

УДК 537.9

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ЭМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

А.Ф. Беянин^{1,2,@}, д.т.н., профессор, начальник отдела

В.В. Борисов³, ведущий программист

А.С. Багдасарян^{2,4,5}, д.т.н., профессор, академик НАН Республики Армения
главный научный сотрудник

¹Центральный научно-исследовательский технологический институт «Техномаш»,
Москва 121108, Россия

²Московский технологический университет (МИРЭА),
Москва 119454, Россия

³Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва 119991, Россия

⁴Научно-производственное предприятие «Технологии радиочастотной
идентификации и связи»,
Москва 127051, Россия

⁵Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Москва 125009, Россия

@Автор для переписки, e-mail: belyanin@cniitit.ru

Рассмотрено влияние условий формирования на состав и строение поликластерных пленок алмаза (ППА), алмазоподобных углеродных пленок (АУП) и углеродных наностенок (УНС). ППА сформированы из газовой смеси водорода и метана, активированной дуговым или СВЧ-разрядами, а также термическим способом (метод «нагретой нити»). АУП получены методами ВЧ-магнетронного распыления, диодного ВЧ-разряда в газовой смеси циклогексана и водорода и распыления графита ионным пучком. УНС сформированы из газовой смеси водорода и метана, активированной тлеющим разрядом постоянного тока. Методами электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы состав и строение синтезированных углеродных материалов. Изучена взаимосвязь состава и строения синтезированных углеродных материалов с электрическими и функциональными характеристиками автоэмиссионных катодов, изготовленных на их основе.

Ключевые слова: поликластерные и алмазоподобные углеродные пленки, углеродные наностенки, электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, рентгеновская дифрактометрия, автоэмиссионные катоды.

NANOSTRUCTURED CARBON MATERIALS IN EMISSION ELECTRONICS

A.F. Belyanin^{1,2,@},
V.V. Borisov³,
A.S. Bagdasaryan^{2,4,5}

¹*Central Research Technological Institute “Technomash”,
Moscow 121108, Russia*

²*Moscow Technological University (MIREA), Moscow 119454, Russia*

³*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics of Lomonosov Moscow State University,
Moscow 119991, Russia*

⁴*Joint Stock Company “Scientific Engineering Center “Technological Developments of
Telecommunication and Radio Frequency Identification”,
Moscow 127051, Russia*

⁵*Institute of Radio-Engineering and Electronics of RAS,
Moscow 125009, Russia*

@Corresponding author e-mail: belyanin@cniitm.ru

This paper considers the influence of formation conditions on the composition and structure of polycluster diamond films, diamond-like carbon films and carbon nanowalls. Polycluster diamond films were obtained from a gas mixture of hydrogen and methane activated with arc and microwave discharges as well as by applying heat (i.e. hot-wire method). Diamond-like carbon films were obtained by using the methods of high-frequency magnetron sputtering, high-frequency diode discharge in a gas mixture of cyclohexane and hydrogen, graphite ion-beam sputtering. Carbon nanowalls were obtained from a gas mixture of hydrogen and methane activated with a direct current glow discharge. The composition and structure of synthesized carbon materials are explored by using the methods of electron and atomic force microscopy, X-ray diffractometry and Raman spectroscopy. Finally, the authors also study the interconnection between the composition and structure of synthesized carbon materials and electric and functional characteristics of cold cathodes based on them.

Keywords: polycluster and diamond-like carbon films, carbon nanowalls, electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffractometry, cold cathodes.

Введение

Углеродные материалы, включающие различные кристаллические (алмаз, графит) и некристаллические (фуллерен, нанотрубки, графен и др.) упорядоченные вещества, представляют практический интерес. При изготовлении устройств электронной техники более эффективно можно использовать не объемные углеродные материалы, а слоистые структуры. В настоящее время слои углеродных материалов применяются, в основном, как теплоотводящие и износостойкие покрытия в радиотехнике, в инструментах для механообработки, в парах трения и в медицине.

Благодаря свойству автоэмиссии, углеродные материалы перспективны для использования в качестве эмитирующего слоя автоэмиссионных (ненакаливае-

мых) катодов. Наличие автоэмиссии означает снижение до 1–10 В/мкм напряженности электрического поля, требуемого для возникновения полевой эмиссии электронов. Автоэмиссионные катоды применяют при создании рентгеновских трубок, СВЧ-приборов, электронных пушек для возбуждения лазеров, катодолюминесцентных осветительных приборов, плоских дисплеев и других устройств [1–4].

В целях применения в устройствах эмиссионной электроники интерес представляют такие наноструктурированные углеродные материалы, как поликластерные пленки алмаза (ППА), алмазоподобные углеродные пленки (АУП) и слои пластинчатых форм углеродного материала с преимущественным ориентированием пластин перпендикулярно подложке, которые в литературе называют углеродными наностенками (УНС) [2, 3].

ППА формируются объединением нанокластеров рентгеноаморфного алмазоподобного углерода глобулярного строения с последующим образованием кристаллической фазы алмаза с упорядоченным строением [5]. ППА характеризуются идентичными алмазу рентгенограммами и спектрами комбинационного рассеяния (КР) света и имеют близкие с алмазом физико-химические характеристики (например, термическая стабильность на воздухе до ~870 К; в вакууме ~1670 К).

Алмазоподобными углеродными пленками называются рентгеноаморфные углеродные пленки с типом атомной связи sp^2 и sp^3 , спектры КР которых состоят из двух широких полос при сдвиге КР $\Delta\nu$, равном ~1330 и ~1550 см^{-1} [1]. АУП обладают термической стабильностью на воздухе до ~670 К.

УНС представляют собой пористый материал, состоящий из изогнутых пластинчатых (чешуйчатых) форм кристаллитов углеродных фаз. Именно УНС проявляют лучшие функциональные свойства при разработке автоэмиссионных катодов с низким барьером эмиссии с поверхности.

Слои углеродных материалов формируют методами тонкопленочной технологии, причём полученные вещества, как правило, многофазны [6, 7]. Строение и концентрация фаз зависят от условий формирования углеродных материалов и влияют на их эмиссионные свойства. Проводимые исследования эмиссионных свойств углеродных материалов активно развиваются, поскольку такие характеристики, как величина, плотность, стабильность катодного тока, а также однородность тока по площади катодов пока не могут соответствовать требованиям промышленного применения.

Цель настоящей работы – установление влияния условий получения на состав и строение слоев углеродных материалов, а также на функциональные и эмиссионные характеристики ненакаливаемых катодов на их основе.

Экспериментальная часть

Получение пленок углеродных материалов. ППА формировали на подложках из Si (слоистые структуры Si/ППА) из газовой смеси водорода (H_2) и метана (CH_4) (расход газа составлял ~5 л/ч), активированной дуговым или СВЧ-разрядами, а также термически (метод «нагретой нити») [5, 8, 9] (рис. 1, табл. 1). Активирование газовой смеси при формировании ППА необходимо для получения атомарного водорода, взаимодействующего с образующимися неалмазными фазами углерода

(графит, карбин и др.) и удаляющего их с поверхности растущей пленки. Температура активатора газовой фазы (проволока из W) для метода «нагретой нити» составляла 2270 К. Для легирования бором пленок, выращиваемых термическим методом, на подложкодержателе вблизи подложки размещали навеску рентгеноаморфного бора. В процессе синтеза при нагревании бор испарялся и попадал в газовую фазу, из которой происходил рост ППА. В методе СВЧ-разряда для легирования ППА бором в вакуумную камеру вводили пары смеси этанола C_2H_5OH с триметилборатом $(CH_3O)_3B$. Методом дугового разряда получали ППА толщиной до ~200 мкм, а методами СВЧ-разряда и «нагретой нити» – до ~50 мкм. Для обеспечения однородности ППА по толщине и составу на поверхность подложек методом шаржирования наносили заправочные частицы природного алмаза (порошок фракции 0.1 мкм) с плотностью нанесения $\sim 10^6\text{--}10^8\text{ см}^{-2}$.

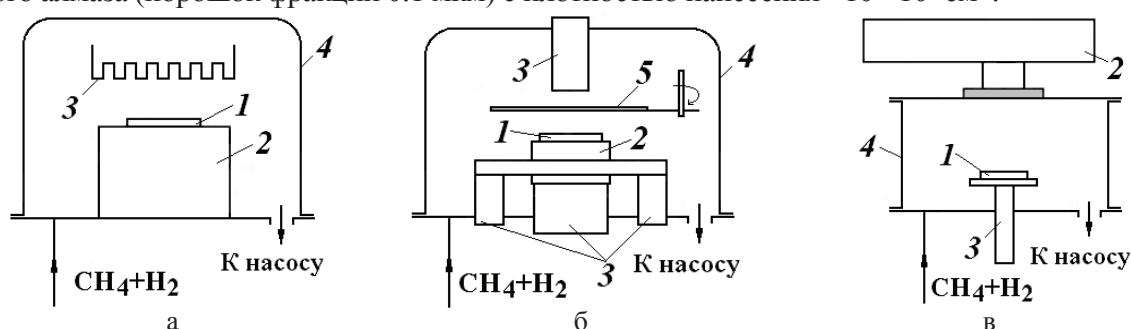


Рис. 1. Схемы установок для получения ППА методами:

- а) «нагретой нити» (1 – подложка; 2 – водоохлаждаемый подложкодержатель; 3 – активатор газовой фазы - спираль из W; 4 – вакуумная камера);
- б) дугового разряда (1 – подложка; 2 – нагреватель; 3 – водоохлаждаемые электроды; 4 – вакуумная камера; 5 – заслонка);
- в) СВЧ-разряда (1 – подложка; 2 – СВЧ-тракт; 3 – ВЧ-ввод; 4 – вакуумная камера).

Таблица 1. Параметры процессов получения слоев углеродных материалов

Метод	Материал мишени	Рабочий газ	Давление газа, Па	Мощность разряда, Вт	Температура подложки, К	Скорость осаждения, мкм/ч
Дуговой разряд	–	(1.5–4)% об. CH_4+H_2	$> 10^4$	800–1500	870–1470	До 40
«Нагретая нить»	–	1.5% об. CH_4+H_2	$3 \cdot 10^3$	2000–3000	800–1300	0.2–2
СВЧ-разряд	–	0.5% об. CH_4+H_2	$(5\text{--}10) \cdot 10^3$	1000–6000	1000–1125	~2
ВЧ-магнетронное распыление	Графит	Ar	2	256.5 (ВЧ)	420–925	3
Распыление ионным пучком	Графит	Ar+ H_2 (10:1)	$6.6 \cdot 10^{-3}$	Энергия пучка 2–10 кэВ	≤ 670	0.6
Диодный ВЧ-разряд	–	$C_6H_6+H_2$ (O_2 , Ar)	$10^{-1}\text{--}1$	~200–250	250–290	0.8–1
Тлеющий разряд	–	(1.5–4)% об. CH_4+H_2	$> 10^4$	2000–5000	800–1300	~6

АУП получали на подложках из Si (структуры Si/АУП) или слоистых подложках: Si с 6–10 слоями упорядоченной упаковки наночастиц рентгеноаморфного кремнезема (SiO_2), называемой опаловой матрицей (ОМ) (структуры Si/ОМ). ОМ представляют плотноупакованные (в основном, по кубическому закону), близкие по диаметру ($\Delta d < 5\%$) наночастицы SiO_2 , диаметры которых в зависимости от условий формирования могут варьироваться от 200 до 400 нм. ОМ на подложках из Si

осаждали из эмульсии, приготовленной гидролизом тетраэфира ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ раствором $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в присутствии гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для обеспечения собственной проводимости перед нанесением АУП на поверхности ОМ методом магнетронного распыления формировали пленки Ni или Ti (структуры Si/OM/Ni(Ti)/АУП). АУП получали методом диодного ВЧ-разряда из газовой смеси циклогексана (C_6H_{12}) и водорода (энергия пленкообразующих частиц составляла ~ 250 эВ), а также методами распыления графита ВЧ-магнетронным разрядом в Ar или пучком ионизированной газовой смеси Ar и H_2 [8, 10] (рис. 2а–в, табл. 1).

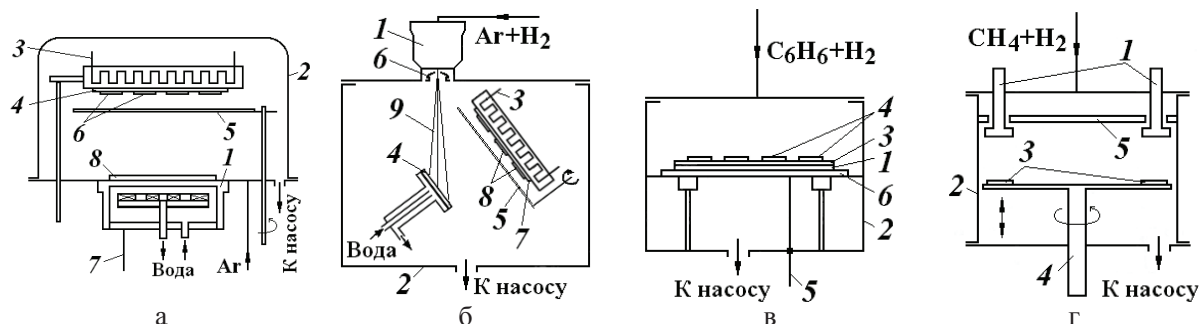


Рис. 2. Схемы установок для получения АУП (а–в) и УНС (г) методами:

- а) ВЧ-магнетронного распыления (1 – магнетрон; 2 – вакуумная камера; 3 – нагреватель; 4 – подложкодержатель; 5 – заслонка; 6 – подложки; 7 – ВЧ-ввод; 8 – мишень из графита); б) распыления ионным пучком (1 – плазменный источник ионов; 2 – вакуумная камера; 3 – нагреватель; 4 – мишень из графита; 5 – заслонка; 6 – ускоряющий электрод; 7 – подложкодержатель; 8 – подложки; 9 – пучок ионов); в) диодного ВЧ-разряда (1 – катод; 2 – вакуумная камера; 3 – подложкодержатель; 4 – подложки; 5 – ВЧ-ввод; 6 – экран); г) тлеющего разряда (1 – катоды; 2 – вакуумная камера; 3 – подложки; 4 – подложкодержатель – анод; 5 – экран).

При ВЧ-магнетронном распылении максимальная толщина АУП составляла ~ 1 мкм. АУП, полученные при распылении графита ионным пучком и диодным ВЧ-разрядом, имели толщину от 50 нм до 6 мкм. При формировании диодным ВЧ-разрядом АУП толщиной более 1 мкм в газовую смесь добавляли кислород и аргон. До 250 К подложки охлаждали с использованием термоэлектрических материалов. Для увеличения проводимости поверхность АУП обрабатывали электронным пучком (мощность ~ 200 Вт) секундной длительности.

УНС получали на подложках из Si или на слоистых структурах Si/OM/Ni(Ti) из газовой смеси H_2 и CH_4 , активированной тлеющим разрядом постоянного тока [7] (рис. 2г, табл. 1). Перед наращиванием УНС на подложках из Si создавали затравочные углеродные центры нуклеации (C_3), для чего при температуре 1020 К поверхность подложки обрабатывали ионами H^+ и C_xH_y^+ (ВЧ-разряд, 13.56 МГц, 40 Вт, 20 мин), образовавшимися в СВЧ-плазме $\text{H}_2 + (8-10)\%$ об. CH_4 при давлении $6.6 \cdot 10^3$ Па. Подложки из Si с нанесенными затравочными частицами обрабатывали в плазме H_2 , после чего наносили слой УНС (структура Si/ C_3 /УНС). Ряд образцов готовили последовательным наращиванием двух слоев УНС. В указанном случае кристаллиты первого слоя (первичные УНС) выступали в роли центров нуклеации для второго слоя. Перед наращиванием второго слоя (вторичных УНС) на поверхности первого слоя в ряде случаев формировали пленку

солей металлов (ПСМ) группы железа: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Пленку наносили обработкой поверхности УНС 0.1% водно-спиртовыми растворами указанных солей, в аэрозольной камере в течение 10 мин с последующей сушкой при 470 К. В итоге были сформированы структуры $\text{Si}/\text{C}_3/\text{УНС}/\text{УНС}$ и $\text{Si}/\text{C}_3/\text{УНС}/\text{П}_{\text{см}}/\text{УНС}$.

Методы исследования состава и строения пленок. Строение пленок углеродных материалов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40-30-87 и атомно-силового микроскопа (АСМ) Digital Instruments, Nanoscope 3. Идентификацию кристаллических фаз проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2500/PC (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, шаг 0.01° , непрерывный режим сканирования со скоростью 1 град/мин). Процесс формирования и состав углеродных материалов анализировали также методом спектроскопии КР с использованием лазерного спектрометра LabRAM HR 800 (HORIBA Jobin-Yvon) (линия 632.8 нм He-Ne-лазера; мощность лазера < 300 мВт; площадь пятна луча ~ 4 мкм², глубина анализируемого слоя ~ 3 мкм).

Измерения эмиссионных характеристик. Эмиссионные изображения на экране, вольтамперные характеристики (ВАХ) и кривые старения, задающие зависимость напряжения от времени при длительных эмиссионных испытаниях на постоянном токе, получали с использованием источников стабилизированного импульсного тока (частота $f = 50$ Гц, длительность $\tau = 50\text{--}100$ мкс) Pw2500_v2_3kV_1a производства НИИЯФ МГУ и постоянного тока Spellmann SI30. Эмиссионные характеристики катодов измеряли в диодной ячейке при давлении $10^{-3}\text{--}10^{-5}$ Па. В качестве анода применяли: экран (люминофор на проводящей пленке из оксидов In и Sn) или металлическую полированную пластину, перекрывающую всю поверхность катода; цилиндр из нержавеющей стали диаметром 1 мм и высотой 2 мм; медную полированную охлаждаемую водой торцевую пластину шириной и высотой 2×2 мм. Зазор (Δ) между автоэмиссионным катодом и анодом составлял 80–500 мкм. Для образцов до и после обработки строили ВАХ в координатах (E, J), где E – напряженность электрического поля (В/мкм) в зазоре между анодом и катодом ($E = U/\Delta$), U – разность потенциалов между электродами, J – плотность тока ($J = I_c/S$, где I_c – ток катода, S – полная площадь катода или площадь катода под торцевой поверхностью медной пластины или штыревого катода).

Результаты и их обсуждение

Состав и строение пленок углеродных материалов

Состав и строение поликластерных пленок алмаза (ППА). По рентгеновским дифрактограммам ППА установлено наличие кристаллической фазы алмаза (пространственная группа $Fd3m$) (рис. 3). Интенсивность (I) дифракционных максимумов алмазной фазы на рентгеновских дифрактограммах не дает информации о ее концентрации и типе текстуры, так как формируются конические текстуры, выявляемые по рентгенограммам качания. При определенной толщине ППА, зависящей от условий получения, одновременно наблюдаются две конические текстуры: $\langle 111 \rangle$ (угол полураствора конуса $\sim 8.3^\circ$) и $\langle 110 \rangle$ ($\sim 17.4^\circ$) (рис. 3, б). Синтезированные различными методами ППА отличаются концентрацией кристаллической

фазы алмаза: у ППА, сформированных методом дугового разряда, концентрация алмазной фазы $C > 99\%$ (по объему), у ППА, полученных методом «нагретой нити», $C > 95\%$ об., а у ППА, полученных методом СВЧ-разряда, $C \approx 20\text{--}60\%$ об.

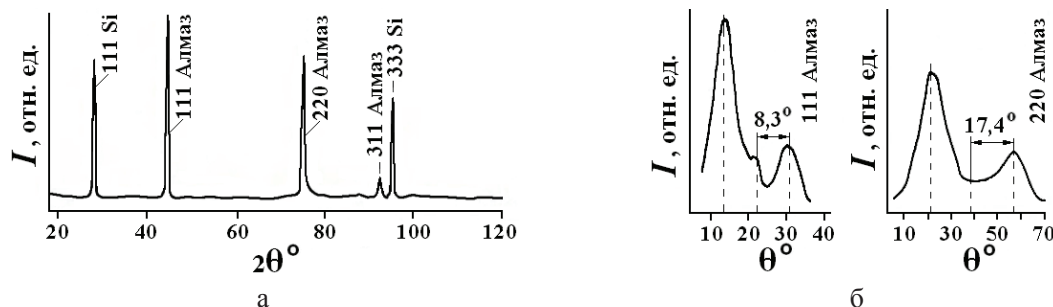


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма ППА, сформированной при 1320 К методом дугового разряда на подложке из $\text{Si}\{111\}$, толщина ППА 80 мкм (а); дифрактограммы качания дифракционных максимумов 111 и 220, толщина ППА 200 мкм (б).

При получении ППА на первом этапе происходило формирование единичных агрегатов на основе нанокластеров алмазоподобного углерода глобулярного строения, которые, соединяясь, образуют фрагменты ППА (рис. 4а) [5]. Установлена последовательность стадий формирования ППА:

- глобулярная (в виде полусфер);
- образование граней $\{100\}$ на глобулах;
- геометрический отбор;
- первичная аксиальная текстура $\langle 100 \rangle$;
- двойникование и образование вторичных конических текстур $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ [8, 11, 12].

Последовательность стадий одинакова для разных температур и методов активирования газовой фазы. В зависимости от температуры кристаллизации стадии получают неодинаковое развитие. Толщина ППА глобулярного строения может изменяться от десятков нанометров до десятков микрон в зависимости от условий получения. У ППА глобулярного строения высокая концентрация рентгеноаморфной фазы (до 100% об.). Полученные рентгеноаморфные ППА, в отличие от АУП, представляют собой смесь алмазоподобного углерода и алмаза с размером кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, $L_{\text{ОКР}}$) порядка 1 нм, что не позволяет их увидеть на рентгеновских дифрактограммах из-за размерного уширения дифракционных максимумов в соответствии с уравнением Дебая-Шеррера. ППА на стадии двойникования имели развитую ростовую поверхность, шероховатость (перепад высот рельефа слоя, R_z) которой для пленок толщиной 2–200 мкм составляла 0.6–12.5 мкм (рис. 4б). Наблюдаемые на сколах ППА зерна имеют пластинчатое строение на всех стадиях формирования за исключением глобулярной (рис. 4в) [8, 12]. Размер кристаллитов ППА пластинчатого строения, рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера по уширению дифракционных максимумов 111, составлял для разных толщин ППА $L_{\text{ОКР}} = 20\text{--}200$ нм, что соответствует толщине пластин, составляющих зерна.

Вид спектров КР ППА, сформированных методами дугового разряда и «нагретой нити», одинаков – присутствует единственная интенсивная полоса при $\Delta\nu$, равном $1327.4\text{--}1337.7$ см^{-1} ; полуширина полосы, т.е. ширина на половине высоты

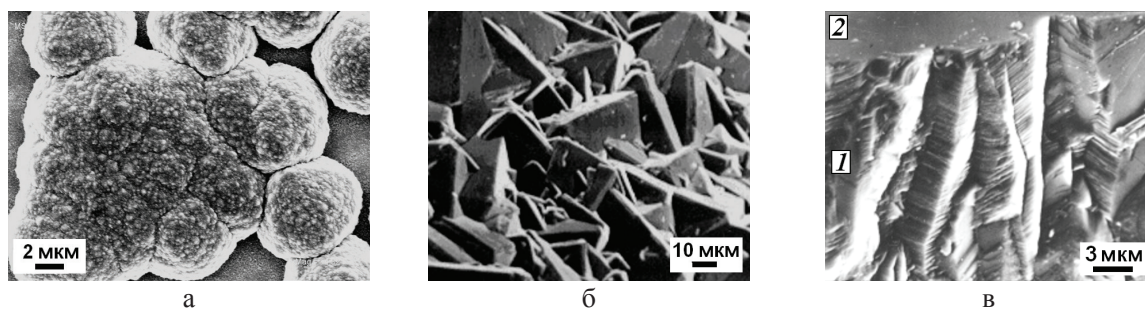


Рис. 4. РЭМ-изображение ППА, сформированных методом дугового разряда:

- а) зарождение ППА (объединение отдельных кластеров);
- б) ростовая поверхность на стадии двойникования;
- в) скол (1) и полированная поверхность (2) ППА на стадии двойникования.

$\Delta\nu_{1/2} = 3.4\text{--}4.3\text{ см}^{-1}$ (рис. 5а). Низкими значениями $\Delta\nu$ полос, равными $1327.4\text{--}1328.3\text{ см}^{-1}$, обладают островковые (сформированы только отдельные кластеры) ППА толщиной $< 2\text{ мкм}$. Смещение полосы до $\Delta\nu 1337.7\text{ см}^{-1}$ связано с внутренним напряжением, возникающим при механической обработке ППА. При использовании метода «нагретой нити» положение полосы на спектрах КР менялось в пределах $1332.6\text{--}1333.0\text{ см}^{-1}$ и слабо зависело от температуры синтеза и толщины ППА (в температурном интервале $1070\text{--}1270\text{ К}$ и толщинах $5\text{--}35\text{ мкм}$). ППА, полученные методом СВЧ-разряда, имели особенности состава и строения, зависящие от условий синтеза (рис. 5б). Полосы при $\Delta\nu 1844, 1973, 2100$ и 2246 см^{-1} связаны с разупорядочением графитовой фазы. Удельное электрическое сопротивление ППА составляло $10^9\text{--}10^{16}\text{ Ом}\cdot\text{см}$.

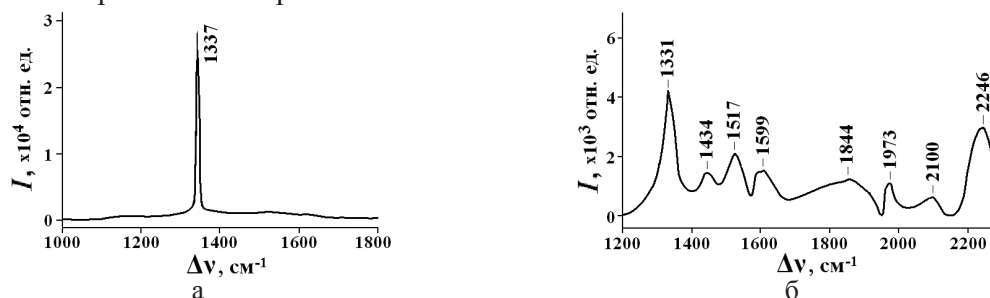


Рис. 5. Спектры КР ППА, сформированных методами:

- а) дугового разряда при температуре 1320 К (толщина пленки 36 мкм);
- б) СВЧ-разряда при температуре 1050 К (толщина пленки 15 мкм).

Состав и строение алмазоподобных углеродных пленок (АУП). АУП состояли из рентгеноаморфных и кристаллических фаз углерода. По данным рентгеновской дифрактометрии, АУП содержали такие кристаллические фазы углерода, как алмаз ($Fd3m$), чаоит (гексагональная сингония) и карбин (гексагональная сингония) (рис. 6). Концентрация алмазной фазы, оцененная по интенсивности дифракционного максимума 111, не превышала 5% об. Рентгенофазовый анализ АУП, полученных диодным ВЧ-разрядом из газовой смеси, содержащей O_2 , показал наличие $> 10\%$ об. карбина. У АУП, полученных ВЧ-магнетронным распылением, кристаллических фаз не обнаружено. Удельное электрическое сопротивление сформированных АУП составляло $10^4\text{--}10^{16}\text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Ростовая поверхность АУП имела глобулярное строение, выявляемое с использованием АСМ, и ее шероховатость была на уровне $R_z \approx 1.1\text{--}5\text{ нм}$ (рис. 7). Существенное отличие АУП – это появление химического взаимодействия между кластерами по мере

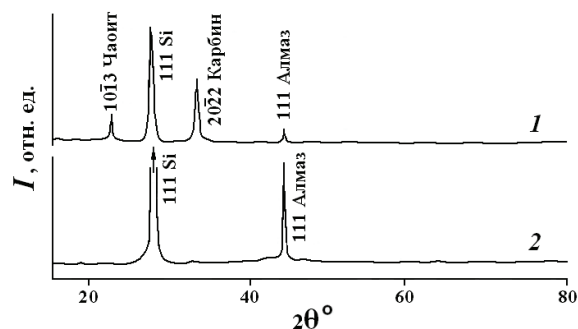


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы АУП, сформированных на подложках из Si методами диодного ВЧ-разряда (1) и распыления графитовой мишени ионным пучком (2).

уменьшения их исходных размеров, характеризующих особенности их образования в потоке пленкообразующих частиц, и, следовательно, увеличения относительной доли атомов углерода с некомпенсированными связями. Последнее, в свою очередь, приводит к уменьшению доли тетракоординированных связей в связи с ростом числа sp^2 и других типов sp -гибридизации связей.

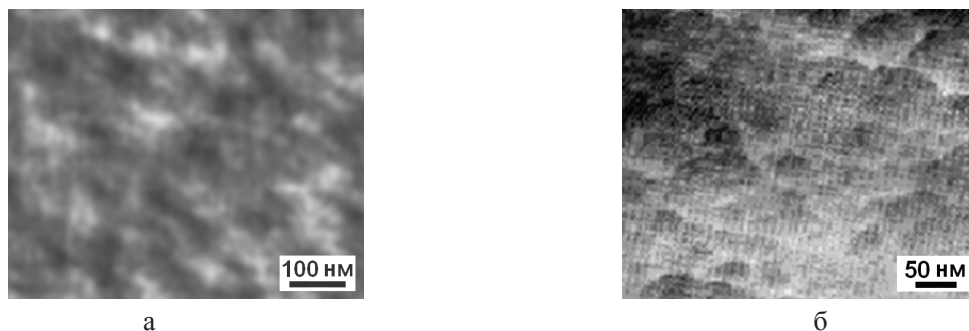


Рис. 7. АСМ-изображение поверхностей АУП, полученных методами диодного ВЧ-разряда (а) и распыления графита ионным пучком (б).

При формировании структур Si/OM/Ni(Ti)/АУП синтезировали OM с диаметром шаров SiO_2 $d \approx 260$ нм. На рис. 8 показано строение поверхности OM и OM, последовательно покрытой Ni и АУП (структура Si/OM/Ni/АУП). Поверхность OM имела глобулярное строение, причем высота глобул соответствовала радиусу шаров SiO_2 . Таким образом, эмитирующая площадь катода слоистой структуры Si/OM/Ni/АУП увеличивается более чем на 80% по сравнению с катодом на слоистой структуре без OM.

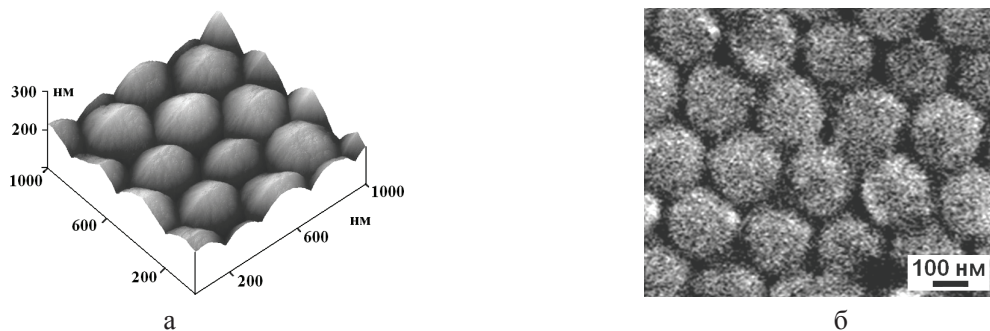


Рис. 8. АСМ-изображение поверхности OM (снимок сделан под углом 45° к поверхности) (а); РЭМ-изображение поверхности слоистой структуры Si/OM/Ni/АУП (толщина Ni – 0.1 мкм, толщина АУП – 0.3 мкм) (б).

Спектры КР АУП характеризуются размытыми полосами D и G вблизи $\Delta\nu \sim 1330$ – 1340 см^{-1} и ~ 1540 – 1600 см^{-1} , относящимся к валентным колебаниям углеродных пар (рис. 9). Полоса G – характеристика упорядоченного графита (колебания пар атомов углерода с sp^2 -гибридизацией связей). Поликристаллическое строение приводит к уширению полосы G и появлению полосы D , величина которой пропорциональна уровню разупорядочения графита и связана с sp^3 -гибридизацией углерода.

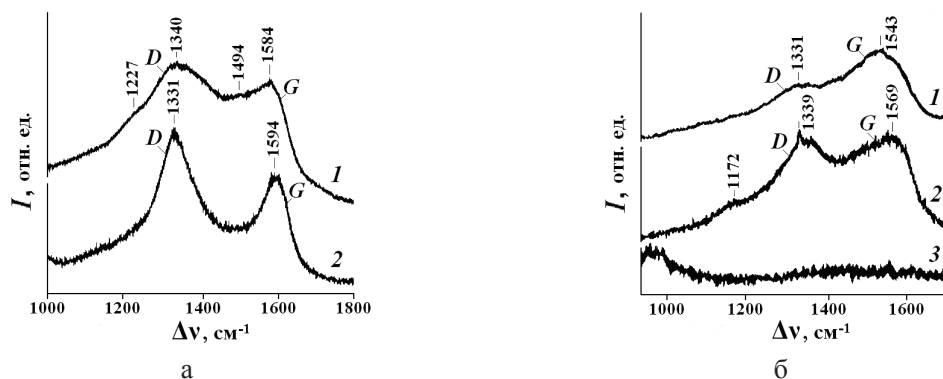


Рис. 9. Спектры КР АУП, полученных методами:

- а) ВЧ-магнетронного распыления при температурах 420 К (1) и 925 К (2);
 б) диодного ВЧ-разряда (1) и распыления графита ионным пучком (2, 3);
 3 – после обработки АУП пучком электронов.

При низких температурах подложки на спектрах КР АУП, полученных ВЧ-магнетронным распылением, помимо полос D и G (1340 и 1584 см^{-1}), проявляются слабые полосы при $\Delta\nu = 1227$ и 1494 см^{-1} , относящиеся к саже (рис. 9а, спектр 1). Спектры КР образцов, полученных в атмосфере Ar с подогревом подложки до 925 К, содержат широкие полосы при 1331 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 111$ см^{-1}) и 1594 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 81$ см^{-1}) (рис. 9а, спектр 2). Проведение процесса в атмосфере Ar не приводит к графитизации АУП.

Спектры КР пленок, сформированных диодным ВЧ-разрядом и распылением графитовой мишени ионным пучком, характерны для АУП: они имеют максимум вблизи ~ 1550 см^{-1} , соответствующий некристаллической углеродной фазе, и широкую полосу при ~ 1330 см^{-1} , соответствующую алмазу. Спектр КР АУП, сформированных распылением графита ионным пучком, содержит слабую полосу при 1172 см^{-1} , относящуюся непосредственно к sp^3 -атомам углерода (рис. 9б, спектр 2). В результате бомбардировки сформированных пленок пучком электронов на спектрах КР пропадают характерные для АУП полосы (рис. 9б, спектр 3). При воздействии электронного пучка в углеродных пленках формируется карбин, и удельное электрическое сопротивление снижается до значений менее 10^2 Ом·см. На стадии формирования аморфной фазы АУП происходит существенное уширение полосы G и ее смещение до $\Delta\nu \sim 1510$ см^{-1} . При этом интенсивность полосы D уменьшается вплоть до нуля (рис. 9б, спектр 1). Положение полос и их уширение на спектрах КР АУП, а также соотношение интенсивностей полос (I_D/I_G) представлены в табл. 2.

Состав и строение углеродных наностенок (УНС). УНС представляют собой пористый материал, состоящий из изогнутых пластинчатых (чешуйчатых) частиц, независимо от наличия или отсутствия затравок (рис. 10). Затравочные островковые зародыши – частицы в виде конусов – имеют высоту ~ 20 нм и плотность размещения на подложке $\sim 2 \cdot 10^{10}$ см^{-2} (рис. 10а). В спектрах КР затравочных углеродных частиц, сформированных на подложке из

Таблица 2. Положение полос на спектрах КР АУП (в скобках – $\Delta\nu_{1/2}$)

Метод получения пленки		Полоса D , $\Delta\nu$, см^{-1}	Полоса G , $\Delta\nu$, см^{-1}	I_D/I_G	Другие полосы, $\Delta\nu$, см^{-1}
ВЧ-магнетронное распыление	420 К	1332–1339 (~180)	1581–1588 (~120)	1.1–1.2	1220–1227
	925 К	1330–1332 (~110)	1594–1600 (~80)	~1.4–1.6	~1150
Распыление ионным пучком		1331–1333 (~130)	1552–1558 (~120)	~0.9–1.0	~1200
Диодный ВЧ-разряд		1331–1334 (~105)	1543–1550 (~90)	0.6–0.7	–

Si, наблюдаются слабые полосы D и G при $\Delta\nu$, равном 1332 и 1606 см^{-1} . Максимальная высота относительно подложки у первого слоя УНС составляла ~3.6 мкм, у вторичного слоя – ~8.5 мкм. На рис. 11 показано строение вторичных слоев УНС, характеризующихся глобулярностью с диаметром глобул 1.5–2 мкм. Вторичные слои УНС с использованием промежуточного слоя Π_{CM} имеют более плотную упаковку глобул и большую толщину пластин (рис. 11).

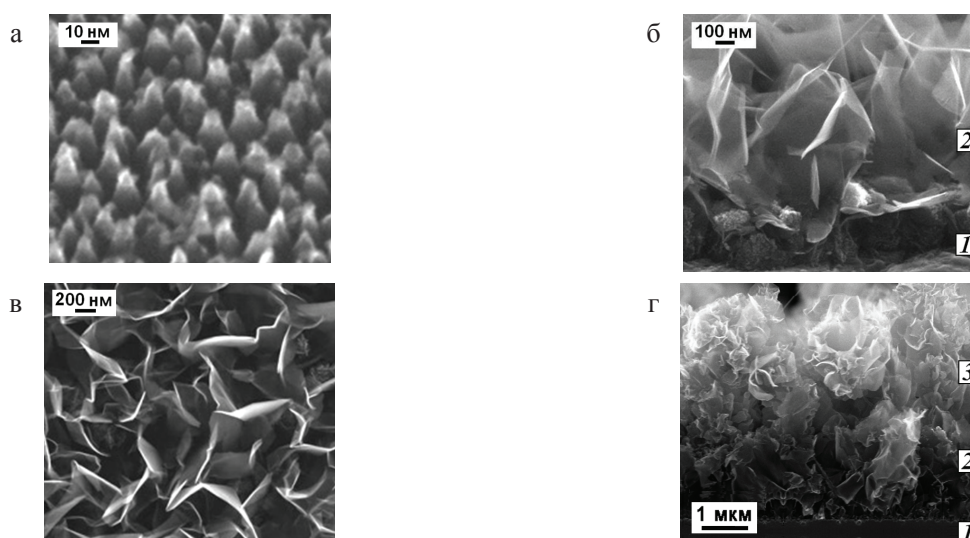


Рис. 10. РЭМ-изображение поверхностей слоистых структур: а) Si/C_3 (затравочные углеродные центры); б) $\text{Si/C}_3/\text{УНС}$ (поперечное сечение подложки из Si (1) и УНС (2)); в) $\text{Si/C}_3/\text{УНС}$ (поверхность формирования УНС); г) $\text{Si/C}_3/\text{УНС/УНС}$ (поперечное сечение подложки из Si (1), первичной (2) и вторичной (3) УНС).

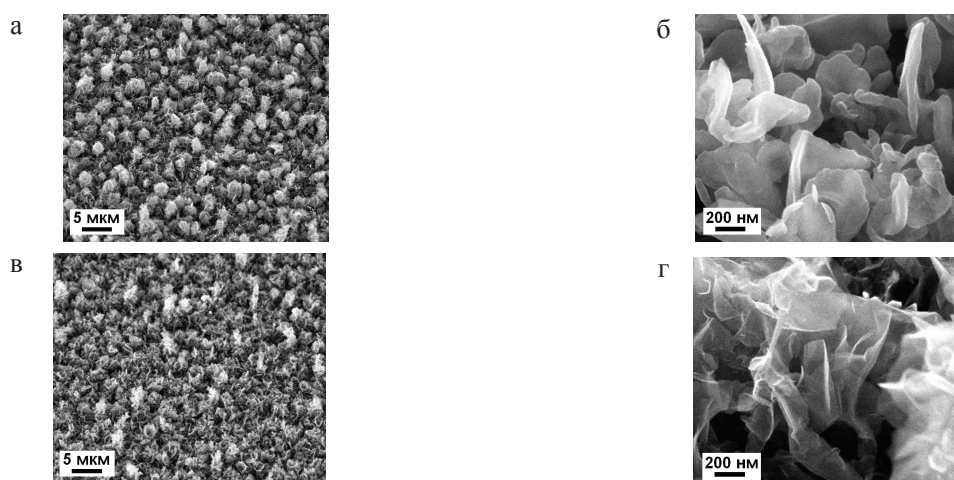


Рис. 11. РЭМ-изображение поверхностей слоистых структур: а), б) $\text{Si/C}_3/\text{УНС/ПСМ/УНС}$; в), г) $\text{Si/C}_3/\text{УНС/УНС}$ (б, г – увеличенные фрагменты поверхности вторичного слоя УНС). Вторичные слои УНС выращены в одном процессе.

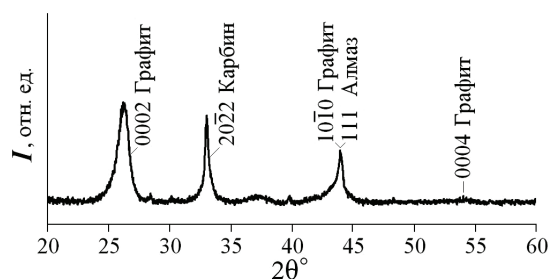


Рис. 12. Рентгеновская дифрактограмма УНС.

Синтезированные УНС состояли из рентгеноаморфных и кристаллических фаз углерода. Рентгеновская дифрактометрия показала, что они содержат в основном графит ($P6_3/mmc$) и карбин (гексагональная сингония) (рис. 12). Образуются также фазы алмаза ($Fd\bar{3}m$), чаюита ($P6/mmm$) и нескольких гексагональных модификаций графита ($R3$ и $P3$) [6]. Отметим, что состав и строение УНС не зависели от материала и морфологии поверхности используемых подложек [7]. Толщина пластин УНС соответствует размеру кристаллитов ($L_{\text{окр}} = 8.5\text{--}9.5$ нм), рассчитанному по уширению на рентгенограммах дифракционных максимумов 0002 графита.

В настоящей работе полосы в спектрах КР УНС, помимо D и G , обозначаются символами x , D' , $x+D$, $2D$, $D+G$ и $2D'$, принятыми в литературе [13–15]. В спектрах КР, однозначно отражающих состав и строение УНС [16, 17], мы наблюдали интенсивные полосы D , G и $2D$, расположенные при $\Delta\nu$ 1330–1343 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 36\text{--}55$ см^{-1}), 1577–1591 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 19\text{--}45$ см^{-1}) и 2660–2673 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 60\text{--}70$ см^{-1}), соответственно. Одновременно фиксируются слабые полосы при $\Delta\nu$ 233–243, 863–879, 1081–1167 см^{-1} (полоса x); 1612–1627 (полоса D'); 2449–2482 (полоса $x+D$); 2909–2934 (полоса $D+G$) и 3221–3248 см^{-1} (полоса $2D'$). На рис. 13а спектр КР 1 отвечает одному из образцов УНС. Отношения интенсивностей основных полос спектров УНС в зависимости от условий формирования имеют значительный разброс: $I_D/I_G = 0.32\text{--}2.03$; $I_D/I_{2D} = 0.98\text{--}1.23$; $I_D/I_{D+G} = 14.1\text{--}17.6$; $I_D/I_{2D'} = 13.0\text{--}16.1$ [6, 7, 18].

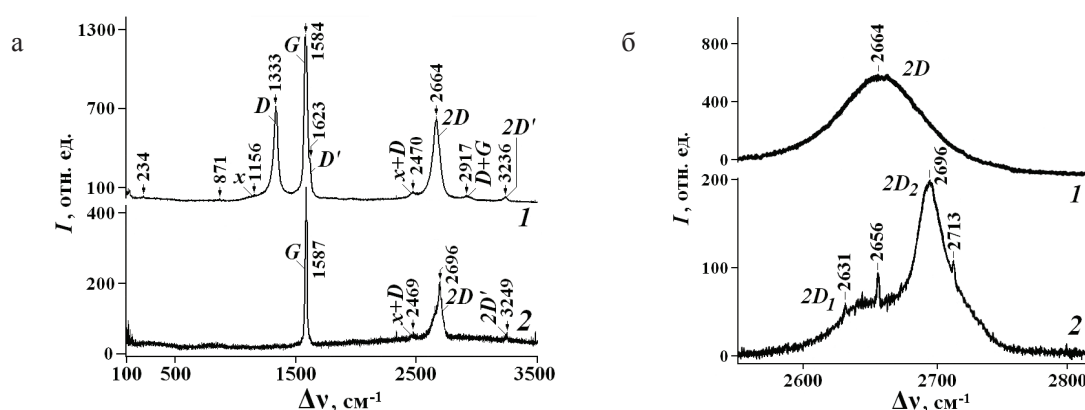


Рис. 13. Спектры КР в диапазонах $\Delta\nu$ 100–3500 см^{-1} (а) и 2550–2820 см^{-1} (б):
1 – УНС; 2 – высокоориентированный пиролитический графит.

Спектры КР УНС сравнивали с аналогичными спектрами высокоориентированного пиролитического графита марки УПВ-1Т, в которых наблюдаются две интенсивные полосы – G при $\Delta\nu$ 1587 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 20$ см^{-1}) и $2D$ при $\Delta\nu$ 2696 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 41$ см^{-1}), а также слабые полосы $x+D$ и $2D'$ при $\Delta\nu$ 2469 и 3249 см^{-1} (рис. 13а, спектр 2). Полоса $2D$ графита состоит из двух компонент $2D_1$ и $2D_2$ (рис. 13б), интенсивность которых пропорци-

ональна интенсивности полосы G . Отличие полосы $2D$ в спектрах КР УНС от полосы $2D$ графита вызвано значительным искривлением отдельных областей атомных слоев $\{0001\}$ графита, что нарушает атомные связи в слоях и между слоями.

Полоса $2D$ УНС, в отличие от полосы $2D$ высокоориентированного пиролитического графита, симметрична (рис. 13, спектры 1). Симметричные полосы $2D$ характерны для графена [14, 16]. В зависимости от степени искривления пластин УНС (радиус искривления составляет 590–770 нм), полоса $2D$ меняет форму, отражающую изменения в электронных зонах, соответствующих положениям атомов в решетке. Узкие полосы в спектрах КР при $\Delta\nu=2631, 2656$ и 2713 см^{-1} (рис. 13б) указывают на присутствие углеводородных молекул на поверхности пластин УНС. На спектрах КР УНС, подвергнутых термообработке при температурах $> 600^\circ\text{C}$, проявляется широкая полоса при $\Delta\nu=2262\text{--}2286 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu_{1/2}=120\text{--}160 \text{ см}^{-1}$), аналогичная наблюдаемой на спектрах КР ППА, полученных методом СВЧ-разряда (полоса при $\Delta\nu=2246 \text{ см}^{-1}$ на рис. 5б).

В зависимости от степени искажений и деформации пластины УНС, представляющие собой кристаллиты, состоящие из доменов графита, можно рассматривать как набор слоев графен или как углеродные наностенки. Слои в таком кристаллите образуют гексагональную решетку (двухслойная укладка атомов углерода) [2, 7, 19]. Если рассматривать кристаллиты УНС как пластины графита, то их размер (толщина пластин), рассчитанный по соотношению интенсивностей полос D и G (I_D/I_G) в спектрах КР в соответствии с формулой

$$L = C (I_D/I_G)^{-1},$$

где C – коэффициент, зависящий от длины волны возбуждающего света (для $\lambda = 632.8 \text{ нм}$ $C = 4.4$), составил $L = 3.3\text{--}9.9 \text{ нм}$.

Полученные размеры близки к значениям $L_{\text{окр}} = 8.5\text{--}9.5 \text{ нм}$, рассчитанным по рентгеновским дифрактограммам. С учетом межплоскостного расстояния графита в направлении $\langle 0001 \rangle$, равного 0.335 нм , можно утверждать о наличии в пластинах УНС $\sim 9\text{--}30$ слоев графена.

Характеристики автоэмиссионных катодов на основе углеродных материалов

Характеристики автоэмиссионных катодов, содержащих ППА. У структур типа Si/ППА, в которых ППА синтезировали методами «нагретой нити» или дугового разряда, эмиссия электронов ни от ростовой, ни от полированной поверхностей не обнаружена. Поскольку на сколе ППА напряженность поля в силу геометрии ячеек

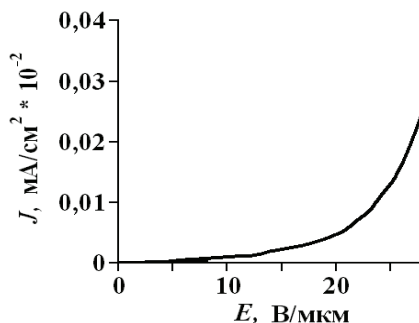


Рис. 14. ВАХ, полученная от поперечного скола слоистой структуры Si/ППА, в которой ППА синтезирована методом «нагретой нити» (условия измерения: $\Delta = 160\text{--}200 \text{ мкм}$, $f = 50 \text{ Гц}$, $\tau = 20\text{--}25 \text{ мкс}$).

ки значительно больше, чем на поверхности, эмиссия была получена только со скола. Эмиссия электронов со сколов ППА возникала на границах пластин, формирующих зерна, при этом порог эмиссии составлял ~ 20 В/мкм (рис. 14).

Легирование бором ППА, синтезированных методами «нагретой нити» и СВЧ-разряда, не улучшало их эмиссионных характеристик. Многочисленные исследования показывают, что эмиссионные свойства ППА значительно улучшаются с увеличением их дефектности вплоть до формирования рентгеноаморфного материала, существенным признаком которого остается sp^3 -гибридизация связей валентных электронов атомов углерода. Для таких эмиттеров пороговое значение напряженности электрического поля, при котором наблюдается полевая эмиссия электронов, находится в пределах от 2 до 20 В/мкм.

Характеристики автоэмиссионных катодов, содержащих АУП. Для АУП, сформированных на подложках из Si распылением графита ионным пучком, пороговая напряженность электрического поля в зазоре катод – анод, при которой наблюдалась автоэлектронная эмиссия, составила 30 В/мкм (рис. 15, кривая 1). Плотность эмиссионного тока $1.2 \cdot 10^{-5}$ А/см². При использовании АУП эмиссия с поверхности возникает по границам наноглобул. Высокая крутизна характеристики делает указанные катоды перспективными для практического применения. Аналогичные результаты наблюдали у АУП, полученных методами ВЧ-магнетронного распыления и диодного ВЧ-разряда. Использование ОМ увеличивало площадь эмитирующей АУП, что приводило к уменьшению порога эмиссии (рис. 15, кривые 2, 3).

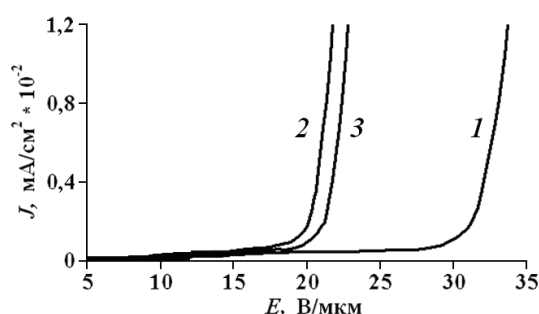


Рис. 15. ВАХ, полученные от поверхности АУП слоистых структур: 1 – Si/АУП; 2 – Si/ОМ/Ni/АУП; 3 – Si/ОМ/Ti/АУП (АУП получены распылением графита ионным пучком). Условия измерений: $\Delta = 200$ мкм, $f = 50$ Гц, $\tau = 30$ мкс.

Характеристики автоэмиссионных катодов, содержащих УНС. Автоэмиссия графитоподобных пленок, в отличие от ППА и АУП, удовлетворительно описывается теорией Фаулера и Нордгейма. В частности, автоэмиссионные свойства пленок УНС фактически зависят от взаимного расположения и геометрических параметров отдельных кристаллитов. Для таких пленок автоэмиссия возникает из-за усиления электрического поля на концах вертикально ориентированных к поверхности подложки наностенок. Коэффициент усиления поля для таких структур может быть оценен величиной $(1-5) \cdot 10^2$, а плотность эмиссионных центров – 10^5-10^6 см⁻².

Проведены исследования ВАХ и кривых старения УНС в составе слоистых структур Si/C₃/УНС, Si/ППА/УНС, Si/ОМ/Ni(Ti)/УНС, Si/C₃/УНС/УНС и Si/C₃/УНС/П_{см}/УНС. Установлено, что эмиссионные характеристики катодов зависят от особенностей фазового состава и строения УНС. Типичная ВАХ автоэмиссионных катодов, содержащих один

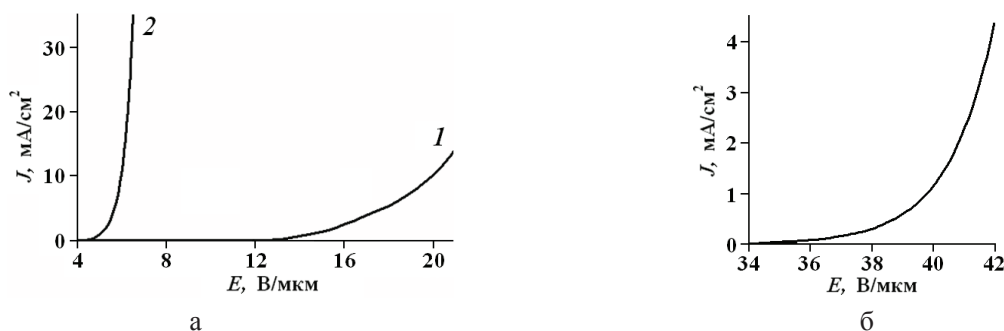


Рис. 16. ВАХ, полученные от слоистых структур:

- а) Si/C₃ (1), Si/C₃/УНС (2) (условия измерений: $\Delta = 500$ мкм, $f = 50$ Гц, $\tau = 20\text{--}30$ мкс);
 б) Si/ППА/УНС (условия измерений: штыревой анод диаметром 1 мм, $\Delta = 80$ мкм, $\tau = 50$ мкс).

слой УНС, показана на рис. 16а. Осаждаемый слой УНС резко повышает эмиссионные характеристики углеродсодержащей поверхности исходной подложки, например, Si/C₃ (рис. 16а) или Si/ППА (рис. 16б).

Чтобы не вносить изменения в характеристики автоэмиссионных катодов, измерения эмиссионных характеристик структур Si/УНС и Si/OM/Ti/УНС проводили в течение короткого периода времени (1-2 мин) и вплоть до незначительных плотностей тока $J = 20\text{--}40$ mA/cm^2 (рис. 17а). Установлено, что на ВАХ автоэмиссионных катодов с УНС влияет рельеф и состав подложки и не влияет толщина УНС (рис. 17б).

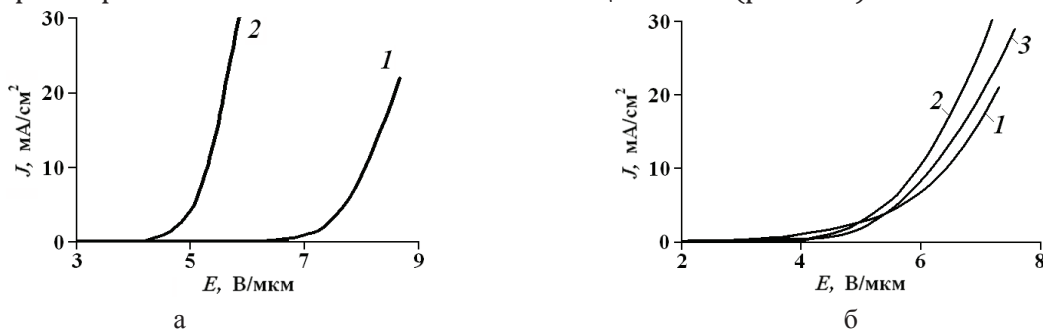


Рис. 17. ВАХ, полученные от слоистых структур:

- а) Si/УНС (1) и Si/OM/Ti/УНС (2) (условия измерений: $\Delta = 160\text{--}200$ мкм, $f = 50$ Гц, $\tau = 20\text{--}25$ мкс);
 б) Si/OM/Ni/УНС (толщина УНС: 1 – 0.7 мкм; 2 – 1.4 мкм; 3 – 2 мкм;
 условия измерений: $\Delta = 200$ мкм, $f = 50$ Гц, $\tau = 20\text{--}25$ мкс).

Хранение уже использованных в испытаниях ненакаливаемых катодов со слоями УНС на воздухе (при изменениях атмосферного давления, температуры и влажности) приводит к значительному ухудшению их эмиссионных свойств. До эмиссионных испытаний пластины УНС покрыты адсорбированными молекулами углеводородов, которые препятствуют адсорбции молекул из воздушной смеси. Обычно для восстановления эмиссионных свойств катодов достаточно их отжечь при температуре < 720 К. В случае, если УНС прошли эмиссионные испытания в вакууме, адсорбированные углеводороды исчезают, а при контакте с воздухом адсорбированные молекулы накапливаются уже из воздуха (вода, азот и др.), что приводит к значительному ухудшению эмиссионных характеристик. Удобным методом восстановления эмиссионных свойств УНС является их повторное выращивание с параметрами, используемыми при первичном росте [20].

Применение люминофорного экрана – анода в диодной ячейке при эмиссионных испытаниях позволило оценивать однородность H автоэмиссионного тока по поверх-

ности катода:

$$H = 100 \cdot V - 33,$$

где V – коэффициент вариации по выборке со всех пикселей растрового изображения, снятого с экрана при фиксированных значениях E и J .

V рассчитывается по формуле:

$$V = \sigma / \bar{X},$$

где σ – среднее квадратичное;

$\bar{X}$ – среднее линейное отклонение по выборке.

Известно, что однородность выборки считается хорошей, если $V \leq 33\%$ ($H \leq 0\%$).

У образцов с вторичной пленкой УНС при $E = 4.4$ В/мкм и $J = 32.3$ мА/см² наилучшая однородность наблюдалась с использованием Π_{CM} ($H = 13\%$) (без Π_{CM} $H = 10\%$). В то же время для образцов с первичной УНС при $E = 9.1$ В/мкм и $J = 32.3$ мА/см² однородность $H > 10\%$.

ВАХ, представленные на рис. 18а, также указывают на улучшение (восстановление) эмиссионных свойств при повторном выращивании УНС с использованием Π_{CM} и, в меньшей степени, без Π_{CM} . Поведение кривых старения для образцов с вторичным слоем УНС (рис. 18б) показало их асимптотическое сближение после 6-ти-часовых испытаний. Скорости старения на последнем часе испытаний у обоих образцов оказались не выше 10 В/ч. Хотя образец с Π_{CM} (кривая 2 на рис. 18б) оказался менее высоковольтным, чем образец без Π_{CM} (кривая 1 на рис. 18б), скорость старения V_2 за 6 ч у образца с Π_{CM} оказалась выше: $V_1 = 5$ В/ч, $V_2 = 25$ В/ч. Более высоковольтный образец без Π_{CM} показал лучшую стабильность при длительной работе на постоянном стабилизированном токе 10 мА.

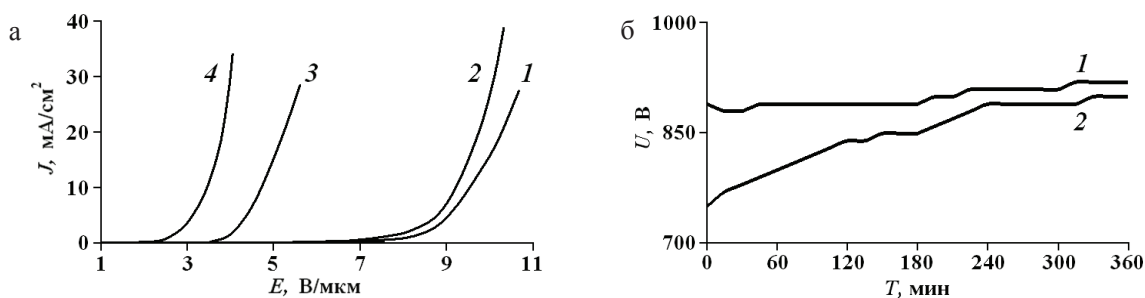


Рис. 18. а) ВАХ, полученные от исходных образцов – слоистые структуры Si/C₃/УНС (1, 2) – и от тех же образцов после наращивания вторичного слоя УНС – слоистые структуры Si/C₃/УНС/УНС (3) и Si/C₃/УНС/ΠCM/УНС (4) (условия измерений: анод – люминофорный экран, $\Delta = 250$ мкм, $f = 50$ Гц, $\tau = 20\text{--}25$ мкс); б) кривые старения слоистых структур Si/C₃/УНС/УНС (1) и Si/C₃/УНС/ΠCM/УНС (2) (условия измерений: анод – медная пластина, $\Delta = 130$ мкм, постоянный стабилизированный ток 10 мА).

Заключение

В статье изложены условия получения наноструктурированных углеродных материалов: поликластерных пленок алмаза (ППА), алмазоподобных углеродных пленок (АУП) и углеродных наностенок (УНС) и проведен анализ строения слоев. ППА пред-

ставляют собой определенный тип пленок на основе углерода, сформированных кристаллитами и кластерами. ППА формировали на подложках из Si (слоистые структуры Si/ППА) из газовой смеси H_2 и CH_4 , активированной дуговым или СВЧ-разрядами, а также термическим путем (метод «нагретой нити»). АУП получали на подложках из Si (структуры Si/АУП) или слоистых подложках: Si с 6–10 слоями упорядоченной упаковки наночастиц рентгеноаморфного кремнезема, называемого опаловой матрицей (ОМ) (структуры Si/ОМ/АУП). АУП получали методом диодного ВЧ-разряда из газовой смеси C_6H_6 и H_2 , а также методами распыления графита ВЧ-магнетронным разрядом в Ar или пучком ионизированной газовой смеси Ar и H_2 . Для обеспечения собственной проводимости перед нанесением АУП на поверхности ОМ методом магнетронного распыления формировали пленки Ni или Ti (структуры Si/ОМ/Ni(Ti)/АУП). УНС получали на подложках из Si или слоистых структурах Si/ОМ/Ni(Ti) из газовой смеси H_2 и CH_4 , активированной тлеющим разрядом постоянного тока. Перед наращиванием УНС на подложках из Si обработкой ионами H^+ и $C_xH_y^+$ создавали затравочные углеродные центры нуклеации (C_3). Ряд образцов готовили последовательным наращиванием двух слоев УНС. Вторичный слой УНС наращивали как на поверхности первого слоя, так и на поверхности пленки солей металлов (ПСМ) группы железа, сформированной на первом слое УНС (структуры Si/ C_3 /УНС/УНС и Si/ C_3 /УНС/П_{СМ}/УНС).

Варьируя метод и условия осаждения, изменяли фазовый состав и строение фаз синтезируемых углеродных материалов, оцениваемых по рентгеновским дифрактограммам и спектрам КР. Синтезированные различными методами ППА отличаются концентрацией кристаллической фазы алмаза в пределах 20–99% об. АУП состояли из рентгеноаморфных и кристаллических фаз углерода: алмаз, чаоит и карбин. Концентрация алмазной фазы составляла < 5% об. Для рентгеноаморфных АУП сохраняется преимущественный тетракоординированный (sp^3) характер гибридизации углеродных связей для первой и второй координационных сфер. Удельное электрическое сопротивление пленок 10^4 – 10^{16} Ом·см для АУП и 10^9 – 10^{16} Ом·см для ППА. При воздействии электронного пучка в углеродных пленках формируется карбин, и удельное электрическое сопротивление снижается до значений менее 10^2 Ом·см. УНС представляют собой пористый материал, состоящий из изогнутых пластинчатых (чешуйчатых) форм кристаллитов углеродного материала толщиной ~3–10 нм, которые можно рассматривать как набор слоев графена или как углеродные наностенки в зависимости от степени искажений и деформации.

Исследованы эмиссионные свойства углеродных материалов в составе слоистых структур: Si/ППА, Si/АУП, Si/ППА/УНС, Si/ C_3 /УНС, Si/ C_3 /УНС/УНС, Si/ C_3 /УНС/П_{СМ}/УНС, Si/ОМ/Ni(Ti)/АУП и Si/ОМ/Ni(Ti)/УНС. Эмиссия от ППА получена только со скола – от границ пластин, формирующих зерна, при этом порог эмиссии составлял ~20 В/мкм. При осаждении УНС на поверхность ППА получена эмиссия с ростовой поверхности ППА. При использовании АУП эмиссия с поверхности возникала по границам наноглобул. Для структуры Si/АУП пороговая напряженность электрического поля в зазоре катод – анод, при которой наблюдалась автоэлектронная эмиссия, составила 30 В/мкм, при плотности эмиссионного тока $1.2 \cdot 10^{-5}$ А/см². Применение ОМ (структура Si/

ОМ/Ni(Ti)/АУП) позволило снизить порог эмиссии, так как эмитирующая площадь катода слоистой структуры с ОМ увеличивается более, чем на 80% по сравнению с катодом без ОМ.

Лучшие эмиссионные характеристики проявляются при использовании УНС. Установлено, что на ВАХ автоэмиссионных катодов с УНС (структуры Si/C₃/УНС и Si/ОМ/Ni(Ti)/УНС) влияет рельеф и состав положки и не влияет толщина УНС. Методом восстановления эмиссионных свойств УНС является их повторное выращивание с параметрами, используемыми при первичном росте (структуры Si/C₃/УНС/УНС и Si/C₃/УНС/ПСМ/УНС). ВАХ и кривые старения указывают на улучшение эмиссионных свойств при повторном выращивании УНС.

Литература:

1. Collins J.L. Diamond-like carbon (DLC) – a review // *Industrial Diamond Review*. 1998. V. 58. № 578. P. 90–92.
2. Tzeng Y., Chen C-L., Chen Y-Y., Liu C-Y. Carbon nanowalls on graphite for cold cathode applications // *Diamond and Related Materials*. 2010. V. 19 (2–3). P. 201–204.
3. Wang H-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A. Growth of a three dimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission devices // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 4483–4488.
4. Busta H.H., Chen J.M., Shen Z., Jansen K., Rizkowski S., Matey J., Lanzillotto A. Characterization of electron emitters for miniature X-ray sources // *J. Vacuum Science & Technology B*. 2003. V. 21. P. 344–349.
5. Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Дзбановский Н.Н., Пашенко П.В., Тимофеев М.А. Формирование наноструктурированных пленок и слоистых структур иридия и поликластерного алмаза // *Нано- и микросистемная техника*. 2008. № 2. С. 16–30.
6. Белянин А.Ф., Самойлович М.И., Борисов В.В., Евлашин С.А. Исследование многофазных углеродных пленок автоэмиссионных катодов методами электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии // *Нано- и микросистемная техника*. 2014. № 2. С. 20–25.
7. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Самойлович М.И., Багдасарян А.С. Влияние лазерного облучения и термической обработки на строение и автоэмиссионные свойства углеродных наностенок // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2017. № 3. С. 16–26.
8. Белянин А.Ф. Выращивание плазменными методами пленок алмаза и родственных материалов (алмазоподобных, нитрида алюминия, оксида цинка) и применение многослойных структур на основе этих пленок в микро- и акустоэлектронике: дис. ... д-ра техн. наук. Москва, 2002.
9. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Тимофеев М.А., Ламский А.Н. Ненакаливаемые катоды на основе углеродных наноструктурированных слоистых структур // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2013. № 4. С. 31–36.
10. Семенов А.П., Белянин А.Ф., Семенова И.А., Пашенко П.В., Барнаков Ю.А. Тонкие пленки углерода. II. Строение и свойства // *Журн. техн. физики*. 2004. Т. 74. Вып. 5. С. 101–104.

11. Белянин А.Ф., Багдасарян А.С. Слоистая структура на основе пленок поликластерного алмаза и AlN для устройств на поверхностных акустических волнах // Успехи современной радиоэлектроники. 2017. № 3. С. 30–38.
12. Спицын Б.В., Белянин А.Ф., Бульенков Н.А., Ривилис В.М. Строение и механическая обработка слоев алмаза, выращенных из газовой фазы // Техника средств связи. 1987. Серия: ТПО. Вып. 1. С. 61–70.
13. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman spectrum of graphene and graphene layers // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. 187401.
14. Shang N.G., Staedler T., Jiang X. Radial textured carbon nano flake spherules // Appl. Physics Lett. 2006. 89. 103112. DOI:10.1063/1.2346314
15. Jackson Di Martino Thornton. Carbon Nanowalls: Processing, Structure and Electrochemical Properties. A dissertation submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University. 2011. P. 55.
16. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nanodiabatic effects // Solid State Commun.. 2007. V. 143. P. 47–57.
17. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // Phys. Chemistry Chem. Physics. 2007. V. 9. P. 1276–1291.
18. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Сушенцов Н.И., Степанов С.А., Шашин Д.Е. Влияние термической обработки на строение и характеристики автоэмиссионных катодов на слоистых структурах нитрида титана и углеродных наностенок // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век. 2017. Т. 9. № 1. С. 4–11.
19. Tzeng Y, Chen W. L, Wu C., Lo J-Y, Li C-Y. The synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition // Carbon. 2013. V. 53. P. 120–129.
20. Борисов В.В., Пилевский А.А., Самородов В.А. Эмиссионные свойства углеродных наностенок при повторном росте с использованием нитратов металлов группы железа // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2016. Т. 16. № 1. С. 35–38.