

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ КОМПЛЕКСНАЯ МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛЕВЫХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

доц., к.ф.-м.н. Попов Е.О., к.ф.-м.н. Колосько А.Г., асп. Филиппов С.В.,

асп. Романов П.А., инж. Федичкин И.Л.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Методика исследования многоострижных полевых эмиттеров на базе времяпролетного масс-спектрометра отражательного типа и многоканальной системы сбора и онлайн обработки вольтамперных характеристик позволила провести комплексное исследование эмиссионных свойств плоских нанокompозитных эмиттеров различных типов и состава. Получена статистика распределения эффективных высот эмиссионных центров на поверхности катода, выявлены её основные закономерности. Получены данные о составе и кинетике интенсивности летучих продуктов, возникающих в ходе работы полевого эмиттера в межэлектродном пространстве. Определены источники появления оксида и диоксида углерода, воды, метана и других летучих продуктов в ходе полевой эмиссии.

Введение

Открытие в начале двадцатого века квантового эффекта полевой эмиссии (вылет электронов из веществ под воздействием электрических полей высокой напряжённости) позволил разработать ряд опытных энергосберегающих устройств (дисплеи высокого быстродействия, рентгеновские трубки, клистроны, лампы бегущей волны, терагерцовые усилители и т.д.) [1]. Однако до сих пор заменить энергетически невыгодные термокатоды на автокатоды (полевые эмиттеры) в электронике не удаётся. Проблема связана с тем, что достижение необходимого уровня эмиссионного тока на остриях автокатодов зачастую приводит к их взрывному разрушению [2].

Разрушающее воздействие токовой нагрузки можно существенно уменьшить, распределив её по разным, отстоящим друг от друга эмиссионным центрам, поэтому одним из направлений современной науки является разработка многоострижных полевых систем (т.н. эмиттеры большой площади). Основными задачами этого направления являются понижение пороговых напряжений эмиссии и увеличение стабильности работы катода. Решению этих задач противостоит ряд малоизученных явлений: характер взаимной экранировки неориентированных эмитирующих острий, влияние адсорбционно-десорбционных процессов, локальный термический разогрев эмитирующих центров и т.д. Изучение физических механизмов работы автокатодов должно открыть дорогу к их технологическому совершенствованию и внедрению в современную электронику.

Основным инструментом исследования свойств материалов, перспективных для создания полевых катодов, на сегодняшний день является запись и обработка вольтамперных характеристик (ВАХ). На Рис.1а показана типичная ВАХ нанокompозитного эмиттера на основе полимера и многостенных углеродных нанотрубок, записанная в режиме сканирования высоким напряжением [3]. Основными методами обработки эмиссионных характеристик являются ВАХ, ВАХ переведённая в полулогарифмические координаты Фаулера-Нордгейма (ФН-ВАХ, см. Рис.1б) и SK-диаграмма, построенная на основании коэффициентов линейной аппроксимации ФН-ВАХ (Рис.1в).

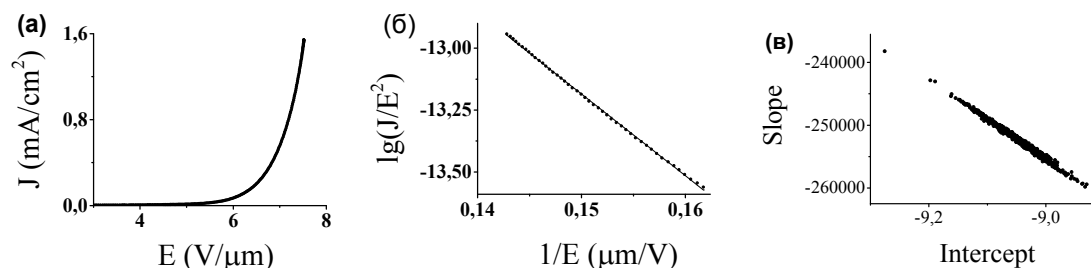


Рис.1. Запись и обработка вольтамперных характеристик нанокompозитного эмиттера: а) исходная ВАХ; б) ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма; в) диаграмма наклон-отсечка (SK-диаграмма)

Дополнительную сложность при изучении эмиссионных свойств автокатодов представляет их временная нестабильность, связанная с изменением самого эмиттера, а также его окружающей среды. В данном контексте вместе с регистрацией уровней тока и напряжения необходима одновременная регистрация давления остаточной атмосферы в рабочей камере и температуры катода. Особый интерес представляет также регистрация сопутствующих явлений, таких как излучение эмиттера в различных

диапазонах длин волн, перераспределение токовой нагрузки по поверхности эмиттера, десорбция с поверхности электродов различных веществ и т.д. Применение многоканальных систем записи экспериментальной информации в ходе полевого эксперимента должно открыть дополнительные возможности изучения автокатодов.

Методика комплексного исследования полевых нанокompозитных эмиттеров

С 1998 года в Физико-техническом институте им.А.Ф. Иоффе РАН разрабатывается методика изучения свойств многоострижных полевых эмиттеров [4,5]. В настоящий момент она включает в себя: регистрацию ВАХ, онлайн обработку полученных данных на основании закона Фаулера-Нордгейма, вывод статистического распределения эмиссионных центров, получение и обработку данных с масс-спектрометра. Данная методика позволяет эффективно изучать различные автоэмиссионные процессы в реальном времени и проверять теоретические модели, а также получать косвенную информацию о свойствах эмиттера, посредством регистрации сопутствующих физических явлений: нагрев электродов, десорбция и адсорбция газов на поверхности электродов, образование на аноде вторичных наноструктур, деградация эмиссионной поверхности катода и т.д.

Для получения ВАХ полевого эмиттера использовалось высокое напряжение синусоидальной формы с частотой питающей сети (50 Гц), так что каждый период напряжения давал один график (так называемый "быстрый режим"). В "медленном" режиме используется блок питания FID Technology (Санкт-Петербург, Гжатская улица, 27). Скорость изменения напряжения задаётся программным способом с помощью компьютерной платы, содержащей ЦАП. Сравнение двух режимов питания можно найти в работе [6]. На Рис.2 приведены некоторые блок-схемы измерительного комплекса.

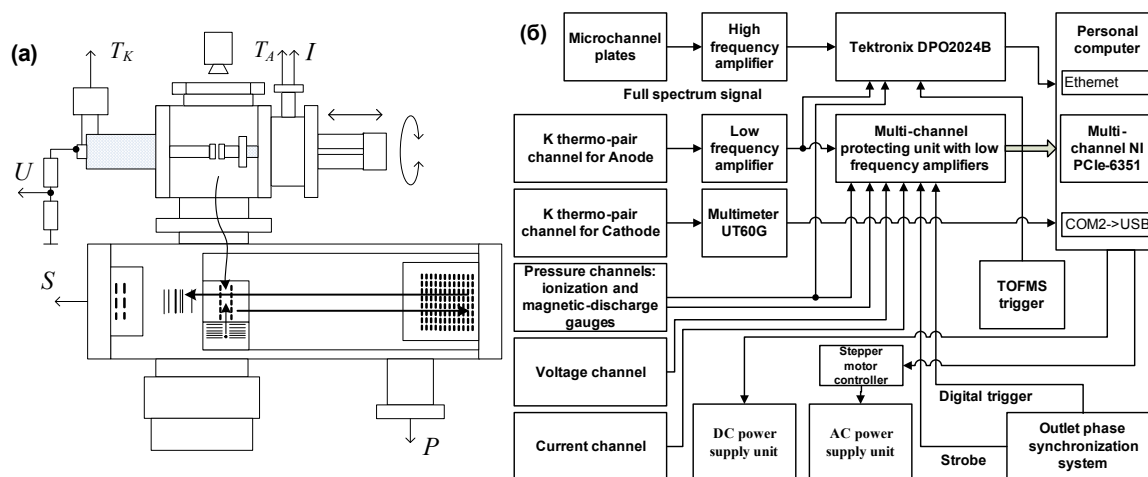


Рис.2. Блок-схемы измерительного комплекса: камера для исследования полевых эмиссионных свойств и масс-спектрометр отражательного типа (а), многоканальная методика сбора данных (б)

Для записи и обработки экспериментальных данных используется специальная программа, написанная нами на базе платформы LabView 2013. Программа включает в себя два независимых, но синхронно работающих модуля: модуль записи и обработки ВАХ (здесь также регистрируются температура катода и уровень вакуума) и модуль обработки масс-спектрометрических данных.

На Рис.3 представлены некоторые окна программного интерфейса для онлайн управления и обработки данных эмиссионного эксперимента.

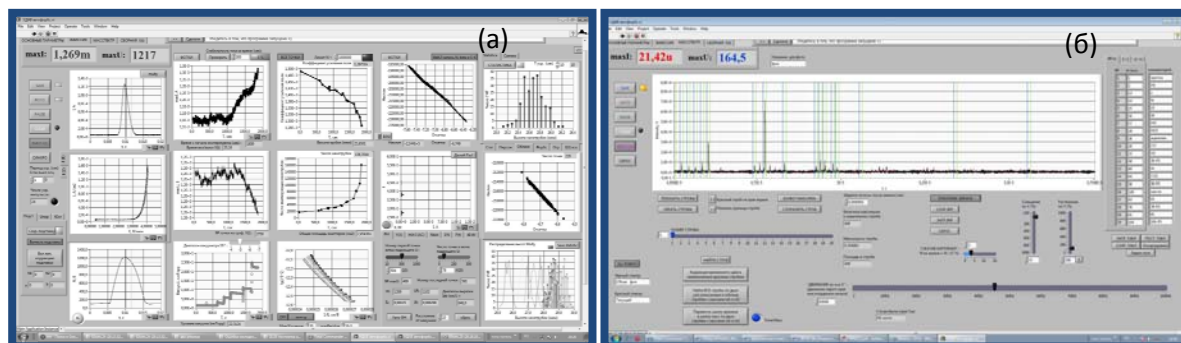


Рис.3. Пример программного интерфейса онлайн управления экспериментом: окно для наблюдения и обработки ВАХ (а) и окно настройки стробов масс-спектрометрических данных (б)

Примеры применения методики

Большинство эмиттеров исследованных с помощью вышеуказанной методики были созданы на основе нанокompозитов полимер / углеродные нанотрубки (метод создания образцов подробно описан нами в [7]). Использование нанокompозиционных материалов в качестве эмиссионной поверхности является очень перспективным. Концы выступающих над поверхностью нанокompозита нанотрубок представляют собой наноострия, которые фокусируют на себе силовые линии электрического поля, создавая тем самым условия для возникновения туннельного автоэмиссионного тока. Углеродные нанотрубки как наполнитель обладают высокими эмиссионными характеристиками, химической стойкостью и простотой получения, что выгодно отличает их от других материалов. Полимер же способствует лучшей адгезии нанотрубок к металлической подложке.

Научно-исследовательские возможности разработанного стенда можно условно разделить на несколько направлений:

1. Регистрация ВАХ эмиттера в быстром режиме.
2. Получение временных зависимостей тока и напряжения.
3. Визуализация эмиссионного процесса.
4. Изучение эмиттера в переменном режиме.
5. Регистрация ВАХ эмиттера в медленном режиме.
6. Получение микроскопических параметров методом онлайн обработки.
7. Получение статистических распределений эмиссионных наночентров.
8. Проверка нормальности полученного распределения наночентров по эффективным высотам.
9. Регистрация эмиссионных свойств вторичных наноструктур на аноде.
10. Регистрация уровня вакуума и парциальных давлений летучих продуктов.
11. Изучение кинетики летучих продуктов в рабочем объеме.
12. Проверка соответствия измеряемых ВАХ классической теории методом онлайн обработки.

В ходе эксперимента автоматически строятся зависимости ВАХ, а также временные зависимости следующих величин: уровня вакуума – $P(t)$ (см. Рис.4), амплитуд напряжения и тока – $U_{max}(t)$, $I_{max}(t)$. Программный интерфейс также позволяет наблюдать в реальном времени формы импульсов $U(t)$ и $I(t)$, ВАХ в стандартных координатах – $I(U)$, в координатах Фаулера-Нордгейма, в координатах наклон-отсечка, зависимость плотности тока от значения приложенного электрического поля - $J(E)$ (например, см. Рис.1а, б).

На основании данных ФН-ВАХ считается коэффициент усиления электрического поля в области острий – $\beta(t)$ (Рис.4а), эффективная высота эмитирующих нанотрубок – $h(t)$, их общего числа – $N(t)$. Для расчета эффективной высоты эмитирующих нанотрубок используется выражение $h \approx \beta r$, где r – радиус нанотрубки. Полученный за определенный промежуток времени массив эффективных высот h подвергается статистической обработке и строится его гистограмма. Это позволяет оценить распределение эмиссионных центров на поверхности катода и проследить его эволюцию при изменении макроскопических параметров эксперимента. На рисунке 4б представлены результаты статистических расчетов [8].

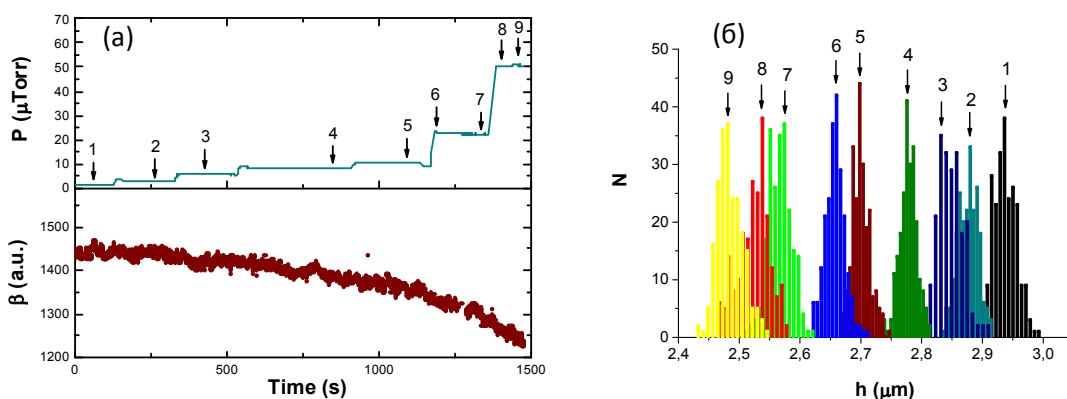


Рис.4. Зависимость параметров эмиттера от уровня вакуума: изменение коэффициента усиления поля (а), гистограммы распределения эффективных высот (б)

Созданная нами методика позволяет производить запись спектра летучих веществ, образующих в процессе автоэмиссии (Рис.5). Наблюдая за интенсивностью пиков в масс-спектре и за зависимостью вакуума от времени, можно получить ответы, необходимые для разрешения проблем, связанных с работой многоострийных нанокompозиционных автокатодов. Для оцифровки и записи масс-спектров использовался скоростной осциллограф DPO2024В.

Изучалась работа эмиттера при высоких токах эмиссии (порядка 10 mA). Парциальные давления в рабочей камере демонстрируют достаточно сложную картину (см. Рис.5). Сравнение с каталогом масс-спектров пиков с массой 104 (стирола) и 26 (ацетилена) показало, что основными летучими продуктами являются составляющие полимера, появившиеся вследствие его деструкции (а затем диссоциированные электронным ударом 70-150 eV ионного источника в масс-спектрометре). Причём деструкция происходит либо в момент увеличения тока, либо вследствие вакуумных разрядов, вызванных мгновенным перегревом эмитирующих наночастиц [9]. Удалось выяснить, что стабильность катодной системы значительно повышается при замене анода на новый. Это объясняется образованием на противоположном электроде структур (вискеров), которые искажают силовые линии и приводят к пробое между электродами. Несмотря на то, что анод был отполирован и проходил ультразвуковую очистку в ацетоне, масс-спектр показал, что в условиях электронно-стимулированной десорбции наблюдается испускание этана, а затем и аммиака с небольшой задержкой (см. Рис.5б).

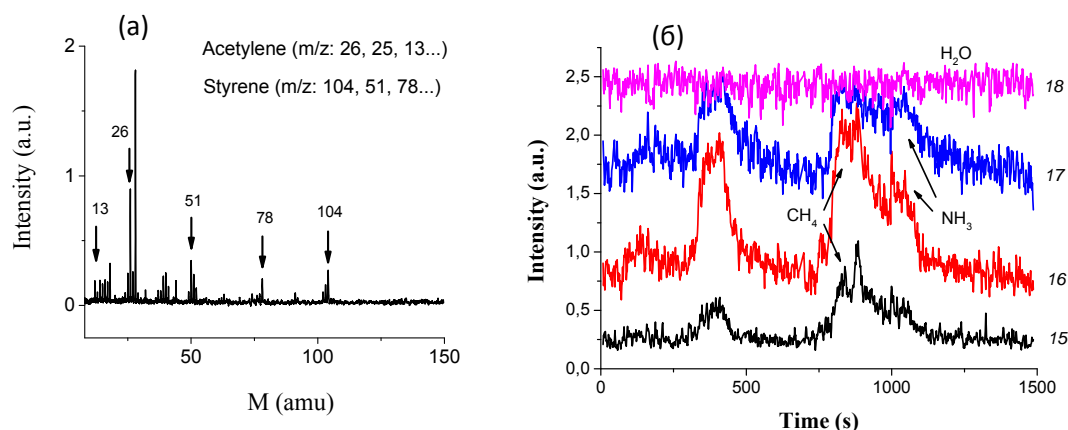


Рис.5. Мгновенный спектр летучих продуктов при работе нанокompозитного эмиттера (а), кинетика выбранных масс-спектрометрических пиков при больших токах эмиссии (б)

Выводы

Мы создали уникальный инструмент для исследования полевых и термических свойств многоострижных полевых эмиттеров, в том числе перспективных нанокompозитных эмиттеров. Измерительный комплекс позволяет записывать ВАХ эмиттера, получать из ВАХ различные микроскопические эмиссионные параметры в онлайн режиме и регистрировать летучие продукты, выделяющиеся с поверхности эмиттера.

Используемая в работе многоканальная методика компьютеризированной регистрации и онлайн обработки вольтамперных характеристик, а также масс-спектрометрических данных позволила провести ряд экспериментов, направленных на изучение базовых свойств многоострижных полевых эмиттеров.

Список литературы

- [1] Егоров Н.В., Шешин Е.П. *Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы*. Долгопрудный: "Интеллект", 2011. 704 с.
- [2] Фурсей Г.Н. *Автоэлектронная эмиссия*. СПб: Лань, 2012. 322 с.
- [3] Kolosko A.G., Popov E.O., Filippov S.V., Romanov P.A. *Statistical dispersion of nanocomposite emission parameters*. JVSTB, 33, 2015, p. 03C104-1.
- [4] Коровин О.П., Попов Е.О., Шредник В.Н., Каратецкий С.С. *Многоострижный жидкометаллический автоэлектронный эмиттер*. Письма в ЖТФ, т. 25 (8), 1999, с. 39.
- [5] Popov E.O., Popov S.O., Korovin O.P. *The software for field emission investigation*. ICCP5, Kanazawa, Japan, 1999, p. 1-04.
- [6] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Romanov P.A., Fedichkin I.L. *Comparison of the data about thin IVC structure of multi-tip field emitters using a high voltage scanning method in different power supply mode and the data of the mass spectrometer analysis*. IVNC, Guangzhou, China, 2015, p. 18.
- [7] Колоско А.Г., Ершов М.В., Филиппов С.В., Попов Е.О. *Эволюция характеристик полевого эмиттера на основе композита нитроцеллюлоза-углеродные нанотрубки*. ПЖТФ, т. 39 (10), 2013, с. 72.
- [8] Kolosko A.G., Popov E.O., Filippov S.V., Romanov P.A., Terukov E.I. *Further investigation of statistical parameters of nanocomposite multi-tip emitters*. IVNC, Guangzhou, China, 2015, p. 40.
- [9] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Romanov P.A. *Mass-spectrum investigation of the phenomena accompanying field electron emission*. JVSTB, 33, 2015, p. 03C109-1.