

06;11;12

Ограничение тока нанографитных многоэмиттерных автокатодов

© С.А. Ляшенко, А.П. Волков, А.Н. Образцов

Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
119991 Москва, Россия
e-mail: lyashenko@polly.phys.msu.ru

(Поступило в Редакцию 5 апреля 2011г.)

Проведено экспериментальное исследование предельных токов автоэлектронной эмиссии для нанографитных пленочных катодов. Полученные максимальные значения плотности токов автоэмиссии составляют около 1 A/cm^2 . Экспериментальные данные соответствуют численным оценкам, произведенным на основании общих закономерностей явления автоэлектронной эмиссии с учетом особенностей наноструктурированных углеродных материалов.

Введение

Автоэлектронная эмиссия (АЭ) относится к числу давно известных и хорошо изученных явлений [1,2]. АЭ нашла применение в ряде устройств вакуумной электроники [2]. Активно обсуждаются и другие потенциальные применения автоэмиссии (см., например, [2–4]). При этом важнейшими параметрами, определяющими возможные области практического использования АЭ, являются суммарная величина и плотность силы тока, создаваемого автокатадами. Суммарное значение силы тока определяется общей площадью катода и плотностью тока эмиссии. При этом под плотностью тока подразумевается усредненное по его поверхности значение. Предельное значение плотности тока АЭ, рассчитанное в модели прозрачного потенциального барьера на границе металл–вакуум, составляет 10^{11} A/cm^2 [1]. Однако практически достижимые плотности токов не превышают $10^7–10^8 \text{ A/cm}^2$ [1–2]. Столь сильное отличие от теоретической оценки может быть связано с сильной неоднородностью эмиссии по поверхности исследованных АЭ-катодов, которые были изготовлены в виде металлических острий с относительно небольшой эмитирующей поверхностью (характерные размеры острий микронного и субмикронного масштабов). Получение значительной по величине однородной автоэлектронной эмиссии с плоских поверхностей практически не представляется возможным из-за наличия локальных топологических неоднородностей и вариаций величины работы выхода [2]. Такие неоднородности приводят к локализации эмиссии в областях, геометрически выступающих над поверхностью или (и) имеющих наименьшую работу выхода [3]. Придание катоду острой геометрии позволяет задать расположение эмитирующего участка (эмиссионного центра). Другим важным преимуществом острой геометрии является локальное усиление электрического поля, что позволяет получить эмиссию при относительно меньших значениях разности потенциалов, прикладываемых между катодом и анодом [1,2]. Отметим, что в ряде случаев используется также лезвийная геометрия эмиттеров, которые мо-

гут рассматриваться как промежуточный случай между плоской и острой геометрией автокатада [1,2].

Одновременно с уменьшением напряжений, требуемых для получения АЭ при использовании острой геометрии катода, относительно небольшая эмитирующая поверхность острия снижает общую величину эмиссионного тока. При необходимости получения токов, превышающих по величине значения, достижимые для острой геометрии эмиттера, используются многоэмиттерные катоды (МЭК). При этом для предотвращения электрической экранировки расстояние между отдельными эмиттерами должно превышать в несколько раз их характерную высоту (см., например, [5]). Простая оценка показывает, что при плотности эмиссионных центров $10^6–10^4 \text{ cm}^{-2}$ (что требуется, например, для использования автокатадов в плоских дисплеях [6]) и при аспектном отношении для индивидуальных эмиттеров около 10^3 (в этом случае размер эмитирующей области отдельного острия должен составлять от единиц до нескольких десятков нанометров) общая площадь эмитирующей поверхности многоэмиттерного катода будет составлять порядка $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$. Для увеличения плотности эмиссионных центров необходимо создание острий субнанометрового размера, что представляется физически нереальным по различным причинам [3]. В то же время снижение плотности эмиссионных центров при указанных оценочных параметрах означает увеличение площади поверхности острий до значений, при которых будут проявляться эффекты неравномерности эмиссии из-за локальных изменений работы выхода [2], и, таким образом, для оценки общего тока необходимо будет использовать гораздо меньшее значение площади для отдельных центров. Таким образом, с учетом указанных выше предельных значений локальной плотности автоэмиссионного тока максимальное значение общего тока МЭК не может превышать величины, находящейся по порядку величины в диапазоне от 1 до 10 A/cm^2 практически для любых реализуемых значений плотности эмиссионных центров.

Другим обстоятельством, ограничивающим достижимые значения АЭ-тока, являются характеристики ма-

териала эмиттеров, которые должны иметь высокую стабильность при приложении сильного электрического поля, умеренное значение работы выхода, достаточно высокую электропроводность и термостойкость. Последнее связано с тем, что при прохождении интенсивного эмиссионного тока возможен разогрев эмиттера и особенно его эмитирующей области до высоких температур [7]. К числу материалов, наилучшим образом отвечающим указанным требованиям, относятся различные формы наноструктурированного углерода и прежде всего углеродные нанотрубки и пластинчатые нанокристаллы графита, называемые также „наностенками“ [3–5,7,8]. При этом большим преимуществом нанографитных катодов по сравнению с нанотрубками является то, что при примерно одинаковых размерах эмитирующей области площадь поперечного сечения пластинчатого кристаллита существенно превосходит поперечное сечение полых нанотрубок, что приводит к уменьшению их перегрева благодаря увеличению теплопроводности и снижению величины плотности тока, протекающего внутри эмиттера. Плотность эмиссионных центров в нанографитных катодах достигает значений порядка 10^6 cm^{-2} . При этом заметный по величине эмиссионный ток наблюдается при приложении электрического поля около $1\text{--}1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$, что сопоставимо с аналогичной пороговой величиной для углеродных нанотрубок [3,5,7,8]. В настоящей работе основной целью исследования было определение максимально достижимой величины эмиссионного тока для нанографитных катодов и факторов, ограничивающих ее значение.

Использованные материалы и условия эксперимента

Образцы нанографитных пленочных материалов были получены с помощью метода плазмохимического осаждения (ПХО) по методике, описанной нами ранее (см., например, [8]). В качестве подложек использовались пластины кремния или никеля толщиной около 0.5 mm с поперечными размерами до 40 mm (таблица). Сравнительные исследования показали отсутствие каких-либо различий в свойствах пленок в зависимости от типа подложки. Типичное изображение поверхности нанографитной пленки, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO SUPRA 50 PV, представлено на рис. 1, *a*. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) пленок (измерения проводились с помощью спектрометра U 1000 фирмы Jobin Yvon при возбуждении аргоновым лазером на длине волны 514.5 nm) содержат узкие линии 1350 и 1580 cm^{-1} (см. рис. 2), соответствующие поликристаллическому графиту [10]. Из представленных РЭМ-изображений и спектров КРС, а также из приведенных ранее исследований с помощью просвечивающей электронной микроскопии (см., например, [3]) следует, что исследованные пленки состоят из пластинчатых кристаллитов графита,

имеющих преимущественную ориентацию перпендикулярно подложке. Каждый кристаллит состоит из нескольких (от 1–2 до десятков) высокоупорядоченных слоев графена, расположенных параллельно друг относительно друга на расстоянии около 0.34 nm , как в обычном графите. При толщине в несколько нанометров кристаллиты имеют длину и высоту в микрометровом диапазоне и все вместе образуют мезопористую пленку с характерным размером пор от 0.5 до $2 \mu\text{m}$. Такая структура нанографитных пленок близка к оптимальной с точки зрения их использования в качестве автокатодов [3,5].

Типичные параметры процесса плазмохимического осаждения (ПХО)	Значение
Соотношение потоков метана/водорода	1/10
Температура подложки, °C	~ 1000
Давление газовой смеси, kPa	10
Время процесса, h	2

Автоэмиссионные измерения проводились в режиме вакуумного диода с плоским катодом и двумя типами

использования

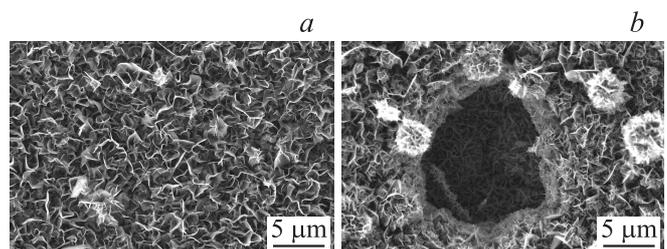


Рис. 1. Типичное РЭМ-изображение поверхности нанографитной пленки в исходном состоянии (*a*) и после тестирования (*b*) с использованием игольчатого анода с плотностью тока выше предельного допустимого значения в $\sim 1 \text{ A}/\text{cm}^2$.

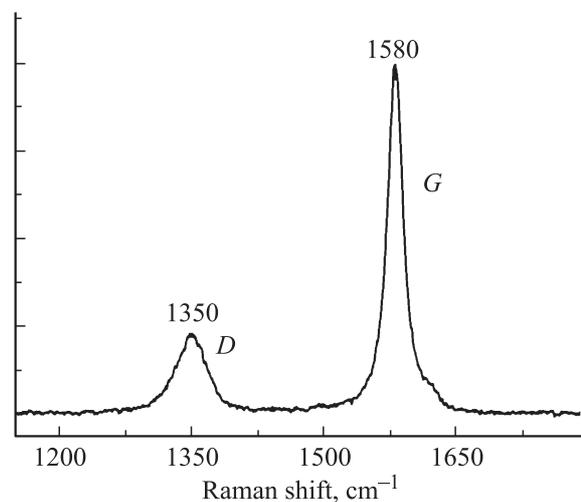


Рис. 2. Типичный КРС-спектр нанографитной пленки.

анодов: в виде плоской пластины с размерами, аналогичными (или больше) размерам катода, или в виде стальной иглы длиной 20 mm диаметром 0.5 mm и радиусом закругления острия $50\ \mu\text{m}$. Измерения проводились в камере, откачиваемой с помощью турбомолекулярного насоса до давления не хуже 10^{-6} Torr. Плоские аноды в виде полированной стальной пластины или стеклянной пластины, покрытой электропроводящим слоем оксида олова, индия и катодолуминофором, использовались для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) катодов в области малых значений эмиссионных токов, а также для измерения пороговых значений эмиссии и оценки плотности расположения эмиссионных центров. При использовании плоских анодов электрическое поле в вакуумном промежутке между анодом и катодом можно считать однородным и его величину у поверхности катода оценивать как отношение напряжения к величине межэлектродного расстояния. Игольчатый анод использовался для измерений максимально достижимых значений токов с целью уменьшения общей эмитирующей площади и соответственно суммарного значения измеряемого тока. Необходимость такого уменьшения была вызвана ограничением, определяемым предельной выходной мощностью использовавшихся источников высокого напряжения. При этом необходимо отметить, что альтернативный способ уменьшения суммарного тока путем уменьшения размеров катода оказался неудовлетворительным. Исследования, проведенные с помощью катодолуминесцентного анода, показали, что в этом случае эмиссия преимущественно происходит из эмиссионных центров, расположенных на периферии такого катода. Такое неоднородное распределение эмиссии делает невозможным однозначное определение плотности АЭ тока. В случае игольчатого анода распределение напряженности электрического поля и соответственно тока по поверхности катода также неоднородно, однако закономерный характер этого распределения учитывался путем численного моделирования с использованием программного пакета Femlab [11].

В ходе экспериментов измерялись зависимости тока эмиссии от напряжения, приложенного между катодом и анодом. Исследуемая пленка (катод) размещалась на подвижном держателе, с помощью которого устанавливалось заданное значение расстояния между катодом и анодом в пределах $400\text{--}1500\ \mu\text{m}$ с точностью не хуже $\pm 5\ \mu\text{m}$. С помощью измерений в конфигурации с плоскими катодом и анодом для полученной серии образцов было определено пороговое значение напряженности электрического поля, которое составило $F_{\text{tr}} = 1.4\ \text{V}/\mu\text{m}$ для плотности тока $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$. Указанное значение поля определяется как отношение разности потенциалов к расстоянию между катодом и анодом и отличается от локального значения напряженности на поверхности эмиссионного центра в число раз, равное геометрическому фактору усиления поля β . Величина β имеет некоторый статистический разброс, определяемый различиями геометрических характеристик отдельных

эмиссионных центров [12]. С учетом величины работы выхода графита около $5\ \text{eV}$ [2] указанная выше величина пороговой напряженности поля соответствует среднему значению геометрического фактора $\beta \approx 950$.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлена типичная ВАХ, зарегистрированная для нанографитного катода при использовании игольчатого анода. Максимальное зарегистрированное значение общего тока в соответствии с этой ВАХ составило около $15\ \text{mA}$. При дальнейшем увеличении напряжения наблюдалась необратимая деградация поверхности катода, сопровождавшаяся распылением материала нанографитной пленки и возникновением электрической дуги между игольчатым анодом и катодом. Поскольку линейные размеры отдельного эмиссионного центра значительно меньше характерных размеров использовавшегося игольчатого анода, то можно считать, что плотность эмиттеров, пороговая напряженность и коэффициент усиления поля не зависят от формы анода (плоский или игольчатый). Однако игольчатая форма анода задает радиальное изменение напряженности электрического поля на поверхности катода, а значит, и соответствующее изменение плотности эмиссионного тока. Для их определения рассчитывалось распределение напряженности электрического поля у поверхности катода путем решения краевой задачи Лапласа для потенциала $\varphi(r, \theta, z)$ в цилиндрической области, нижнее основание которой представляет собой плоский катод, а в центре верхнего находится анод в виде усеченного конуса с плоским окончанием. Потенциал анода $\varphi = V$. На боковой поверхности цилиндра выполняется условие электроизоляции $d\varphi/dr = 0$. Диаметр кончика анода принимался равным $100\ \mu\text{m}$, расстояние анод–катод — $450\ \mu\text{m}$. Эти численные значения соответствовали условиям эксперимента. Напряженность электрического поля определялась как $E(r, \theta, z) = -\text{grad}(\varphi(r, \theta, z))$.

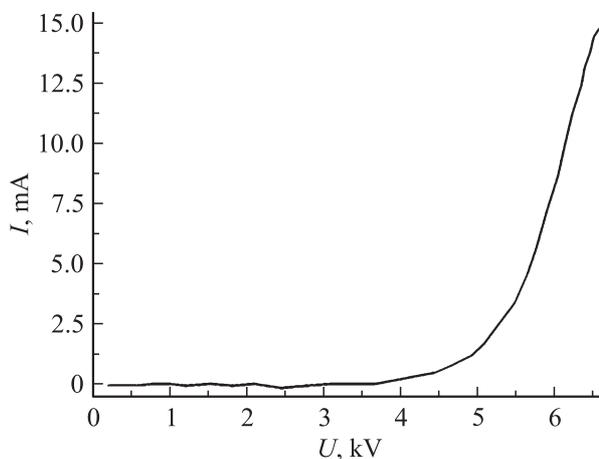


Рис. 3. Типичная ВАХ вакуумного диода в конфигурации с плоским катодом и игольчатым анодом.

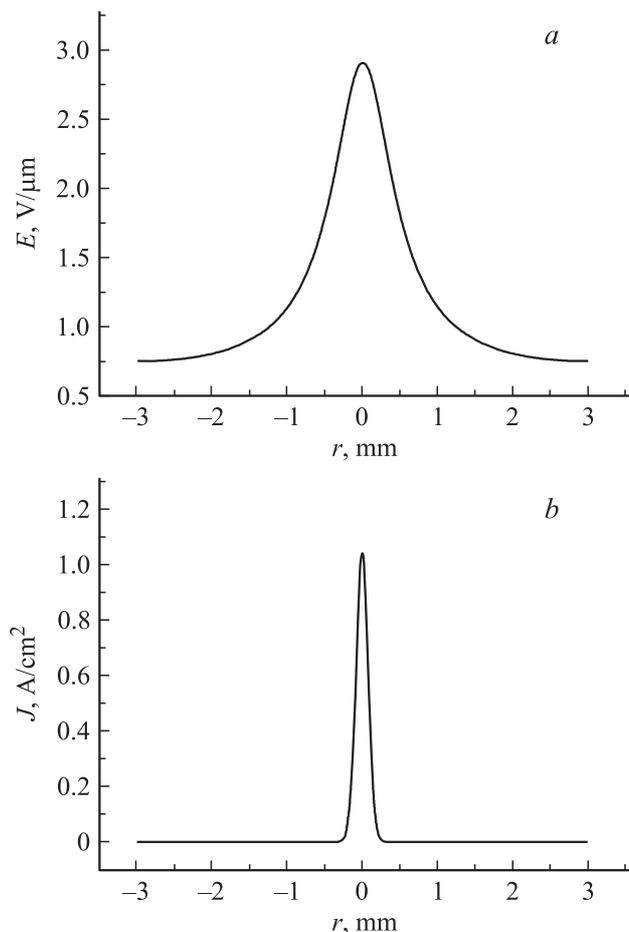


Рис. 4. Расчетные распределения напряженности электрического поля (а) и плотности эмиссионного тока (b) по поверхности.

Для оценки распределения плотности АЭ-тока по поверхности катода к полученному распределению электрического поля $E(r, \theta, z = 0)$ (см. рис. 4, а) применялась модифицированная формула Фаулера–Нордхейма для макроскопически усредненного значения J плотности эмиссионного тока [1,2]:

$$J(E(r, \theta)) = C_1 \beta^2 E^2(r, \theta, z = 0) \exp\left(\frac{-C_2}{\beta E(r, \theta, z = 0)}\right),$$

где $E(r)$ — распределение напряженности электрического поля у поверхности катода, $\varphi = 5 \text{ eV}$ — работа выхода для углеродных материалов [2], $\beta = 950$ — коэффициент усиления электрического поля (см. выше), C_1 и C_2 — константы. Величина макроскопически усредненного значения плотности эмиссионного тока J связана с полным током катода I нормировочным соотношением:

$$I = \int_{\Sigma} J(r, \theta) d\sigma = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} J(r, \theta) r dr = 2\pi \int_0^{\infty} J(r) r dr.$$

Полученное в результате вычислений с учетом экспериментально полученных результатов распределение

макроскопически усредненного значения J плотности эмиссионного тока изображено на рис. 4, b. Как видно из графика, максимальное значение плотности составило $J(0) = 1.04 \text{ A/cm}^2$. Необходимо отметить, что полученная величина тока эмиссии оказалась достаточной, чтобы в процессе измерений приводить к разогреву стальной иглы анода до значительных температур (рис. 5, a, b) и даже к ее плавлению (рис. 5, c).

Полученное значение максимальной плотности макроскопически усредненного тока эмиссии соответствует нижней границе сделанной выше оценки. С учетом того, что, согласно этой оценке, общая эмитирующая площадь МЭК составляет $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$, получаем, что максимально значение локальной плотности АЭ-тока на поверхности индивидуальных эмитирующих центров достигает величины порядка $5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$. Это значение практически совпадает с данными, полученными для одиночных металлических эмиттеров, работающих в режиме предельных токов эмиссии (см. выше). Следует отметить, что теоретическая оценка предельных токов для случая металлических эмиттеров была получена [1,2], исходя из самых общих принципов, лежащих в основе явления АЭ. В частности, величина максимальной плотности эмиссионного тока определяется концентрацией свободных носителей заряда, которая в „идеальном“ металле составляет около $10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, а в графите — не менее чем на 5 порядков меньше [13]. Указанное обстоятельство является фундаментальным фактором, ограничивающим максимально достижимое значение эмиссионного тока для графитных катодов, а также катодов на основе и других углеродных материалов, имеющих характеристики, аналогичные графиту. Более того, данное значение, по-видимому, является предельным и для многоэмиттерных катодов, изготавливаемых из других материалов (металлы, полупроводники) в силу их меньшей стойкости к воздействию сильных электрических полей и бомбардировке ионами остаточных газов. Иллюстрацией результатов воздействия таких разрушающих факторов может служить РЭМ-изображение, представленное на рис. 1, b.

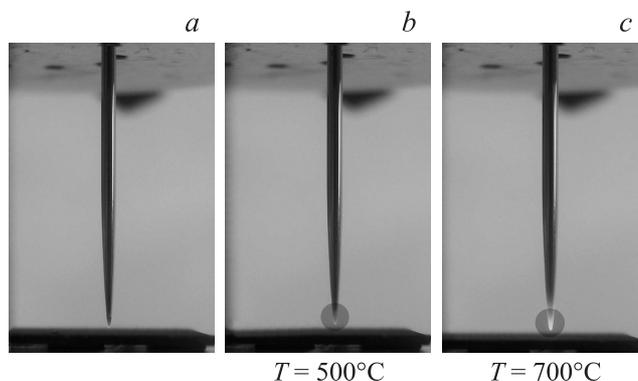


Рис. 5. Изображение разогрева (a, b) и оплавления (c) иглы анода. Показана температура, зафиксированная пирометром. Окружностью обозначена анализируемая им область.

На этом рисунке показано РЭМ-изображение поверхности нанографитной пленки, подвергшейся воздействию сильного электрического поля в процессе измерений с игольчатым анодом при значениях напряжений, превышающих порог, после которого наступают необратимые изменения (ухудшение) эмиссионных характеристик катода. При этом в межэлектродном промежутке наблюдалось возникновение кратковременной электрической дуги. Из рисунка видно, что при указанных условиях часть материала нанографитной пленки была удалена. При этом топология поверхности пленки в образовавшемся углублении оказывается близкой к исходной и представляет собой материал в виде пластинчатых кристаллитов. Более того, исследование с помощью КРС-спектроскопии не выявляет каких-либо заметных отличий в спектрах исходной поверхности пленки и области в пределах образовавшегося в процессе испытаний углубления. Это может быть связано с дендритоподобной структурой нанографитных образований [8], благодаря которой удаление верхней части материала пленки обнажает аналогичные по составу нижележащие слои. Несмотря на сходство структуры, эмиссионная способность этой области ухудшается, что может объясняться увеличением расстояния между поверхностью анода и катодом, а также локальным увеличением работы выхода в результате частичного переосаждения углерода, образовавшегося при разрушении материала пленки в ходе испытаний. Разрушение нанографитного материала является, видимо, следствием воздействия электрических полей с высокой напряженностью, а также бомбардировки ионами остаточных газов. Улучшение уровня вакуума может привести к некоторому увеличению стойкости материала катода и увеличению максимально достижимых токов. Однако это увеличение не может иметь радикального характера из-за более существенных ограничений, связанных с воздействием сильных электрических полей. Принимая во внимание рекордную механическую прочность графена [14], являющегося основным структурным элементом нанографитных катодов, можно полагать, что полученные предельные токи также имеют рекордное значение по сравнению с многоэммиттерными автокатадами, изготовленными с использованием других материалов. Следует отметить, что имеющиеся в литературе сообщения о достижении эмиссионных токов, существенно превышающих 1 A/sm^2 для автокатодов, аналогичных исследованным в настоящей работе [14], являются, по нашему мнению, недостаточно обоснованными. Однако анализ возможных причин имеющихся расхождений невозможен из-за отсутствия в этих сообщениях необходимых деталей в описании экспериментов, тем более что в других работах тех же авторов [15] приводятся существенно более низкие значения максимальных токов, аналогичные полученным в настоящей работе.

Заключение

На основании численных оценок, сделанных исходя из общих принципов, лежащих в основе явления АЭ, показано, что предельные плотности макроскопически усредненных токов для многоэммиттерных автокатодов не могут превышать значений, лежащих в диапазоне от 1 до 10 A/sm^2 . Экспериментальное исследование на примере нанографитных пленочных автокатодов показало, что в вакууме 10^{-6} Торг достижимы значения макроскопически усредненной плотности токов порядка 1 A/sm^2 , что соответствует локальному значению тока эмиссии около $5 \cdot 10^{10} \text{ A/sm}^2$. Ограничение эмиссионного тока связано с пределами механической прочности материала катода, подвергающегося разрушающему воздействию со стороны сильных электрических полей и бомбардировке ионами остаточных газов. В силу рекордных механических характеристик графена, составляющего материал нанографитных катодов, данный вывод и величина предельного значения плотности тока могут считаться общими для любых многоэммиттерных автокатодов.

Список литературы

- [1] Gomer R. / Field Emission and Field Ionization, American Institute of Physics, NY, 1993.
- [2] Fursey G.N. / Field Emission in Vacuum Microelectronics, Kluwer Academic / Plenum Publishers, NY, 2005.
- [3] *Образцов А.Н., Кleshch В.И.* // Journ. of Nanoelectronic and Optoelectronic. 2009. Vol. 4. P. 207.
- [4] *Janhunen P., Toivanen P.K., Polkko J.* et al. // Rev. of Scientific Instr. 2010. Vol. 81. P. 111 301.
- [5] *Kleshch V.I., Obratsov A.N., Obratsova E.D.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2008. Vol. 16. P. 116.
- [6] *Talin A.A., Dean K.A., Jaskie J.E.* // Sol. Stat. Electron. 2001. Vol. 45. P. 963.
- [7] *Zakhidov Al.A., Nanjundaswamy R., Zhang M.* et al. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. P. 044 327.
- [8] *Образцов А.Н., Волков А.П., Павловский И.Ю.* // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. С. 56.
- [9] *Золотухин А.А., Образцов А.Н., Устинов А.О.* и др. // ЖЭТФ. 2003. Т. 123. С. 1291.
- [10] *Образцов А.Н., Образцова Е.А., Золотухин А.А.* и др. // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. С. 654.
- [11] FEMLAB Reference Manual, 2004 COMSOLAB: Stockholm.
- [12] *Захидов Ал.А., Образцов А.Н., Волков А.П.* и др. // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. С. 1391.
- [13] *Kelly B.T.* Physics of graphite, Applied Science Publishers, London, 1981.
- [14] *Рахимов А.Т.* // УФН. 2000. Т. 170. С. 996.
- [15] *Busta H.H., Espinosa R.J., Rakhimov A.T.* et al. // Sol. Stat. Electron. 2001. Vol. 45. P. 1039.