

07;11;12

## Влияние лазерного облучения на морфологию и эмиссионные свойства нанокристаллических пленок

© А.Н. Образцов,<sup>1</sup> А.П. Волков,<sup>1</sup> Г.М. Михеев,<sup>2</sup> А.Г. Шаховской,<sup>3</sup> В.В. Роддатис,<sup>1</sup> А.В. Гаршев<sup>1</sup><sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119992 Москва, Россия<sup>2</sup> Институт прикладной механики УрО РАН,  
426067 Ижевск, Россия<sup>3</sup> Университет Калифорнии,  
Дэвис CA 95616, США  
e-mail: gmmikheev@udmnet.ru

(Поступило в Редакцию 13 октября 2004 г.)

Проведено сравнительное исследование влияния мощного импульсного лазерного излучения на морфологию и полевую эмиссию электронов для пленок, состоящих из наноразмерных кристаллитов графита. Пленки получались методом газофазного осаждения из активированной разрядом постоянного тока смеси водорода и метана. Под воздействием импульсного лазерного излучения происходило частичное испарение материала пленок. Определены пороговые плотности мощности лазерного излучения, при которых происходят изменения эмиссионных характеристик и модификация геометрии поверхности катодов. Показано отсутствие прямой корреляции морфологических и эмиссионных характеристик.

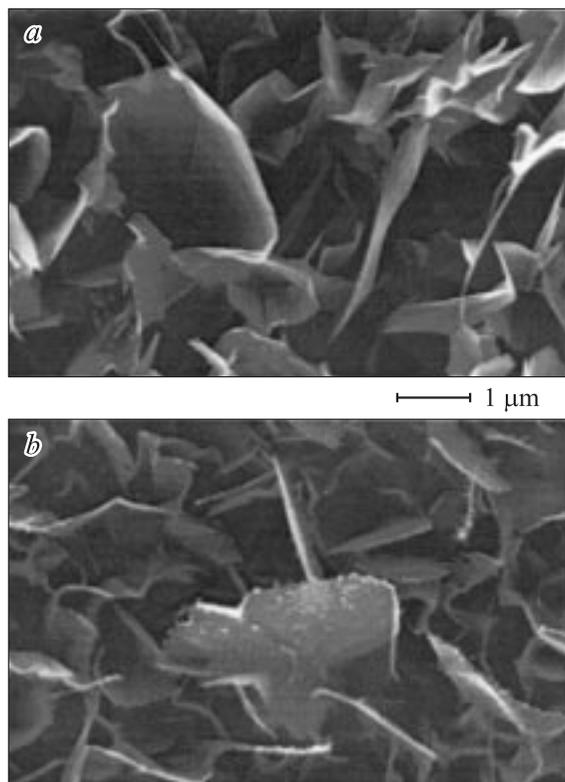
В последнее время значительное внимание исследователей привлекает проблема использования углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве холодных катодов. Холодная (или полевая) эмиссия является следствием квантового туннелирования электронов из материала катода в вакуум через поверхностный потенциальный барьер. При этом определяющее значение для эффективности такой эмиссии имеют величины напряженности электрического поля на поверхности катода и работы выхода материала катода [1,2]. Многочисленные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что катоды, изготовленные из УНТ, позволяют получить высокие плотности эмиссионных токов при сравнительно небольших напряжениях, прикладываемых к катоду [2]. Данное свойство УНТ катодов является чрезвычайно привлекательным для их применения в различных электровакуумных приборах [3]. В наших публикациях было показано, что эффективная эмиссия электронов может быть получена также из наноразмерных кристаллитов графита (НКГ) [4]. Подобие в поведении и близость основных параметров эмиттеров из УНТ и НКГ позволяет сделать предположение о единой природе физического механизма, определяющего эмиссионные характеристики нанокристаллических (nC) материалов [5]. Однако данное предположение нуждается в дальнейшем экспериментальном и теоретическом обосновании.

В данной работе представлено экспериментальное исследование, направленное на выявление возможной корреляции между эффективностью электронной эмиссии и геометрическими характеристиками морфологических особенностей поверхности НКГ катодов.

Исследования проводились на образцах НКГ пленок, полученных при осаждении углерода на проводящие подложки из газовой фазы, активированной разрядом

постоянного тока. В качестве подложек использовались пластины кремния размером  $25 \times 25$  mm. Газовая смесь состояла из водорода и метана в соотношении около 10:1 [4,6]. Изготовленные углеродные пленки представляют собой пористый материал, состоящий из кристаллитов графита, каждый из которых состоит в свою очередь из нескольких (примерно от 5 до 50) параллельных атомных слоев, что соответствует толщине от 2 до 20 nm. Вывод о графитоподобной атомной структуре кристаллитов основан на результатах исследований, проводившихся с помощью различных методов, включая комбинационное рассеяние света, электронную микроскопию высокого разрешения, электронную дифракцию и др. [4-6]. С помощью этих методов было также установлено, что наноразмерные кристаллиты графита имеют преимущественную ориентацию составляющих их атомных слоев вдоль нормали к поверхности подложки. При этом кристаллиты в других направлениях (в длину и в высоту) имеют характерный размер около  $1 \mu\text{m}$ . На рис. 1, а показано типичное изображение такой НКГ пленки, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1550.

Образцы НКГ пленок облучались линейно поляризованным импульсным излучением YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера ( $\lambda = 1064$  nm). Максимальная энергия лазерного импульса составляла 50 mJ при длительности импульсов около 22 ns. Лазерный пучок направлялся по нормали к поверхности пленки. В экспериментах по определению пороговых значений мощности лазерного излучения, соответствующих различным изменениям в эффективности электронной эмиссии и морфологии пленок, поверхность образца размечалась на квадратные области размером  $5 \times 5$  mm (см. рис. 2, а). С помощью последовательного перемещения образца относительно



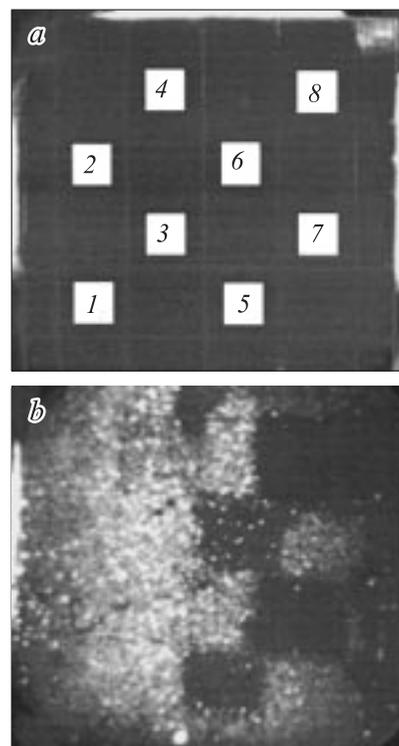
**Рис. 1.** РЭМ изображения поверхности НКГ пленки до (а) и после (б) облучения импульсом лазера с плотностью мощности  $7 \text{ MW/cm}^2$ .

лазерного пучка проводилось облучение поверхности пленок одиночными импульсами так, чтобы в пределах заданной области вся поверхность подвергалась воздействию лазерного излучения заданной плотности мощности. Облучение лазером проводилось на воздухе при комнатной температуре подложки. После этого производился анализ эмиссии и морфологии образца.

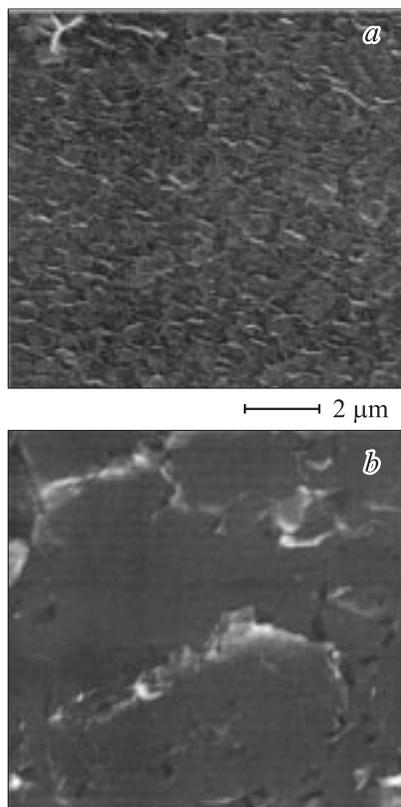
Измерения электронных эмиссионных характеристик производились по ранее описанной методике [4,5]. Исследуемый образец помещался в вакуумную измерительную ячейку (вакуум около  $10^{-4} \text{ Pa}$ ), где параллельно ему на расстоянии около  $0.5 \text{ mm}$  размещалась стеклянная пластина, покрытая электропроводящим прозрачным слоем ИТО (indium-tin oxide) и слоем катодолюминофора. Между катодом (исследуемым образцом) и анодом (слой ИТО между катодолюминофором и стеклянной пластиной) прикладывалось напряжение около  $1 \text{ kV}$ , достаточное для инициирования эмиссии электронов. Изменение эффективности электронной эмиссии из различных областей образца до и после лазерного облучения оценивалось по изменению интенсивности свечения катодолюминофора под действием бомбардирующих его электронов.

Воздействие лазерного излучения на исследуемые образцы заключается в сверхбыстром нагреве за счет поглощения света и последующем испарении материала

углеродной пленки. Было установлено, в частности, что превышение плотности мощности лазерного излучения более  $18 \text{ MW/cm}^2$  ведет к существенному изменению исходной морфологии пленок. Их поверхность вместо исходного бархатно-черного приобретает характерный для обычного графита светло-серый цвет с металлическим блеском. Наблюдение с помощью РЭМ показывает, что после воздействия лазерного излучения с такой мощностью на поверхности находятся НКГ, расположенные не перпендикулярно плоскости подложки, а вдоль нее. Аналогичное изменение морфологии поверхности пленок наблюдается при механическом воздействии на их поверхность. Для сравнения на рис. 3 показаны РЭМ изображения поверхности НКГ пленок после лазерного облучения (рис. 3, а) и после механического воздействия на нее пинцетом с тefлоновыми наконечниками (рис. 3, б). В обоих случаях изменение положения кристаллитов было необратимым. Такое поведение может быть объяснено ранее описанным явлением анизотропного испарения НКГ под действием линейно поляризованного лазерного излучения (см. подробнее в [7]). Этот эффект приводит к тому, что на поверхности пленки после воздействия мощного лазерного импульса остаются только те кристаллиты (или их части), атомные слои в



**Рис. 2.** а — образец НКГ пленки на кремниевой подложке размером  $25 \times 25 \text{ nm}$  с нанесенной разметкой; б — катодолюминесцентная анодная пластина, показаны распределение и эффективность эмиссионных центров в различных областях на поверхности того образца НКГ пленки. Режимы обработки обозначенных областей в  $\text{MW/cm}^2$ : 1 — 1.6, 2 — 2.9, 3 — 3.3, 4 — 6.9, 5 — 9.9, 6 — 14.4, 7 — 21, 8 — 31.7 (необозначенные квадраты лазерному воздействию не подвергались).



**Рис. 3.** РЭМ изображения поверхности НКГ пленки после воздействия импульса линейно поляризованного лазерного излучения с плотностью мощности  $30 \text{ MW/cm}^2$  (a) и после механического воздействия (b).

которых были расположены перпендикулярно плоскости поляризации. Не имея механической поддержки с боковых сторон, такие кристаллиты „падают“ на поверхность подложки и удерживаются в этом положении силами Ван-дер-Ваальса аналогично тому, как это происходит при механическом воздействии. В обоих случаях (после воздействия мощного лазерного излучения и после механического воздействия) электронная эмиссия из таких НКГ пленок практически исчезает (требуемое для получения эмиссии напряжение возрастает на 1–2 порядка, плотность эмиссионных центров и плотность эмиссионного тока снижаются на несколько порядков).

Влияние лазерного облучения на электронные эмиссионные характеристики проявлялось также и при использовании импульсов со значительно меньшими плотностями мощности. Так, из приведенного на рис. 2, b изображения анодной пластины видно, что отличие эмиссионных характеристик от исходных начинает проявляться при плотности мощности около  $7 \text{ MW/cm}^2$ . При этом на РЭМ изображениях областей пленок после лазерного облучения отмечается появление изменений в морфологии поверхности по сравнению с исходной (рис. 1, b). Такое изменение морфологии является, видимо, следствием переосаждения углеродного материала, испарившегося под действием лазерного излучения. Естественно

предположить, что этот переосажденный углерод имеет аморфную структуру. Характерные размеры этих аморфных углеродных образований не превышают несколько нанометров.

При более низких уровнях мощности никакого заметного влияния лазерного излучения на эмиссию замечено не было. В то же время с ростом мощности лазерного излучения происходит постепенное снижение эффективности электронной эмиссии вплоть до ее практически полного исчезновения при  $20 \text{ MW/cm}^2$ . Одновременно происходит постепенное изменение исходной морфологии поверхности пленок за счет увеличения плотности аморфных углеродных образований. Следует отметить, что вплоть до максимальных значений плотности мощности лазерного излучения размеры (высота и толщина) НКГ на поверхности пленок остаются практически теми же, а изменения касаются только их количества. Данное обстоятельство указывает на то, что геометрический фактор, определяемый размерами отдельных эмитирующих кристаллитов, не является определяющим для НКГ пленок. Действительно, неизменность геометрических размеров кристаллитов означает неизменность геометрического фактора усиления поля, который может быть оценен как отношение высоты эмиттера к радиусу закругления на его вершине. Более того, наличие дополнительных элементов из электропроводящего аморфного углерода на вершине кристаллитов должно также приводить к дополнительному увеличению этого геометрического фактора [8]. Аналогично этому фактор усиления поля должен увеличиваться также и за счет увеличения расстояния между кристаллитами и соответствующего уменьшения электростатической экранировки [2].

Таким образом, естественным является вывод, что эффективность электронной эмиссии из НКГ определяется в большей степени не их геометрическими характеристиками, а структурными и электронными свойствами составляющего их материала. Этот вывод полностью согласуется с ранее предложенной нами моделью эмиссионного центра для наноуглеродных материалов и соответствующего механизма низковольтной электронной эмиссии [4,5]. Данная модель и механизм предполагают, что упорядоченная графитоподобная структура НКГ, УНТ или других аналогичных образований обеспечивает хорошую электропроводность и механическую стабильность наноуглеродных эмиттеров. При этом специфической особенностью таких наноуглеродных материалов с графитоподобной структурой является возможность формирования на их поверхности кластеров с модифицированными электронными свойствами, что приводит к уменьшению эффективной толщины потенциального барьера на поверхности и соответствующему увеличению эффективности электронной эмиссии [9].

Авторы искренне признательны Р.Г. Зонову за помощь, оказанную при проведении экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 01-0254) и CRDF (грант № RP2-2559-MO-03).

## Список литературы

- [1] *Gomer R* // Field Emission and Field Ionization. New York: AIP, 1993. P. 195.
- [2] *Bonard J.-M., Kind H., Stoeckli Th., Nilsson L.-O.* // Solid-State Electronics. 2000. Vol. 45. P. 893–914.
- [3] *Temple D.* // Mater. Sci. Eng. 1999. Vol. R24. P. 185–239.
- [4] *Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 11. С. 89–95. (Technical Physics. 2001. Vol. 46. P. 1437–1443.)
- [5] *Образцов А.Н., Волков А.П., Боронин А.И., Кошечев С.В.* // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. Вып. 4. С. 970–978. (JETP. 2001. Vol. 93. P. 846–852.)
- [6] *Золотухин А.А., Образцов А.Н., Устинов А.О., Волков А.П.* // ЖЭТФ. 2003. Т. 124. Вып. 6. С. 1291–1297. (JETP. Vol. 97. P. 1154–1158.)
- [7] *Мухеев Г.М., Зотов Р.Г., Образцов А.Н., Волков А.П.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. Вып. 3. С. 548–555 (JETP. 2004. Vol. 98. N 3. P. 483.)
- [8] *Givargizov E.I., Zhirnov V.V., Stepanova A.N., Rakova E.V., Kiselev A.N., Plekanov P.S.* // Appl. Surf. Sci. 1995. Vol. 87/88. P. 24–30.
- [9] *Obraztsov A.N., Zakhidov A.I.A.* // Diamond and Related Mat. 2004. Vol. 13. P. 1044–1049.