

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики твердого тела

**Тема: Разработка научных представлений о механизме перехода
сильноточной полевой эмиссии в источниках электронов на основе
алмазграфитовых нанокompозитов в взрывную электронную эмиссию**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 411 группы

направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»

код и наименование направления

факультета нано- и биомедицинских технологий

наименование факультета

Алексеев Анатолий Игорьевич

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.т.н., профессор

должность, уч. Степень, уч. Звание

подпись, дата

Р.К. Яфаров

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. Степень, уч. Звание

подпись, дата

А.В. Скрипаль

инициалы, фамилия

Саратов 2020 г.

Введение

Перспективными материалами на данный момент для полевых источников электронов непосредственно являются наноуглеродные композиты. Они намного более устойчивы, по сравнению с аналогами, к высокому температурному нагреву и бомбардировке ионами остаточных газов, которые используются в приборах, работающих в условиях вакуума и высоковольтного питания. Кроме того, при определенных структурных модификациях, характерных для алмазного типа гибридизации связей валентных электронов атомов углерода и «открытых» углеродных нанотрубок с графитовым типом структуры, они имеют более низкую, чем массивный углеродный материал, работу выхода электронов. Это уменьшает электрофизическую нагрузку на материал автокатодов и позволяет получать сильноточные источники электронов с более продолжительным ресурсом эксплуатации. Вследствие высокой крутизны автоэмиссионных вольт-амперных характеристик увеличение рабочего напряжения с целью получения сильноточной автоэмиссии приводит к неконтролируемому переходу от стабильного режима полевой эмиссии к взрывной эмиссии. Результатом этого является разрушение действующих эмиссионных центров и изменение режима работы источника электронов. Одним из способов предотвращения перехода стационарной автоэмиссии в взрывную является последовательное подключение к эмиссионной структуре достаточно большого балластного сопротивления, понижающего общий ток в цепи. Это, с одной стороны, усложняет технологию изготовления источников электронов, а с другой, в связи с разбросом электрофизических свойств и параметров эмиссионных центров, не всегда приводит к желаемым результатам.

В течение последнего десятилетия многие формы наноструктурированного углерода стали рассматриваться в качестве перспективных материалов для использования в составе «холодных» источников электронов. Первыми из них практическое применение нашли углеродные нанотрубки (УНТ), ныне используемые в источниках микроволнового, оптического и рентгеновского, излучений, в плазменных устройствах, космических двигателях, микроэлектронных компонентах и датчиках. Однако технологии изготовления упорядоченных массивов УНТ остаются достаточно сложными и дорогими. Помимо этого, остается нерешенной проблема деградации свойств таких массивов в процессе работы. Благодаря высочайшему геометрическому аспектному соотношению, УНТ обеспечивают значительное усиление приложенного электрического поля на локальных участках своей поверхности, что и определяет их высокую эмиссионную эффективность. Однако концентрация электрического тока, ponderomotorных сил и ионной бомбардировки на этих локальных участках приводит к их ускоренному разрушению. Это обстоятельство стимулирует активные исследования альтернативных нанотрубкам углеродных эмиссионных материалов и структур, включая наноалмазные, графитовые, аморфные и композитные пленки.

Целью данной работы является разработка научных представлений о механизме перехода сильноточной полевой эмиссии в источниках электронов на основе алмазграфитовых нанокompозитов в взрывную электронную эмиссию.

Исследование было проведено на тонкопленочных планарно-торцевых наноалмазграфитовых структурах различного сопротивления, и параметров этих структур таких как:

1. Исследование импульсных автоэмиссионных характеристик наноалмазных структур в допробойном режиме.

2. Установление причин возникновения низковакуумного импульсного пробоя, приводящего к изменению морфологии электродов, а также его влиянию на изменение эмиссионных ВАХ.

1. Конструкция планарно-торцевого полевого источника

Изготовление эмиссионных структур производилось путем осаждения углеродных пленок на стеклянную и поликоровую подложки при разложении паров этанола в СВЧ плазме газового разряда низкого давления.

Толщина пленок составляла порядка 100нм, а поверхностное сопротивление было порядка 120 кОм и 1,2 мОм. В одной конструкции эмиссионной структуры пленки механическим образом разделялись на две части. Межэлектродный зазор между частями пленки составлял 40-50 мкм. Одна часть пленки являлась катодом, на вторую часть подавался положительный потенциал, и она выполняла роль анода. На крае каждого электрода, для улучшения тоководвода, был осажден металлический контакт. Схематическое изображение конструкции планарно-торцевого полевого источника приведено на рис. 1.

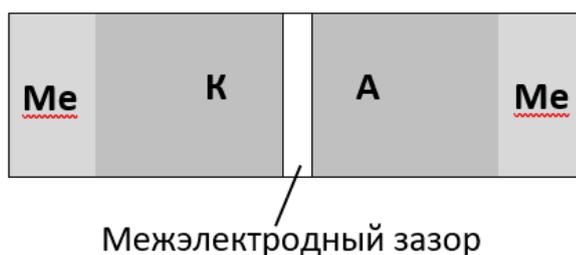


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой автоэмиссионной структуры:

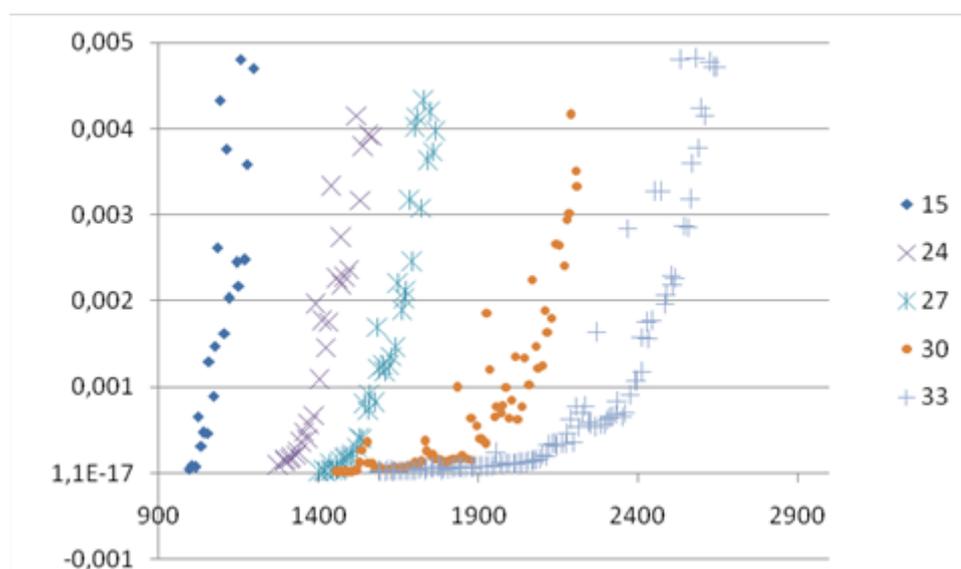
К – катодная часть пленки, А – анодная часть пленки, Me – металлические контактные площадки

2. Измерение автоэмиссионных характеристик катодов

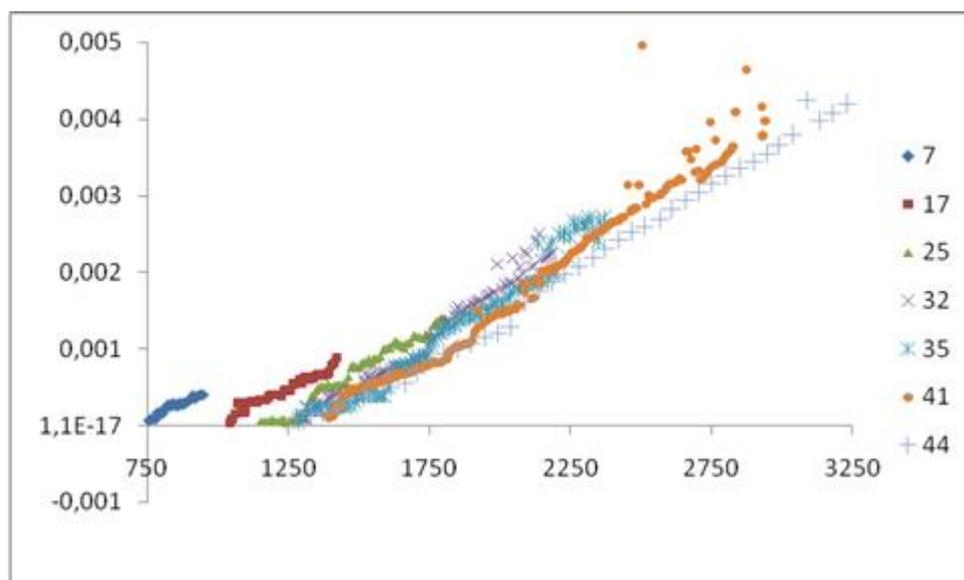
Измерения автоэмиссионных характеристик производились в условиях технического вакуума $(2-4) \cdot 10^{-3}$ Па в импульсном режиме с помощью характериографа «Эрбий-7176». Длительность прямоугольных импульсов напряжения не превышала 10 мкс. Измерения проводились путем ступенчатого повышения амплитуды анодного напряжения до возникновения неустойчивой автоэмиссии с последующим ее прекращением. В другой конструкции эмиссионной структуры автоэмиссия производилась с торца алмазграфитовой

пленки, осажденной по той же технологии на поликоровую подложку. Измерения автоэмиссионных ВАХ в пробойном и предпробойном режимах проводились в сильных стационарных и импульсных электрических полях. Оптический контроль электродов проводился на микроскопе ЛОМО Биолам М-1. Определение элементного состава поверхностей планарно-торцевых автоэмиссионных структур после электрических испытаний проведено с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU производства фирмы Tescan, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Разрешающая способность микроскопа достигает 1 нм, а чувствительность детектора INCA Energy – $133\text{эВ}/10\text{мм}^2$, что позволяет анализировать химические элементы от бериллия до плутония. Способ исследования – энерго-дисперсионный (ЭДС).

В ходе проведения импульсных измерений автоэмиссионных ВАХ были построены семейства этих характеристик для низкоомного $R = 120\text{кОм}$ (рис. 2,а) и высокоомного $R = 1,2\text{МОм}$ (рис. 2,б) образцов. От измерения к измерению амплитуда напряжения приложенного к структуре плавно увеличивалась.



а)

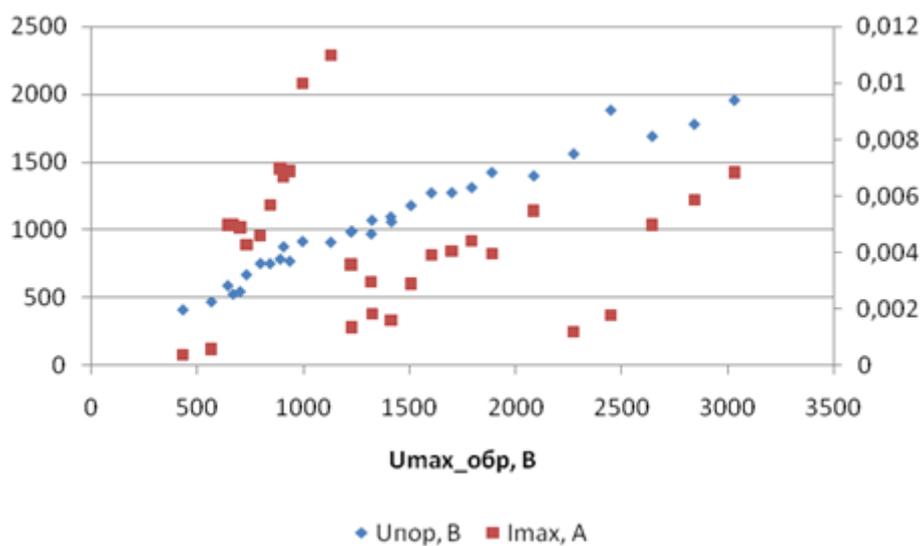


б)

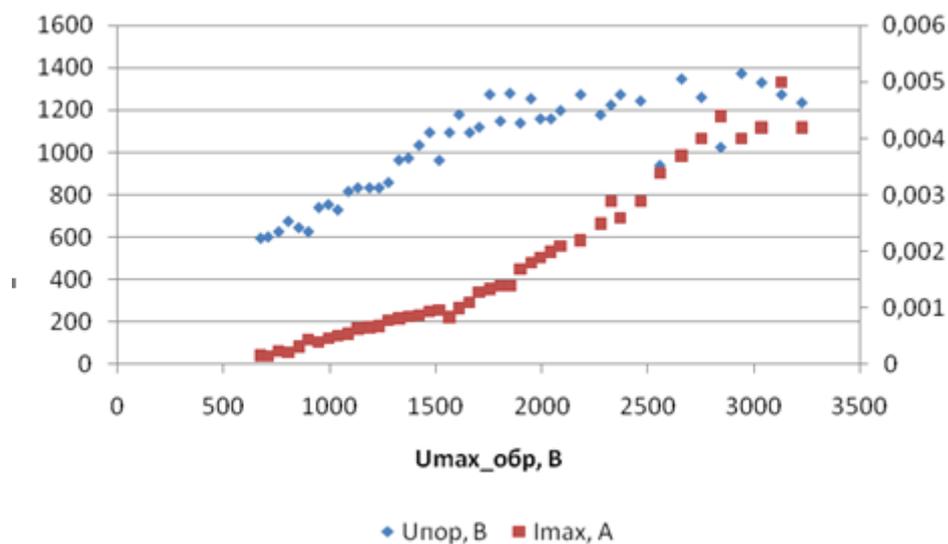
Рис. 2. Семейства автоэмиссионных ВАХ: а – $R = 120\text{кОм}$; б – $R = 1,2\text{МОм}$.

Как видно из рис. 2 характер поведения ВАХ обеих структур различается кардинальным образом. Так для низкоомного образца характерно смещение ВАХ, от измерения к измерению, в область более высоких напряжений начала эмиссии, вплоть до 1500В. При этом экспоненциальный характер зависимостей сохраняется. В случае высокоомного образца характер ВАХ более линейный на большей своей части. На поздних этапах измерения величина порогового напряжения стабилизируется в районе 1200В, а сами ВАХ имеют хорошо воспроизводимое поведение.

Из полученных ВАХ определялись следующие параметры: напряжение начала полевой эмиссии ($U_{\text{пор}}$), максимальный автоэмиссионный (допробойный ток) (I_{max}) и диапазон рабочих напряжений (ΔU), который определялся как разность между напряжением, при котором был получен I_{max} , и напряжением начала автоэмиссии. На основании всех измеренных ВАХ были построены зависимости порогового $U_{\text{пор}}$ и I_{max} от максимального напряжения (U_{max}), приложенного к структуре (рис. 3).



а)



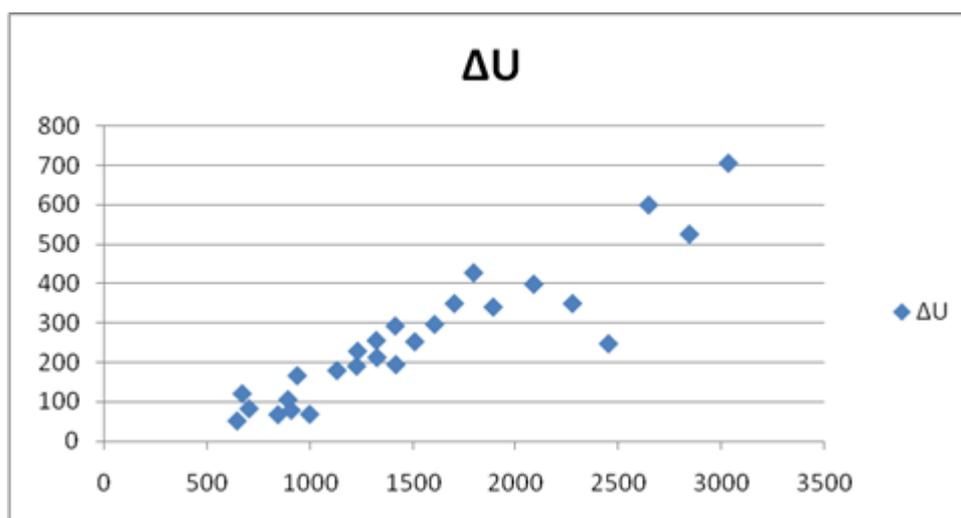
б)

Рис. 3. Зависимости порогового напряжения ($U_{пор}$) и максимального допробойного тока (I_{max} в Амперах) от максимального напряжения (U_{max}): а – $R = 120\text{кОм}$; б – $R = 1,2\text{МОм}$

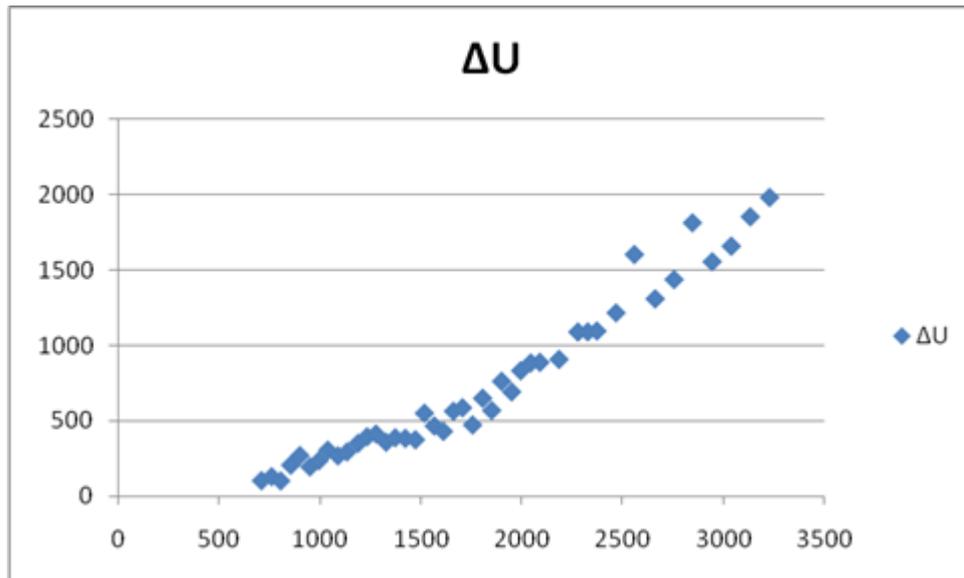
Установлено, что для полевых источников электронов, изготовленных на основе низкоомных алмазграфитовых пленочных структур, расчетная напряженность поля начала автоэмиссии составляет порядка 8-10 В/мкм. Максимальный допробойный ток I_{max} достигает 4-4,5 мА при напряженности электрического поля 34-40 В/мкм.

В свою очередь для высокоомного образца (рис. 3,б) также характерен рост порогового напряжения, но с выходом на стабильное значение. Стоит отметить, что ток продолжает планомерный рост вплоть до максимального напряжения, приложенного к структуре. Дальнейшее увеличение напряжения, подаваемого на катод-анод, не приводит к существенному росту тока, но приводит к видимым искровым пробоям между катодом-анодом, которые, впрочем, не оказывают принципиального влияния на характер ВАХ. Для полевых источников электронов, изготовленных на основе высокоомных алмазграфитовых пленочных структур, напряженность поля начала автоэмиссии составляет около 24 В/мкм. I_{max} достигает 4 мА при напряженности порядка 54 В/мкм.

Для определения диапазона рабочих напряжений были построены зависимости ΔU от U_{max} (рис. 4).



a)



б)

Рис. 4. Зависимости ΔU от максимального напряжения (U_{max}): а – $R = 120\text{кОм}$;
б – $R = 1,2\text{МОм}$

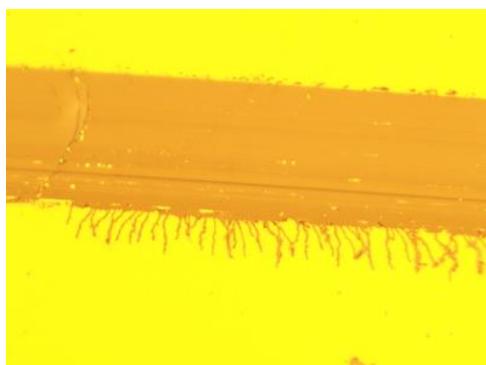
Диапазон рабочих напряжений ΔU , в которых низкоомная структура показывает стабильную автоэмиссию, составляет около 350В. Для высокоомных источников электронов ΔU , в которых структура обеспечивает устойчивую автоэмиссию составляет 1500В. Очевидно, что наибольшая стабильность и больший диапазон рабочих напряжений характерны для высокоомного образца, но при этом крутизна ВАХ имеет гораздо меньший характер, чем у низкоомной структуры.

3. Изучение морфологии электродов после пробоя

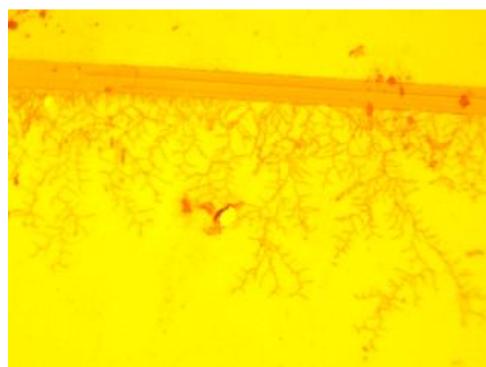
В силу возникновения пробоев при планомерном увеличении амплитуды импульсов напряжения, после каждого выброса тока на ВАХ, проводился оптический контроль состояния электродов эмиссионной структуры.

На рис. 5 приведена картина разрушений катода низкоомного образца. После первого пробоя, зафиксированного в ходе измерения ВАХ, было обнаружено появление следов разрушения на катодной части структуры (рис. 5,а). Дальнейшее протекание пробойных токов привело к интенсивному

разрастанию пробойной «сетки» вглубь катода, а также по его длине. При каждом последующем возникновении неустойчивости автоэмиссии фактическое расстояние катод-анод увеличивается в результате потери токоподвода теми частями катодной пленки, которые расположены вблизи межэлектродного промежутка. Это приводит к уменьшению напряженности электрического поля в зазоре между анодной и катодной частями пленочной структуры и, как следствие, увеличению напряженностей полей начала автоэмиссии.



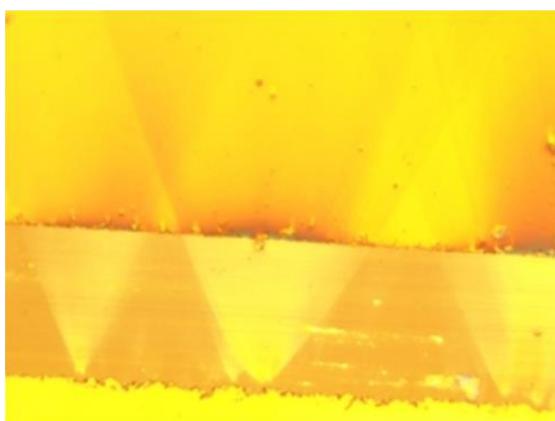
а)



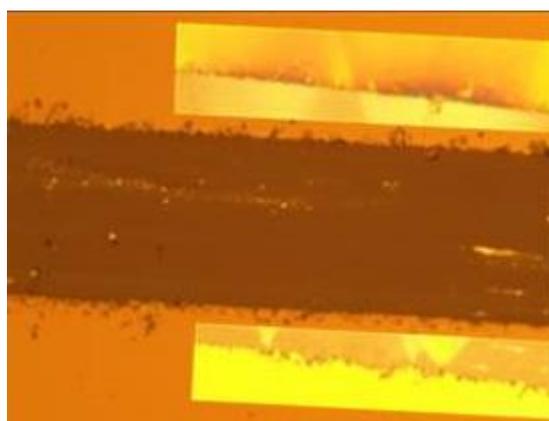
б)

Рис. 5. Изображения участков разрушений катодных областей низкоомного образца ($R = 120\text{кОм}$): а – после первого пробоя; б – по мере увеличения амплитуды прикладываемого напряжения

В случае высокоомного образца разветвленная сетка электротепловых электрических пробоев отсутствует (рис. 6). При этом имеет место эрозия катодной части пленки, в той области, откуда происходит эмиссия электронов. По всей видимости, появление следов эрозии обусловлено процессами взрывной эмиссии электронов с возникновением факела катодной плазмы и оседанием материала катода в межэлектродном промежутке, что приводит к появлению «лучей», исходящих из катодной части структуры.



а)



б)

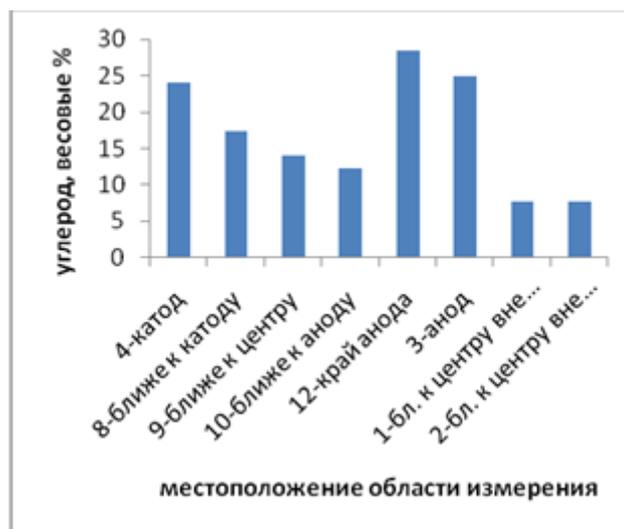
Рис. 6. Изображения участков катодных областей высокоомного образца ($R = 1,2\text{МОм}$): а – после всех измерений; б – сравнение исходной структуры и пробойных участков после всех измерений (на врезке)

Выше было показано, что в планарно-торцевых автокатадах на основе высокоомных алмазграфитовых пленочных структур при импульсном воздействии сильным электрическим полем в результате возникновения кратковременной неустойчивости с резким выбросом автоэмиссионного тока и последующим прекращением автоэмиссии наблюдается появление эрозии на катоде, а также появляются следы в виде «лучей» в межэлектродном промежутке (рис. 6,а). Для установления природы вышеупомянутых «лучей» был проведен элементный анализ частей эмиссионной планарно-торцевой структуры, который позволил бы установить распределение ее углеродной компоненты по поверхности при сильноточной полевой эмиссии (рис. 7,а).

На рис. 7,б показано распределение содержаний углерода по высоте одного из эрозионных конусов, приведенных на рис.6,а для планарно-торцевой структуры на основе высокоомной алмазграфитовой пленки. Можно видеть, что при одинаковом содержании углеродной фазы на катодной и анодной частях пленки (области 3,4 на рис. 7,б и фиг. 3,4 на рис. 7,б) наблюдается ее уменьшение в диэлектрическом зазоре на стекле в направлении от катода к аноду (области 8-10 на рис. 7,б и фиг. 8-10 на рис. 7,б). На краю анодной части содержание углеродной компоненты выше, чем в исходной пленке (фиг.12, рис. 7,б). Вне эрозионных конусов содержания углеродных фаз в диэлектрическом зазоре имеют минимальные значения (области 1,2 на рис. 7,б и фиг. 1,2 на рис. 7,б).



а)



б)

Рис. 7. Высокоомная планарно-торцевая алмазграфитовая автоэмиссионная структура: а - изображение с электронного микроскопа с указанием областей проведения элементного анализа; б - гистограмма распределения углеродной фазы в одной из областей автоэмиссионной структуры

Для низкоомной пленки наблюдалась аналогичная картина распределения углеродной фазы в диэлектрическом зазоре между катодом и анодом, но с существенно меньшим весовым содержанием.

При сильноточной полевой эмиссии электронов, измеренной в стационарном режиме, в торцевых автокатадах на основе алмазографитовых пленочных структур при превышении напряженности внешнего электрического поля некоторого критического значения возникает светящийся вакуумно - плазменный разряд вдоль всего торца алмазографитовой пленки (рис. 8). В стационарном поле вакуумно - плазменный разряд поддерживается длительное время. Он характеризуется самопроизвольным увеличением анодного тока и ухудшением вакуума в испытательном устройстве. В начальный момент ток возрастал медленно, со временем скорость его роста увеличивалась. При общей площади торца катодной алмазографитовой пленочной структуры около $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2$ рост тока от 5,8 до 10 мА сопровождался увеличением давления от $3 \cdot 10^{-7}$ до $7 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Результатом процесса, также как в случае планарно-торцевых автоэмиссионных структур, является напыление на анод углерода.



Рис. 8. Свечение в зазоре катод-анод при токоотборе с катода 900 А/см^2

Заключение

Поставленные задачи были достигнуты и экспериментальные данные указывают на принципиально различающийся характер поведения данных структур, зависящий непосредственным образом от сопротивления пленки, из которой она изготовлена.

Из анализа формы ВАХ можно видеть, что для низкоомного образца она имеет более экспоненциальный характер с более крутым ростом тока. В свою очередь, ВАХ высокоомной структуры более пологая и линейная на большей своей части. По всей видимости, в низкоомной структуре в большей мере реализуется автоэмиссионный механизм протекания тока, а в случае высокоомного образца подключается механизм термоэлектронной эмиссии, когда существенное влияние начинает оказывать пространственный заряд, а сама ВАХ подчиняется закону «степени $3/2$ ». Вероятно, что в низкоомной структуре переход к термоэлектронной эмиссии практически невозможен из-за низкой термической стабильности углеродной пленки, поэтому процесс автоэлектронной эмиссии завершается искровым пробоем, а в отдельных случаях переходом к дуговому разряду. Это предположение в хорошей степени подтверждают результаты оптической микроскопии, из которых видно, что в низкоомной структуре имеют место разрушения катодного электрода, по своему виду напоминающие фигуры Лихтенберга, возникающие на поверхности диэлектрика в ходе протекания скользящего поверхностного электрического разряда которые, как правило, наблюдаются при электротепловом электрическом пробое тонких диэлектрических покрытий.

В высокоомной структуре, в силу ее более высокой электрической прочности и термической устойчивости, происходит полный цикл импульсного вакуумного пробоя включающий в себя этап взрывной эмиссии, возникновение плазмы катодного факела, переходящего в искровой разряд, завершающийся дуговым разрядом. При этом источником среды для возникновения плазмы является материал катода, как это хорошо видно на рис. 6,б. Благодаря планарно-торцевому расположению электродов на

диэлектрической подложке, оказалось возможным зафиксировать результат горения вакуумной дуги, выразившийся в появлении «лучей», исходящих из катода. Вершины конусов («лучей») находятся в катодной части пленки. Образующиеся конусы различаются величиной угла при их вершинах и интенсивностью эрозионного воздействия по высоте. Было сделано предположение, что появление следов эрозии обусловлено процессами взрывной эмиссии электронов с возникновением факелов катодной плазмы и адсорбцией материала катода в межэлектродном промежутке. Проведение элементного анализа подтвердило природу появления данных образований на поверхности межэлектродного промежутка. Измерение торцевых структур в стационарном режиме позволило ясно увидеть свечение на катоде, обусловленное дуговым разрядом.

Список литературы

- [1] **Фурсей Г.Н., Поляков М.А., Кантонистов А.А., Яфясов А.М., Павлов Б.С., Божевольнов В.Б.** // ЖТФ, т. 83, вып. 6, 2013. С. 71-77.
- [2] **Яфаров Р.К.** // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». 2016. Т.59. № 8 Стр. 75-80
- [3] **Давидович М. В., Яфаров Р.К.** // ЖТФ, т. 88, вып. 2, 2018. С. 283-293.
- [4] **Месяц Г.А.** Взрывная электронная эмиссия. – М.: «Физматлит, 2011.- 280 с.
- [5] **Li Tolt Z., Mckenzie C., Espinosa R., et al.** Carbon nanotube cold cathodes for application in low current x-ray tubes // J. Vac. Sci. Technol. B.2008. Vol. 26. Pp. 706–710.
- [6] **Baik C.-W., Lee J., Choi J.H., et al.** Structural degradation mechanism of multiwalled carbon nanotubes in electrically treated field emission // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. 023105.
- [7] **Liang X.H., Deng S.Z., Xu N.S., et al.** Noncatastrophic and catastrophic vacuum breakdowns of carbon nanotube film under direct current conditions // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. 063309.
- [8] **Bocharov G.S., Eletsii A.V.** Degradation of a CNT-based field emission cathode due to ion sputtering // Fullerenes Nanotubes Car. Nanost. 2012. Vol. 20. Pp. 444–450.
- [9] **Getty S.A., Auciello O., Sumant A.V., et al.** Characterization of nitrogen-incorporated ultrananocrystalline diamond as a robust cold cathode material // Proc SPIE. 2010. Vol. 7679. 76791N.
- [10] **Nose K., Fujita R., Kamiko M., Mitsuda Y.** Electron field emission from undoped polycrystalline diamond particles synthesized by microwave-plasma chemical vapor deposition // J. Vac. Sci. Technol. B. 2012. Vol. 30. 011204.

[11] **Tordjman M., Bolker A., Saguy C., Kalish R.** Temperature dependence of reversible switch-memory in electron field emission from ultrananocrystalline diamond // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101. 173116.

[12] **Jarvis J.D., Andrews H.L., Ivanov B., et al.** Resonant tunneling and extreme brightness from diamond field emitters and carbon nanotubes // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108. 094322.

[13] **Zhai C.X., Yun J.N., Zhao L.L., et al.** Effect of annealing on field emission properties of nanodiamond coating // *Physica B.* 2011. Vol. 406. Pp. 1124–1128.

[14] **Cheng H.F., Horng C.C., Chiang H.Y., et al.** Modification on the microstructure of ultrananocrystalline diamond films for enhancing their electron field emission properties via a two-step microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. Pp. 13894–13900.

[15] **Uppireddi K., Weiner B.R., Morell G.** Study of the temporal current stability of field-emitted electrons from ultrananocrystalline diamond films // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103. 104315.

[16] **Yamaguchi H., Masuzawa T., Nozue S., et al.** Okano K. Electron emission from conduction band of diamond with negative electron affinity // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 80. 165321.

[17] **Masuzawa T., Sato Y., Kudo Y., et al.** Correlation between low threshold emission and C–N bond in nitrogen-doped diamond films // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2011. Vol. 29. 02B119.

[18] **Koh A.T.T., Foong Y.M., Yu J., et al.** Understanding tube-like electron emission from nanographite clustered films // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. 034903.

[19] **Krivchenko V.A., Pilevsky A.A., Rakhimov A.T., et al.** Nanocrystalline graphite: Promising material for high current field emission cathodes // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. 014315.

[20] **Busta H.H., Espinosa R.J., Rakhimov A.T., et al.** Performance of nanocrystalline graphite field emitters // *Sol. St. Electron.* 2001. Vol. 45. Pp. 1039–1047.

[21] **Panwar O.S., Khan M.A., Satyanarayana B.S., et al.** Effect of high substrate bias and hydrogen and nitrogen incorporation on density of states and field-emission threshold in tetrahedral amorphous carbon films // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2010. Vol. 28. Pp. 411–422.

[22] **Xu L., Wang C., Hu C.Q., et al.** Field electron emission enhancement of amorphous carbon through a niobium carbide buffer layer // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. 014302.

[23] **Carey J.D., Silva S.R.P.** Field emission from amorphous semiconductors // *Sol. St. Electron.* 2001. Vol. 45. Pp. 1017–1024.

[24] **Karabutov A.V., Frolov V.D., Konov V.I., et al.** Low-field electron emission of diamond/ pyrocarbon composites // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2001. Vol. 19. Pp. 965–970.

[25] **Ahmed S.F., Moon M.W., Lee K.R.** Enhancement of electron field emission property with silver incorporation into diamondlike carbon matrix // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92. 193502.

[26] **Zhao Y., Zhang B., Yao N., et al.** Improved field emission properties from metal-coated diamond films // *Diamond Relat. Mater.* 2007. Vol. 16. Pp. 650–653.

[27] **Uppireddi K., Weiner B.R., Morell G.** Field emission stability and properties of simultaneously grown microcrystalline diamond and carbon nanostructure films // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2010. Vol. 28. Pp. 1202–1205.

[28] **Huang P.C., Shih W.C., Chen H.C., Lin I.N.**

The induction of a graphite-like phase on diamond films by a Fe-coating/post-annealing process to improve their electron field emission properties // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109. 084309.

[29] **Неволин В.К.**

Квантовая физика и нанотехнологии // Москва: Техносфера, 2011. – 128 с.