

На правах рукописи



СМОЛЬНИКОВА Елена Александровна

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

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Москва– 2015

**Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном
учреждении высшего образования «Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова» на кафедре физики полимеров и кристаллов
физического факультета.**

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук,
профессор
Образцов Александр Николаевич

Официальные оппоненты: **Попов Михаил Юрьевич**, доктор физико-математических наук, ФГБУ «Технологический Институт Сверхтвердых и Новых Углеродных Материалов» (ТИСНУМ), заведующий лабораторией функциональных наноматериалов
Осадчий Александр Валентинович, кандидат физико-математических наук, Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, старший научный сотрудник.

Ведущая организация: ФГОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)»

Защита состоится «21» мая 2015 в 17 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 при Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2, Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в Отделе диссертаций Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) (Ломоносовский просп., д.27) и на сайте организации (<http://www.phys.msu.ru/rus/research/disser/sovet-D501-002-01/>).

Автореферат разослан « » марта 2015.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 501.002.01
кандидат физико-математических наук

 Лаптинская Т. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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 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 характеристики;
- 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 Winterschool 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.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 144 наименований. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста и содержит 65 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, отражена ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и основные задачи исследований.

В первой главе приведен анализ литературных данных по теме диссертации. Представлен обзор по теоретическим и экспериментальным исследованиям в области

автоэлектронной эмиссии (АЭ), физическим свойствам и методам получения различных углеродных наноструктурированных материалов. Описаны примеры практического применения автоэмиссионных катодов на основе углеродных материалов.

В *первом параграфе* представлены общие сведения по автоэлектронной эмиссии из металлов и полупроводников. Приведены основные положения теории Фаулера-Нордгейма (ФН), описывающей АЭ из плоских металлических эмиттеров как процесс туннелирования электронов в вакуум в результате уменьшения потенциального барьера на границе металл-вакуум под действием сильного внешнего электрического поля [1]. Основным выводом из данной теории является формула ФН, связывающая плотность тока, J , эмитированных электронов с напряженностью поля, E . Согласно данной формуле заметное значение J достигается лишь при E порядка 1 В/нм, что приводит к необходимости приложения высоких напряжений порядка десятков киловольт. Для снижения напряжения на практике используются острийные и лезвийные эмиттеры, форма которых обеспечивает концентрацию силовых линий электрического поля у окончания эмиттера. Такое локальное усиление поля приводит к возникновению АЭ при существенно более низких напряжениях по сравнению с плоскими эмиттерами.

В параграфе рассмотрены некоторые особенности АЭ из наноразмерных эмиттеров, с радиусом острия порядка нескольких нанометров, для которых характерны низкие значения порогового поля и рекордно высокие значения максимальной плотности АЭ тока [2]. Показано, что в настоящее время не существует полной теории АЭ из наноэмиттеров, ввиду сложности описания данного явления для них.

Во *втором параграфе* представлено описание физических и структурных свойств различных наноуглеродных материалов и некоторых особенностей АЭ из них. Ранее в ходе экспериментальных исследований было показано, что для автокатодов на основе углеродных наноматериалов характерна АЭ электронов с особенно высокой эффективностью, проявляющейся в низких значениях пороговых полей, высоких значениях максимальных плотностей тока, высокой стабильности и пр. [3, 4]. При этом было обнаружено, что экспериментально наблюдаемые зависимости в ряде случаев не могут быть объяснены в рамках теории АЭ ФН, что требует проведения их дополнительного изучения.

В *третьем параграфе* описаны основные методы создания АЭ катодов на основе наноуглеродных материалов. Представлена методика аэрозольного роста углеродных нанотрубок, в качестве нового метода, позволяющего снизить количество примесей в готовом продукте [5]. Также представлены результаты ранее проводившихся исследований по получению нанографитных пленок с помощью конденсации углерода из газовой фазы. Пленки, получаемые этим методом без использования катализаторов, не содержат неуглеродных примесей, и катоды на их основе могут быть использованы непосредственно после синтеза без предварительной очистки [4]. Кроме этого, непосредственный рост нанографитной пленки на поверхности подложки обеспечивает хороший электрический и механический контакт отдельных кристаллитов графита с подложкой, что положительно сказывается на потенциальной стабильности таких катодов.

В *четвертом параграфе* рассмотрены основные причины нестабильности работы автоэмиссионных катодов, приводящие к изменению их структурных и АЭ характеристик с течением времени. Показано, что катоды на основе наноуглеродных

материалов позволяют получать стабильную АЭ в течение длительного времени, за счет высокой механической прочности и химической инертности, обусловленных высокой энергией связи между атомами углерода [6, 7].

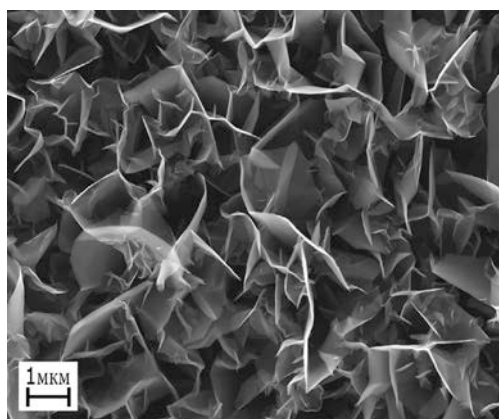
Пятый параграф посвящен примерам практического применения наноуглеродных холодных катодов в составе различных электровакуумных приборов.

На основании анализа литературных данных делается вывод, что наноуглеродные холодные катоды являются привлекательными для применения в различных устройствах в качестве источников электронов. Однако, несмотря на проведенные многочисленные исследования, до настоящего времени остается невыясненным ряд важных научных проблем, связанных с взаимосвязью АЭ со структурными характеристиками наноуглеродных материалов, а также с механизмами изменения этих структурных характеристик под воздействием различных факторов. Выявленные нерешенные проблемы служат основанием для формулировки целей и задач работы.

Во второй главе представлено описание экспериментальных методик, использованных в диссертационной работе. Описаны методы получения нанографитных материалов, методы изучения их состава и структурных свойств, методы модификации поверхности, а также методы исследования АЭ характеристик.

В *первом параграфе* описаны методики получения исследуемых нанографитных материалов – нанографитных пленок (НГ), одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и графена. НГ пленки были получены методом конденсации углерода на поверхность подложки из кремния или никеля из смеси газов CH_4 и H_2 , активированной разрядом постоянного тока. Такие пленки состоят из кристаллитов графита нанометровой толщины – наностенок, ориентированных преимущественно перпендикулярно подложке (Рис.1.). Характерные размеры наностенок составляют 1-5 мкм в высоту и 5-10 нм в толщину. На поверхности пленки присутствуют также углеродные наносвитки острой формы высотой порядка 1-10 мкм, представляющие собой скрученные листы графена.

а)



б)

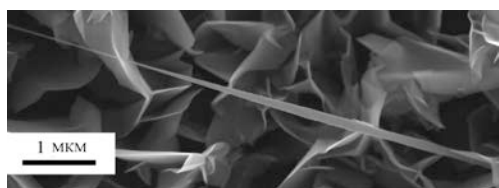


Рис.1.(а) Изображение нанографитной пленки, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). **(б)** РЭМ изображение наносвитка на поверхности пленки.

Пленки ОУНТ были получены аэрозольным методом в университете Аальто (Хельсинки, Финляндия). Пленки состоят из переплетенных между собой нанотрубок диаметром от 0,6 до 2 нм и длиной до 10 мкм (Рис.2.).

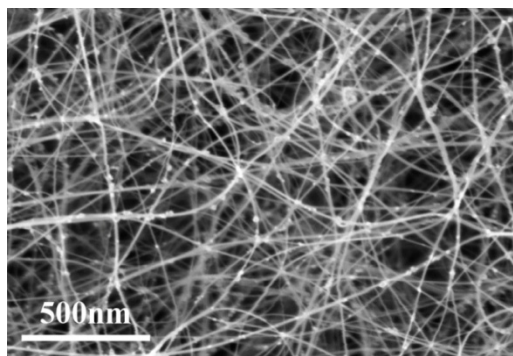


Рис.2. РЭМ изображение пленки ОУНТ [5].

В качестве графеновых пленок использовались образцы, приобретенные в www.graphene-supermarket.ru, которые были изготовлены с помощью метода конденсации углерода из смеси газов H_2 и CH_4 на медные подложки (Рис.3.). Готовые пленки переносились на диэлектрические подложки из кварца.

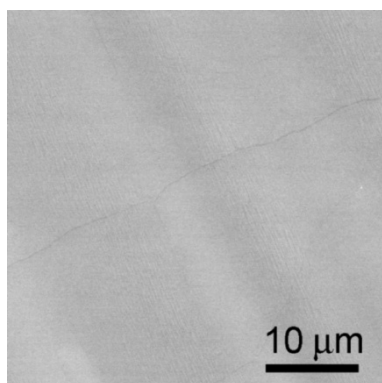


Рис.3. РЭМ изображение графена на медной подложке [8].

Во втором параграфе описаны методики изготовления образцов катодов для исследования их АЭ свойств. НГ пленки исследовались непосредственно после синтеза. ОУНТ, осажденные на нитроцеллюлозный фильтр, механически переносились на кремниевые пластины размером $1 \times 1 \text{ см}^2$. Пленки графена, находящиеся на диэлектрических подложках, механически раскалывались на части размером порядка 0,5 – 2,5 см в ширину и 1-2 см в длину. Исследование АЭ свойства проводилось с края свежего скола графена.

В третьем параграфе представлены методы исследования АЭ свойств катодов. Макроскопические характеристики катодов исследовались в конфигурации с плоским анодом, представляющим собой стеклянную пластину спроводящей пленкой ИТО и слоем катодолюминофора. Исследование АЭ характеристик катодов проводилось при подаче постоянного напряжения с источника Keithley 248 или импульсного напряжения. Для измерения тока эмиссии использовался пикоамперметр Keithley 6485. Исследование микроскопических эмиссионных характеристик катодов проводилось в сканирующем автоэмиссионном микроскопе (SAFEM), где роль анода выполнял вольфрамовый зонд. При сканировании на зонд подавалось положительное напряжение до 500 В и производилось измерение АЭ тока в пределах от 1 нА до 500 нА.

В четвертом параграфе описаны методики исследования состава и структурно-морфологических свойств катода, проведенные с использованием спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) Ramanor U1000 Jobin Yvon и растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 7600F.

В пятом и шестом параграфе описаны методики модификации поверхности нанографитных катодов с помощью термического окисления и атомно-слоевого осаждения. Термическое окисление катодов проводилось при фиксированной

температуре в воздушной атмосфере. Атомно-слоевое осаждение оксида титана, TiO_2 , на поверхность графитной пленки проводилось на оборудовании Beneq TFS 500 при температуре 120 °C с использованием прекурсоров TiCl_4 и H_2O .

В седьмом параграфе описана методика компьютерного моделирования, используемого в работе для численного анализа, с применением пакета Comsol Multiphysics.

Третья глава диссертационной работы посвящена экспериментальному исследованию АЭ из ОУНТ, графена и НГ пленок. В первом параграфе описаны результаты исследования автоэмиссии из ОУНТ, полученных аэрозольным методом. Исследование показало, что для нанотрубок характерна достаточно эффективная АЭ, пороговое поле эмиссии составляет порядка 1-2,5 В/мкм (при плотности тока 0,1 мА/см²), плотность распределения эмиссионных центров $n \sim 10^4$ - 10^5 см⁻². Данные значения соответствуют типичным значениям для ОУНТ, полученных другими методами [3]. Отличительной особенностью АЭ из нанотрубок являлось наличие значительного гистерезиса на вольтамперных характеристиках (ВАХ) при прямом и обратном ходе напряжения, хорошо воспроизводимого при последовательных измерениях (Рис.4). Согласно литературным данным, обычно такого рода эффекты объясняются процессами адсорбции/десорбции остаточных газов на поверхность пленки [9]. Однако измерения, проведенные в ходе данной работы при различном давлении (10^{-6} - 10^{-4} Торр), не показали существенных изменений в размере и форме гистерезиса.

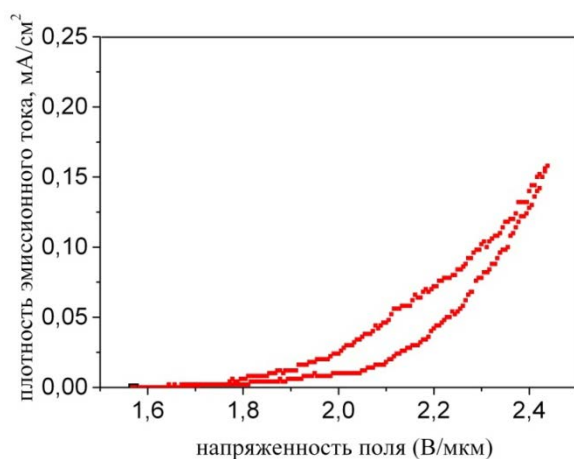


Рис. 4. Типичная ВАХ пленки ОУНТ.

В результате проведенных исследований было показано, что возможной причиной наблюдаемого гистерезиса может являться обратимое изменение морфологии пленки под действием электростатического поля. Трубки, связанные первоначально с другими трубками в пленке адгезионными силами, могут механически подниматься и вытягиваться под действием пондеромоторных сил. В результате этого увеличивается коэффициент усиления поля и возрастает количество эмиссионных центров, а также общая плотность тока АЭ. При уменьшении напряжения ниже некоторого значения силы упругости, возникающие при механической деформации нанотрубок, оказываются больше пондеромоторных сил и пленка частично возвращается в исходное состояние. Подобный механизм возникновения гистерезиса в ВАХ, основанный на обратимых структурных деформациях, происходящих в пленках при приложении поля, предложен также в работе [10] при исследовании автоэмиссии из массивов многостенных углеродных нанотрубок.

Во втором параграфе описаны результаты экспериментального исследования АЭ из пленок графена большой площади, находящихся на диэлектрических подложках. На рисунке 5а представлена типичная ВАХ, полученная для свежего скола пленки графена. Одной из особенностей ВАХ является наличие гистерезиса, выражающееся в различии значений тока при последовательном прямом и обратном ходе напряжения, воспроизводимого при многократных последовательных измерениях. При измерении тока АЭ при постоянном значении напряжения наблюдался стабильный АЭ ток вплоть до значения, соответствующего линейной плотности тока 0,5 мА/см (Рис.5б). При этом на катодолюминесцентном экране наблюдалось порядка 10-20 отдельно различимых эмиссионных центров. Таким образом, был оценен максимальный АЭ ток с одного центра составляющий 25-50 мкА.

Измерения, проведенные при различном уровне давления остаточных газов в камере (Рис.6а), а также при предварительном прогреве образца при температуре 400 °С, в результате которого происходило удаление адсорбатов с поверхности пленки (Рис. 6б), не показали существенных различий в эмиссионной способности графена. Таким образом, наблюдаемый гистерезис в ВАХ графена не может быть объяснен с точки зрения процессов адсорбции/десорбции остаточных газов.

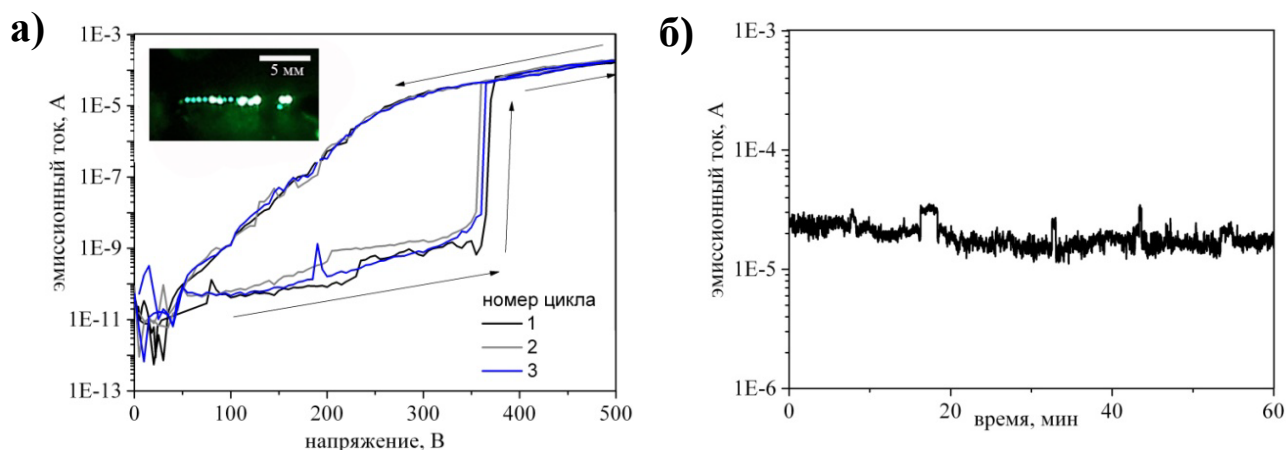


Рис.5.(а) Типичные ВАХ со свежего скола графеновой пленки. Межэлектродное расстояние $d=500$ мкм. Стрелками показано направление изменения напряжения в процессе снятия ВАХ. На вставке картина распределения эмиссионных центров. **(б)** Зависимость тока АЭ от времени ($V=300$ В, $d = 500$ мкм).

Возможной причиной гистерезиса может являться отрыв края пленки от диэлектрической подложки под действием пондеромоторной силы, которая при некоторой величине поля может превысить адгезионные силы сцепления графена с кварцевой подложкой. Отрыв пленки повышает коэффициент усиления поля на краю графена, что приводит к увеличению АЭ тока.

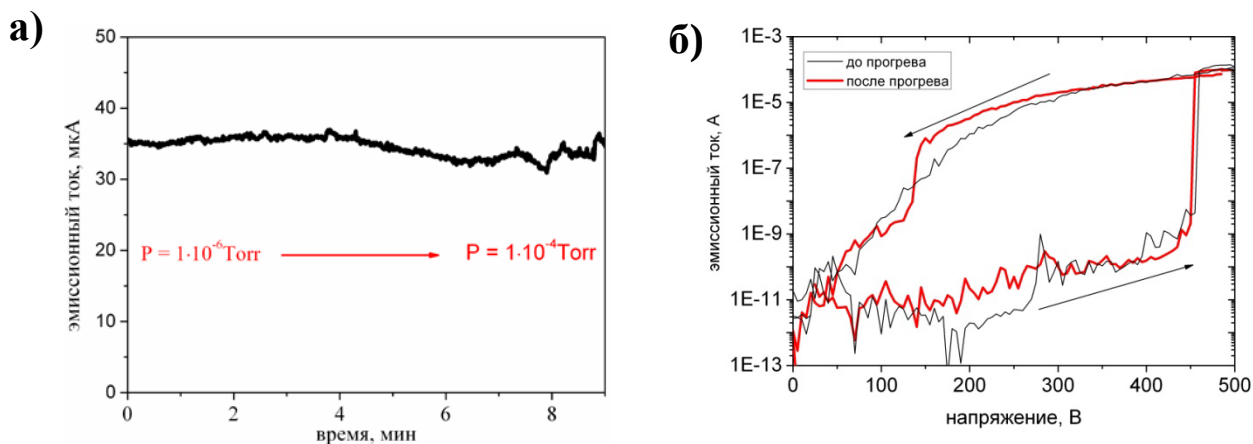


Рис.6. (а) Зависимость автоэмиссионного тока от времени ($V=600$ В) при изменении давления остаточных газов; **(б)** ВАХ графеновой пленки до и после прогрева катода.

В третьем параграфе представлены результаты исследования АЭ из катодов на основе НГ пленок. На рисунке 7 приведены типичные ВАХ и картина распределения эмиссионных центров для НГ пленки. Пороговое поле АЭ для таких пленок составляет величину порядка $E=1-2$ В/мкм (при плотности тока $0,1$ мА/см²), плотность распределения эмиссионных центров $n \sim 10^5$ см⁻². Исследования отдельных эмиссионных центров, проведенное с помощью SAFEM показало, что стабильный АЭ ток с единичного центра наблюдается вплоть до значения $I=10$ мкА (Рис. 7б).

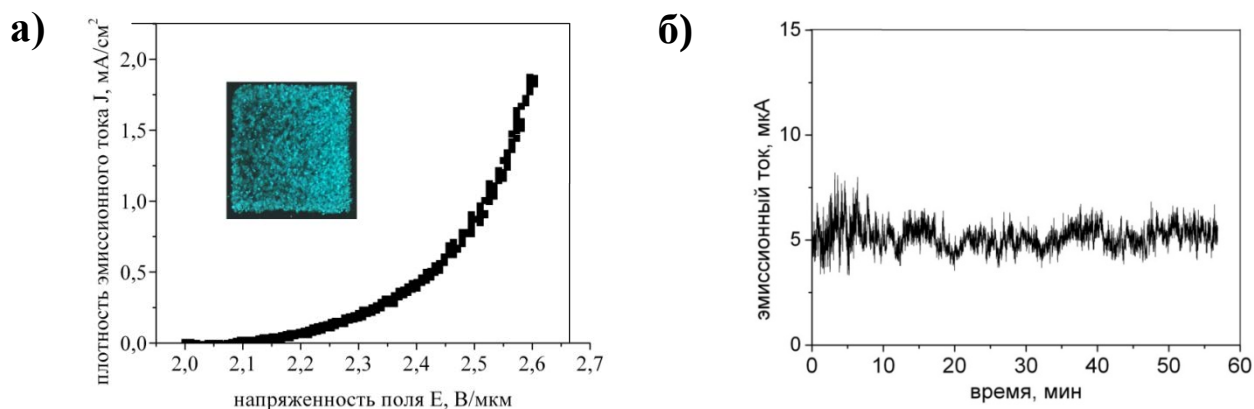


Рис.7. (а) Типичная ВАХ и картина распределения эмиссионных центров для НГ пленки 1×1 см²; **(б)** График зависимости АЭ тока от времени для отдельного эмиссионного центра ($d=18$ мкм, $U=433$ В).

В четвертом параграфе проведено сравнительное исследование АЭ свойств различных материалов на основе графита. Показано, что для нанографитных материалов характерна высокоэффективная АЭ с низкими значениями порогового поля, высокой стабильностью тока, обусловленной механической прочностью, препятствующей их быстрому разрушению под действием пондеромоторных сил, нагрева эмиттеров высоким током и ионной бомбардировки. Однако, в случае графена и углеродных нанотрубок, наблюдаемый гистерезис в ВАХ, связанный с механической гибкостью образцов, может снижать стабильность АЭ свойств этих материалов. Отсутствие подобных эффектов для случая нанографитных пленок положительно выделяет их в ряду исследованных в данной работе и описанных в литературе нанографитных материалов.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена результатам исследований зависимости свойств нанографитных автокатодов от параметров внешней среды и некоторых других видов воздействия на материал, реализуемых в процессе их эксплуатации. В *первом параграфе* проведено исследование влияния остаточных газов и длительности работы нанографитных катодов на их структуру и АЭ свойства. Показано, что при давлении, P , 10^{-5} Торр и ниже наблюдается стабильный АЭ ток в течение времени порядка одного часа. При P выше 10^{-5} Торр происходит падение АЭ тока со временем до уровня, пропорционального давлению (Рис.8).

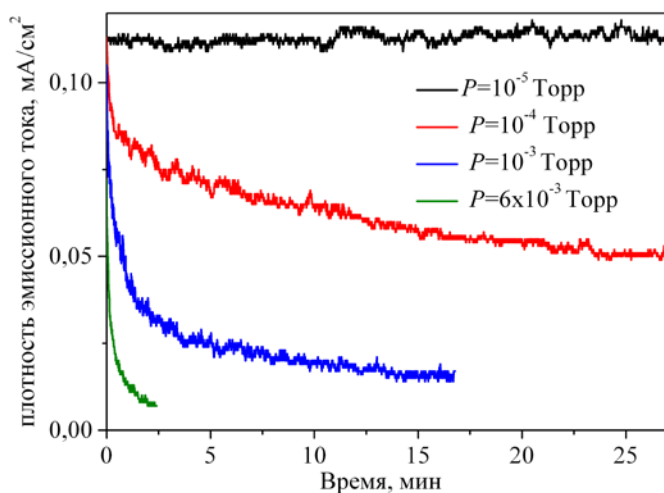


Рис.8. Зависимость плотности АЭ тока из НГ пленки от времени при различном давлении остаточных газов ($U = 1200\text{В}$, $d = 400\text{ мкм}$).

Процесс падения АЭ тока описывается суммой двух экспоненциальных зависимостей $J(t) = J_0 + J_1 e^{-t/T_1} + J_2 e^{-t/T_2}$ с характерными временами T_1 и T_2 , пропорциональными начальному АЭ току и логарифму давления, $\ln(P)$ (Рис.9). При возвращении к начальному давлению 10^{-5} Торр происходит частичное восстановление АЭ тока до уровня, на котором закончился первый быстрый процесс деградации со временем T_1 . Процесс восстановления также описывается экспоненциальной зависимостью $J(t) = J_0 - J_3 e^{-t/T_3}$ с характерным временем T_3 , пропорциональным начальному уровню тока.

Таким образом, при АЭ в условиях низкого уровня давления (менее 10^{-5} Торр) со временем происходят как обратимые, так и необратимые изменения в АЭ способностях катода. Необратимыми изменения могут быть вызваны процессами ионной бомбардировкой поверхности катода. Обратимые изменения могут быть связаны с адсорбцией атомов и молекул остаточных газов на поверхность пленки.

Исследование АЭ свойств НГ катода при его длительной работе проводилось в конфигурации с плоским сеточным анодом и расположенным параллельно катоду так, что в эмиссии участвовала лишь часть катода, расположенная непосредственно под сеткой. Исследования показали, что плотность АЭ тока уменьшалась со временем (Рис.10), при этом процесс падения АЭ тока описывался суммой двух экспоненциальных зависимостей, что совпадало с измерениями, проведенным при высоком уровне вакуума.

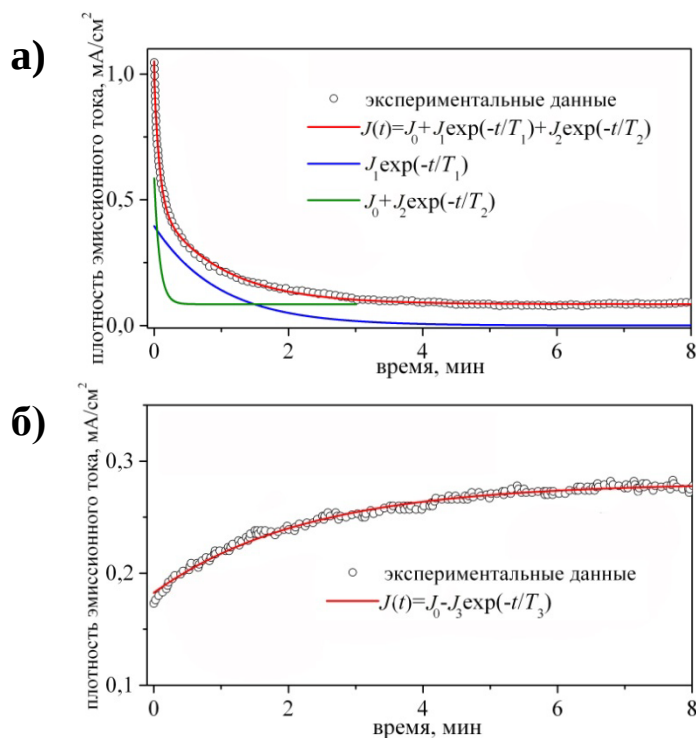


Рис. 9. Зависимость плотности АЭ тока от времени для НГ пленки при: (а) поддержании давления на уровне $P = 3 \times 10^{-3}$ Торр и $U = 750$ В; (б) после откачки до $P = 10^{-5}$ Торр и $U = 750$ В.

РЭМ исследование, проведенное для образцов после деградации их АЭ свойств, показало, что в той области, которая участвовала в эмиссии, РЭМ изображение оказывается ярче, чем для области, не участвовавшей в АЭ (Рис.11а.). На спектрах КРС, зарегистрированных для областей подверженных деградации, при этом наблюдается уширение пиков и увеличение интенсивности пика $D = 1350 \text{ cm}^{-1}$, связанного с количеством дефектов в образце (Рис.11а). Значительное уширение D линии и изменение яркости РЭМ изображения в режиме вторичных электронов может свидетельствовать о появлении аморфной фазы углерода на поверхности катода.

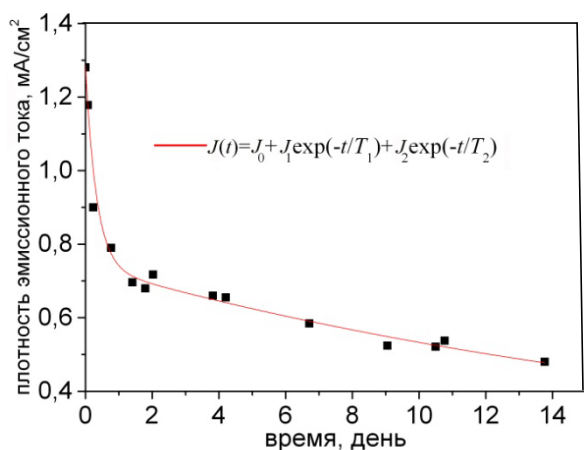


Рис. 10. Зависимость плотности АЭ тока из НГ катода от времени.

Это подтверждается восстановлением спектров КРС после термического окисления образцов при температуре 400°C , в результате которого происходило удаление аморфного углерода. При этом выравнивались яркости РЭМ изображений (Рис.11б). Однако последующего восстановления АЭ способности катода не произошло.

Таким образом, в результате АЭ при низком уровне вакуума и при долговременной АЭ происходят как обратимые, так и необратимые изменения АЭ свойств катода. Необратимые изменения вызваны частичным разрушением материала

катода под действием процессов ионной бомбардировки, в результате которого на поверхности катода возникает аморфная углеродная фаза. Отсутствие видимых изменений в структуре катода говорит о том, что происходит локальное разрушение атомной структуры наиболее интенсивных эмиссионных центров, которое сложно зафиксировать экспериментально из-за малого размера этих областей и их относительно небольшого количества.

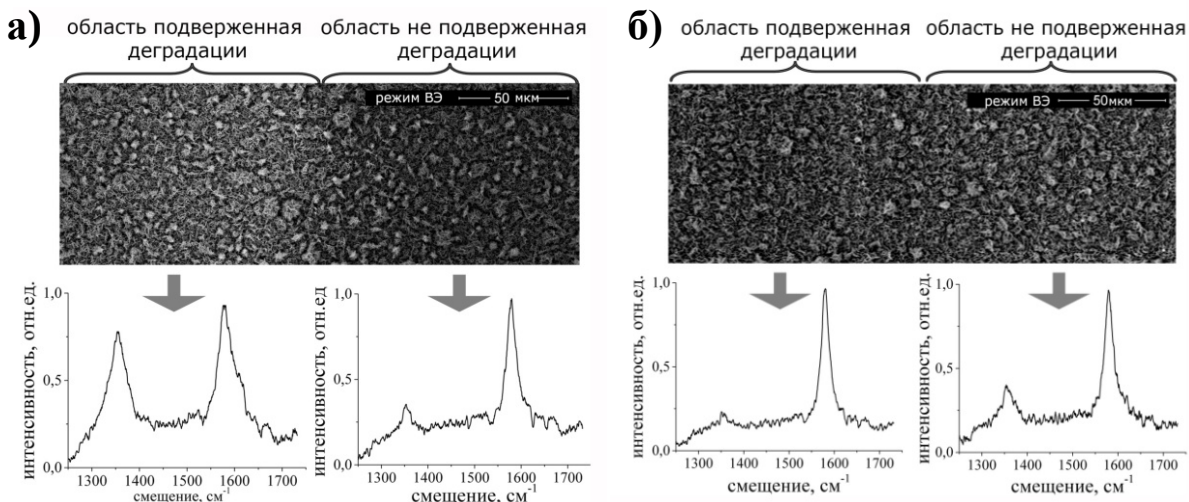


Рис. 11. РЭМ изображения, полученные в режиме вторичных электронов, и КРС спектры областей подверженной и не подверженной деградации (а) до процедуры окисления; (б) после термического окисления при $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Во втором параграфе описаны результаты экспериментального исследования влияния термического окисления при температуре от 300 до 800 °С на структурные и АЭ свойства НГ катодов. Показано, что термическое окисление приводит к образованию отверстий на поверхности наностенок (Рис.12а). При этом в КРС спектре наблюдается уменьшение D-линии, свидетельствующее об удалении дефектных областей. Несмотря на видимые изменения в структуре НГ пленок, АЭ свойства катодов не изменяются при температурах до 600 °С (Рис.12б).

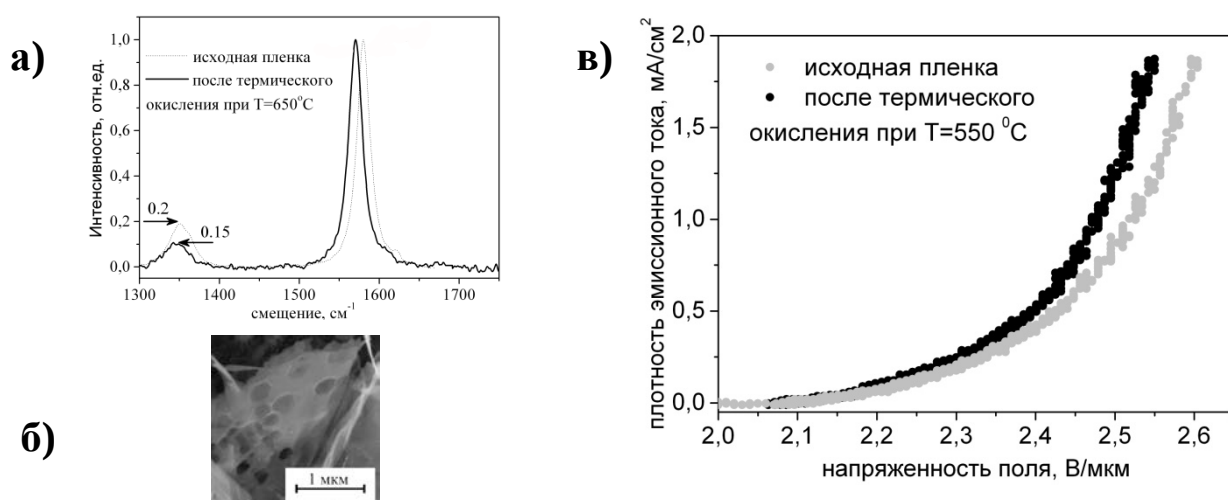


Рис.12. (а) КРС спектр и (б) РЭМ изображение НГ пленки, полученные после термического окисления при температуре $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$; (в) ВАХ для НГ катода до и после термического окисления при $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит выгорание наноалмазного слоя, находящегося между НГ пленкой и кремниевой подложкой, в результате чего пленка теряет контакт с

подложкой и отслаивается от нее под действием поля. Таким образом, окисление при данных температурах приводит к необратимой деградации катода. При $T=800^\circ\text{C}$ происходит полное удаление графитной фазы пленки.

В *третьем параграфе* проведено исследование влияния нанесения тонких слоев оксида титана (TiO_2) различной толщины на поверхность НГ пленок на их АЭ свойства. Показано, что АЭ свойства пленок ухудшаются с увеличением толщины слоя, W (Рис.13). Однако значительные изменения в эмиссионной способности наблюдаются лишь при W более 150 нм. Нанесения тонких пленок без существенных потерь в эмиссионных способностях катода может использоваться с целью увеличения стабильности работы таких катодов.

РЭМ исследование пленок с нанесенным слоем TiO_2 , показало, что наностенки оказываются полностью покрытыми оксидом титана, тогда как на поверхности наносвитков образуются отдельные сферические частицы, увеличивающиеся в диаметре с ростом толщины слоя TiO_2 и образующие сплошное цилиндрическое покрытие вокруг основания наносвитка (Рис. 14а). При этом окончания наносвитков оказываются преимущественно свободными от TiO_2 . На основании этих наблюдений сделан вывод о том, что основной вклад в АЭ ток, наблюдаемый в эксперименте, дают наносвитки.

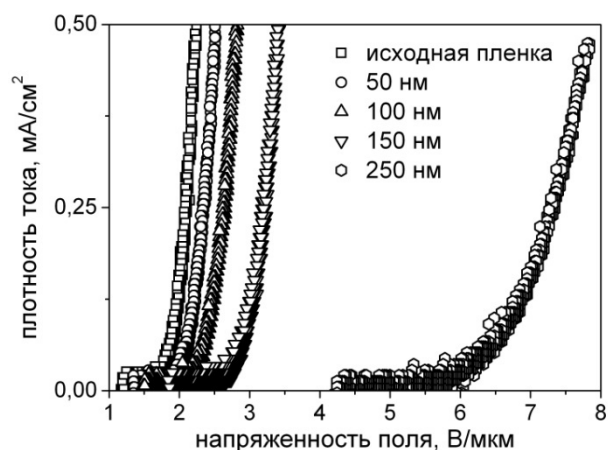


Рис.13. ВАХ для НГ пленок покрытых слоем TiO_2 различной толщины.

Для оценки изменений в АЭ свойствах наносвитков при нанесении оксида титана был проведен численный анализ, где в качестве модели эмиттера служил цилиндр, окруженный у основания внешним коаксиальным цилиндром, моделирующим оксидный слой (Рис.14б). Расчеты показали, что заметное падение АЭ свойств такого эмиттера происходит лишь при условии, что более 90 % его длины покрыто внешним слоем, что согласуется с проведенными экспериментальными исследованиями.

Результаты проведенных исследований показывают, что катоды на основе НГ пленок обладают всеми характеристиками, необходимыми для их успешного использования в устройствах вакуумной электроники. В *четвертом параграфе* приведены примеры их практического применения. Показана возможность создания катодов большой площади методом конденсации углерода из газовой фазы. Также проведено тестирование катодов на основе НГ пленок с целью определения возможности их применения в составе электронной пушки электрического паруса, предназначенного для передвижения космических аппаратов (Рис.15.). Показано, что данные катоды полностью удовлетворяют условиям работы электронной пушки. На основе проведенных исследований были изготовлены катоды с необходимыми характеристиками для установки на космический аппарат ESTCube-1, который был

запущен 7 мая 2013 года и в настоящее время проводятся успешные испытания эффекта электрического паруса.

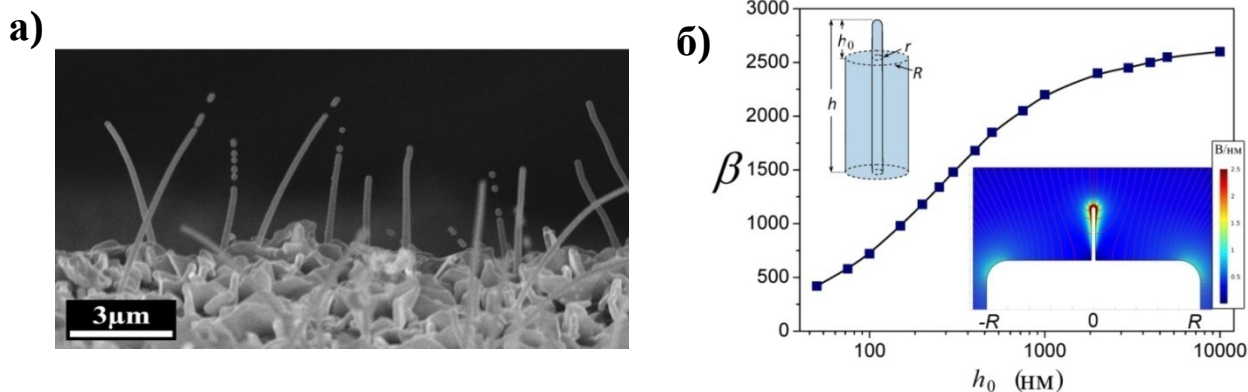


Рис.14.(а) РЭМ изображения НГ пленки, покрытой слоем TiO_2 ($W=250$ нм). **(б)** Зависимость коэффициента усиления β от длины h_0 части эмиттера не покрытой слоем TiO_2 , полученная в результате численного расчета. На вставке распределение напряженности электрического поля у окончания эмиттера.

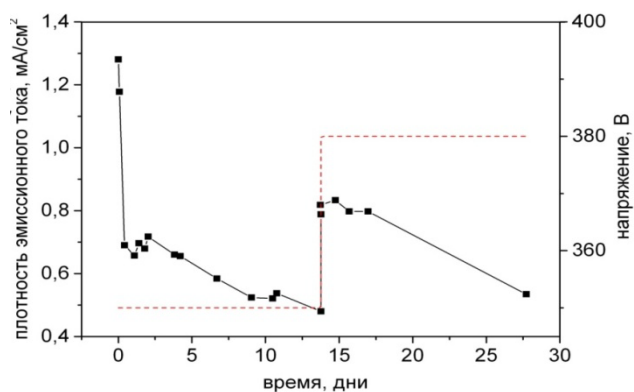


Рис.15. Зависимость плотности АЭ тока из НГ катода от времени в составе электронной пушки. На 14 день произведено увеличение приложенного напряжения для поддержания общего уровня АЭ тока.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что для углеродных нанотрубок и графена наблюдаются гистерезисные эффекты в зависимости АЭ 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 АЭ 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 АЭ 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 АЭ свойства. Установлено, что при температуре окисления до 650 °С не происходит существенных изменений в АЭ 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 АЭ характеристик происходят при толщине пленки более 150 нм. Показано, что основной вклад в АЭ 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.

Список литературы:

1. Fowler, R.H. Electron emission in intense electric fields / R.H. Fowler, L. Nordheim // Proc. Roy. Soc. ser. A. – 1928. – V. 119. – № 781. – P. 173-181.
2. Фурсей, Г. Н. Свойства нанометровых автоэлектронных эмиттеров / Г.Н. Фурсей, Д. В. Глазанов, Л. М. Баскин [и др.] // Вакуумная Микроэлектроника – 1997 – Т. 26 - Вып. 2 - С. 89-96.
3. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 4. – С. 401-438.
4. Obratsov, A.N. Cold and Laser Stimulated Electron Emission from Nanocarbons / A.N. Obratsov, V.I. Kleshch // J. Nanoelectron. Optoelectron. – 2009. – V. 4. – P. 207-219.
5. Nasibulin, A.G. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters/ Albert G. Nasibulin, Peter V. Pikhitsa, Hua Jiang, Esko I. Kauppinen // Carbon. – 2005. - V.43. - №.11. – P.2251–2257.
6. Wadhawan, A. Effects of O₂, Ar, and H₂ gases on the field-emission properties of singlewalled and multiwalled carbon nanotubes / A. Wadhawan, R.E. Stallcup, K.F. Stephens [и др.] // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 79. – № 12. – P. 1867-1869.
7. Jonge, N. Low noise and stable emission from carbon nanotube electron sources/ N. Jonge, M. Allieux, J.T. Oostveen [и др.]// Appl. Phys. Lett.– 2005. – V. 87. – P. 133118.
8. Li, Xuesong. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils / Xuesong Li, WeiweiCai, Jinho An [и др.] // Science. – 2009. – V.324. – №. 5932 – P.1312 – 1314.

9. Li, C. Effect of adsorbates on field emission from flame-synthesized carbon nanotubes / Chun Li, Guojia Fang, Xiaoxia Yang [и др.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41 – P.195401.
10. Kuznetsov, A.A. Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays / Alexander A. Kuznetsov, Sergey B. Lee, Mei Zhang [и др.] // Carbon. – 2010. – V.48. – P.41-46.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

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.
8. Е.А. Васильева, Зависимость автоэмиссионных характеристик нанографитных катодов от уровня давления остаточных газов. XVI международная молодежная конференция «Ломоносов-2010», Москва, 12-15 апреля 2010.
9. 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.
10. 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
11. 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.
12. 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

13. 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
14. 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
15. 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.
16. 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.
17. 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
18. 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.