

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Московский физико-технический институт
(государственный университет)

На правах рукописи
УДК 537.533.2

ШЕРСТНЁВ ПАВЕЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА
ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

01.04.04 – физическая электроника

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н., проф. Шешин Е.П.

Долгопрудный 2007

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Шешин Евгений Павлович.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Образцов Александр Николаевич,
зав. лаб. МГУ им. М.В. Ломоносова.

кандидат физико-математических наук
Буга Сергей Геннадьевич,
начальник отдела наноэлектроники и электрофизических измерений, Федеральное государственное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГУ ТИСНУМ).

Ведущая организация: Государственный научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина.
(ГНИИФП)

Защита диссертации состоится «__» _____ 200__ года в __ часов на заседании диссертационного совета Д 212.156.01 при ГОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)» по адресу: 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9.

Отзывы направлять по адресу: 141700, Московская область,
г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9, МФТИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МФТИ.

Автореферат разослан «__» _____ 200__ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.ф.-м.н.

Батурин А.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Первые исследования возможности использования углеродных материалов в качестве автокатодов были проведены около 35 лет назад [1]. Они состояли в изучении автоэмиссионных свойств углеродных волокон. Последующие исследования показали перспективность автоэлектронных катодов (АЭК) из углеродных материалов для работы в условиях высокого технического вакуума (10^{-6} – 10^{-7} Торр). В последующие два десятилетия углеродные материалы начали широко использоваться для разработки автоэмиссионных катодов [2-5].

Одна из современных задач вакуумной промышленности заключается в разработке технологии производства плоских катодолюминесцентных ламп и плоских дисплеев. С развитием электровакуумных технологий, а именно направления автоэмиссионных технологий, открываются новые области применения, где катодолюминесцентные источники света и другие приборы на основе АЭК могут реализовать свои преимущества. Автокатоды для таких приборов должны обладать рядом специфических свойств: оптимальная структура поверхности, которая обеспечивает значительное усиление электрического поля; низкая работа выходов электронов; совместимость с технологией производства вакуумных приборов и, особенно важно, статистически равномерное распределение идентичных эмиссионных центров на поверхности автокатодов [6]. Более того, необходимы дешевые промышленные технологии для массового производства автокатодов площадью от нескольких квадратных миллиметров до десятков или даже сотен квадратных сантиметров. На сегодняшний день разработаны промышленные технологии изготовления плоских дисплеев на матрицах “спиндтовских” автокатодов [7]. Однако основными недостатками производства таких приборов являются технологические сложности, связанные с увеличением площади автокатода и высокая конечная себестоимость.

Несмотря на большое количество экспериментальных работ [8], в которых исследовались перспективы использования различных углеродных материалов и методик изготовления АЭК, выше описанная задача не решена. Основная проблема заключается в создании стабильно работающих эмиссионных центров, обладающих одинаковой геометрией, равномерно расположенных по всей поверхности катода и ориентированных в одном направлении. Поэтому существует необходимость в разработке новых методик производства автокатодов из углеродных материалов и приборов на их основе.

Цель работы: экспериментальная разработка и теоретическое обоснование методик производства автокатодов из углеродных материалов с низким рабочим напряжением и равномерной эмиссией с поверхности катода. Разработка прототипов планарных автокатодов на основе предлагаемых методик изготовления.

Для достижения цели автором были поставлены следующие основные научно-технические задачи.

- Разработка методик нанесения однородного слоя углеродного порошка методами трафаретной печати и электрофореза.
- Разработка методики ориентирования углеродного порошка в процессе электрофоретического осаждения на подложку автокатаода с целью увеличения количества эмитирующих частиц.
- Изучение эмиссионных свойств автокатодов, изготовленных из терморасширенного графита (ТРГ).
- Изучение влияния легирования на эмиссионные характеристики автокатодов, изготовленных из терморасширенного графита.
- Разработка комплексной методики исследования физико-химических свойств поверхности автокатаода с помощью атомно-силовой (АСМ), растровой электронной (РЭМ) микроскопии и рентгеновского микроанализа с целью оценки эффективности легирования катода.
- Изучение возможности улучшения эмиссионных свойств терморасширенного графита при помощи плазменного травления. Разработка

модели разрушения эмиссионных центров под действием бомбардировки ионами остаточных газов. На основе выполненных исследований разработана методика экспресс-тренировки и экспресс-испытаний для ТРГ-катодов.

- Разработка прототипов автоэмиссионных приборов.

Научная новизна

- В работе впервые предложен и апробирован метод ориентирования углеродных частиц под действием постоянного магнитного поля в процессе электрофоретического осаждения с целью увеличения количества эмитирующих частиц.
- Предложена новая методика комплексного исследования физических свойств поверхности автокатодов из углеродных материалов методами атомно-силовой, растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа.
- Методика легирования графитовой фольги барием с целью снижения работы выхода электрона.
- Предложен и апробирован новый метод экспресс-испытаний и экспресс-тренировки катодов, изготовленных из ТРГ, на основе интенсивной ионной обработки поверхности катода. Данные методы позволяют имитировать изменение рабочей поверхности катода и выполнить процесс формовки катода за короткий промежуток времени.
- Предложены конструктивные схемы и разработаны прототипы индикаторов на основе автокатодов из рассматриваемых углеродных материалов.

Научные результаты, выносимые на защиту:

1. Экспериментально и теоретически установлено, что ток катодов, изготовленных из углеродного порошка методом электрофореза в магнитном поле, направленном вдоль вектора напряжённости электрического поля электрофореза, больше по сравнению с током катодов, изготовленных в отсутствие магнитного поля, при одинаковых рабочих напряжениях катодов. В частности, при напряжённости магнитного поля в 210 Э, ток катода увеличивается в 5 раз.

2. Комплексное исследование поверхности катода методами атомно-силовой, растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа позволяет получить карту распределения эмиссионных центров по поверхности катодов и вычислить значение работы выхода электронов для материалов катодов. Данная методика позволяет оценить эффективность легирования катодов путём измерения работы выхода электронов до и после обработки.

3. Предложенный способ легирования терморасширенного графита барьером снижает работу выхода электронов на 1 эВ, уменьшает рабочее напряжение катода в два раза и увеличивает характерное время жизни катода более чем в два раза по сравнению с нелегированным катодом при одном и том же начальном уровне тока.

4. Экспериментально установлено, что рабочая поверхность катода из терморасширенного графита одинаково изменяется как при интенсивной обработке ионами инертных газов, так и при работе катода в условиях технического вакуума 10^{-6} Торр. На основе этого факта, предложен метод экспресс-тренировки и экспресс-испытаний свойств долговременной стабильности ТРГ-катода.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных результатов при разработке приборов эмиссионной электроники. Представляется возможным изготовление различных устройств, использующих в качестве источника электронов автокатоды из углеродных волокон и терморасширенного графита таких, как плоские источники света, матричные дисплейные экраны, а также возможно создание электронных пушек для различных приборов, в частности для рентгеновских трубок. Предложенный и апробированный метод ориентирования углеродных частиц в постоянном магнитном поле в процессе электрофоретического осаждения позволяет в несколько раз увеличить эмитирующую площадь катода. Получена теоретическая зависимость времени ориентирования частиц от величины напряжённости магнитного поля, вязкости среды, тензора магнитной проницаемости и геометрических размеров волокон. Данное время необходимо знать для оптимизации процесса электрофоретического осаждения при изготовлении катодов. Экспериментальные исследования эмиссионных характеристик ТРГ-катодов, легированных барием, показали, что рабочее напряжение уменьшается в два раза, и, соответственно, увеличивается срок службы катодов. Комплексный метод исследования поверхности катода позволяет адекватно оценить эффективность процедуры легирования катода. Метод экспресс-тренировки позволяет существенно понизить длительность и себестоимость процесса тренировки катода. Метод экспресс-испытаний позволяет установить срок службы рабочей поверхности катода за короткий промежуток времени. Проведенные исследования показали перспективность использования предложенных методов изготовления катодов, что позволяет упростить и удешевить технологию производства функциональных устройств на основе автокатодов.

Внедрение результатов работы. Научные подходы и научные результаты диссертации могут быть использованы в ведущих российских научных организациях, занимающихся теоретическими и экспериментальными работами в области вакуумной и автоэмиссионной электроники ИРЭ РАН,

ФГУП НИИ «Платан», ФГУП НИИ Физических Проблем им. Ф.В. Лукина, ИОФАН, ФГУП НИИ «Волга», ФГУП НПП «Исток».

Апробация работы. В основе диссертации лежат результаты, опубликованные в 5-ти печатных источниках и 13-ти докладах (тезисах докладов) на научных конференциях. Основные результаты диссертации обсуждались на следующих конференциях.

- 47th International Field Emission Symposium (47-й Международный симпозиум по автоэмиссии), Берлин, Германия, 29 Июля–3 Августа, 2001 г.
- The International Topical Meeting on Field Electron Emission from Carbon Materials (Международное совещание по теме автоэмиссии электронов из углеродных материалов), Москва, Россия, 2001 г.
- 15th International Vacuum Microelectronics Conference & International Field Emission Symposium (Международная Конференция по Вакуумной Микроэлектронике, совмещённая с Международным симпозиумом по автоэмиссии), Лион, Франция, 7-11 июля 2002 г.
- 4th International Vacuum Electron Sources Conference (Международная конференция по вакуумным источникам электронов), Саратов, Россия, 15-19 июля 2002 г.
- Тезисы научно-технической конференции “Вакуум”, Гурзуф, 2002 г.
- Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, 17-19 октября 2002 г.
- 12th International Symposium on Intercalation Compounds (Международный симпозиум по интеркалированным компаундам), Познань, Польша, 1-5 июня 2003 г.
- XLIII—XLVII Научная конференция МФТИ «Современные проблемы фундаментальной и прикладной физики и математики», Москва-Долгопрудный: МФТИ, 2000–2004 г.
- Микросистемная техника МСТ-2004. Материалы научной молодёжной школы, Крым, 2004 г.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из четырёх глав, введения, заключения и списка литературы; изложена на 134 листах машинописного текста, содержит 83 рисунков и 7 таблиц; список литературы включает 145 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность выбранной темы, описаны основные цели, задачи и научная новизна диссертационной работы.

Первая глава включает в себя обзор наиболее перспективных углеродных материалов и методик изготовления планарных автоэмиссионных катодов на их основе. Типы углеродных материалов, используемые в качестве автоэммиттеров, характеризуются в первую очередь своими физическими свойствами: работой выхода электронов, электро- и теплопроводностью, характерным размером структуры. Перспективность использования различных углеродных материалов в качестве автоэммиттеров была подтверждена исследованиями их эмиссионных характеристик. Данные материалы классифицированы по следующим группам: углеродные волокна — полиакрилонитрильные, пековые, пироуглеродные; конструкционные материалы — высокопрочный графит, пироуглерод, стеклоуглерод; углеродные наноматериалы — алмазоподобные пленки, нанотрубки, фуллерены; терморасширенный графит. Такое деление проводится условно, и в его основе лежит способ получения углеродного материала. Углерод может находиться в различных формах. В основном получаемая структура и её свойства определяются методикой и технологическими параметрами производства. В результате были выделены наиболее перспективные углеродные материалы для создания плоских автоэмиссионных катодов, это – углеродные волокна на основе ПАН волокна, углеродные нанотрубки и терморасширенный графит.

Выполнен обзор эмиссионных характеристик катодов, изготовленных из данных углеродных материалов различными методами: трафаретная печать, электрофрез, микроволновой плазменный метод газофазного осаждения

(CVD), селективное осаждение из дугового разряда, плазменное CVD, термическое CVD. Был сделан вывод, что практически для всех углеродных материалов, используемых в качестве автоэлектронных катодов, достижима плотность тока эмиссии более 1 mA/cm^2 . Во всех цитируемых источниках сообщаемые минимально требуемые напряжения (или пороговая напряженность электрического поля) не ниже величины 3 В/мкм . Были сформулированы основные требования для эмиссионных структур: равномерное распределение эмиссионных центров по всей поверхности катода, их одинаковое ориентирование, низкая работа выхода электронов и значение форм-фактора каждого эмиссионного центра должно лежать в узком диапазоне. С точки зрения автора, наиболее перспективными и простыми методиками создания АЭК, отвечающие требуемым условиям, является трафаретная печать и электрофоретическое осаждение. Однако данные методики требуют существенных доработок.

Было отмечено, что автокатоды, изготовленные из ТРГ, по своим эмиссионным характеристикам совпадают с наилучшими образцами автокатодов для дисплейных экранов, описанными в литературе. Это говорит о перспективности ТРГ как нового углеродного материала для АЭК с учётом его физической природы. Поэтому разработка методик создания эффективных автоэмиттеров на основе ТРГ для промышленного производства является также актуальной задачей.

Во второй главе описаны методики изготовления плоских автокатодов из углеродных порошковых материалов и приведены эмиссионные характеристики полученных катодов. Основная задача заключалась в разработке методик нанесения углеродного порошка, равномерно ориентируемого на подложке, с целью получения однородной эмиссии на поверхности катода.

В начале главы рассмотрена методика помола углеродных волокон, обеспечивающая оптимальные и равномерные размеры частиц. Исследовался помол углеродных волокон с характерными размерами: диаметр $\sim 7 \text{ мкм}$, длина примерно $10\text{-}50 \text{ мкм}$, полученный с помощью механической ножевой мельницы. Далее использовалась шаровая мельница для более мелкого размельчения волокон. Были проведены эксперименты для определения влияния

технологических параметров (время помола, количество порошка и спирта в ёмкости) при фиксированном размере шаров на размер получаемых частиц. В итоге был подобран оптимальный режим помола, позволяющий получить углеродный порошок, состоящий из частиц с радиусом закругления 0,05-0,1 мкм и длиной 1-2 мкм.

Далее описана методика трафаретной печати углеродного порошка на катодную подложку. Суть этого метода заключается в нанесении через сетку-трафарет пасты, состоящей из углеродного порошка и органического биндера, на проводящую подложку. Для оптимизации технологических параметров метода печати были проведены эксперименты с целью подбора наилучших параметров сетки, оптимальной концентрации углеродного порошка в пасте и температуры отжига. Были выбраны два основных условия: частицы должны быть максимально равномерно ориентированы перпендикулярно подложке, и в процессе отжига должно происходить полное удаление биндера из объема углеродного покрытия без значительного окисления углеродного порошка. Выполнение данных условий анализировалось путём визуального просмотра растровых электронных изображений поверхностей катодов, изготовленных при различных параметрах. В результате было установлено, что оптимальные параметры сетки для характерных размеров частиц следующие: толщина сетки – 100 мкм, прозрачность - 50%, концентрация углеродного порошка в биндере должна быть 10% и температура отжига 500 °С.

В следующей части главы описаны экспериментальные исследования отработки методики электрофоретического нанесения углеродного порошка на катодную подложку. Было установлено, что предпочтительным зарядчиком является соль $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, а концентрация должна составить 7-8 мг/л. Равномерный слой по всей поверхности подложки образуется при электрофоретическом напряжении в диапазоне 500-600 В, при этом сила тока составляет 2-3 мА. Время нанесения, 1 минута. При данных параметрах слой углеродного порошка наносится равномерно по всей поверхности катода, и частицы преимущественно ориентируются перпендикулярно подложке (см. рис. 1). Более того, в работе показано, что для получения равномерно ориентированной структуры необходимо использовать подложку с металлическим рисунком в

виде сетки, с полосами толщиной 10-20 мкм и расстоянием между ними в 200 мкм.

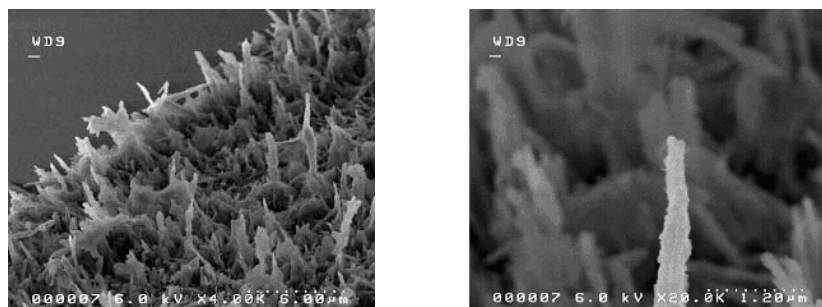


Рис. 1.РЭМ изображение структуры, полученной методом электрофоретического нанесения при наиболее оптимальных условиях процесса. (а) — увеличение в 4000 раз; (б) — увеличение в 20 000 раз.

Автоэмиссионные свойства катодов, изготовленных методом печати и электрофореза из молотых углеродных волокон, исследовались в диодной конструкции, где в качестве анода использовалась стеклянная пластина, покрытая проводящим слоем и люминофором. Площадь исследуемых автокатодов во всех экспериментах составляла $0,125 \text{ см}^2$. Измерялись вольтамперные характеристики (ВАХ) катодов при первом включении, затем катоды работали в условиях технического вакуума в течение 60 минут - так называемый процесс тренировки катода, и после этого опять измерялись ВАХ. Сводные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры исследуемых АЭК до и после тренировки

| Методика изготовления АЭК | Ток, мкА | Напряжение, В | Площадь, см^2 | | Форм-фактор, $1/\text{\AA}$ | |
|---------------------------|----------|---------------|------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------|
| | | | До | После | До | После |
| Печать | 50 | 480 | $2,3 \cdot 10^{-12}$ | $1,4 \cdot 10^{-11}$ | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$ |
| Электрофорез | 50 | 290 | $1,1 \cdot 10^{-11}$ | $1,2 \cdot 10^{-11}$ | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | $2,2 \cdot 10^{-3}$ |

Таким образом, для катодов, изготовленных методом печати, процесс тренировки увеличивает площадь эмитирующей поверхности, и данный параметр практически неизменен для электрофоретических катодов. Рабочее напряжение катодов, изготовленных методом электрофореза, при одинаковом токе эмиссии в 1,6 раза меньше, чем у катодов, изготовленных методом печати. Данная разница обусловлена существенным отличием в значении форм-фактора (см. табл. 1), так как частицы формирующие топографию поверхности более ориентированы перпендикулярно поверхности подложке по сравнению со структурой, полученной методом печати. Данное утверждение было подтверждено РЭМ исследованиями поверхности катодов.

Для увеличения количества эмитирующих частиц автором была предложена методика ориентирования углеродных частиц под действием постоянного магнитного поля в процессе их электрофоретического осаждения. Была построена теоретическая модель, описывающая процесс ориентирования анизотропных углеродных волокон в вязкой изотропной среде в присутствии постоянного однородного магнитного поля. В зависимости от магнитных свойств волокон и геометрических размеров они будут ориентироваться либо вдоль, при $(k_1 - k_2) > 0$, либо перпендикулярно магнитному полю, при $(k_1 - k_2) < 0$, значение параметров k_1 и k_2 см. ниже. Была получена формула, выражающая зависимость времени ориентирования волокон T в зависимости от геометрических размеров частицы (L – длина и R – радиус волокон), тензора магнитной восприимчивости (μ_{xx} и μ_{yy} - величины магнитной восприимчивости вдоль осей симметрии волокон), вязкости среды η и величины напряжённости магнитного поля H :

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \left(\frac{\beta}{2I} - \sqrt{\left(\frac{\beta}{2I} \right)^2 - \frac{2\gamma H^2}{I}} \right)^{-1} \\ k_1 = \frac{2(\mu_{xx} - 1)}{\mu_{xx}(1 - n^{(y)}) + (1 + n^{(y)})\mu^{(e)}}, \\ k_2 = \frac{(\mu_{yy} - 1)}{n^{(y)}\mu_{yy} + (1 - n^{(y)})\mu^{(e)}} \end{array} \right. \quad (1)$$

где $\beta = \pi\eta L^3 / (\ln(L/R) - 0.8)$, $\gamma = \mu^{(e)}V(k_1 - k_2) / 8\pi$ $n^{(y)}$ – коэффициент размагничивания и I – момент инерции вдоль главной оси вращения, $\mu^{(e)}$ – магнитная восприимчивость среды, V – объём. Время и направление ориентирования необходимо знать, чтобы при электрофоретическом осаждении частицы успели сориентироваться перпендикулярно подложке, за период меньший, чем время, требуемое для осаждения частиц на подложку.

Для проверки теоретических результатов проведены экспериментальные исследования. Два постоянных магнита были помещены в специальный держатель. Величина создаваемого магнитного поля равнялась $H \approx 210$ Э. Стеклянная ячейка с терпинеолом ($\eta = 2 \cdot 10^{-3}$ Па с, $\mu^{(e)} = 0.99999915$) и углеродными волокнами ($R = 5$ мкм, $L = 40$ мкм, $\mu_{xx} = 0.99999912$, $\mu_{yy} = 0.9999538$) устанавливалась в держатель между двумя магнитами. Механическим способом частицы дезориентировались в ячейке. Затем держатель помещался под оптический микроскоп, что позволяло наблюдать движение углеродных частиц. Стадии ориентирования частиц показаны на рис. 2.

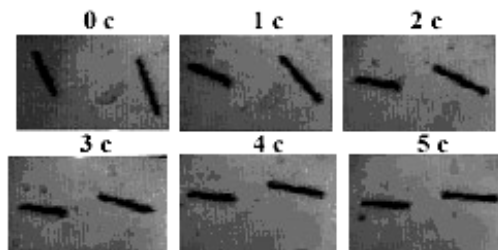


Рис. 2. Стадии ориентации углеродных волокон в терпинеоле.

Время прихода к равновесию при заданных параметрах, вычисленное по формуле (1) равно $T \approx 6.3$ с, экспериментальное время примерно равно 5 с.

Данный метод ориентации частиц был применён при изготовлении авто-эмиссионных катодов методом электрофоретического осаждения. На рис. 3,4 представлены ВАХ для двух типов катодов.

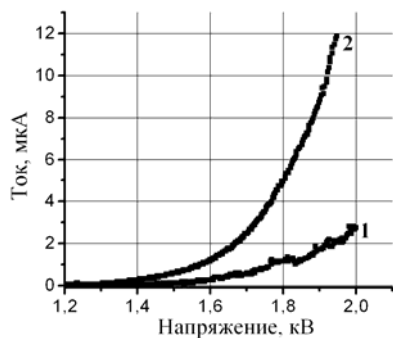


Рис. 3. ВАХ катодов, изготовленных в отсутствие (1) и в присутствии (2) магнитного поля.

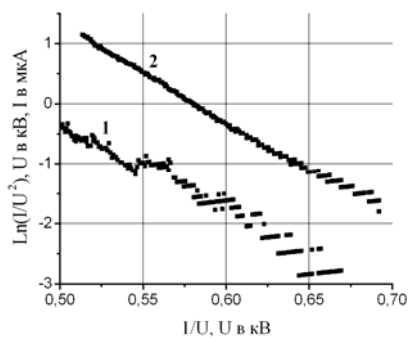


Рис. 4. ВАХ катодов, изготовленных в отсутствие (1) и в присутствии (2) магнитного поля в координатах Фаулера-Нордгейма.

Эмиссионный ток данного катода в 5 раз больше, чем ток катода, приготовленного в отсутствие магнитного поля при одинаковых рабочих напряжениях. Так как угол наклона кривых, построенных в координатах Фаулера-Нордгейма, одинаковый, то данная разница в токе обусловлена только

увеличением количества эмиссионных центров за счёт ориентации углеродных частиц под действием магнитного поля во время электрофоретического осаждения.

Третья глава посвящена разработке методик создания ориентированных эмиссионных центров на гладкой поверхности терморасширенного графита и исследованиям влияния ионной бомбардировки на эмиссионные характеристики ТРГ-катодов. Описан способ формирования эмиссионных центров на поверхности фольги ТРГ с помощью импульсного лазерного излучения. Описаны эксперименты, направленные на оптимизацию процесса формирования эмиссионных центров. Приводятся результаты экспериментов по изучению эмиссионных свойств разработанных катодов. Далее по тексту, эмиссионные центры, создаваемые на поверхности ТРГ-фольги под действием лазерного излучения, названы кратерами.

Апробировалась методика снижения работы выхода электронов за счёт легирования ТРГ солью ВаBr₂. Были исследованы три образца: чистая ТРГ-фольга с кратерами; ТРГ-фольга с кратерами, пропитанная ВаBr₂ после стрельбы лазером, ТРГ-фольга пропитанная ВаBr₂ до стрельбы лазером. Пропитка осуществлялась в течение 1 мин в насыщенном растворе соли бария в воде. Затем измерялась работа выхода электронов образцов по методике, описанной в 4-й главе. Среднее значение работы выхода электронов чистой ТРГ-фольги составило $4,4 \pm 0,1$ эВ. Среднее значение работы выхода по кратеру ТРГ-фольги без пропитки равно $4,3 \pm 0,1$ эВ, то есть практически не отличается от измеренной работы выхода электронов чистой ТРГ-фольги. Среднее значение работы выхода электронов пропитанной ВаBr₂ ТРГ фольги составило $4,3 \pm 0,1$ эВ. Таким образом, разница работ выхода электронов ТРГ-фольги до и после пропитки заключается в пределах погрешностей измерений. Для кратеров, сформированных на поверхности пропитанной ТРГ-фольги среднее значение работы выхода электронов равно $3,3 \pm 0,1$ эВ. Таким образом, исследования показали, что существенное изменение работы

выхода (уменьшение примерно на 1.0 эВ) достигается за счёт пропитки BaBr_2 ТРГ-фольги. Во время воздействия лазера на пропитанную фольгу происходит разложение BaBr_2 и существенная диффузия Ва внутрь фольги ТРГ, что приводит к снижению работы выхода. Сравнение эмиссионных характеристик однотипных катодов показало, что при первом включении ток 150 мкА достигался при напряжении 700 В у нелегированного катода, а у легированного уже при 400 В, то есть разница в рабочих напряжениях практически в два раза. Более того, исследования на долговременную стабильность показали, что характерное время жизни легированного катода гораздо больше при одном и том же начальном уровне тока. Это в первую очередь обусловлено снижением рабочего напряжения и, как следствие этого, уменьшением ионной бомбардировки катода.

Далее автором было предложено с помощью плазменного травления поверхности ТРГ-катода имитировать режим токовой тренировки катода и испытать катод на срок службы. Имитация метода токовой тренировки получило условное название – метод экспресс-тренировки, а метод испытания катода на срок службы – метод экспресс-испытаний. Основная идея обоих методов заключается в том, что, подвергая поверхность катода интенсивной бомбардировке ионами аргона (ионный ток аргона намного больше тока ионов остаточных газов в стабильном режиме работы катода), за малый промежуток времени, можно произвести имитацию изменения рабочей поверхности катода за длительный период работы. Предложено взять за основу модель, в которой имитация работы катода в течение некоторого промежутка времени τ осуществляется за счёт ионного травления образца в течение времени t определяемое формулой:

$$t = \tau \cdot \frac{I_p}{I_i}, \quad (2)$$

где I_i — плотность тока ионов при травлении, I_p — плотность тока ионов в автоэмиссионном приборе, τ — имитируемое время работы катода. Для анализа применимости метода экспресс-испытаний были изучены изменения, происходящие в структуре катода из графитовой фольги. Для этого в растровом электронном микроскопе была изучена поверхность катода, проработавшего в течение 720 часов в отпаянном приборе, и катода, для которого работа в течение 720 часов была имитирована путём травления в газовом разряде. Было показано, что поверхности травлёного кратера и кратера, проработавшего в течение 720 часов, существенно отличаются от поверхности исходного кратера. Эти отличия обусловлены бомбардировкой катода ионами в процессе плазменной обработки и в процессе работы катода соответственно. Травлённый кратер и кратер, проработавший в течение 720 часов, имеют похожую микроструктуру, то есть механизмы ионного распыления, происходящие на поверхности катода, при бомбардировке ионами остаточных газов и при плазменном травлении ионами аргона совпадают.

Для анализа применимости метода экспресс-тренировки было изготовлено два идентичных катода. Один из них был подвергнут ионному травлению в течение 1 минуты при плотности тока ионов 100 мА/см^2 . Другой катод был подвергнут токовой тренировке в вакуумной камере в течение двух часов при плотности тока ионов $0,83 \text{ мА/см}^2$. Таким образом, в соответствии с (2) оба катода подверглись идентичной ионной бомбардировке. Были исследованы эмиссионные характеристики данных катодов. Результаты исследования показали, что при первом включении нетренированного катода из 16-ти эмиссионных центров работало только 4. Путём токовой тренировки в вакуумной камере удалось значительно увеличить число эмиссионных центров (включилось 15 кратеров). В случае катода, изначально подвергнутого принудительному ионному травлению, при первом включении заработало 14 кратеров из 16-ти. Таким образом, подвергая поверхность катода предварительной плаз-

менной обработке, можно отформовать поверхность катода так же, как и в процессе токовой тренировки, значительно сокращая время формовки катода.

В конце главы приведены конструкционные схемы автоэмиссионных приборов, изготовленных из ТРГ. Была изготовлена простейшая электронная пушка с катодом из ТРГ по классической триодной схеме. В качестве модулятора использовалась молибденовая сетка. Испытания показали, что такая пушка обладает следующими параметрами: управляющее напряжение (в данном случае - напряжение на модуляторе) 900–1000 В, токоперехват на модуляторе при напряжении на аноде 10 кВ составляет ~30%, максимальная плотность тока (без дополнительной фокусировки) составляет единицы мили ампер на сантиметр квадратный. Таким образом, по сравнению с существующими аналогами, в предложенной пушке управляющее напряжение ниже в несколько раз. Данная пушка была использована в автоэмиссионном источнике света вместо пушки с углеродными волокнами. Это позволило улучшить управляемость источника света, повысить равномерность засветки без потери в остальных параметрах.

Описывается технология изготовления макета плоского высокоэффективного источника света на основе ТРГ катодов с различной площадью: от нескольких до сотен квадратных сантиметров. Приведены схемы конструкции изготовления прототипов и результаты их эмиссионных испытаний.

Четвертая глава посвящена разработке комплексной методики исследования поверхности автокатаода методами АСМ, РЭМ и рентгеновской микроскопии. В первой части рассмотрены основные особенности измерения топографии и работы выхода электрона в Кельвин моде с помощью атомно-силового микроскопа. Показано, что для применения классического метода Кельвина в АСМ необходим зонд с радиусом закругления более 100 нм. Для определения абсолютного значения работы выхода электронов исследуемого образца, предложена методика калибровки зонда с помощью бинарного композита Си-Сг. Данный композит не образует сплава, а состоит из отдельных элементов Си и Сг. Работы выхода для Си и Сг хорошо известны. Поле скани-

рования АСМ позволяет исследовать граничную область Cu и Cr , которую нетрудно обнаружить с помощью оптического микроскопа. Таким образом, поверхностный потенциал двух различных материалов может быть измерен при одних и тех же условиях. Причём разность работ выхода Cr и Cu должна равняться разности поверхностного потенциала, измеряемого АСМ в соответствующих областях. Соответственно, путём сравнения измеренной разности работ выхода материалов с табличным значением этой разности можно удостовериться в адекватной работе АСМ в Кельвин моде и определить работу выхода кантилевера по формуле:

$$\varphi_{конт} = ((\varphi_{Cr} + \varphi_{Cu})_{табл} - (\phi_{Cr} + \phi_{Cu})_{измер}) / 2, \quad (3)$$

где φ_{Cu} и φ_{Cr} – табличные значения работ выхода электронов, а ϕ_{Cr} и ϕ_{Cu} – поверхностные потенциалы, измеренные АСМ. Таким образом была определена работа выхода зонда типа NSG03 (производство фирмы NT-MDT), равной $5,88 \pm 0,05$ эВ.

Во второй части описаны и приведены результаты комплексного метода исследования поверхности катода с использованием АСМ, РЭМ и рентгеновского микроанализа для оценки эффективности легирования и локализации области расположения эмиссионных центров. Данный метод был опробован на автокатадах из терморасширенного графита легированных и нелегированных в растворе соли $BaBr_2$. Сначала в растровом электронном микроскопе проводилось изучение топографии поверхности катода. Затем при помощи рентгеновского микроанализатора, интегрированного в состав РЭМ, исследовалось распределение химических элементов по поверхности катода. Далее, при помощи АСМ измерялось распределение работы выхода электронов по поверхности катода. Данные исследования позволили оценить эффективность легирования катода.

На рисунках 5 и 6 показаны соответственно РЭМ изображения и распределение химического состава легированного катода. Далее, используя данные о распределении химического состава по поверхности катода и топографии,

были выполнены АСМ-исследования распределения работы выхода электронов в 8-ми различных областях площадью $1 \times 1 \text{ мкм}^2$.

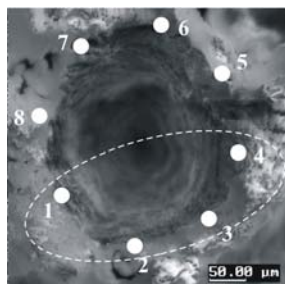


Рис. 5. РЭМ-изображение поверхности кратера, сформированного на легированной ТРГ-фольге. Пунктирной линией показана область с пониженной работой выхода электрона.

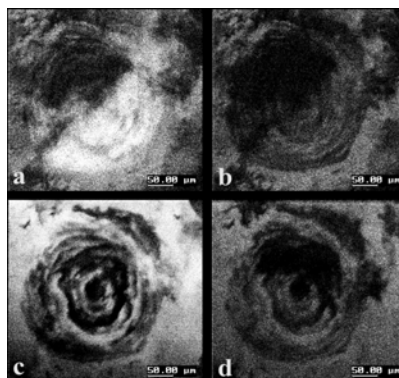


Рис. 6. Распределение химических элементов по поверхности кратера, сформированного на легированной ТРГ-фольге (белые точки соответствуют наличию химического элемента): а — барий, b — кислород, с — бром, d — углерод.

Среднее значение работы выхода электронов по поверхности нелегированного катода составило $4,32 \pm 0,05$ эВ. Для легированного катода разумно выделить две области с различным средним значением работы выхода электронов $3,05 \pm 0,05$ эВ и $4,3 \pm 0,05$ эВ. Область с уменьшенной работой выхода выделена белой пунктирной линией на рисунке 4. Таким образом, данная методика позволяет локализовать области, содержащие эмиссионные центры и определить среднее значение работы выхода по поверхности катода. Результаты эмиссионных характеристик данных катодов подтвердили измеренную разницу между работой выхода легированного и нелегированного катода.

Основные результаты диссертационной работы:

- 1) Экспериментально отработаны методики нанесения углеродного порошка методами трафаретной печати и электрофореза. Определены

оптимальные технологические параметры для создания эффективных АЭК из углеродного порошка с помощью данных методик.

- 2) Теоретически и экспериментально исследован процесс ориентации углеродных волокон, находящихся в жидкой изотропной среде в присутствии постоянного магнитного поля. Получена теоретическая зависимость времени ориентирования в зависимости от величины напряжённости магнитного поля, вязкости среды, тензора магнитной проницаемости и геометрических размеров волокон. Теоретические расчёты совпали с экспериментальным временем установления равновесия.
- 3) Методом электрофоретического осаждения созданы катоды из углеродных частиц в присутствии и в отсутствие постоянного магнитного поля. Экспериментально показано, что благодаря присутствию магнитного поля, ток катода увеличился в 5 раз по сравнению с катодом, приготовленным в отсутствие магнитного поля при одинаковых рабочих напряжениях. Увеличение тока связано с увеличением эмитирующей площади поверхности катода и обусловлено ориентацией частиц под действием магнитного поля.
- 4) Опробован способ снижения работы выхода электронов автокатада из ТРГ посредством легирования барием. В результате достигнуто снижение рабочего напряжения катода в два раза. Предложенная методика контроля результатов легирования с помощью АСМ, РЭМ и рентгеновского микроанализа позволяет оценить изменение работы выхода электрона катода. Результаты данной методики находятся в хорошем согласии с данными, полученными в ходе эмиссионных испытаний.
- 5) Исследовано влияние ионной бомбардировки на эмиссионные свойства катода, приготовленного из ТРГ. Теоретически обосновано соответствие между влиянием бомбардировки ионами остаточных газов в рабочем автоэмиссионном приборе и внешней ионной обработкой поверхности катода. Предложена модель, описывающая зависимость времени ионного травления при заданном токе от времени работы катода в условиях технического вакуума.

- 6) Экспериментально апробирован метод экспресс-испытаний ТРГ-катодов. Показано, что, подвергая катод интенсивной ионной бомбардировке, за короткий промежуток времени имитируется изменение рабочей поверхности катода, работающего длительный период. Данный факт позволяет оценить срок службы катода.
- 7) Экспериментально апробирован метод-экспресс тренировки ТРГ-катодов. Показано, что, подвергая катод интенсивной внешней ионной бомбардировке, в течение 30 секунд, отрабатывается режим токовой тренировки катода, что приводит к увеличению распределения эмиссионных центров примерно в 3 раза при первом включении катода.
- 8) Приведены схемы прототипов автоэмиссионных приборов на основе ТРГ. Отмечены пути их усовершенствования. Была продемонстрирована возможность создания экранных модулей различных типов на основе ТРГ-катодов.

Основные материалы диссертации содержатся в следующих работах:

1. Sherstnev P.V., Baturin A.S., Tchesov R.G., Kurnosov D.A., Nikolski K.N., Sheshin E.P. Orientation of Carbon Nanoparticles in Electrophoresis // Abst: of Fourth IEEE Inter. Vacuum Electron Sources Conf. (IVESC). 2002, Saratov, Russia, P. 18.
2. Sherstnev P.V., Baturin A.S., Trufanov A.I., Nikolski K.N., Sheshin E.P. Stability of Carbon Cathode against Ion Bombardment // Abst: of Fourth IEEE Inter. Vacuum Electron Sources Conf. (IVESC). 2002, Saratov, Russia, P. 19.
3. Sherstnev P.V., Baturin A.S., Trufanov A.I., Nikolski K.N., Sheshin E.P. Cathode surface modification under residual ions bombardment // Tech. Digest. of 15th Inter. Vacuum Microelectron. Conf. and 48th Inter. Field Emission Symp. 2002, vol. 1/2, OA1.13.
4. Sherstnev P.V., Bormashov V.S., Baturin A.S., Nikolski K.N., Sheshin E.P. Investigation of local work function distribution of field emission cathode from carbon materials doped by Ba with the help of AFM/SEM/X-ray // Journal of

Physics and Chemistry of Solids Vol. 65, Issues 2-3, March 2004, P. 159-163.

5. Шерстнёв П.В., Шешин Е.П., Чуприк А.А. Исследование работы выхода кантилевера по результатам атомно-силовой микроскопии бинарной композиции Cu-Cr // Нано- и микросистемная техника. - 2007, № 5. - с. 24-26.
6. Шерстнёв П.В., Шешин Е.П., Батулин А.С., Князев И.А. Магнитное ориентирование углеродных порошков как метод повышения эффективности автоэмиссионного катода // Нано- и микросистемная техника. – 2007, № 6. - с. 29-32.
7. Шерстнёв П.В., Пурий А.В. Шешин Е.П., Батулин А.С. Количественная калибровка кантилевера магнитно-силового микроскопа с использованием проводов с током // Нано- и микросистемная техника. – 2007, № 7, -, с. 70-74.
8. Шерстнёв П.В., Шешин Е.П., Ламанов М.М. Метод экспресс-тренировки и экспресс-испытаний для катодов, приготовленных из графитовой фольги // Нано - и микросистемная техника. - 2007, № 12. - принята в печать.

Список литературы

1. Baker F.S., Osborn A.R., Williams J. // Field emission from carbon fibers: A new electron source, Nature 1972 vol. 239, p. 96.
2. Baker F.S., Osborn A.R., Williams J. // The carbon-fiber field emitter, J. Phys. D7(1974), p. 2105.
3. Суворов А.Л., Шешин Е.П., Простапенко В.В. и др. // Микрошероховатые плоские автоэмиссионные катоды из графита, ЖТФ, 1996, Т. 66, №7, с. 156.
4. Hosoki S., Okano H., // Field emission cathode of glassy carbon and method preparation, Патент 4143292 США, 313-3366 25.06.76.

5. Y. Saito, K. Hata, A. Takakura, J. Yotani, S. Uemura // Field emission of carbon nanotubes and its application as electron sources of ultra-high luminance light source devices, *Physica B* 323 (2002), p. 30-37.
6. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов — М.: МФТИ, 2001. С. 287.
7. Spindt C.A., Brodie I., Humphrey L., Westberg E.R. // Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones, *J. Appl. Physics*, 1976, 47, 5248.
8. Itoh S., Tanaka M. Current status of field emission display //Proc. Of IEEE. April 2002. V. 90 № 4. P. 514.

Шерстнёв Павел Владимирович

**Автоэмиссионные свойства
ориентированных углеродных структур**

Автореферат

Подписано в печать 12.03.2007
Формат 60x84 1/16, Усл. печ. л. 1,75
Тираж 100 экз. Заказ № _____

Московский физико-технический институт
(государственный университет)
Печать на аппаратуре Сору Printer 1280
НИЧ МФТИ
141700, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., 9