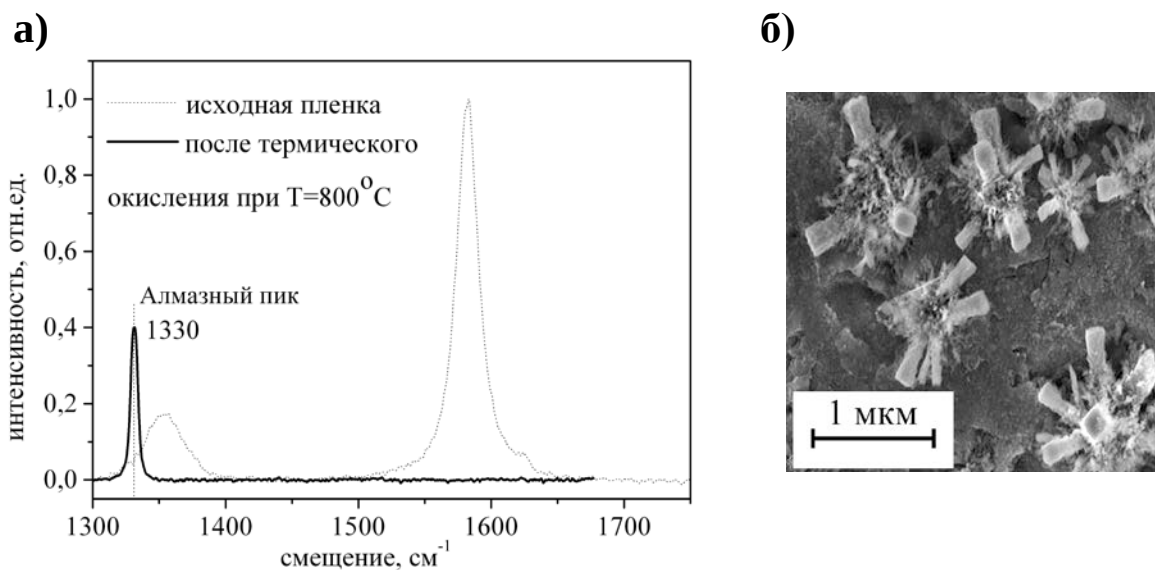


Рис.4.15. (а) КРС спектр и (б) РЭМ изображение нанографитной пленки, полученные после термического окисления при температуре $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, с повышением температуры окисления происходит постепенное выгорание нанографитной фазы пленки. При этом, как свидетельствует уменьшение D линии в спектре КРС (Рисунок 4.13.а), в первую очередь удаляются области, содержащие наибольшее количество структурных дефектов, в результате чего на поверхности наностенок в местах локализации дефектов образуются отверстия характерной формы.

Для установления влияния изменений, произошедших в структуре катодов при термическом окислении, на их АЭ свойства были проведены измерения ВАХ и распределения эмиссионных центров таких НГ пленок. Было установлено, что АЭ свойства катодов, окисленных при температуре ниже $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, не отличаются от АЭ свойств исходных образцов. ВАХ и картины распределения эмиссионных центров практически не изменяются после окисления катода (Рисунок 4.16).

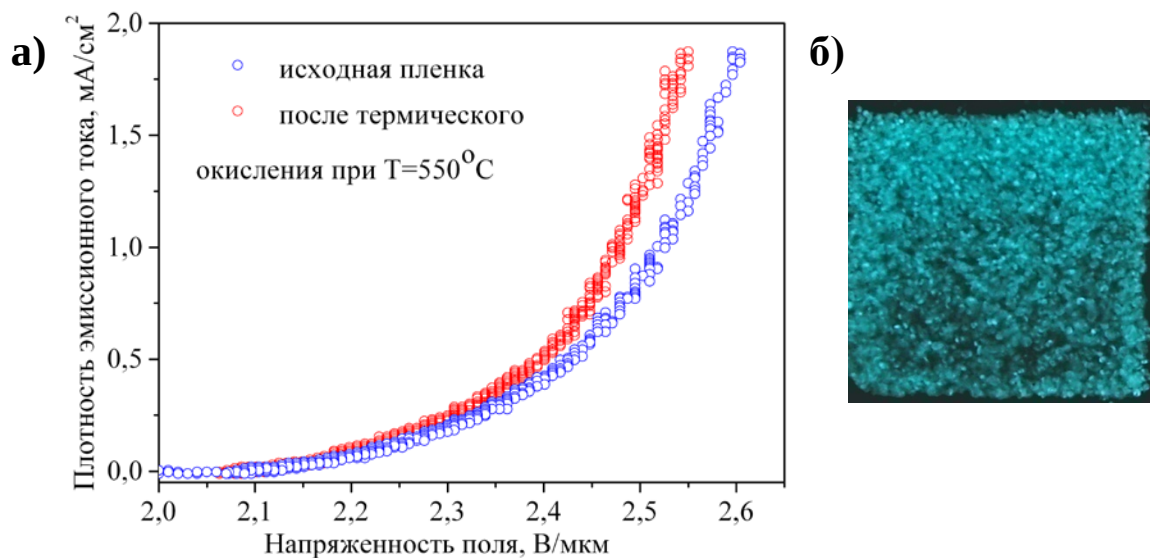


Рис.4.16. (а) ВАХ автоэмиссии из НГ катода до и после термического окисления при $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$; **(б)** фотография свечения катодолуминофора, демонстрирующая распределение эмиссионных центров после окисления при $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Размер области пленки на фотографии $1\times 1\text{ см}^2$.

В процессе измерения АЭ из катодов, окисленных при температуре выше $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, нанографитная пленка отслаивалась от подложки и изгибалась в направлении анода под действием пондеромоторных сил (Рисунок 4.17), приводя к короткому замыканию и невозможности дальнейших измерений. Данное отслоение может объясняться выгоранием промежуточного слоя, по-видимому присутствующего между НГ пленкой и подложкой. Как было показано выше, при повышении температуры окисления до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхности подложки становятся видны алмазные кристаллиты. По всей видимости, в процессе роста на поверхности подложки изначально формируется тонкий наноалмазный слой, после чего начинает образовываться НГ пленка. В процессе же окисления при температуре выше $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит выгорание наноалмазной фракции и нанографитная пленка теряет контакт с подложкой. Отсутствие контактного слоя также объясняет сдвиг пиков в спектре КРС, наблюдаемый для таких образцов. Сдвиг пиков может происходить из-за нагрева пленки возбуждающим лазерным излучением в

процессе измерения спектра [139]. Отсутствие же промежуточного наноалмазного слоя приводит к потере термического контакта между кремниевой подложкой и нанографитной пленкой и более высокому нагреву пленки лазерным излучением.

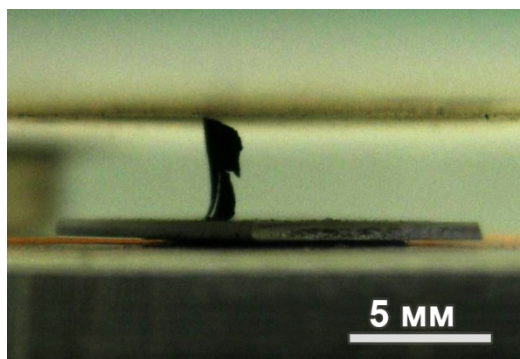


Рис. 4.17. Фотография отслоившейся в процессе измерения автоэмиссии нанографитной пленки, окисленной при температуре $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, несмотря на большое количество структурных дефектов, образующихся в процессе термического окисления на поверхности наностенок, составляющих нанографитную пленку, АЭ свойства катода практически не изменяются при температурах вплоть до $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данный факт обеспечивает возможность практического применения НГ катодов в различных устройствах вакуумной электроники. Повышение температуры окисления выше $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к выгоранию контактного наноалмазного слоя, что является ограничивающим фактором для наблюдения автоэлектронной эмиссии из нанографитной пленки.

§3. Исследование структуры и автоэмиссионных свойств нанографитных пленок, покрытых слоем оксида титана

Одним из способов повышения стабильности автоэмиссионных характеристик наноуглеродных катодов, а также их защиты от воздействия окружающей среды может служить нанесение тонких защитных покрытий, обладающих диэлектрическими свойствами. Формирование на поверхности

катода оксидная пленка может снизить разогрев эмиттеров при высоких токах за счет повышения теплоотвода, защитить поверхность катода от ионной бомбардировки, повысить ее механическую прочность [140]. Нанесение таких покрытий широко используется также в технологиях изготовления микро- и нано-электронных приборов. Несмотря на эту практическую значимость, исследования влияния тонких диэлектрических слоев на эмиссионные характеристики наноуглеродных автокатодов практически не проводилось. В данном параграфе представлены результаты экспериментального исследования автоэмиссионных характеристик композитного материала, представляющего собой НГ катод покрытый слоем оксида титана TiO_2 . Указанный слой оксида формировался на поверхности нанографитной пленки с помощью метода атомно-слоевого осаждения (см. Главу 2 §6).

Исследуемые нанографитные катоды были получены методом конденсации из газовой фазы, где в качестве подложки использовались пластины кремния $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Образцы НГ пленок с одинаковыми исходными параметрами были покрыты слоем оксида титана TiO_2 различной толщины (50, 100, 150, 200 и 250 нм) методом атомно-слоевого осаждения. Структура и морфология полученных композитных материалов исследовались с помощью РЭМ, ЭРА-анализа и методом КРС. Автоэмиссионные свойства катодов исследовались в конфигурации плоского вакуумного диода при приложении импульсного напряжения.

На рисунке 4.18 представлены РЭМ изображения образцов с различной толщиной оксидной пленки, полученные при нормальном, по отношению к поверхности катода, падении электронного луча. Так как в процессе осаждения наностенки, из которых состоит НГ пленка, покрывались оксидом титана с обеих сторон, то итоговая толщина наностенки оказалась равной удвоенной толщине наносимого оксидного слоя.

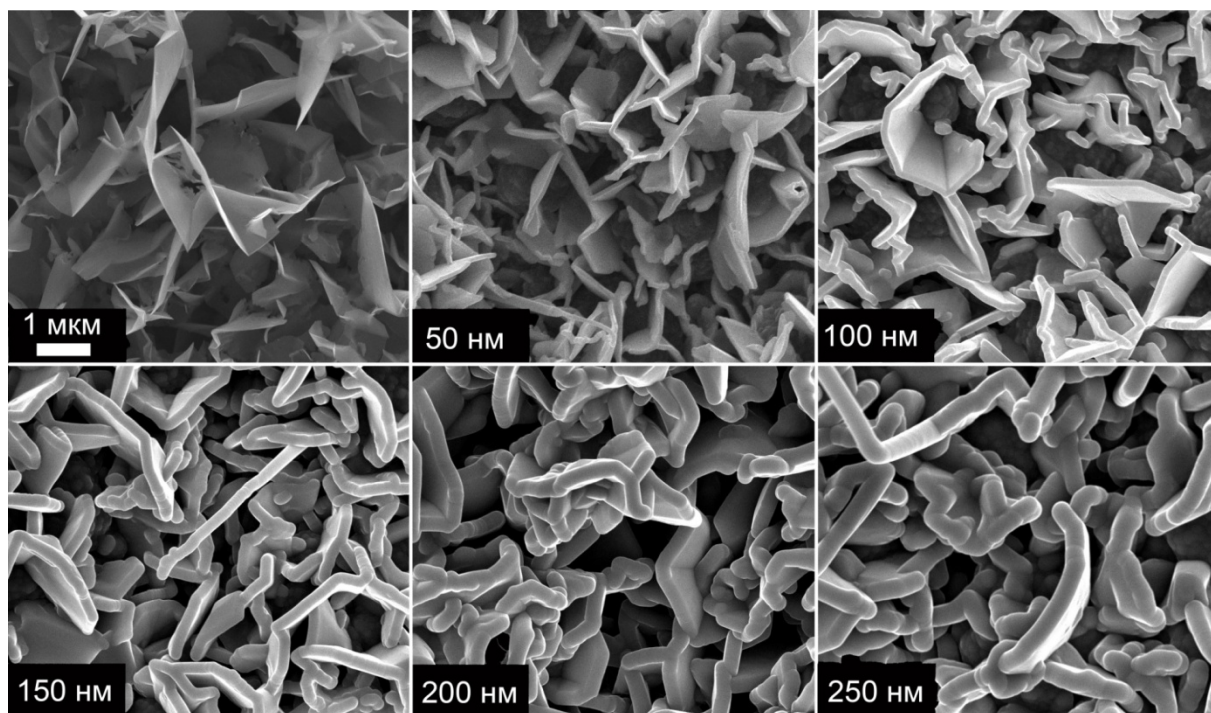


Рис.4.18. РЭМ изображения НГ катодов, покрытых слоем TiO_2 различной толщины. (а) – исходная пленка (б), (в), (г), (д), (е) – НГ пленка, покрытая слоем TiO_2 толщиной 50 нм, 100 нм, 150 нм, 200 нм и 250 нм соответственно.

При снятии РЭМ изображения образца, расположенного под острым углом или параллельно ходу электронного луча, на поверхности пленки также наблюдались цилиндрические структуры, ориентированные преимущественно перпендикулярно поверхности пленки – наносвитки (см. Главу 1 §2), покрытые слоем TiO_2 (см. Рисунок 4.19). До нанесения оксидного слоя, из-за малого диаметра наносвитков (порядка нескольких нанометров) идентификация и оценка их геометрических характеристик затруднена в силу ограничения разрешающей способности РЭМ. При нанесении же слоя TiO_2 на поверхность пленки наносвитки стали хорошо различимы и оказалось возможным оценить их геометрические характеристики. Так для исследуемых пленок средняя длина наносвитков составила 5-10 мкм при расстоянии между ними около 2-5 мкм, что соответствует плотности распределения 10^6 - 10^7 см^{-2} . Кроме того, после напыления оксида титана данные структуры оказываются различимы и в

оптическом микроскопе, что может быть удобным при проведении экспресс анализа морфологии НГ пленки (Рисунок 4.20).

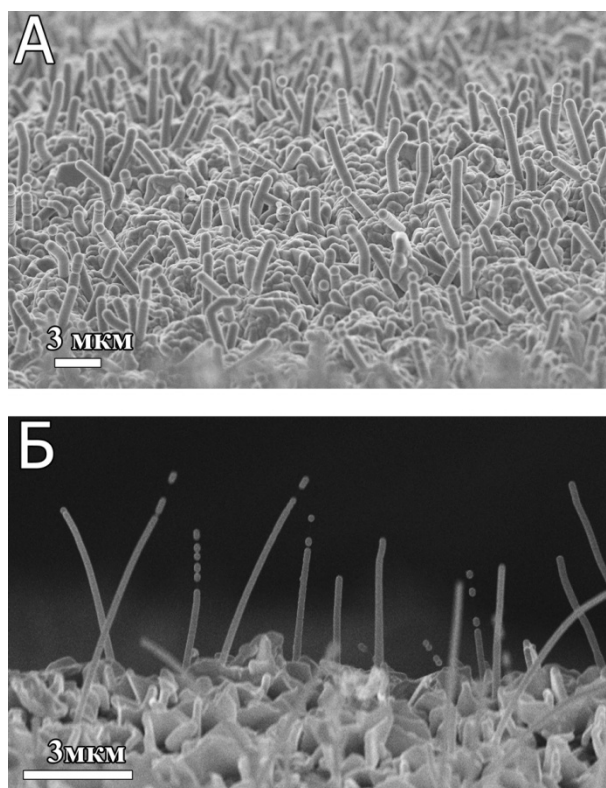


Рисунок 4.19. РЭМ изображения НГ пленки, покрытой слоем TiO_2 толщиной 250 нм, полученные при расположении поверхности пленки (а) под острым углом и (б) параллельно к направлению электронного луча.

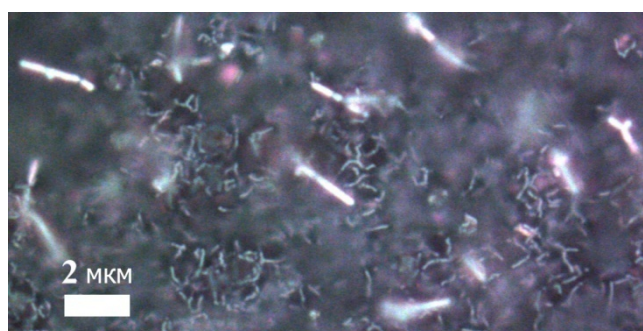


Рис. 4.20. Изображение НГ пленки с нанесенным на поверхность слоем TiO_2 толщиной 250 нм, полученное в оптическом микроскопе.

Как видно из рисунка 4.19 наносвитки являются достаточно жесткими структурами, они не разрушаются в процессе атомно-слоевого осаждения и практически не изменяют свою пространственную ориентацию даже после осаждения достаточно толстого слоя TiO_2 . При этом, если наностенки покрываются равномерно по всей поверхности в ходе осаждения оксидного слоя, то наносвитки оказываются покрытыми равномерно лишь у основания, тогда как у их свободного окончания образуются отдельно различные сферические частицы TiO_2 . Данный эффект наиболее хорошо заметен для случая тонкого слоя оксида (Рисунок 4.21). С ростом толщины частицы TiO_2 увеличиваются в диаметре и начинают перекрываться, образуя сплошное цилиндрическое покрытие вокруг наносвитка. При этом окончания наносвитков оказываются преимущественно свободными от TiO_2 , однако иногда наблюдаются и наносвитки со сферической частицей на свободном окончании (Рисунок 4.21б-в).

Подобные изолированные сферические частицы наблюдались в [141] при атомно-слоевом осаждении Al_2O_3 на поверхность многослойных углеродных нанотрубок. Формирование сфер связывалось с присутствием дефектов на поверхности трубки. В случае наносвитков средняя плотность таких дефектов, по всей видимости, оказывается выше у основания свитка, где площадь поперечного сечения, а, следовательно, и вероятность образования дефектов больше, чем у свободного окончания. Сплошное покрытие поверхности наностенок оксидом металла согласуется в свою очередь с исследованиями, проведенными в работе [142], где наностенки, полученные методом конденсации из газовой фазы в плазме, активированной микроволновым излучением, покрывались равномерно по всей поверхности слоем ZnO .

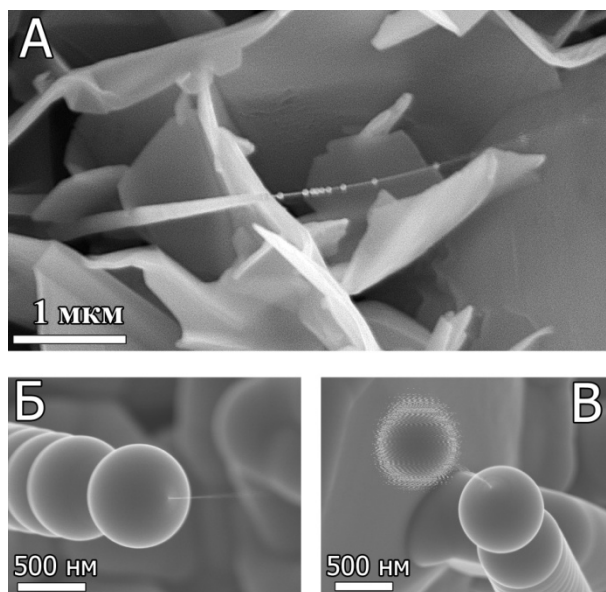


Рис. 4.21(а) РЭМ изображение наносвитка на поверхности НГ пленки, покрытой слоем TiO_2 толщиной 50 нм. **(б), (в)** РЭМ изображения наносвитков со свободным окончанием и с окончанием покрытым TiO_2 соответственно.

Размытие изображений на **(а)** и **(в)** связано с осцилляциями окончания наносвитка под действием электронного пучка в процессе снятия РЭМ изображения.

На рисунке 4.22 представлены ЭРА спектр и карты элементного состава, полученные для свежего скола пленки после осаждения оксида титана. Из полученных карт видно, что углеродная пленка, расположенная на кремниевой подложке, покрыта слоем, состоящим из атомов кислорода и титана. Кроме того, в ЭРА спектре, полученном при нормальном по отношению к поверхности образца падении луча, содержатся также атомы хлора (Рисунок 4.22г). Наличие данных атомов очевидно связано с используемым в процессе атомно-слоевого осаждения соединением TiCl_4 .

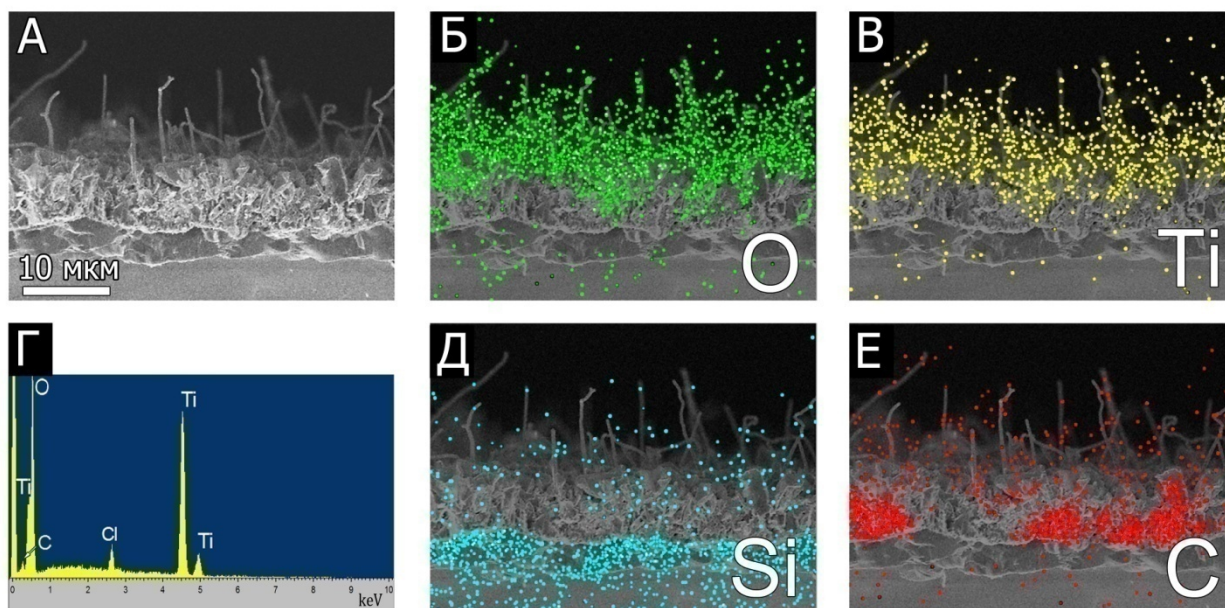


Рис. 4.22 (а) РЭМ изображение поперечного скола НГ пленки с осажденным слоем TiO_2 толщиной 250 нм. Карты распределения элементов (б) (в) (д) (е) для кислорода, титана, кремния и углерода соответственно. (г) ЭРА спектр, полученный с поверхности образца, расположенного по нормали к электронному лучу.

Спектр КРС для пленки, покрытой слоем TiO_2 , содержит типичные для нанографитной пленки пики D (1350 см^{-1}) и G (1580 см^{-1}), а также дополнительные пики на частоте 440 см^{-1} и 610 см^{-1} , которые характерны для TiO_2 в форме рутила [143] (Рисунок 4.23).

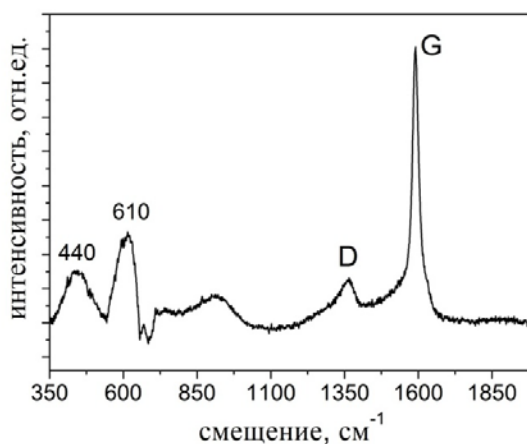


Рис. 4.23. КРС спектр НГ пленки с осажденным на поверхности слоем TiO_2 .

Автоэмиссионные исследования НГ пленок, покрытых слоем TiO_2 , показали, что с увеличением толщины оксидного слоя, W , ВАХ сдвигаются в область большей напряженности поля (Рисунок 4.24). При этом значение напряженности порогового поля (для плотности тока $0,1 \text{ мА/см}^2$) растет экспоненциально с W . Плотность эмиссионных центров в свою очередь уменьшается с увеличением W вплоть до 10^{-3} см^{-2} для случая $W=250 \text{ нм}$.

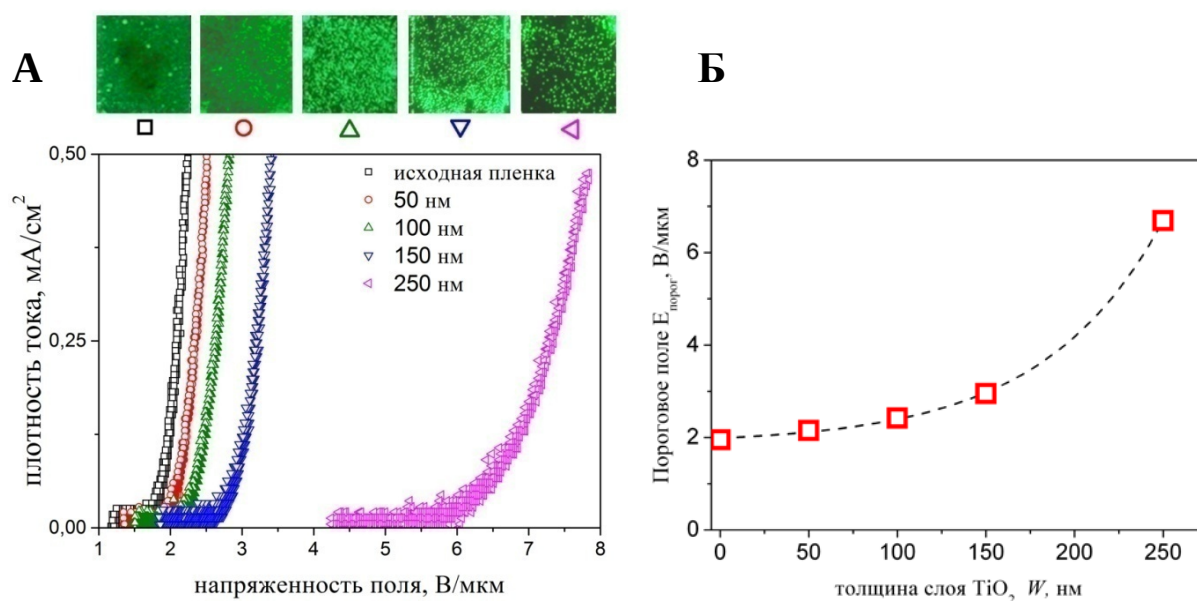


Рис.4.24.(а) ВАХ и картины распределения эмиссионных центров для НГ пленок покрытых слоем TiO_2 различной толщины. **(б)** Зависимость порогового поля (для плотности тока $0,1 \text{ мА/см}^2$) от толщины слоя TiO_2 . Пунктирная линия соответствует аппроксимации экспериментальных данных экспоненциальной зависимостью.

ВАХ построенные в координатах ФН следуют прямолинейной зависимости, что свидетельствует о металлическом характере АЭ (Рисунок 4.25а). При этом наклон прямой растет экспоненциально с толщиной оксидной пленки (Рисунок 4.25б).

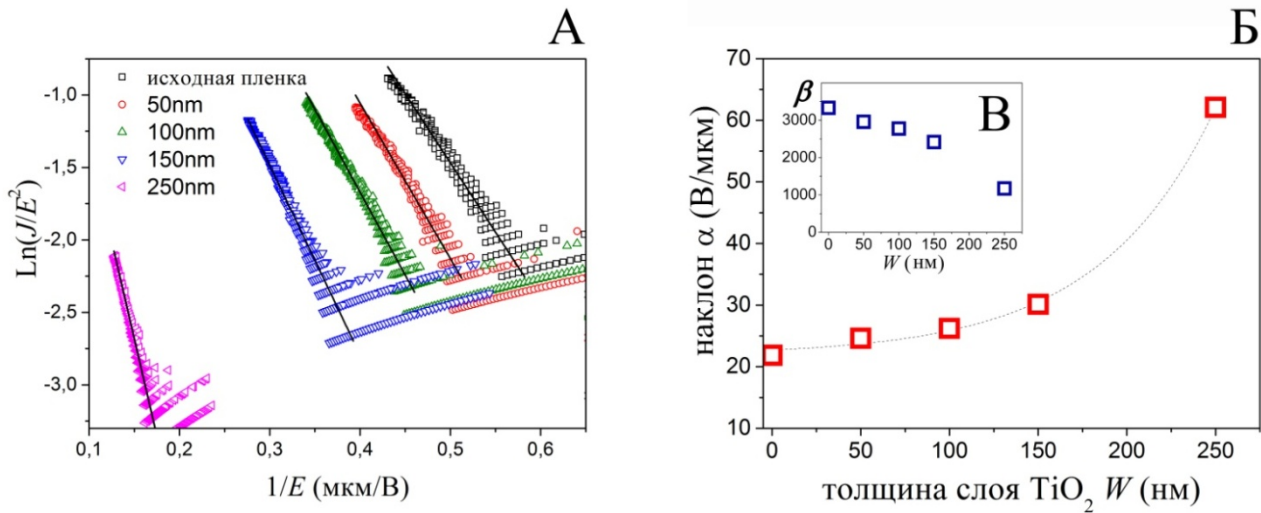


Рис.4.25. (а) ВАХ в координатах ФН для исходной НГ пленки и пленок, покрытых слоем TiO_2 различной толщины. Черные прямые соответствуют аппроксимации экспериментальных данных линейной зависимостью. **(б)** Зависимость наклона ВАХ в координатах ФН от толщины, W , слоя TiO_2 . Пунктирная линия соответствует аппроксимации экспериментальных данных экспоненциальной зависимостью. **(в)** Зависимость коэффициента усиления поля, β , рассчитанного из наклона ВАХ в координатах ФН, от толщины, W , слоя TiO_2 .

В соответствии с формулами (1.2) и (1.3) плотность эмиссионного тока определяется следующей формулой:

$$J(E) = C_1 (\beta E_0)^2 \exp\left(-C_2 \frac{\phi^{3/2}}{\beta E_0}\right) \quad (3.4)$$

Отсюда следует, что наклон ВАХ, α , построенной в координатах ФН, равен $C_2 \phi^{3/2} \beta^{-1}$, и коэффициент β может быть определен как $\phi^{3/2} C_2 / \alpha$. На рисунке 4.25в представлена зависимость рассчитанного из наклона ВАХ коэффициента β от толщины оксидного слоя, W . Коэффициент β уменьшается с увеличением толщины слоя TiO_2 от значения 3300, для случая исходной пленки, до значения 1200 для образца, покрытого оксидным слоем толщиной 250 нм.

Как следует из РЭМ исследования, наностенки оказываются покрытыми оксидом титана толщиной более чем на порядок превышающей толщину наностенок и наносвитков, тем не менее, как показал эксперимент, существенного ухудшения АЭ свойств пленок не происходит вплоть до толщины слоя 200 нм. Данное обстоятельство позволяет предположить, что основной вклад в наблюдаемую эмиссию вносят свободные от оксида титана концы наносвитков. Для оценки коэффициента усиления, β , при различной степени покрытия наносвитков был проведен численный анализ. В качестве модели наносвитка был задан цилиндр высотой h и радиусом основания r со сферическим окончанием, окруженный коаксиальным цилиндром (цилиндрическим слоем TiO_2) высотой $h - h_0$ и радиусом R , где h_0 часть внутреннего цилиндра, выступающая из внешнего (свободное окончание наносвитка) (см. Рисунок 4.26). В результате численного решения уравнения Лапласа для эмиттера, находящегося в плоском конденсаторе, вычислялось распределение электрического потенциала. Типичное распределение напряженности электрического поля вокруг окончания эмиттера представлено на рисунке 4.26. Коэффициент β определялся как отношение напряженности поля на окончании эмиттера к средней напряженности поля в конденсаторе. На рисунке 4.26 представлена зависимость β от длины свободного окончания h_0 , варьируемой в пределах от 10 мкм до 50 нм, при параметрах $h = 10$ мкм, $r = 2$ нм, $R = 250$ нм (выбранные параметры соответствуют типичным характеристикам наносвитков, оцененным на основе анализа пленки с помощью электронной микроскопии).

Из численного анализа было получено, что в случае отсутствия покрытия ($h_0 = h = 10$ мкм) коэффициент усиления поля $\beta = 2600$, что достаточно близко к значению $\beta = 3300$, оцененному из эксперимента для исходной пленки. При этом практически трехкратное уменьшение (с 3300 до 1200) коэффициента β , наблюдаемое в эксперименте, происходит при h_0 около 200 нм. Заметное падение β в свою очередь наблюдается при длине $h_0 = 1000$ нм,

соответствующей эмиттеру, покрытому внешним цилиндром на 90 %. Следовательно, эмиссионные характеристики эмиттера остаются практически неизменными даже если почти 90 % его длины покрыто внешним цилиндрическим слоем.

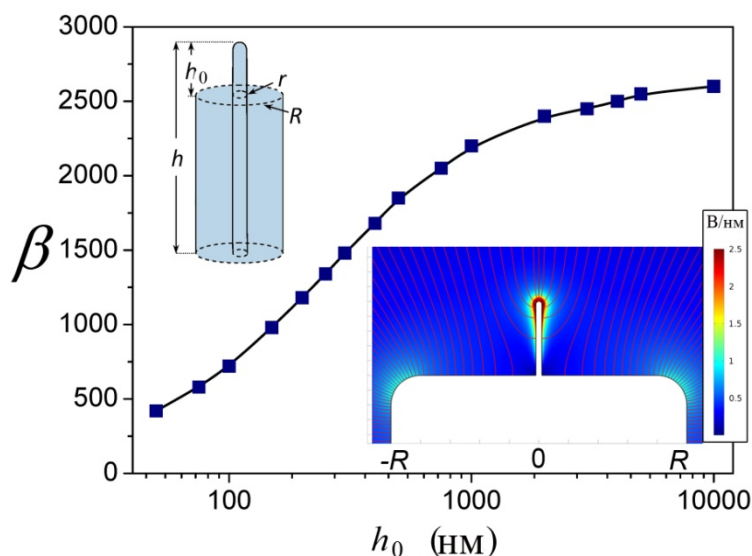


Рис.4.26.Зависимость коэффициента усиления β от длины h_0 части эмиттера не покрытой слоем TiO_2 , полученная в результате численного расчета. На вставке типичное распределение напряженности электрического поля вокруг окончания эмиттера.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что АЭ свойства НГ катода практически не изменяются при осаждении оксидного слоя металла TiO_2 вплоть до толщины 200 нм. Возможность нанесения поверхностного слоя, не изменяющего АЭ свойства, может повысить стабильность катода за счет увеличения общей проводимости пленки и теплоотвода от эмиттеров, подвергающихся значительному разогреву при высоких токах, предания дополнительной механической жесткости наносвиткам (что снижает воздействие пондеромоторных сил в сильном поле) и защиты поверхности катода от воздействия процессов ионной бомбардировки.

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что поверхность наностенок, из которых состоит НГ пленка, полностью покрывается оксидным слоем, тогда как наносвитки имеют свободные от осажденного слоя окончания, эмиссия из которого дает основной вклад в наблюдаемый в эксперименте эмиссионный ток. Кроме того, показано, что нанесение слоя TiO_2 позволяет различить наносвитки, входящие в состав нанографитной пленки, при РЭМ исследованиях и с помощью оптического микроскопа, и оценить характерную длину и плотность распределения наносвитков по пленке, составляющих для исследуемых образцов 5-10 мкм и 10^6 - 10^7 см⁻² соответственно.

§4. Примеры практического применения нанографитных холодных катодов

Проведенное комплексное исследование автоэмиссионных характеристик катодов на основе нанографитных пленок показывает, что они обладают всеми характеристиками, необходимыми для их успешного использования в устройствах вакуумной электроники. Для практической демонстрации такой возможности полученные в рамках настоящей работы образцы нанографитных пленок, экспериментальные данные по их характеристикам, а также предложенные модели процессов, происходящих во время работы катодов, были использованы при разработке прототипов различных электровакуумных устройств. В данной главе рассматриваются примеры таких устройств, созданных на основе нанографитных катодов.

4.1. НГ катоды для катодолюминесцентных источников света

В Главе 1 была рассмотрена возможность использования нанографитных катодов для катодолюминесцентных источников света. В данной работе особое внимание было уделено возможности использования таких катодов для источников света большого размера. Для создания таких источников требуются

катоды большой площади, размеры которых составляют от нескольких до сотен квадратных сантиметров [138]. Метод конденсации из газовой фазы, использующийся для изготовления катодов на основе графитных пленок, позволяет решить эту проблему, при этом размер катода оказывается ограничен лишь параметрами установки. Ниже представлено описание практической реализации такой задачи.

Методом конденсации углерода из газовой фазы были изготовлены НГ катоды круглой формы с площадью поверхности $12,5 \text{ см}^2$. Пленка осаждалась на подложку диаметром 4 см, изготовленную из никеля (Рисунок 4.27). Оптимальные параметры синтеза для такого катода составили $P=9,6 \text{ кПа}$, ток разряда $I=6,3 \text{ А}$, концентрация метана в смеси 6-10 %, температура подложки $850\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$.



Рис.4.27. (а) Подложка из никеля диаметром 4 см; **(б)** Подложка с осажденной графитной пленкой.

На рисунке 4.28 представлены ВАХ графитного катода большой площади и картина распределения эмиссионных центров по поверхности катода. Как видно из рисунка, для катода характерно достаточно равномерное распределение центров эмиссии по всей поверхности. ВАХ катода соответствует типичной ВАХ, получаемой для НГ катода меньшего размера $1 \times 1 \text{ см}^2$, который типично использовался при лабораторных исследованиях

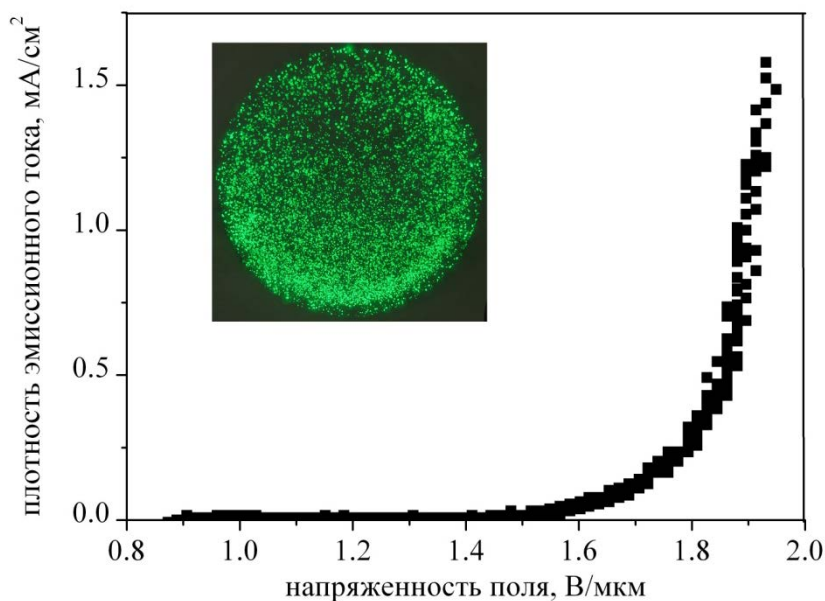


Рис.4.28. ВАХ автоэмиссии и картина распределения эмиссионных центров для НГ катода большой площади.

4.2. Электронная пушка для электрического паруса

В данном параграфе представлены результаты исследований по созданию прототипа электронной пушки для космических аппаратов с двигателем, работающим по принципу электрического паруса (см. Глава 1). Для этой цели была изготовлена серия катодов, представляющих собой нанографитные пленки на плоских никелевых подложках размером $22,4 \times 13,0 \text{ мм}^2$ и толщиной 0,5 мм, полученных при одинаковых параметрах роста методом конденсации углерода из газовой фазы. На рисунке 4.29 представлена характерная для пленок ВАХ и картина распределения эмиссионных центров.

Тестирование данных пленок проводилось в составе лабораторного прототипа электронной пушки, предназначенного для использования в космическом аппарате, и в условиях, наиболее приближенных к условиям, которые будут иметь место при его работе в космосе. Основные требования на характеристики прототипа пушки были следующие: работа в течение времени порядка 1000 часов при давлении 10^{-6} - 10^{-7} Торр; уровень автоэмиссионного тока порядка 2-5 мА при напряжении 200-400 В.

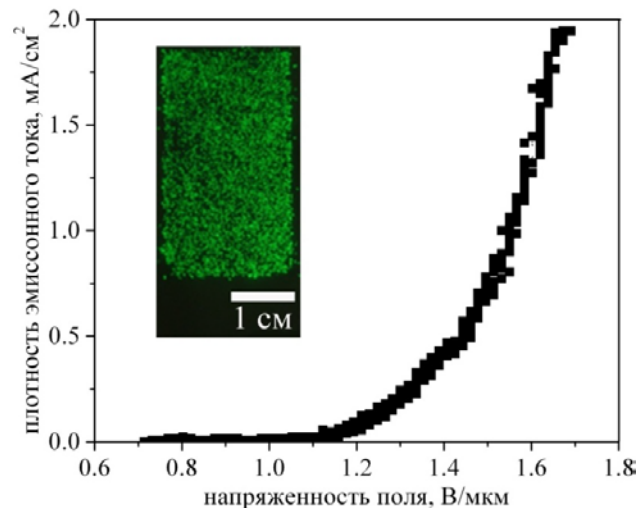


Рис. 4.29. Типичная ВАХ и картина распределения эмиссионных центров для автоэмиссии из НГ катода.

В конструкции электронной пушки НГ катод был отделен от анода с помощью изолятора, выполненного из каптона, толщина которого варьировалась в диапазоне 50-100 нм для разных прототипов электронных пушек. Катод, каптоновый изолятор и анод фиксировались диэлектрическими винтами между алюминиевыми опорной и прижимной пластинами (Рисунок 4.30). В качестве анода использовалась сетка, изготовленная из пластины $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si-Si}_3\text{N}_4$ толщиной 300 мкм. В пластине методом химического жидкого травления были изготовлены 6 прямоугольных областей, в каждой из которых методом ионного травления были образованы сетки с размером ячейки 100×100 мкм и решеткой в 1 мкм толщиной и 6 мкм шириной. Для обеспечения проводящих свойств анода, изготовленная сетка была покрыта слоем меди толщиной 1 мкм.

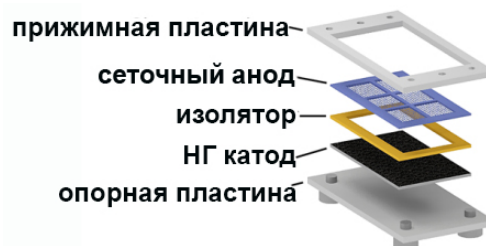


Рис. 4.30. Схема прототипа электронной пушки.

Тестирование катода в электронной пушке проводилось при приложении постоянного напряжения между НГ катодом и сеткой при параметрах, соответствующих работе в космическом аппарате, приведенных выше. Со временем происходило уменьшение плотности получаемого с катода автоэмиссионного тока, J . На рисунке 4.31 представлена характерная зависимость плотности тока от времени. В данном тесте в момент времени $t \sim 14$ дней была произведена корректировка значения прикладываемого напряжения с 350 В до 380 В для достижения рабочей плотности тока пушки порядка 1 мА/см^2 .

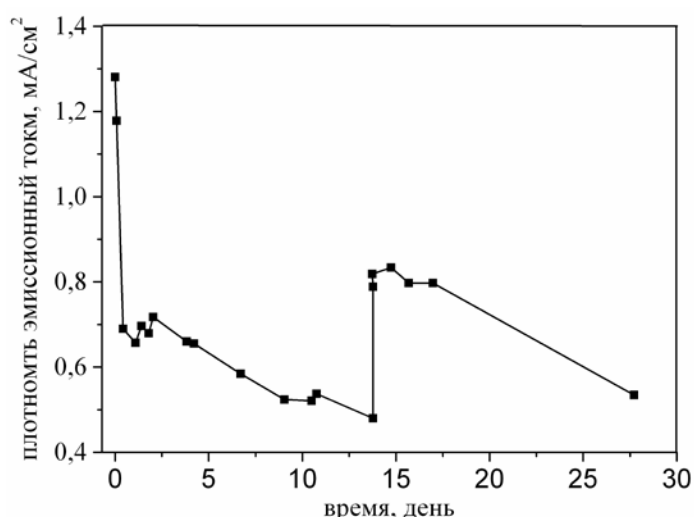


Рис. 4.31. Зависимость плотности автоэмиссионного тока из НГ катода от времени в составе электронной пушки. На 14 день произведено увеличение приложенного напряжения для поддержания общего уровня эмиссионного тока.

Проведенное тестирование показало, что характеристики НГ катодов полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым для электронной пушки. Для использования электронной пушки в составе прототипа космического аппарата, были изготовлены нанографитные пленки на плоских никелевых подложках размером $2,2 \times 1,3 \text{ см}^2$ и толщиной 1 мм. При росте пленок были подобраны следующие оптимальные основные параметры синтеза $P=9,6 \text{ кПа}$, ток разряда $I=6,3 \text{ А}$, концентрация метана в смеси 6-10 %, температура подложки $850-1000 \text{ }^\circ\text{C}$, соответствующие получению

нанографитных пленок с наилучшими АЭ характеристиками. Изготовленные НГ катоды были установлены в электронной пушке на аппарате ETSCube-1[144]. Космический аппарат массой 1,043 кг и размерами 10×10×11,35 см был изготовлен в Тартуском университете и запущен 7 мая 2013 года для испытания эффекта электрического паруса на низкой околоземной орбите. На момент написания диссертационной работы испытания проходят успешно, космический аппарат находится на орбите в течение 1,5 лет.

Заключение

Таким образом, в данной работе были изготовлены катоды на основе наноструктурированных материалов с преимущественно графитоподобным типом межатомных связей, включая углеродные нанотрубки, кристаллиты графита нанометровой толщины (наностенки) и слои графена. Было проведено сравнительное исследование автоэлектронной эмиссии из этих катодов, исследование влияния длительности работы, уровня давления остаточных газов и воздействия термического окисления на структуру нанографитного материала, а также изменений эмиссионных характеристик, обусловленных возникающими структурными изменениями. Исследование катодов проводились как в лабораторных измерительных установках, так и в составе прототипов электровакуумных приборов и устройств. На основе обобщения полученных экспериментальных данных были предложены механизмы, объясняющие взаимосвязь структурно-морфологических характеристик нанографитных катодов с их эмиссионными свойствами, а также механизмы изменения структурных характеристик и автоэмиссионных свойств под воздействием различных факторов в процессе изготовления электронных приборов и эксплуатации нанографитных катодов.

Основные выводы работы:

1. Установлено, что для углеродных нанотрубок и графена наблюдаются гистерезисные эффекты в зависимости автоэмиссионного тока от приложенного напряжения. Предложено объяснение данных эффектов в рамках предположения об обратимых изменениях геометрической формы механически упругих эмиттеров в результате действия пондеромоторных сил.

2. Определена зависимость автоэмиссионных характеристик катодов на основе нанографитных пленок от уровня давления остаточных газов и длительности их эксплуатации. Установлено, что при постоянном приложенном напряжении происходит снижение уровня тока со временем, связанное как с обратимыми, так и необратимыми изменениями

автоэмиссионных характеристик катодов. Предложено объяснение возникновения необратимых изменений на основе локального разрушения атомной структуры наиболее эффективных эмиссионных центров в результате ионной бомбардировки. Обратимые изменения объяснены процессами адсорбции/десорбции молекул остаточных газов, происходящими на поверхности пленки.

3. Определено влияние термического окисления нанографитных катодов на их структурные и автоэмиссионные свойства. Установлено, что при температуре окисления до 650 °С не происходит существенных изменений в автоэмиссионных характеристиках катодов, при этом наблюдаются заметные изменения в структурных характеристиках с образованием сквозных отверстий в структуре наностенок, составляющих нанографитную пленку. Установлено, что при температуре окисления выше 650 °С происходит удаление наноалмазного слоя, присутствующего в промежутке между нанографитной пленкой и подложкой, и отслоение пленки от подложки под действием прикладываемого напряжения.

4. Установлено, что при нанесении на поверхность нанографитного катода тонких пленок оксида титана пороговое поле увеличивается с ростом толщины пленки. Определено, что существенные изменения автоэмиссионных характеристик происходят при толщине пленки более 150 нм. Показано, что основной вклад в автоэмиссионный ток из нанографитного катода дают острийные структуры (наносвитки), расположенные на поверхности пленки.

5. Продемонстрирована возможность создания нанографитных холодных катодов большой площади, а также возможность применения таких катодов в электронной пушке для космических аппаратов с двигателем, работающим по принципу электрического паруса.

Выражаю огромную благодарность моему научному руководителю профессору Образцову Александру Николаевичу за общее руководство и организацию научной деятельности; научному сотруднику Клещу Виктору Ивановичу за неоценимую поддержку, постоянное внимание, помощь в работе и плодотворное обсуждение результатов; Ринату Рамиловичу Исмагилову, Екатерине Александровне Образцовой, Денису Бандурину, Ивану Обронову за помощь в проведении экспериментов; Эско Кауппинену за предоставленные образцы; коллегам по Лаборатории углеродных материалов: Петру Швецу, Матвею Долганову, Екатерине Хестановой, Анастасии Тюрниной; всем сотрудникам физического факультета МГУ им. Ломоносова, в особенности сотрудникам кафедры полимеров и кристаллов, а также коллегам из других институтов, в особенности Ф. Туяковой, Е.Д. Образцовой, А. Волкову, А. Орехову; моим родителям, друзьям и супругу.

Список публикаций по результатам, представленным в работе

1. V.I. Kleshch, E.A. Vasilieva, S.A. Lyashenko, I.V. Obronov, A.V. Turnina, A.N. Obraztsov, Surface structure and field emission properties of few-layer graphene flakes, *Physica Status Solidi*. – 2011. – V. 248. - №. 11. – P. 2623–2626.
2. Elena A. Vasilyeva, Victor I. Kleshch, and Alexander N. Obraztsov, Effect of Residual Gas Pressure on Field Electron Emission from Nanographite Films, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* – 2012. – V.7. – P. 41-45.
3. Е.А. Васильева, В.И. Клещ, А.Н. Образцов, Влияние уровня вакуума на автоэлектронную эмиссию из нанографитных пленок, *ЖТФ*. – 2012. – Т.82. - №7. – С. 107-111.
4. Denis A. Bandurin, Victor I. Kleshch, Elena A. Smolnikova, Ivan V. Obronov, Albert G. Nasibulin, Esko I. Kauppinen, and Alexander N. Obraztsov, Scanning Anode Field Emission microscopy of Nanocarbons, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* – 2013. – V.8. – P. 114-118.
5. Ivan V. Obronov, Victor I. Kleshch, Elena A. Smolnikova, Denis A. Bandurin, and Alexander N. Obraztsov, Field Emission Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films, *J. Nanoelectron. Optoelectron.* – 2013. – V.8. – P.71-74.
6. Alexander N. Obraztsov, Victor I. Kleshch and Elena A. Smolnikova, A nanographite cold cathode for an energy-efficient cathodoluminescent light source, *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2013. – V. 4. – P. 493-500.
7. Victor I. Kleshch, Elena A. Smolnikova, Andrey S. Orekhov, Taneli Kalvas, Olli Tarvainen, Janne Kauppinen, Antti Nuottajärvi, Hannu Koivisto, Pekka Janhunen, and Alexander N. Obraztsov, Nano-graphite cold cathodes for electric solar wind sail, *Carbon*. – 2015. – V.81 – P. 132-136.

Тезисы докладов и сообщений, опубликованных в материалах конференций

1. Е.А. Васильева, Зависимость автоэмиссионных характеристик нанографитных катодов от уровня давления остаточных газов. XVI

международная молодежная конференция «Ломоносов-2010», Москва, 12-15 апреля 2010.

2. E. A. Vasilieva, V. I. Kleshch, A. N. Obraztsov, Effect of residual gases on field emission from nanographite films, Second International workshop «Nanocarbon Photonics and Optoelectronics» Koli (Finland), 1-6 August 2010, P. 83.
3. Victor I. Kleshch, Elena A. Vasilyeva, Sergey A. Lyashenko, Anastasia V. Turnina, Alexander N. Obraztsov, Surface structure and field emission properties of few-layer graphene flakes, 25th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), 26 February - 05 March 2011, P.96
4. A.N. Obraztsov, V.I. Kleshch, S.A. Lyashenko, E.A.Vasilieva, A.P. Volkov, Field Emission Properties and Application of Nanographite Films, Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy, Moscow, 12-16 September 2011, P.144.
5. E.A. Vasilieva, V.I. Kleshch, A.N. Obraztsov, Degradation of field emission properties of nanographite films at high residual gases pressure, Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy, Moscow, 12-16 September 2011, P.188
6. Смольникова Е.А. Корреляция между автоэмиссионными свойствами и структурой поверхности нанографитных пленок, XIX международная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», Москва, 9-13 апреля 2012
7. E.A.Smolnikova, V.I. Kleshch, A.N. Obraztsov, Optoelectronic Properties of Diamond Materials, Third International workshop «Nanocarbon Photonics and Optoelectronics», Polvijärvi (Finland) , 29 июля – 4 августа 2012, P.76
8. D.A. Bandurin, V.I. Kleshch, E.A.Smolnikova, A.N. Obraztsov, Characterisation of Nanocarbon Films Using Scanning Field Emission

- Microscopy, Third International workshop «Nanocarbon Photonics and Optoelectronics», Polvijärvi (Finland) , 29 июля – 4 августа 2012, P.77.
9. V.I. Kleshch, D.A. Bandurin, E.A.Smolnikova, A.N. Obraztsov, Scanning anode field emission microscopy of nanocarbons, Third International workshop «Nanocarbon Photonics and Optoelectronics», Polvijärvi (Finland) , 29 июля – 4 августа 2012, P.90.
- 10.V.I. Kleshch, E.A. Smolnikova, D.A. Bandurin, A.N. Obraztsov, Field electron emission from CVD graphene, 27th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), 02-09 March 2013, P.98
11. Бандурин Д.А., Смольникова Е.А. Автоэлектронная эмиссия из графеновых пленок на диэлектрических подложках, XX международная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», Москва, 8-13 апреля 2013.

Список использованной литературы

1. Елинсон, М.И. Автоэлектронная эмиссия [Текст]/ М.И. Елинсон, Г.Ф. Васильев, Под ред.Зернова Д.В. – М.: «Гостехиздат», 1958. – 272 с.
2. Wood, R.W. A New Form of Cathode Discharge and the Production of X Rays together with Some Notes on Diffraction [Текст]/R.W. Wood// Phys. Rev. Series I). - 1997. – V. 5. – № 1. – P. 1-10.
3. Fowler, R.H. Electron emission in intense electric fields [Текст]/ R.H. Fowler, L. Nordheim //Proc. Roy. Soc. ser. A. – 1928. – V. 119. – № 781.– P. 173-181.
4. Елинсон, М.И. Ненакаливаемые катоды [Текст]/ М.И. Елинсон, Г.А. Кудинцева, Ю.А. Кулюпин [и др.], Под ред. Елинсона М.И. – М.: Сов. радио, 1971. – 336 с.
5. Fursey, G.N. Field emission in vacuum microelectronics [Текст]/ G.N. Fursey - NY.: Kluwer Academic Publishers, 2005. – 205 p.
6. Gomer, R. Field Emission and Field Ionization [Текст]/ R. Gomer// MA.: Harvard University Press, 1961 – 195 p.
7. Spindt, C.A. A thin-film field-emission cathode [Текст]/ C.A. Spindt //J. Appl. Phys. – 1968 - V. 39 - Iss. 7 - P.3504-3505.
8. Киселев, В.Ф. Основы физики поверхности твердого тела [Текст]/ В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев– М.: Изд-во МГУ, 1999 – 284 с.
9. Моргулис, Н.Д. К вопросу об эффекте Шоттки для сложных полупроводниковых катодов [Текст]/ Н.Д. Моргулис // ЖЭТФ. – 1946. – Т. 16. - № 11. –С. 959-964.
10. Stratton, R. Field emission from semiconductors [Текст]/ Robert Stratton // Proc. Phys. Soc. (London). – 1955. – V. 68. – P. 746-757.
11. Stratton, R. Theory of field emission from semiconductors [Текст]/ Robert Stratton// Phys. Rev. –1962. – V. 125. – № 1. – P. 67-82.

12. Фурсей, Г.Н. Особенности полевой эмиссии полупроводников [Текст]/ Г.Н. Фурсей, Л.М. Баскин // Микроэлектроника – 1997. – Т. 26. – № 2. –С. 117-122.
13. Фурсей, Г. Н. Свойства нанометровых автоэлектронных эмиттеров [Текст] /Г.Н. Фурсей, Д. В. Глазанов, Л. М. Баскин [и др.] // Вакуумная Микроэлектроника – 1997 – Т. 26 - Вып. 2 - С. 89-96.
14. Xiang, B. Field-emission properties of TiO_2 nanowire arrays [Текст] / B. Xiang, Y. Zhang, Z. Wang [и др.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005 - V. 38 - P. 1152–1155.
15. Xavier, S. Stable field emission from arrays of vertically aligned free-standing metallic nanowires [Текст] / S. Xavier, S. Tempfli, E. Ferain [и др.]// Nanotechnology. – 2008. – V. 19. – P. 215601.
16. Баскин Л.М. Влияние термоупругих напряжений на процессы разрушения острых автокатодов и переход к взрывной эмиссии [Текст] / Л.М. Баскин, Д.В. Глазанов, Г.Н. Фурсей // ЖТФ. – 1989. – Т. 59. – № 5. – С. 130-133.
17. Павлов, В.Г. Влияние объемного заряда эмитированных электронов на полевую электронную эмиссию [Текст] / В.Г. Павлов // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. – № 12. – С. 72-79.
18. Fursey, G.N. Deviations from the Fowler-Nordheim theory and peculiarities of field electron emission from small-scale objects [Текст] / G.N. Fursey, D.V. Glazanov // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1998. – V. 16. – № 2. – P. 910-915.
19. He, J. Derivation of the image interaction for non-planar pointed emitter geometries: application to field emission I-V characteristics [Текст] / J. He, P.H. Cutler, N.M. Miskovsky [и др.]// Surf. Sci. – 1991 - V. 246 - P. 348-364.
20. Cutler, P.H. Theory of electron emission in high fields from atomically sharp emitters: Validity of Fowler-Nordheim equation [Текст] / P.H. Cutler, J. He,

- N.M. Miskovsky [и др.] // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1993. – V. 11. – № 2. – P. 387-391.
21. Modinos, A. Surface density of states and field emission [Текст] / A. Modinos, N. Nicolaou // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13. – № 4. – P. 1536-1547.
 22. Lee, C. Field emission of metal nanowires studied by first-principles methods [Текст] / C. Lee, B. Lee, J. Ihm, S. Han, // Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – P. 475706.
 23. Брандт, Н.Б. Квазичастицы в физике конденсированного состояния [Текст] / Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский - М.:ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 632 с.
 24. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справочник [Текст] / Под ред. Курдюмова А.В., Малоговеца В.Г., Новикова Н.В. [и др.] - М.: Металлургия, 1994. - 318 с.
 25. The Properties of Diamond [Текст] / Ed. by Field J.E. – London: Academic Press, 1990 – 675 p.
 26. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела [Текст] В 2 т. Т. 1./ Н. Ашкрофт, Н. Мермин - М.: Мир, 1979 – 458 с.
 27. Van der Weide, J. Negative-electron-affinity effect on the diamond (100) surface [Текст] / J. Van der Weide, Z. Zhang, P.K. Baumann [и др.] // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 5803-5806.
 28. Baumann, P. K. Electron affinity and Schottky barrier height of metal–diamond (100), (111), and (110) interfaces [Текст] / P. K. Baumann, R. J. Nemanich // J. Appl. Phys. – 1998. - V. 83 - Iss. 4 - P.2072-2082.
 29. Nemanich, R.J. Electron emission properties of crystalline diamond and III-nitride surfaces [Текст] / R.J. Nemanich, P.K. Baumann, M.C. Benjamin, // Appl. Surf. Sci. – 1998 – V. 130 - P.694-703
 30. Kalish, P. The search for donors in diamonds [Текст] / P. Kalish // Diamond Rel. Mat. – 2001.– V. 10. –P. 1749-1755.

31. Givargisov, E.I. Microstructure and field emission of diamond particles on silicon tips [Текст] / E.I. Givargisov, V.V. Zhirnov, A.N. Stepanova [и др.] // Appl. Surf. Sci. – 1995. - V. 87/88 - P. 24-30.
32. Salvatori, S. Field- and photo-emission properties of CVD-diamond with different microcrystalline structure [Текст] / S. Salvatoria, E. Brugnolia, M.C. Rossia, F. Pinzarib// Diamond Rel. Mat. – 2001.– V. 10. –P. 852-857.
33. Geis, M.W. A new surface electron-emission mechanism in diamond cathodes [Текст] / M.W. Geis, N.N. Efremov, K.E. Krohn [и др.] // Nature. – 1998. – V. 393. – P. 431-435.
34. Talin, A.A. The relationship between the spatially resolved field emission characteristics and the Raman spectra of nanocrystalline diamond cold cathode [Текст] / A.A. Talin, L.S. Pan, K.F. McCarty [и др.] // Appl. Phys. Lett. – 1996. - V.69. - №. 25. - P. 3842-3844.
35. Koutecky, J. An interpretation of the conditions for the existence of shockley surface states [Текст] / J. Koutecky // Czech. J. Phys. B. – 1961. – V.11. - P. 565-571
36. Bandis, C. Simultaneous field emission and photoemission from diamond [Текст] / C. Bandis, B.B. Pate // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69. – № 3. – P. 366-368.
37. Frolov, V.D. Electronic properties of the emission sites of low-field emitting diamond films [Текст] / V.D. Frolov, A.V. Karabutov, S.M. Pimenov, V.I. Konov // Diamond Rel. Mat. – 2000. – V. 9. – P. 1196-1200.
38. Pradhan, D. Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond film and its field emission properties [Текст] / D. Pradhan, Y.C. Lee, C.W. Pao [и др.] // Diamond Rel. Mat. – 2006. – V. 15. – P. 2001-2005.
39. Spitsyn B.V. Growth of Diamond Films from the Vapor Phase, Handbook of Crystal Growth [Текст] - Amsterdam: Elsevier - 1994. – V.3. – P.401-456.
40. Kelly, B.T. Physics of graphite [Текст] / B.T Kelly - London: Applied Science Publisher, 1981. –477 p.

41. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены [Текст]/ Э.Г. Раков. - М.: Логос, 2006 – 376 с.
42. Saito, R. Physical Properties of Carbon Nanotubes [Текст]/ R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus – London: Imperial College Press, 1998 - 259 p.
43. Carbon Materials for Advanced Technologies [Текст]/ Ed. by T.D. Burchell – London: Pergamon, 1999 – 540 p.
44. Chuvilin, A.L. Chiral carbon nanoscrolls with a polygonal cross-section [Текст] / A.L. Chuvilin, V.L. Kuznetsov, A.N. Obraztsov // Carbon. – 2009. – V. 47. – P.3099-3105.
45. Geim, A. K. The rise of graphene [Текст] / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nat. Mater. – 2007. - V. 6. - №.3. - P. 183–91
46. Shang, N.G. Uniform carbon nanoflake films and their field emissions [Текст]/ N.G.Shang, F.C.K. Au, X.M. Meng // Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 358. – № 3. – P. 187-191.
47. Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon [Текст]/ S. Iijima // Nature. – 1991. – V.354. – P. 56-58.
48. Dresselhaus, M.S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes [Текст]/ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund - San Diego, California, USA: Academic Press, 1996 –965 p.
49. Gulyaev, Yu.V. Field emitter arrays on nanofilament carbon structure films [Текст]/ Yu.V. Gulyaev, L.A. Chernozatonskii, Z.Ja. Kosakovskaya [и др.] // Technical Digest 7th Int. Vacuum Microelectronics Conf., 1994,Grenoble – 1994. – P. 322-325.
50. Chernozatonskii, L.A. Electron field emission from nanofilament carbon films [Текст]/ L.A. Chernozatonskii, Yu.V. Gulyaev, Z.Ja. Kosakovskaja [и др.] // Chem. Phys. Lett. – 1995. – V. 233. – P. 63-68.
51. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства [Текст] / А.В. Елецкий // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 4. – С. 401-438.

52. Rinzler, A.G. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire [Текст] / A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev [и др.]// Science. – 1995. – V. 269. – № 5230. – P. 1550-1553
53. Araidai, M. Field emission mechanisms of graphitic nanostructures [Текст] / M. Araidai, Y. Nakamura, K. Watanabe // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P. 245410-1-245410-5.
54. Bonard, J.-M. Field emission from single-wall carbon nanotube films [Текст] / J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stockli // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 73. – №.7. – P. 918-920.
55. Obratsov, A.N. Chemical vapor deposition of carbon films: in-situ plasma diagnostics [Текст] / A.N. Obratsov, A.A. Zolotukhin, A.O. Ustinov [и др.] // Carbon. – 2003. – V.41. - №.4. – P.836-839.
56. Obratsov, A.N. Low-field electron emission from nanocarbons [Текст] / A.N. Obratsov, Al.A. Zakhidov // Diamond Rel. Mat.- 2004. - V. 13 - P. 1044–1049
57. Chuvilin, A.L. Chiral carbon nanoscrolls with a polygonal cross-section [Текст] / A.L. Chuvilin, V.L. Kuznetsov, A.N. Obratsov // Carbon. – 2009. – V.47. – P. 3099-3105.
58. Obratsov, A.N. Aligned carbon nanotube films for cold cathode applications [Текст] / A.N. Obratsov, I. Pavlovsky, A.P. Volkov [и др.]// J. Vac. Sci. Technol. B – 2000. - V. 18 - №. 2. – P. 1059-1063.
59. Захидов, Ал. А. Статистический анализ низковольтной автоэлектронной эмиссии из наноуглерода [Текст] / Ал. А. Захидов, А.Н. Образцов, А.П. Волков, Д.А. Ляшенко // ЖЭТФ. – 2003. – Т. 124. – №. 6. – С. 1391-1397.
60. Obratsov, A.N. Cold and Laser Stimulated Electron Emission from Nanocarbons [Текст] / A.N. Obratsov, V.I. Kleshch // J. Nanoelectron. Optoelectron. – 2009. – V. 4. – P. 207-219.

61. Vincent, P. Modelization of resistive heating of carbon nanotubes during field emission [Текст] / P. Vincent, S. T. Purcell, C. Journet, V.T. Binh // Phys. Rev. B. – 2002. - V. 66. - P. 075406-1-075406-5.
62. Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Часть 1.
63. Novoselov, K. S. Electric field effect in atomically thin carbon film [Текст] / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [и др.] // Science. – 2004. – V. 306 - №.5696 – P.666–669.
64. Nelson, R. Fluctuations in membranes with and hexatic order [Текст] / R. Nelson, L. Peliti // J. Physique – 1987. - V. 48 - P. 1085–1092.
65. Meyer, J. C. The structure of suspended graphene sheets [Текст] / J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson // Nature. – 2007. - V. 446. - P. 60–63.
66. Nandamuri, G. Chemical vapor deposition of graphene films [Текст] / G. Nandamuri, S. Roumimov, R. Solanki // Nanotechnology. – 2010. - V. 21. - №. 14. - P. 145604.
67. Xiao, Z. Field electron emission characteristics and physical mechanism of individual single-layer graphene [Текст] / Z. Xiao, J. She, S. Deng [и др.] // ACS Nano – 2010. - V. 4. - №. 11. - P. 6332–6336.
68. Huang, C. K. Well-aligned graphene arrays for field emission displays [Текст] / C. K. Huang, Y. Ou, Y. Bie [и др.] // Appl. Phys. Lett. – 2011. - V. 98. - №. 26 – P. 263104.
69. Santandrea, S. Field emission from single and few-layer graphene flakes [Текст] / S. Santandrea, F. Giubileo, V. Grossi [и др.] // Appl. Phys. Lett. – 2011. - V. 98. - №. 16 – P. 163109.
70. Wang, W. Field electron emission characteristic of graphene [Текст] / W. Wang, X. Qin, N. Xu, and Z. Li [и др.] // J. Appl. Phys. - 2011. - V. 109. - №. 4 – P. 044304.
71. Wang, H. M. Fabrication of graphene nanogap with crystallographically matching edges and its electron emission properties [Текст] / H. M. Wang, Z.

- Zheng, Y. Y. Wang [и др.] // Appl. Phys. Lett. - - 2010. - V. 96. - №. 2 – P. 023106 .
72. Yamaguchi, H. Field emission from atomically thin edges of reduced graphene oxide [Текст] / H. Yamaguchi, K. Murakami, G. Eda [и др.] // ACS Nano. – 2011. – V. 5. - №. 6. - P. 4945–4952.
 73. Brodie, I. Vacuum microelectronics in: Advances in Electronics and Electron Physics [Текст] / I. Brodie, C.A. Spindt, NY.: Academic Press, 1992. – 106 p.
 74. Iijima, S. Single-shell carbon nanotubes of 1- nm diameter [Текст] / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature.-1993.-V.363.-P.603-605.
 75. Bethune, D.S. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls [Текст] / D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries [и др.] // Nature.-1993.-V.363.-P.605-607
 76. Yakobson, B.I. Fullerene nanotubes: $C_{1,000,000}$ and beyond [Текст] / B.I. Yakobson, R.E. Smalley // American Scientist.-1997.-V.85.-P.324-333.
 77. Pierard, N. Production of short carbon nanotubes with open tips by ball milling. [Текст] / N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V.335. – P.1–8.
 78. Li, Z. Flame synthesis of few-layered graphene/graphite films [Текст] / Z. Li, H. Zhu, D. Xie [и др.]//Chem. Commun. – 2011. – V.47 – P.3520–3522.
 79. Yuan, L. Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes. [Текст] / L. Yuan, K. Saito, W. Hu, Z. Chen // Chem Phys Lett. – 2001. – V.346. – P.23–28.
 80. Ahmed, W. Emerging Nanotechnologies for Manufacturing ¹[Текст] / Waqar Ahmed Mark J. Jackson – USA.: Elsevier, 2015. – 551 p.
 81. Subrahmanyam, K.S. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method. [Текст] / K.S. Subrahmanyam, L.S. Panchakarla, A. Govindaraj, C.N.R. Rao // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V.113. – P. 4257–4259.

82. Ando, Y. Mass production of high-quality singlewall carbon nanotubes by H₂–N₂ arc discharge. [Текст] / Y. Ando, X. Zhao, S. Inoue [и др.] // *Diamond Rel. Mat.* – 2005. – V.14. – P.729–732.
83. Dhar, S. A new route to grapheme layers by selective laser ablation. [Текст] / S. Dhar, A.R. Barman, G.X. Ni // *AIP Adv.* – 2011. – V.1. – №.2. - P.022109.
84. Moon, J.M. High-yield purification process of singlewalled carbon nanotubes. [Текст] / J.M. Moon, K.H. An, Y.H. Lee [и др.]// *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V.105. – P.5677–5681.
85. Reina, A. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition [Текст] / A. Reina, X.T. Jia, J. Ho [и др.] // *Nano. Lett.* – 2009. – V.9. – P.30–35.
86. Wirth, C.T. Diffusion—and reaction—limited growth of carbon nanotube forests. [Текст] / C.T. Wirth, C. Zhang, G. Zhong [и др.] // *ACS Nano.* – 2009. – V.3. – P.3560–3566.
87. Teo, K.B.K. Field emission from dense, sparse, and patterned arrays of carbon nanofibers. [Текст] / K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga [и др.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V.80. – P.2011–2013.
88. Nasibulin, A.G. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters [Текст] / Albert G. Nasibulin, Peter V. Pikhitsa, Hua Jiang, Esko I. Kauppinen // *Carbon.* – 2005. - V.43. - №.11. – P.2251–2257.
89. Smith, P.A. Electric-field assisted assembly and alignment of metallic nanowires. [Текст] / P.A. Smith, C.D. Nordquist, T.N. Jackson [и др.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V.77. – P. 1399–1401.
90. Kang, S.J. Printed multilayer superstructures of aligned single-walled carbon nanotubes for electronic applications [Текст] / S.J. Kang, C. Kocabas, H.S. Kim // *Nano. Lett.* – 2007. – V.7. – P.3343–3348.
91. Milne, W.I. Carbon nanotubes as field emission sources [Текст] / W.I. Milne, K.B.K. Teo, G.A.J. Amaratunga [и др.] // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V.14. – P.933–943.

92. Koziol, K. High-Performance Carbon Nanotube Fiber [Текст] / Krzysztof Koziol, Juan Vilatela, Anna Moisala [и др.] // Science. – 2007. – V.318. – P.1892 – 1895.
93. Бочаров, Г.С. Влияние экранировки на эмиссионные характеристики холодных полевых катодов на основе углеродных нанотрубок [Текст] / Г.С. Бочаров, А.В. Елецкий // ЖТФ. – 2005. - Т. 75. - №.7. – С. 126-130.
94. Gröning, O. Field emission properties of carbon nanotubes [Текст] /O. Gröning, O. M. Küttel, Ch. Emmenegger, P. Gröning, L. Schlapbach //J. Vac. Sci. Technol. B. – 2003. – V.21. – P.665-678.
95. Kuznetzov, A.A. Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays [Текст] / Alexander A. Kuznetzov, Sergey B. Lee, Mei Zhang [и др.] // Carbon. – 2010. – V.48. – P.41-46.
96. Lee, D.H. Flexible Field Emission of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes/Reduced Graphene Hybrid Films [Текст] / Duck Hyun Lee , Jin Ah Lee , Won Jong Lee , Sang Ouk Kim // Small. – 2011. – V.7. - №.1. – P. 95-100.
97. Jonge, N. Carbon nanotube electron sources and applications [Текст] / N. Jonge, J.-M. Bonard // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 2004. – V. 362. – P. 2239-2266.
98. Saito, Y. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources [Текст] / Y. Saito, S. Uemura // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 169-182.
99. Shearer, C.J. Highly resilient field emission from aligned single-walled carbon nanotube arrays chemically attached to n-type silicon [Текст] / Cameron James Shearer, Jingxian Yu, Kane Michael O'Donnell [и др.]// J. Mater. Chem. – 2008. – V.18. – P. 5753-5760.
100. Obraztsov, A. N. Correlation of field emission properties with morphology and surface composition of CVD nanocarbon films [Текст] / A. N. Obraztsov, O.

- Groning, A. A. Zolotukhin [и др.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2006. – V.15. – P.838-841.
101. Bonard, J.-M. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters [Текст] / J.-M. Bonard, C. Klinke, K.A. Dean, B.F. Coll // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67. – P. 115406
102. Шешин, Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов [Текст] / Е.П. Шешин, М.: МФТИ, 2001. – С. 288.
103. Глебов, Г.Д. Остаточные газы в электронных лампах [Текст] / Под ред. Г.Д. Глебова. – М.: Энергия, 1967. – 328 с.
104. Wadhawan, A. Effects of O₂, Ar, and H₂ gases on the field-emission properties of singlewalled and multiwalled carbon nanotubes [Текст] / A. Wadhawan, R.E. Stallcup, K.F. Stephens [и др.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – № 12. – P. 1867-1869.
105. Dean, K.A. Three behavioral states observed in field emission from single-walled carbon nanotubes [Текст] / K.A. Dean, P. Allmen, B.R. Chalamala // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1999. – V. 17. – №. 5. – P. 1959-1969.
106. Yeong, K.S. Effects of adsorbates on the field emission current from carbon nanotubes [Текст] / K.S. Yeong, J.T.L. Thong // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 233. – P. 20-23.
107. Newton, R.R. Ejection of electrons by ions at high fields [Текст] / R.R. Newton // *Phys. Rev.* – 1948. – V. 73. – P. 1122.
108. Colazzo, R. Two field-emission states of singlewalled carbon nanotubes [Текст] / R. Colazzo, R. Schlessner, Z. Sitar // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 2058-2060.
109. Jonge, N. Low noise and stable emission from carbon nanotube electron sources [Текст] / N. Jonge, M. Allieux, J.T. Oostveen [и др.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87. – P. 133118.
110. Purcell, S.T. Hot Nanotubes: Stable Heating of Individual Multiwall Carbon Nanotubes to 2000 K Induced by the Field-Emission Current [Текст] / S.T.

- Purcell, P. Vincent, C. Journet, V.T. Binh // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 88. – №. 10. – P. 105502-1-105502-4.
111. Umnov, A.G. Field-induced evaporation of carbon nanotubes [Текст] / A.G. Umnov, V.Z. Mordkovich // Appl. Phys. A. – 2001. - V. 73. - P. 301–304.
 112. Wang, Q. Shadow mask field emission display with carbon nanotubes emitters [Текст] / Qilong Wang, Jinchan Wang , Yunsong Di [и др.] // Diamond Relat. Mater. – 2008. – V.17. – P.217-222.
 113. Ghosh, D. Highly transparent and flexible field emission devices based on single-walled carbon nanotube films. [Текст] / Debasish Ghosh, Pradip Ghosh, Masaki Tanemura [и др.] // Chem. Commun. – 2011. – V.47. – P. 4980-4982.
 114. Lahiri, I. An all-graphene based transparent and flexible field emission Device[Текст] / Indranil Lahiri, Ved Prakash Verma, Wonbong Choi //Carbon. – 2011. – V.49. – P.1614-1619.
 115. Croci, M.; A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission [Текст] / M. Croci, I. Arfaoui; T. Stöckli [и др.] // Microelectron. J. – 2004. – V. 35.- P.329–336.
 116. Knapp, W. CRT lighting element with carbon field emitters [Текст] / W. Knapp, D. Schleussner, A.S. Baturin [и др.] // Vacuum. – 2002. – V.69. – P.339–344.
 117. Ozawa, L. Cathodoluminescence and Photoluminescence: Theories and Practical Applications [Текст] / L. Ozawa. – USA.: CRC Press, 2010. – 168 p.
 118. Sugie, H. Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube [Текст] / H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip [и др.] // Appl. Phys. Lett. –2001. – V. 78. – № 17. – P. 2578-2580.
 119. Kim, H.S. Optimum design for the carbon nanotube based micro-focus X-ray Tube [Текст] / Hyun Suk Kim, Edward Joseph D. Castro, Choong Hun Lee // Vacuum. – 2015. – V.111. – P.142-149.

120. Baturin, A.S. Field emission gun for X-ray tubes [Текст] / A.S. Baturin, A.I. Trufanov, N.N. Chadaev, E.P. Sheshin // Nuclear Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.– 2006. – V. 558. – P. 253–255.
121. Milne, W.I. Aligned carbon nanotubes/fibers for applications in vacuum microwave amplifiers [Текст] / W.I. Milne, K.B.K. Teo, E. Minoux [и др.] // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2006. – V. 24. – № 1. – P. 345-348.
122. Choi, I.-M. Development of low pressure sensor based on carbon nanotube field emission [Текст] / I.-M. Choi, S.-Y. Woo // Metrologia. – 2006. – V. 43. – P. 84-88.
123. Rosen, R. Application of carbon nanotubes as electrodes in gas discharge tubes [Текст] / R. Rosen, W. Simendinger, C. Debbault [и др.] // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76. – №.13. – P. 1668-1670.
124. Purcell, S.T., Vincent P., Journet C., Binh V.T. Tuning of Nanotube Mechanical Resonances by Electric Field Pulling [Текст] / S.T. Purcell., P. Vincent, C. Journet, V.T. Binh // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – №.27. – P. 276103.
125. Janhunen, P. Electric solar wind sail: Toward test missions [Текст] / P. Janhunen, P.K. Toivanen, J. Polkko // P.Rev. Sci. Instrum. – 2010. – V.81. – P.111301.
126. Janhunen, P. Electric solar wind sail mass budget model [Текст] / P. Janhunen, A. A. Quarta, G. Mengali // Geosci. Instrum. Method. Data Syst. – 2013. – V.2. – P.85–95.
127. Тюрнина, А.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. [Текст] / А.В. Тюрнина, 2010.
128. www.graphene-supermarket.ru
129. Li, Xuesong. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils [Текст] / Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An [и др.] // Science. – 2009. – V.324. – №. 5932 – P.1312 – 1314.

130. Li, Xuesong. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes [Текст] / Xuesong Li, Yanwu Zhu, Weiwei Cai [и др.] // Nano Lett. – 2009. – V. 9. – №.12. – P. 4359–4363.
131. Ferrari, A. C. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers [Текст] / A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci [и др.] // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.97. – №.18. – P. 187401.
132. Клещ, В.И. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. [Текст] / В.И. Клещ, 2010.
133. Li, C. Effect of adsorbates on field emission from flame-synthesized carbon nanotubes [Текст] / Chun Li, Guojia Fang, Xiaoxia Yang [и др.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41 – P.195401
134. Marchand, M. Ring patterns in high-current field emission from carbon nanotubes [Текст] / Mickaël Marchand, Catherine Journet, Christophe Adessi, Stephen T. Purcell // PHYS. REV. B – 2009. – V. 80. – P. 245425.
135. Saito, Y. Conical beams from open nanotubes [Текст] / Yahachi Saito, Koji Hamaguchi, Koichi Hata // NATURE. – 1997. – V.389. – P. 554-555.
136. Gajewski, S. Purification of single walled carbon nanotubes by thermal gas phase oxidation [Текст] / S. Gajewski, H.-E. Maneck, U. Knoll [и др.] // Diamond Rel. Mat. – 2003.– V. 12. –P. 816-820.
137. Tan, P.H. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones [Текст] / P.H. Tan, S. Dimovski, and Y. Gogotsi // J.Phil.Trans.R.Soc.Lond.A. – 2004. – V.362 – P. 2289-2310.
138. Шешин, Е.П. Вакуумные технологии: Учебное пособие [Текст] / Е.П. Шешин. – Долгопрудный.: Издательский Дом «Интеллект», 2009 – 504 с.
139. Everall, N.J. The effect of laser-induced heating upon the vibrational raman spectra of graphites and carbon fibres [Текст] / N.J Everall, J Lumsdon, D.J Christopher // Carbon. – 1991. – V.29. - №.2. – P.133-137.
140. Min, Y.-S. ZnO nanoparticle growth on single-walled carbon nanotubes by atomic layer deposition and a consequent lifetime elongation of nanotube field

- emission [Текст] / Y.-S. Min, E.J. Bae, J.B. Park [и др.] // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V.90. – P. 263104.
141. Cavanagh, C. A. Atomic layer deposition on gram quantities of multi-walled carbon nanotubes [Текст] / A.S. Cavanagh, C. A. Wilson, A.W. Weimer, S.M. George // Nanotechnology. – 2009. – V.20. – P. 255602.
 142. Wu, B.Y. Fabrication of a Class of Nanostructured Materials Using Carbon Nanowalls as the Templates [Текст] / B.Y. Wu, B. Yang, G. Han [и др.] // Adv. Func. Mater. – 2002. – V.12. – P. 489-494.
 143. Rezaee, M. The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO_2 : An XRD and Raman spectroscopy investigation [Текст] / M. Rezaee, S.M.M. Khoie, and K.H. Liu // CrystEngComm. – 2011. – V.13. - №.16. – P.5055-5061.
 144. Latt, S. ESTCube-1 nanosatellite for electric solar wind sail in-orbit technology demonstration [Текст] / Silver Latt, Andris Slavinskisa, Erik Ilbis [и др.] // Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. – 2014. – V. 63. - 2S. – P. 200–209.