

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

На правах рукописи

Филиппов Сергей Владимирович

Разработка методов определения основных эмиссионных параметров
наноструктурированных полевых эмиттеров

Специальность 1.3.5 – физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2023

Работа выполнена в циклотронной лаборатории Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Научный руководитель:

Попов Евгений Олегович, д.ф.-м.н., доцент, в.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

Шешин Евгений Павлович, д.ф.-м.н., профессор кафедры вакуумной электроники ФГАОУ ВПО «Московский физико-технический институт (государственный университет)», г. Москва.

Егоров Николай Васильевич, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой моделирования электромеханических и компьютерных систем ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН)».

Защита состоится «___» _____ 2023 года в ___ часов на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.03 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук», по адресу: 194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФТИ <http://www.ioffe.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2023 года.

Учёный секретарь диссертационного совета Белашов Андрей Владимирович, канд.ф.-м.н., научный сотрудник

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. С развитием технологий микроэлектроники появилась возможность создавать наноструктуры с заданными геометрическими и физическими параметрами. Это открыло путь к совершенствованию источников свободных электронов, основанных на эффекте полевой эмиссии – так называемых полевых эмиттеров. Малые размеры протяжённых выступов микроскопических эмиссионных структур обеспечивают им существенное увеличение (на несколько порядков) напряжённости электрического поля на вершинах. Это уменьшает пороговые напряжения получения эмиссионных токов и делает такие объекты привлекательными для их использования (как в виде одиночных остриёв, так и ансамбля остриёв) в изделиях вакуумной микро- и наноэлектроники [1].

Обладая такими преимуществами как высокая плотность эмиссионного тока, возможность к масштабированию площади, безынерционность (высокая скорость отклика) и отсутствие дополнительных конструкций, таких как нагревательный элемент в термокатодах, полевые эмиттеры считаются перспективной заменой термоэмиссионным источникам электронов. Большие токи достигаются, как правило, за счёт распределения токовой нагрузки по массиву микроскопических остриёв. Это так называемые полевые эмиттеры большой площади (LAFE – large area field emitter).

Сегодня на основе полевых эмиттеров разработаны прототипы миниатюрных масс-спектрометров [2], дезинфицирующих ультрафиолетовых [3] и безртутных осветительных [4] ламп, датчиков касания [5] и давления [6]. Активно проходит тестирование нейтрализаторов заряда ионных двигателей [7] и систем удаления мусора с орбиты Земли [8] с полевыми катодами. Кроме того, за пределами лабораторий уже существуют и активно используются реальные устройства, такие как компьютерные томографы [9] и компактные рентгеновские аппараты с низкой дозой облучения (для применения в стоматологии) [10].

Использование того или иного полевого эмиттера в конечном устройстве определяется его операционными характеристиками: пороговым полем начала эмиссии, максимально возможным отбираемым током эмиссии, высокими значениями макроскопической плотности тока и равномерностью распределения активных эмиссионных центров по поверхности. Эти характеристики, в свою очередь, зависят от трёх основных эмиссионных параметров, которые одновременно влияют на величину тока эмиссии: коэффициента усиления поля γ (сокращённо FEF – field enhancement factor), площади эмиссии A и работы выхода ϕ .

На протяжении почти девяноста лет определение основных эмиссионных параметров выполняется с помощью ставшей классической процедуры анализа ВАХ в полулогарифмических координатах, введённых на основе теории Фаулера-Нордгейма (ФН) [11]. Однако теория ФН была разработана для атомно-гладких плоских металлических эмиттеров, и её применение в существующем виде к оценке свойств современных наноструктурированных катодов, как показывает сравнительный анализ, является достаточно грубым приближением.

В связи с этим актуальными являются вопросы разработки новых и совершенствования уже существующих теоретических подходов к исследованию полевых эмиттеров.

Другой проблемой являются трудности моделирования острий различной геометрии с целью прогнозирования и оптимизации их эмиссионных свойств. На сегодняшний день множество научных коллективов занимается расчётом эмиссионных свойств матриц упорядоченных и неупорядоченных микро- и наноразмерных систем многоострийных полевых эмиттеров, а также одноострийных эмиттеров разных форм. Здесь основная задача – проверка совпадения прогнозируемых значений токов с данными аналитических и экспериментальных исследований.

С точки зрения проведения экспериментальной работы, также имеются актуальные задачи. Современные технологии измерительных приборов позволяют применять новые комплексные компьютеризированные системы для получения данных о полевой эмиссии. Отдельный интерес представляет изучение эффектов, возникающих при работе LAFE, таких как изменение состава летучих продуктов в межэлектродном промежутке, а также изменение распределения эмиссионных центров на поверхности катода. Регистрация этих эффектов в совокупности с регистрацией основных эмиссионных характеристик даёт дополнительные возможности построения адекватной модели эмиттера и, соответственно, оптимизации технологии производства полевых катодов.

Перечисленные выше подходы к определению эмиссионных параметров – теоретический, экспериментальный и модельный – составляют комплексную задачу, решение которой необходимо для повышения точности оценки и возможности прогнозирования свойств полевых катодов современной вакуумной электроники.

Цели и задачи диссертационной работы

Цель работы состоит в разработке новых и совершенствовании существующих теоретических и экспериментальных подходов к определению основных эмиссионных параметров наноструктурированных полевых эмиттеров, с использованием методов численного моделирования, масс-спектрометрического анализа и обработки вольт-амперных характеристик в режиме реального времени.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1. Методом конечных элементов провести моделирование острийных и лезвийных эмиттеров различной геометрии, а также массива эмиттеров. На основании рассчитанных модельных вольт-амперных характеристик оценить и сравнить их эффективные эмиссионные параметры. Исследовать влияние формы эмиттера на величину площади эмиссии.

2. Провести экспериментальные исследования автоэмиссионных характеристик одноострийных катодов и многоострийных катодов, созданных на основе нанокompозитных плёнок из многостенных и одностенных углеродных нанотрубок, а также графеновых пластин.

3. Провести активацию многоострийных полевых эмиттеров высоким напряжением и определить причины нестабильности уровня тока эмиссии с помощью масс–спектрометрических методов анализа остаточной атмосферы.

4. Установить закономерности изменения распределения эмиссионных центров по поверхности полевого эмиттера с применением компьютерного анализа картин полевого эмиссионного проектора.

5. Разработать алгоритм исследования, позволяющий определять основные эмиссионные параметры различных типов эмиттеров.

Научная новизна

1. Впервые в комплексе рассчитаны значения коэффициента усиления поля на вершине для различных форм эмиссионных острий (НСР – полусфера на цилиндрическом основании, hSoC – полусфера на ортогональном конусе, Elli – эллипсоидальное острие, Par – параболическое острие, Нур – гиперболическое острие, OpenCNT – цилиндрическое острие с полым окончанием) в широком диапазоне аспектного соотношения на вершине $\sigma_{apex} \in [1.01; 1000]$ и полуугла при вершине $\theta \in [2^\circ; 20^\circ]$.

2. Определена оптимальная форма лезвийного катода, которая обеспечивает максимальное значение условной площади эмиссии при фиксированном значении полного тока эмиссии. Предложен новый эллипсоидальный профиль распределения высот острий в массиве, который обеспечивает оптимальное равномерное распределение токовой нагрузки по остриям.

3. Впервые разработан метод определения вклада формы эмиттера в степень предэкспоненциального множителя напряжения в уравнении Фаулера–Нордгейма. Метод позволяет определить форму острия по его ВАХ.

4. Предложен и обоснован новый вид функциональной зависимости условной площади эмиссии от напряжённости поля. Разработаны новые координаты для определения эмиссионных параметров полевых катодов.

5. Получены новые данные о составе летучих продуктов, выделяющихся при тренировке и работе нанокompозитных эмиттеров МУНТ–полистирол, ОУНТ–полистирол, графен–полистирол.

6. Разработан пошаговый алгоритм исследования и сравнения свойств многоострийных эмиттеров.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Универсальная формула по определению коэффициента усиления поля на вершине острий различной геометрии. Оптимальная форма эмиттера лезвийного типа. Оптимальный профиль распределения высот острий в массиве, обеспечивающий равномерное распределение токовой нагрузки.

2. Метод определения формы эмиттера по его экспериментальной вольт–амперной характеристике. Предложена степенная зависимость условной площади эмиссии от напряжённости поля. Разработаны новые координаты для построения вольт–амперных характеристик и определения эффективных параметров эмиттеров.

3. Определение состава и кинетики основных летучих продуктов при активации и длительной работе полевых эмиттеров большой площади, на основе нанокмполитов углеродные нанотрубки и графен в полистироле.
4. Алгоритм исследования и сравнения характеристик полевых эмиттеров.

Достоверность и практическая значимость результатов работы

Основные научные положения и выводы базируются на обширном экспериментальном материале, полученном с помощью комплекса современных экспериментальных методик. Высокая степень достоверности результатов обеспечивается их проверенной воспроизводимостью, применением взаимодополняющих методов исследования, а также их согласованностью с результатами других исследователей. Обоснованность предложенных методов определения основных эмиссионных параметров подтверждается согласием результатов 3D моделирования, аналитических и экспериментальных данных.

Разработанные в данной работе новые полулогарифмические координаты для определения эффективных эмиссионных параметров из ВАХ имеют важное значение для устранения расхождения между результатами теоретических расчётов и экспериментальными данными полевых эмиттеров. Разработанная универсальная формула позволяет с точностью до 1.5% определить коэффициент усиления поля на вершине для основных форм острия.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения предложенных методов исследования для технологической оптимизации перспективных эмиттеров. Проведённые расчёты и разработанные формы эмиттеров с оптимизированным профилем геометрии могут быть использованы для совершенствования технологий создания холодных катодов, как составной части устройств вакуумной электроники.

Предложенный алгоритм исследования LAFE является пошаговой инструкцией по тренировке и оценке их эмиссионных свойств. Результатом выполнения алгоритма является паспорт эмиттера, который позволяет проводить эффективное сравнение эмиссионных параметров различных эмиттеров с регулярной структурой и эмиттеров со стохастическим расположением остриёв.

Апробация работы

Представленные в диссертации результаты прошли апробацию в ходе личных устных выступлений и стендовых докладов автора на следующих научных конференциях:

- 1) Школа молодых учёных на Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16), Санкт-Петербург, Россия, 21–25 июня 2016;
- 2) 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, “Saint–Petersburg OPEN 2017”, St. Petersburg, Russia, April 3–6, 2017;
- 3) 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, “Saint–Petersburg OPEN 2018”, St. Petersburg, Russia, April 2–5, 2018;
- 4) Четвёртый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые

материалы и перспективные технологии". Москва, Россия, 27–30 ноября 2018; 5) Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва, Россия, 23–27 ноября 2020; 6) 33rd International Vacuum Nanoelectronics Conference, Lyon, France, July 6–7, 2020; 7) 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference, Lyon, France, July 5–9, 2021; 8) 35th International Vacuum Nanoelectronics Conference, Seoul, Korea, July 5–8, 2022.

Автоэмиссионные исследования нанокompозитных материалов проходили при поддержке РФФИ №12–08–31406–мол_а «Разработка методики изучения и сертификации автоэмиссионных катодов, созданных на основе углеродных нанокompозитных материалов» (2012–2013), а также при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в ИТ сфере №0002235 (2014–2015), «Совершенствование методики исследования автоэмиссионных свойств наноструктурированных материалов». В качестве ответственного исполнителя автор диссертации участвовал в выполнении хозяйственных работ по исследованию наноструктурированных эмиттеров.

На последней конференции по вакуумной электронике (IVNC 2022, Сеул, Южная Корея) стендовый доклад Филиппова С.В. был признан лучшим.

Публикации

Материалы диссертации изложены в 14 публикациях, из них 10 индексируемых публикаций в Web of Science. Список публикаций по теме диссертации приведён в конце автореферата.

Личный вклад автора

Результаты, изложенные в диссертационном исследовании, получены лично соискателем или при его непосредственном участии. Соискатель активно участвовал в постановке задач и разработке методов исследования полевых катодов, являлся основным исполнителем большей части расчётов и проведённых экспериментальных исследований. Анализ результатов выполнен совместно с соавторами опубликованных работ при непосредственном участии соискателя.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 197 наименований. Общий объём диссертации составляет 134 страницы. Работа содержит 69 рисунков и 16 таблиц.

Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы её цель и задачи, изложена научная новизна и практическая значимость результатов, представлены научные положения, выносимые на защиту, сведения об апробации работы, а также описывается личный вклад автора.

В **первой главе** освещены вопросы становления и основных открытий полевой эмиссионной науки. Кратко изложена классическая теория Фаулера–Нордгейма. Анализируются особенности аппроксимаций барьерных функций Шоттки–Нордгейма $t(y)$ и $v(y)$, образующие около двух десятков различных уравнений полевой эмиссии, совокупность которых называется семейством уравнений Фаулера–Нордгейма.

Рассмотрен вопрос проверки экспериментальных данных тестом на соответствие режиму чистой полевой эмиссии с расчётом безразмерного параметра масштабированного поля f^{extr} [12]. Представлены обобщённое [13] и скорректированное [14] уравнения Фаулера–Нордгейма для плотности эмиссионного тока, применимые для эмиттеров, имеющих на поверхности неоднородности с характерными размерами нанометрового масштаба (до 100 нм).

Приведены современные представления о ключевых автоэмиссионных параметрах: коэффициент усиления поля γ_a , условная A_n и формальная A_f площади эмиссии, и об их эффективных аналогах – γ_{eff} и A_{eff} . Описаны два основных подхода к расчёту эффективных автоэмиссионных параметров путём построения в полулогарифмических координатах Фаулера–Нордгейма (ФН-график) и Мёрфи–Гуда (МГ-график) [1а] из экспериментальных и модельных вольт–амперных характеристик (ВАХ) с использованием эмпирического уравнения:

$$I_m = C U_m^k \exp(-B/U_m), \quad (1)$$

где C , B – параметры, рассматриваемые как константы или же как величины, слабо зависящие от приложенного напряжения – U_m , а k – (греч. «каппа») – показатель степени предэкспоненциального множителя напряжения.

Рассмотрены основные факторы, влияющие на интегральное значение параметра k : а) зонная структура материала эмиттера; б) форма барьера на границе эмиттер–вакуум; в) структура атомарных уровней эмиттера; г) зависимость условной площади эмиссии от приложенного напряжения.

Перечислены основные применения полевых катодов в устройствах вакуумной микро– и нанoeлектроники. На основе серийно выпускающихся приборов и разработанных прототипов установлены необходимые условия и требуемые характеристики для применения полевых катодов. Из анализа экспериментальных работ за последние 20 лет определены перспективные материалы – углеродные нанотрубки, графен, вольфрам, кремний, оксид цинка – и перечислены виды эмиссионных структур – острия, лезвия, структурированные и кластерные массивы острий, полевые эмиттеры большой площади со случайным расположением острий.

Кратко рассматриваются существующие экспериментальные методики, основные фундаментальные и прикладные проблемы исследования полевых катодов.

Во **второй главе** изложены методы изготовления исследованных в работе эмиттеров: вольфрамовых острий и нанокompозитных LAFE на основе углеродных материалов: МУНТ/полистирол, ОУНТ/полистирол, многослойные графеновые пластины - МГНП/полистирол (см. Рис.1а-г). Приведено подробное описание экспериментальной установки по исследованию автоэмиссионных характеристик полевых катодов [2а-3а]. Описаны программное обеспечение и использованные в работе методики для исследования LAFE.

Разработанная в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН экспериментальная установка для исследования свойств LAFE сочетает в себе следующие методики (см. Рис.1д): сканирование эмиттера высоким напряжением в различных режимах питания, синхронизированную регистрацию и обработку в режиме реального времени ВАХ, картин свечения полевого эмиссионного проектора (ПЭП) и масс-спектрометрической информации, а также расчёт микроскопических параметров эмиттера на основе получаемых данных.

На основе описанных методик осуществлялась разработка и проверка новых теоретических и экспериментальных подходов к изучению LAFE.

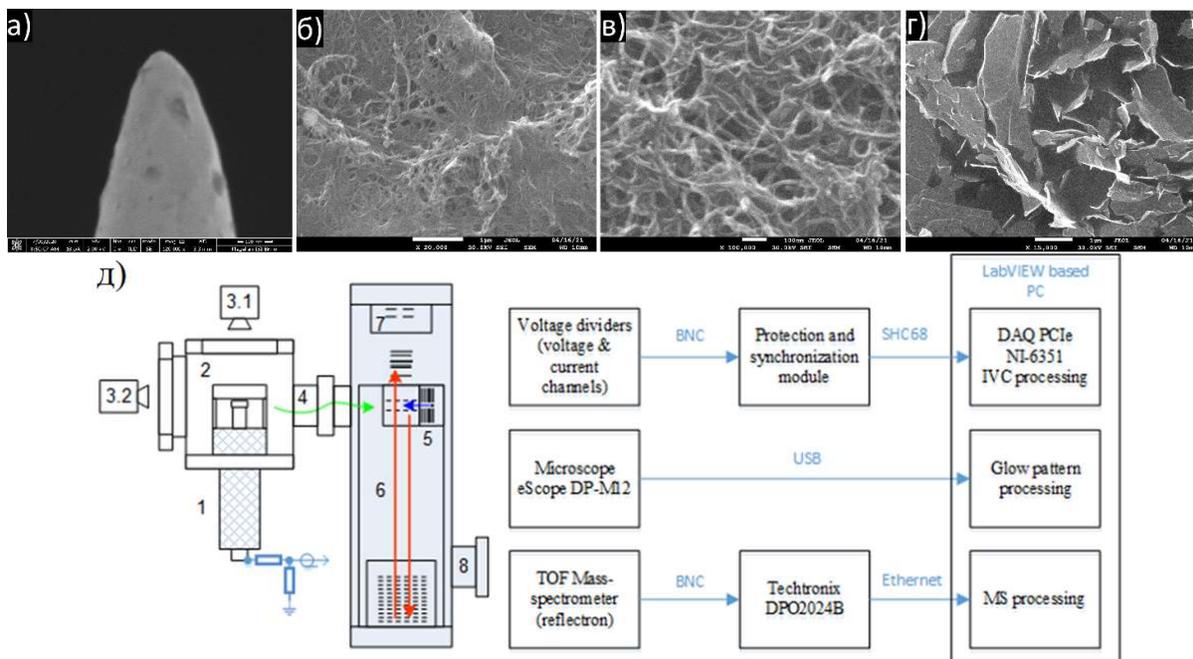


Рис.1. СЭМ изображения исследованных образцов: (а) вольфрамовое острие, нанокompозитные многоострийные эмиттеры - (б) ОУНТ/ПС, (в) МУНТ/ПС, (г) МГНП/ПС. (д) Блок-схема измерительного стенда и методики по исследованию полевых катодов.

В **третьей главе** представлены результаты численного моделирования различных видов эмиттеров (острия, лезвия, массивы острий). Методом конечных элементов были получены распределения локального электрического поля по поверхности одноострийных [4а-6а] и лезвийных эмиттеров [7а] различной геометрии (см. Рис.2а, и Рис.5а). Рассчитаны их ключевые эмиссионные характеристики [5а].

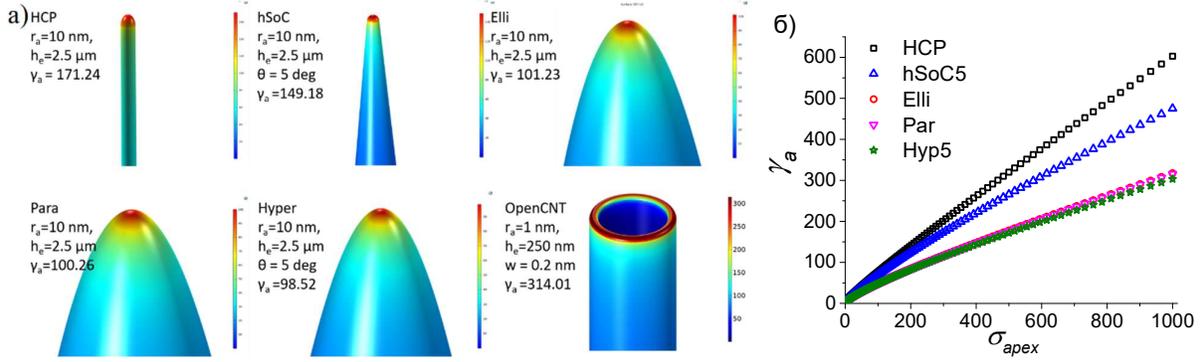


Рис. 2. Моделирование одноострижных эмиттеров: (а) распределение FEF на вершине с геометрическими параметрами: $r_a = 10$ нм, $h = 2.5$ мкм и $\theta = 5^\circ$; (б) атлас рассчитанных значений γ_a для диапазона аспектных соотношений $\sigma_{apex} \in [1.01; 1000]$ при $\theta = 5^\circ$ [4а-6а].

На основе результатов моделирования была разработана универсальная формула по определению FEF на вершине эмиттера [4а]:

$$\gamma_a^{fit} = a[b + (\sigma_{apex})^c]^d, \quad (2)$$

где σ_{apex} – аспектное соотношение на вершине, т.е. отношение высоты эмиттера h к радиусу закругления r_a на его вершине, а коэффициенты a , b , c и d зависят от формы эмиттера. Для эмиттеров hSoC и Нур $\{a, b, c, d\}$ являются функциями от полуугла на вершине – θ и определяются с помощью следующего выражения:

$$a = k_a + \lambda_a \theta^{\mu_a}, \quad (3)$$

где k_a , λ_a и μ_a – подгоночные параметры для коэффициента a . Аналогичное выражение (см. ур.3) относится к коэффициентам b , c и d . В случаях, когда $\theta = 0$ (HCP) или отсутствует (Elli и Par) параметры a , b , c и d являются константами (см. Табл. 1). Погрешность аппроксимации разработанной формулой для диапазона аспектного соотношения при вершине – $\sigma_{apex} \in [10; 1000]$ составила менее 1.15%.

Таблица. 1. Значения аппроксимационных коэффициентов универсальной формулы по определению FEF на вершине острижных эмиттеров.

Форма острия	a	b	c	d	Ошибка аппроксимации, ϵ_{max} , %	
					$\sigma_{apex} \in [1.01; 1000]$	$\sigma_{apex} > 10$
HCP	0.864	0.978	0.530	1.777	3.27	0.35
hSoC5	1.393	1.022	0.763	1.106	2.51	0.31
Elli	0.565	1.159	0.416	2.154	1.16	0.49
Par	0.571	1.125	0.420	2.133	1.14	0.33
Hyp5	0.740	1.084	0.467	1.843	1.56	1.15

Далее рассмотрен вопрос о функциональной зависимости второго ключевого эмиссионного параметра – площади эмиссии от напряжённости приложенного поля. В базовой теории площадь эмиссии используется в качестве формальной связи измеренного (I_m) и условного, т.е. теоретического (I_n) эмиссионных токов с характеристической базовой плотностью тока J_{KC} :

$$I_m = \lambda_C I_n = \lambda_C A_n J_{KC} = A_f J_{KC}, \quad (4)$$

где λ_C – предэкспоненциальный поправочный фактор.

Экспериментально зависимость формальной площади эмиссии A_f от приложенного напряжения была продемонстрирована для вольфрамового острия и многоострийных эмиттеров на основе УНТ и графена [15], а также подтверждена недавними теоретическими исследованиями [16, 17]. В работе [8а] было показано, что для эмиттера, имеющего форму НСР, в ур.(1) возникает существенное изменение, т.н. «сдвиг», показателя степени предэкспоненциального множителя напряжения $\kappa_A = \kappa - \kappa_p$ по сравнению с плоским случаем (κ_p). Было выдвинуто предположение о степенном виде функциональной зависимости условной площади эмиссии A_n от приложенного напряжения U_m (или напряжённости F_a , или масштабированного поля f_a):

$$A_n(F_a) = C_2 U_m^{\kappa_A}, \quad (5)$$

что приводит ур.(1) к следующей форме:

$$I_m = C_1 U_m^{\kappa_p} C_2 U_m^{\kappa_A} \exp\left[\frac{-B}{U_m}\right] = C_2 U_m^{\kappa_A} J_a(F_a), \quad (6)$$

где J_a и F_a плотность тока эмиссии и напряжённость поля, взятые на вершине эмиттера, а C_1 и C_2 константы.

Для эмиттера с радиусом кривизны на вершине r_a этот эффект можно оценить, исследовав зависимость от поля т.н. приведённой условной площади эмиссии $g_n = A_n/(2\pi r_a^2)$ [8а, 16]. С помощью численного моделирования решалась задача определения влияния формы эмиттера на показатель степени предэкспоненциального множителя напряжения κ . Для вышеобозначенных форм острий были построены модельные ВАХ и по наклону графика $g_n(f_a)$ в логарифмических координатах определены эффективные значения κ_A (см. рис.3 а, б) [9а, 10а]. Показано, что для всех форм острий κ_A является функцией масштабированного барьерного поля на вершине f_a , и, следовательно, ещё одной независимой переменной в предэкспоненциальной части уравнения ФН типа. Зависимость κ_A от f_a была получена дифференцированием графика на Рис.3б – $\kappa_A = d\ln\{g_n\}/d\ln\{f_a\}$ от f_a (рис.3в).

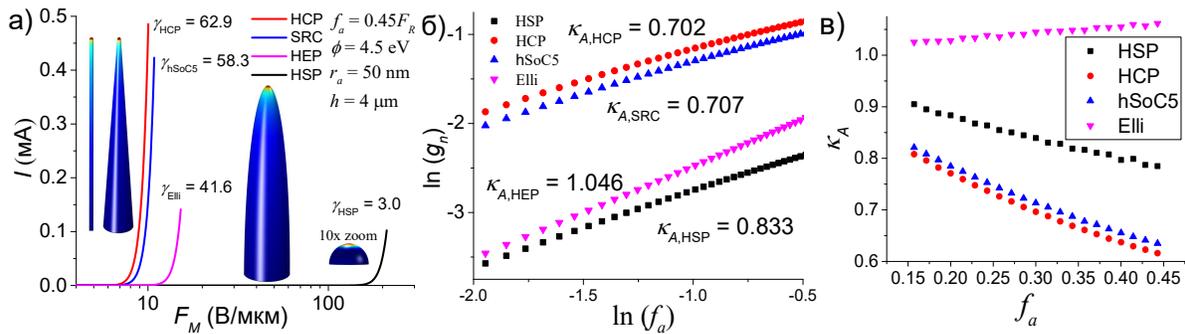


Рис.3. Результаты моделирования параметра приведённой условной площади эмиссии: (а) ВАХ для НСР, hSoC5, Ell и HSP ($\sigma_{apex} = 80$, $\varphi = 4.5$ эВ), построенные в диапазоне полей $f_a \in [0.15; 0.45]$ (рядом с ВАХ указаны значения FEF на вершине γ_a , а также иллюстрация распределения напряжённости поля по поверхности для $f_a = 0.45$); (б) зависимости приведённой условной площади эмиссии g_n и (в) сдвига степени предэкспоненциального множителя напряжения κ_A от барьерного поля f_a [9а, 10а].

Функциональная зависимость площади эмиссии была аппроксимирована простой формулой вида $y = c_n x^{b_n}$ в диапазоне $f_a \in [0.1; 1]$. Для НСР модели были получены значения: $b_n = 0.62$ и $c_n = 0.55$ (по условию нормировки $c_n = g_{n,max}(1)$). В результате были выведены следующие выражения для описания зависимости условной площади от приложенного напряжения, которые позволяют проводить обработку ВАХ в новых полулогарифмических координатах [1a]:

$$A_n = [2\pi r_a^2 g_n(1)] f_a^{\kappa_A} = A_{n,max} f_a^{\kappa_A}, \quad (7)$$

$$I = [2\pi r_a^2 g_n(1) (\gamma_{eff} F_M)^{2-\frac{\eta}{6}+\kappa_A}] a \varphi^{-1} F_R^{\frac{\eta}{6}-\kappa_A} \exp(\eta) \exp(-b\varphi^{3/2}/(\gamma_{eff} F_M)), \quad (8)$$

$$\ln(I/U_m^{2-\eta/6+\kappa_A}) = \ln(R^{\kappa_{power,Fit}}) + S^{\kappa_{power,Fit}}(1/U_m), \quad (9)$$

где F_M – отношение приложенного напряжения U_M к расстоянию между электродами D .

Этот новый метод обработки ВАХ даёт значение эффективного FEF, равное расчётному значению FEF на вершине острия с точностью 0.05%. В то же время эффективные FEF, рассчитанные по стандартным процедурам с помощью ФН-графика и МГ-графика, значительно отличаются от расчётного FEF.

Экспериментальная проверка метода определения приведённой условной площади была проведена на вольфрамовых остриях с эллипсоидальной вершиной и радиусом закругления $r_a = 50 - 60$ нм. В импульсном режиме сканирования были определены эффективные параметры вольфрамового острия (Рис.4) [1a].

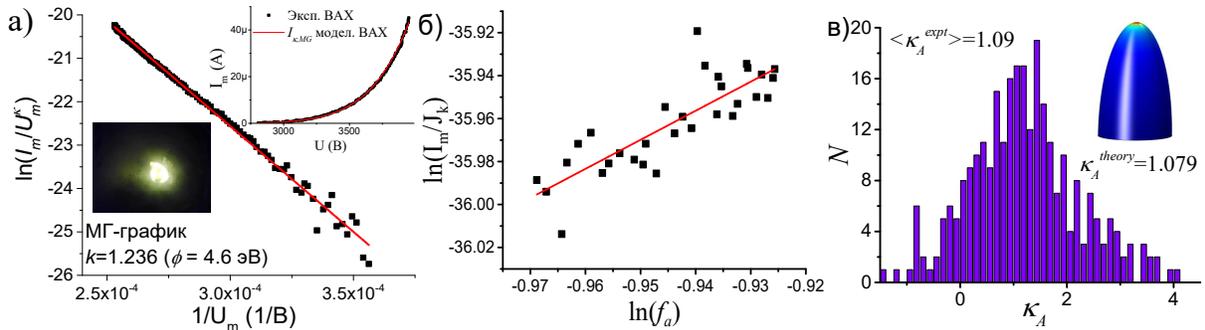


Рис.4. Результаты экспериментального определения параметра площади эмиссии одноострийного металлического эмиттера: (а) ВАХ в координатах МГ (ВАХ в обычных координатах, и соответствующая картина свечения представлены на вставках); (б) зависимость формальной площади эмиссии $A_f = I_m/J_k$ от безразмерного поля в логарифмических координатах; (в) гистограмма и математическое ожидание величины наклона графика в координатах $\ln(I_m/J_k)$ vs $\ln(f_a)$ [1a].

На основе обработки более 300 экспериментальных ВАХ была построена гистограмма значений наклона графика в координатах $\ln(I_m/J_k)$ vs $\ln(f_a)$. Получено значение математического ожидания $\langle \kappa_A^{expt} \rangle = 1.09$. Это значение κ_A хорошо согласуется с теоретическим предсказанием для эмиттера эллипсоидальной формы. Относительная ошибка составила менее 5%. Таким образом экспериментально была показана возможность определения формы острия по его ВАХ [1a].

Одним из недостатков острых эмиттеров является их неспособность выдерживать высокие токи эмиссии. С целью увеличения отбираемых эмиссионных токов исследованы вопросы оптимизации усиления поля на лезвийных эмиттерах [7а] и массивах остриёв [12а]. На Рис.5а изображена полученная с помощью модельных расчётов зависимость условной площади эмиссии для полуэллипсоидального лезвия как функции от длины лезвия σ_{lr} (при фиксированном токе эмиссии в 1 мкА). По сравнению с полуэллипсоидальным острием ($\sigma_{lr}=0$) лезвийный эмиттер при прочих равных геометрических параметрах имеет почти в два раза большие значения условной площади ($\sigma_{lr}=5$). Этот результат стимулирует постановку вопросов о разработке и поиске профиля вершины лезвия с равномерным или же оптимально возможным распределением плотности тока по его поверхности.

На основе НСР модели лезвийного эмиттера была разработана новая форма с выпуклой вершиной в виде полуэллипса [7а]. Кривизна вершины такого эмиттера определяется не только радиусом закругления r_a , но и параметром выпуклости $\alpha = 2l_{hump}/l_{extr}$ (см. Рис.5б). Путём варьирования параметра α был обнаружен оптимум условной площади эмиссии $A_n \sim 29120 \text{ нм}^2$ при кривизне $\alpha \approx 0.66$. Это почти на порядок больше, чем $A_n \sim 3236 \text{ нм}^2$ у НСР лезвия при $\alpha = 0$ (см. Рис.5в).

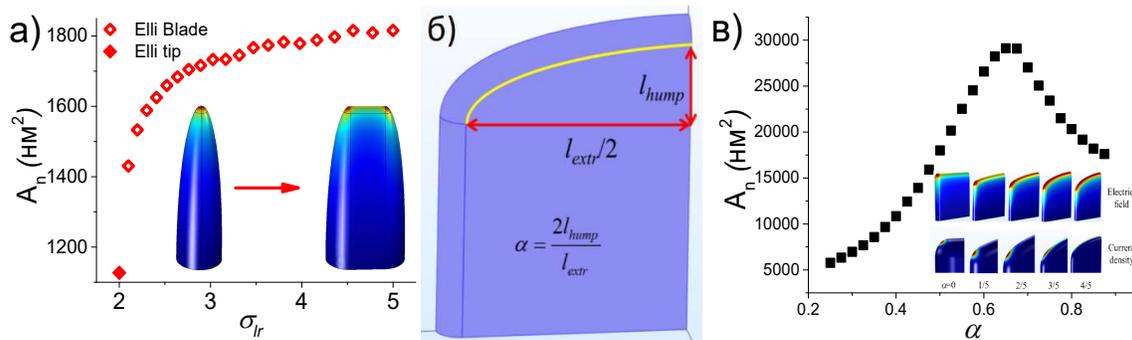


Рис.5. Характеристики условной площади эмиссии A_n лезвийного эмиттера: (а) зависимость A_n от ширины лезвия σ_{lr} для полуэллипсоидального эмиттера (на вставке – распределение поля на лезвийном эмиттере с вершиной оптимальной формы); (б) геометрия эмиттера с выпуклой вершиной в виде полуэллипса; (в) зависимость A_n от кривизны вершины α (на вставке показаны распределения напряжённости поля и плотности эмиссионного тока по поверхности лезвийного эмиттера с разными значениями α) [7а].

Другим способом улучшения эмиссионных параметров и повышения тока эмиссии является распределение нагрузки по отдельно стоящим остриям в массиве. Задача состояла в поиске профиля высот с оптимальным распределением тока по остриям в массиве модельного полевого катода в широком диапазоне нормированного межэмиттерного расстояния – $s_e = h_0/L \in [0.3; 2.5]$ и нормированной ширины массива $\delta x/h_0 \in [2.05; 20.46]$. Был рассчитан оптимальный профиль высот для массива из 11 остриёв: однородный (UP), распределённый в соответствии с функцией Гаусса (GP), параболический (PP) и эллипсоидальный (EP) [12а] (см. Рис.6а).

В оптимальной конфигурации параметры FEF, максимальная плотность тока эмиссии и индивидуальный ток с острия I_i должны быть одинаковыми по всему массиву. Также ожидается, что стандартное отклонение множества локальных токов $\{I_i\}$ будет минимальным. Сравнение распределения токовой нагрузки для смоделированных массивов острий в оптимальной конфигурации показано на Рис.6б.

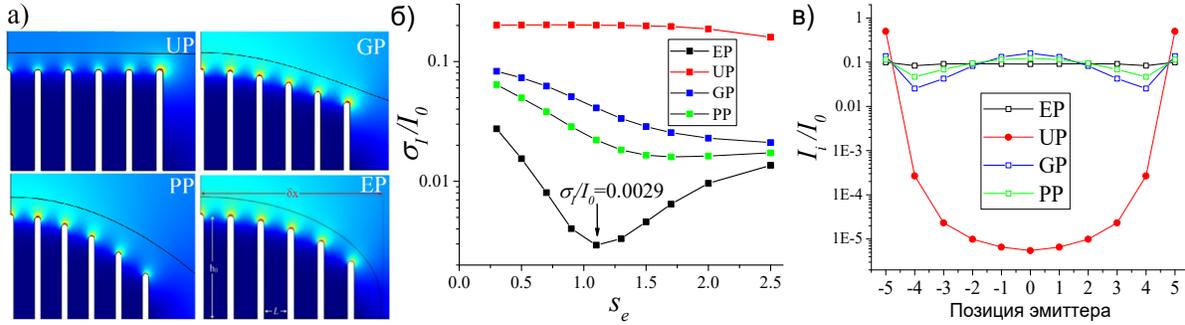


Рис.6. Оптимизация формы массива эмиттеров: (а) геометрия массива из 11 острий с различными видами распределения их высот (параметры модели: $h_0=1500$ нм; $r_a=50$ нм; $s_e=0.3$); (б) нормализованные на общий ток ($I_0 = 1$ мкА) значения стандартного отклонения индивидуальных токов σ_i для массивов разной плотности ($s_e \in [0.3; 2.5]$); (в) индивидуальная токовая нагрузка по остриям. [12а].

Минимальное значение σ_i/I_0 среди всех оптимальных конфигураций составило 0.0029 при расстоянии между эмиттерами $s_e = 1.1$. Заметим, что предложенный ранее способ оптимизации токовой нагрузки по расстоянию между эмиттерами для массивов с остриями одинаковой высоты существенно уступает (по параметру σ_i/I_0 примерно в 70 раз) новой предложенной оптимизации, применяющей вариацию профиля высот.

Четвёртая глава посвящена экспериментальным исследованиям процессов тренировки нанокompозитных LAFE эмиттеров (МУНТ/ПС, ОУНТ/ПС, МГНП/ПС) и переходных процессов при ступенчатом изменении приложенного напряжения (см. Рис.7а) в различных режимах питания: «быстром» и «медленном». Регистрация ВАХ и картин свечения сопровождалась регистрацией изменения состава остаточной атмосферы с помощью подключённого к экспериментальной камере времяпролётного масс-спектрометра.

Общей тенденцией поведения для всех образцов во время тренировки в быстром и медленном режимах при больших токах эмиссии ($I_m > 1$ мА) является возникновение резких скачков эмиссионного тока, которые сопровождаются аналогичным скачкообразным изменением величины остаточного давления в измерительной камере и изменением количества эмиссионных центров. Наиболее существенный по величине вклад в изменение остаточного давления при разрядах вносят компоненты с массовым числом 18 (H_2O) – пары воды, 28 ($N_2/CO/C_2H_4$) – молекулы азота/монооксида углерода/этилена, а также 44 (CO_2) – диоксида углерода, адсорбированные на поверхностях электродов. Кроме того, отчётливо прослеживается связь со скачками эмиссионного тока изменений концентраций массы 12 – атомарного углерода, массы 104 – полистирола, а

также органических радикалов таких как $-\text{CH}_3$, C_2H_2 , C_2H_4 , $-\text{COH}$ (массы 15, 26, 28, 29, соответственно), что свидетельствует об активном разрушении углеродсодержащих структур нанокompозитного образца.

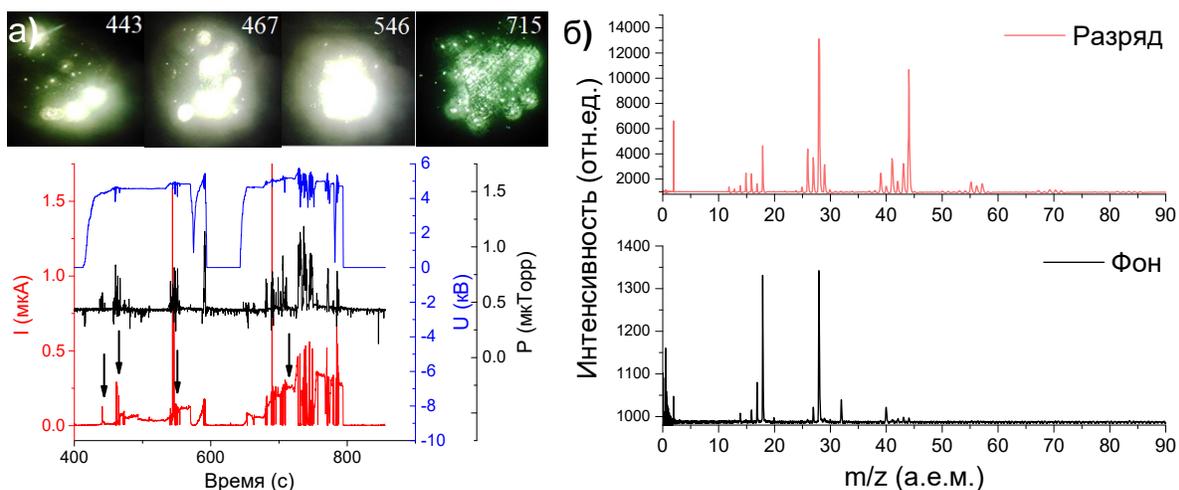


Рис.7. Исследование процесса тренировки нанокompозитного полевого эмиттера: (а) временные зависимости приложенного напряжения, эмиссионного тока и давления остаточной атмосферы в камере во время тренировки образца МГНП/ПС в «быстром» режиме питания (стрелками указаны моменты времени регистрации картины свечения люминофорного экрана ПЭП); (б) фоновый масс-спектр и масс-спектр МГНП/ПС при разряде на уровне амплитуды импульсов тока 1.9 мА.

На примере тренированного, стабильного на уровнях тока ~ 1 мА эмиттера ОУНТ/ПС были изучены переходные процессы, которые происходят при ступенчатом изменении приложенного напряжения [13а]. На Рис.8а показано характерное изменение эмиссионного тока: на начальных ступенях с низким уровнем напряжения (1–3) ток самопроизвольно растёт или стабилен; при увеличении приложенного напряжения ток в пределах ступеней (4–6) начинает снижаться, а при снижении напряжения ток вновь увеличивается со временем (ступени 7–11).

С помощью масс-спектрометрического анализа была зафиксирована корреляция кинетики газовой выделения молекул H_2 , CO и CO_2 с эмиссионным током (см. Рис.8б-г). При этом кинетика паров воды демонстрирует инерционный характер отклика на изменения эмиссионного тока (см. Рис.8е). Причиной такого поведения являются конкурирующие адсорбционно-десорбционные процессы, происходящие как на поверхности катода, так и анода. На основе наблюдений был представлен механизм, описывающий характерное поведение эмиссионного тока LAFE.

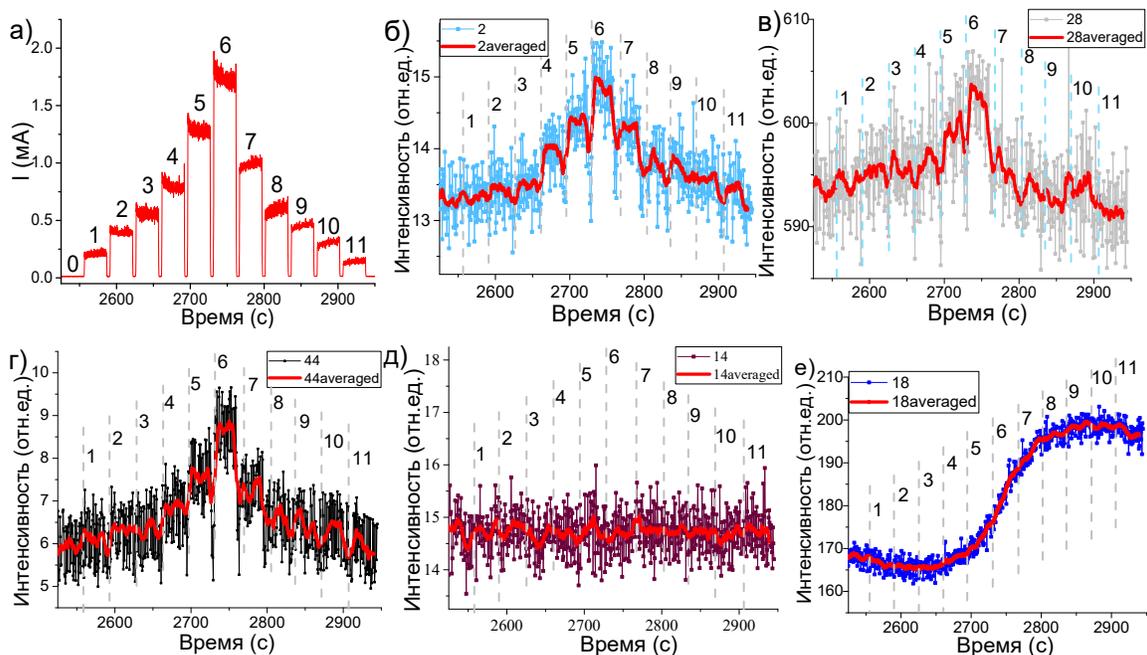


Рис.8. Исследование переходных процессов при ступенчатом изменении уровня напряжения. Временные зависимости: тока эмиссии (а) и интенсивности пиков: H_2 (б), CO/C_2H_4 (в), CO_2 (г), N (д), H_2O (е). Красной линией на графиках (б) – (е) показана усреднённая кривая кинетики (методом скользящего среднего по 15 точкам), а серые пунктирные линии показывают моменты начала импульсов напряжения [13а].

Переходные процессы при ступенчатом изменении напряжения дополнительно были изучены с помощью сопряжённой методики сканирования эмиттера высоким напряжением (в «быстром» режиме) и комплексного анализа картин свечения ПЭП. На Рис.9а, б представлена зависимость от времени уровня тока I_m при ступенчатом уменьшении, а затем росте уровня напряжения. Зарегистрирована линейная зависимость суммарной яркости эмиссионных центров от уровня тока. Для каждой ступени напряжения были рассчитаны гистограммы распределения FEF γ_a индивидуальных эмиссионных центров (см. Рис.9в). На ступени тока $I_m = 0.5$ мА обнаружено существенное изменение распределения γ_a . Так как образец был стабилен, такие изменения γ_a были связаны с уменьшением работы выхода некоторых эмиссионных центров.

Распределение γ_a , полученное на ступени $I_m = 2$ мА, было зафиксировано (предполагалось, что все эмиссионные центры очистились от адсорбатов и их работа выхода $\phi = 4.6$ эВ), а остальные гистограммы были пересчитаны в соответствующее изменение ϕ эмиссионных центров (см. Рис.9г). Анализ отдельных центров показал, что изменение величины работы выхода составляет +1.3 эВ и -0.1–0.3 эВ, что согласуется с литературными данными, описывающими влияние на эмиссию адсорбатов CO (+1.29 эВ) [18] или H_2O (-0.12– 0.2 эВ) [19, 20].

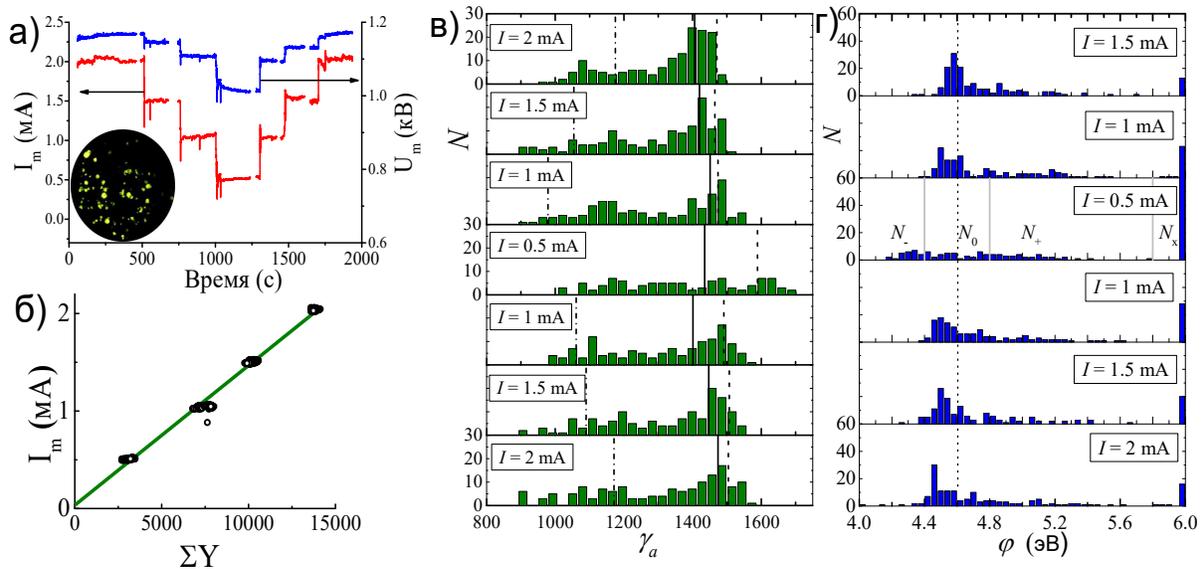


Рис.9. Исследование адсорбционных процессов на поверхности эмиттера при ступенчатом изменении уровня напряжения (быстрый режим питания): (а) зависимость эмиссионного тока и напряжения от времени; (б) зависимость уровня тока от суммарной яркости центров. На вставке показаны картина свечения при $I_m = 2$ мА; гистограммы характеристик эмиссионных центров на разных уровнях тока: (в) коэффициент усиления поля, (г) работа выхода.

На основе использованных методов исследования разработан алгоритм тренировки, исследования и оценки автоэмиссионных характеристик LAFE. Алгоритм состоит в измерении эмиссионных характеристик на разных уровнях тока. На каждом уровне тока регистрируется ВАХ, ВАХ – ФН, картина свечения полевого проектора, далее происходит построение гистограммы распределения эффективных коэффициента усиления поля и площади эмиссии. Максимально возможный стабильный уровень тока эмиссии определяется как последний уровень, проходящий проверку на соответствие режиму чистой полевой эмиссии и имеющий стабильность тока эмиссии не менее 20%. На последнем стабильном уровне происходит оценка равномерности распределения эмиссионных центров по расстоянию и по углу относительно центра эмиттера, а также оценка распределения токовой нагрузки и яркости по участкам поверхности катода. Таким образом формируется паспорт изученного образца, который позволяет проводить эффективное сравнение с другими эмиттерами [3а, 14а].

Основные результаты работы

Расчитано распределение электрического поля, коэффициента усиления поля и плотности эмиссионного тока по поверхности острых и лезвийных эмиттеров разной геометрии, а также массива, состоящего из 11 острий.

Построен «атлас» максимальных значений FEF для наиболее перспективных форм острых эмиттеров: НСР, hSoC, Elli, Par и Нур острия, а также открытая одностенная УНТ (OpenCNT). На основе проведенных расчётов разработана универсальная формула для определения FEF на вершине эмиттера в широком диапазоне геометрических параметров: аспектного соотношения на вершине $\sigma_{apex} \in [1.01; 1000]$ и полуугла при вершине $\theta \in [2^\circ; 20^\circ]$. Погрешность

аппроксимации по этой формуле для диапазона $\sigma_{apex} \in [10; 1000]$ составила менее 1.5%.

Смоделированы ВАХ острийных эмиттеров с использованием нескольких уравнений ФН–типа. По модельным ВАХ построены и выведены зависимости приведённой условной площади эмиссии g_n и сдвига показателя степени предэкспоненциального множителя напряжения k_A от барьерного поля на вершине f_a .

Разработана экспериментальная методика определения формы острия по его ВАХ, основанная на накоплении статистических данных в координатах $\ln(I_m/J_k)$ и $\ln(f_a)$. Методика верифицирована на примере одноострийных вольфрамовых эмиттеров. Расхождение экспериментальных и рассчитанных значений k_A составило 5%.

Показана принципиальная возможность оптимизации индивидуальной токовой нагрузки для массивов любой плотности острий. Предложен эллипсоидальный профиль распределения высот острий в массиве, который обеспечивает высокую токовую нагрузку – с минимальным разбросом индивидуальных токов.

Разработана и исследована новая, оптимальная форма лезвийного эмиттера с полуэллипсоидальной кромкой вершины, имеющая оптимальное распределение плотности эмиссионного тока и максимальное значение условной площади эмиссии при фиксированном уровне тока.

Проведено экспериментальное изучение процессов активации нанокompозитных LAFE: МУНТ/ПС, ОУНТ/ПС, МГНП/ПС. На основе взаимодополняющих методик сканирования высоким напряжением, масс–спектрометрического анализа и анализа картин свечения ПЭП разработаны новые экспериментальные подходы к исследованию LAFE. Изучены переходные процессы при ступенчатом изменении приложенного напряжения. Получены новые данные о летучих продуктах, выделяющихся во время работы эмиттера. Построен эмиссионный профиль эмиттера и проведена оценка изменений работы выхода эмиссионных центров для разных уровней тока. Предложена модель, описывающая характерное поведение эмиссионного тока при изменении уровня напряжения.

Разработан алгоритм тренировки, исследования и оценки автоэмиссионных характеристик LAFE, результатом выполнения которого является создание «паспорта» эмиттера. Данный паспорт необходим для сравнения свойств полевых катодов и оптимизации технологии их изготовления.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ТО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [1a] Popov E.O., **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Knápek A. Comparison of the effective parameters of single–tip tungsten emitter using Fowler–Nordheim and Murphy–Good plots // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* – 2022. – Т. 40. – №. 2. – С. 024201-1-8. WOS:000761032800001.
- [2a] Kolosko A.G. , **Filippov S.V.**, Popov E.O., Ponyaev S.A., Shchegolkov A.V. Investigation of the current level instability of the multi-tip field emitters with computerized field emission projector // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* – 2020. – Т. 38. – №. 6. – С. 062806-1-7. WOS:000595353000002.
- [3a] **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Ryazanov R.M., Kitsyuk E.P., Popov E.O. Investigation of multi–tip large area emitters using computerized field emission projector // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2019. – Т. 525. – С. 012051–1–9. WOS:000490925000051.
- [4a] Dall’Agnol F.F., **Filippov S.V.**, Popov E.O., Kolosko A.G., de Assis T.A. Determining the field enhancement factors of various field electron emitters with high numerical accuracy // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* – 2021. – Т. 39. – №. 3. – С. 032801-1-11. WOS:000636341300001.
- [5a] **Filippov S.V.**, Popov E.O., Kolosko A.G. Modeling basic tip forms and its effective field emission parameters // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* – 2021. – Т. 39. – №. 4. – С. 044002-1-7. WOS:000756021900003.
- [6a] **Filippov S.V.**, Popov E.O., Kolosko A.G. Numerical simulations of field emission characteristics of open CNT // *Ultramicroscopy.* – 2021. – Т. 230. – С. 113362-1-4. Sco_ID - 2-s2.0-85111910781.
- [7a] **Filippov S.V.**, Dall’Agnol F.F., de Assis T.A., Popov E.O., Kolosko A.G. Properties of blade–like field emitters // *Ultramicroscopy.* – 2022. – Т. 233. – С. 113462-1-7. WOS:000787631800006.
- [8a] Forbes R.G., Popov E.O., Kolosko A.G., **Filippov S.V.** The pre–exponential voltage–exponent as a sensitive test parameter for field emission theories // *Royal Society Open Science.* – 2021. – Т. 8. – №. 3. – С. 201986-1-19. WOS:000627881400001.
- [9a] **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Popov E.O., Forbes R.G. Behavior of notional cap–area efficiency (g_n) for hemisphere–on–plane and related field emitters // 2021 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2021. – С. 1-2. WOS:000742045500048.
- [10a] **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Popov E.O., Forbes R.G. Field emission: calculations supporting a new methodology of comparing theory with experiment // *Royal Society Open Science.* – 2022. – Т. 9. – С. 220748. Sco_ID - 2-s2.0-85143676784.
- [11a] Popov E.O., **Filippov S.V.**, Kolosko A.G. Processing of experimental current–voltage characteristics of single tip emitters taking into account the functional dependence of the emission area on the applied voltage // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* – 2023. – Т. 41. – №. 1. – С. 012801-1-7.
- [12a] **Filippov S.V.**, Dall’Agnol F.F., Popov E.O., Kolosko A.G., de Assis T.A. Reaching homogeneous field emission current from clusters of emitters with non-

uniform heights // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2023. – Т. 41. – №. 1. – С. 010601-1-5.

[13a] **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Popov E.O. Outgassing during large area field emitter operation in the diode system // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2022. – Т. 40. – №. 2. – С. 024002-1-6. WOS:000761559900001.

[14a] **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Popov E.O., Demin G.D., Makhboroda M.A., Djuzhev N.A., Gryazneva T.A., Korotkov S.Y. Investigation of the emission properties of a silicon blade-type cathode // IOP Conference Series: Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Т. 1400. – №. 5. – С. 055011-1-6. WOS:000562316200124.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Collins C.M., Parmee R.J., Milne W.I., Cole M.T. High Performance Field Emitters // Advanced Science. – 2015. – Т.3. – №. 5. – С. 1500318-1-8.

[2] Grzebyk T., Szyszka P., Krysztof M., Górecka-Drzazga A., Dziuban J. MEMS ion source for ion mobility spectrometry. Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2019. – Т. 37. – №. 2. – С. 022201-1-6.

[3] Yoo S.T., Lee J.Y., Rodiansyah A., Yune T.Y., Park K.Ch. Far UVC light for E.coli disinfection generated by carbon nanotube cold cathode and sapphire anode // Current Applied Physics. – 2021. – Т. 28. – С. 93–97.

[4] Sheshin E.P., Kolodyazhnyj A.Yu., Chadaev N.N., Getman A.O., Danilkin M.I., Ozol D.I. Prototype of cathodoluminescent lamp for general lighting using carbon fiber field emission cathode // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2019. – Т. 37. – №. 3. – С.031213-1-5.

[5] Wen Z., Wu Y., Zhang Zh., Xu Sh., Huang Sh., Li Y. Development of an integrated vacuum microelectronic tactile sensor array // Sensors and Actuators A: Physical. – 2003. – Т. 103. – №. 3. – С. 301-306.

[6] Zhang J., Wei J., Li D., Zhang H., Wang Y., Zhang X. A Cylindrical Triode Ultrahigh Vacuum Ionization Gauge with a Carbon Nanotube Cathode // Nanomaterials. – 2021. – Т. 11. – №. 7. – С.1636-1-11.

[7] Kinoshita J., Ikeda R., Adachi M., Shiraki R., Morita T., Yamamoto N., Nakano M., Ohkawa Y., Funaki I. Position and attitude tolerances of carbon nanotube field emission cathode as a neutralizer in an ion engine system // Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences. – 2021. – Т. 64. – №. 5. – С. 288-291.

[8] Ohkawa Y., Okumura T., Iki K., Okamoto H., Kawamoto S. Operation of a carbon nanotube field-emission cathode in low Earth orbit // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2019. – Т. 37. – №. 2. – С. 022203-1-4.

[9] Lee Y.Z., Puett C., Inscoc C.R., Jia B., Kim C., Walsh R., Yoon S., Kim S.J., Kuzmiak C.M., Zeng D., Lu J., Zhou O. Initial Clinical Experience with Stationary Digital Breast Tomosynthesis // Academic Radiology. – 2019. – Т. 26. – №. 10. – С. 1363–1372.

[10] NuRay Technology Co.Ltd, URL: <http://www.nuraytech.com/en/col.jsp?id=103>.

- [11] Fowler R.H., Nordheim L. Electron emission in intense electric fields // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1928. – T. 119. – №. 781. – C. 173-181.
- [12] Forbes R.G. Development of a simple quantitative test for lack of field emission orthodoxy // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2013. – T. – 469. C. – 20130271.
- [13] Kyritsakis A., Xanthakis J.P. Derivation of a generalized Fowler–Nordheim equation for nanoscopic field-emitters // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2015. – T. 471. – №. 2174. – C. 20140811-1-10.
- [14] Biswas D., Ramachandran R. Higher order curvature corrections to the field emission current density // Journal of Applied Physics. – 2021. – T. 129. – №. 19. – C. 194303-1-8.
- [15] Popov E.O., Filippov S.V., Kolosko A.G., Romanov P.A., Forbes R.G., Extracting formal emission area by on-line processing of current-voltage data, using FN-type equations for the Schottky-Nordheim barrier // 2016 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2016. – C. 177–178.
- [16] Jensen K.L., Introduction to the Physics of Electron Emission. Chichester. – UK, Wiley. – 2018, 672 p.
- [17] Biswas D., Ramachandran R. Curvature correction to the field emission current // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2019. – T. 37. – №. 2. – C. 021801.
- [18] Li Z., Wang Ch.-Y. First-principles study of field emission properties of gas adsorption on the carbon nanotubes // Chemical Physics. – 2006. – T. 330. – C. 417–422.
- [19] Li J., Yan X., Gou G., Wang Zh., Chen J. Engineering the field emission properties of graphene film by gas adsorbates // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – T. 16. – C. 1850-1855.
- [20] Hwang Y.G., Lee Y.H. Adsorption of H₂O molecules at the open ends of singlewalled carbon nanotubes // Journal of the Korean Physical Society. – 2003. – T. 42. – №. 3. – C. S267-S271.