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

На правах рукописи

Чумак Максим Александрович

Влияние оксидных покрытий на полевые эмиссионные характеристики углеродных нанотрубок

Специальность 1.3.5 – физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2025

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. циклотронной лаборатории Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физикотехнический 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 автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Защита состоится «<u>19</u>» <u>июня</u> 2025 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 «<u>15</u>» <u>апреля</u> 2025 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Курскиев Глеб Сергеевич, к.ф.-м.н., научный сотрудник

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными кандидатами для производства различных микроразмерных устройств. В литературе значительное внимание уделяется исследованию источников свободных электронов, основанных на эффекте автоэмиссии. Источники могут быть использованы для создания фотоэлектрических преобразователей, систем электронной нанолитографии, усилителей электрических сигналов (ламп бегущей волны), мониторов, рентгеновских аппаратов, ламп, газовых сенсоров, микроскопов и др. [1-3].

Полевые эмиттеры на основе УНТ обеспечивают низкие пороговые поля [4] и позволяют получать высокие эмиссионные токи (~ 2 мкА для одной одностенной УНТ [5]). Установлено, что пороговое поле автоэмиссии составляет 1–3 В/мкм для УНТ [6]. Низкое пороговое поле автоэмиссии УНТ связано с большим аспектным отношением, высокой проводимостью [7]. В вакуумной электрической системе с плоскими электродами УНТ обеспечивает усиление электрического поля на своей вершине до 2000 [7], что существенно больше, чем у других острийных эмиттеров. Например, кремниевые пирамидки демонстрируют усиление до 500 [8], нанокристаллы Si – до 1200 [9], нанокристаллы ZnO – до 800 [10], графен – свыше 100 [11].

Нанесение тонкой пленки широкозонного оксида металла (МеО) на поверхность углеродных нанотрубок (УНТ) представляет собой перспективный подход к созданию стабильных и однородных эмиттеров автоэлектронов. В литературе уже были рассмотрены автоэмиссионные катодные структуры с такими оксидами, как TiO₂ [12], ZnO [13, 14], MgO [15], RuO₂ [16, 17], CuO [18], NiO [19], IrO₂ [20, 21], HfO₂ [22], показавшие не только улучшенные характеристики полевой эмиссии, но и значительно увеличенную стабильность. Несмотря на прогресс в этой области, полное и всестороннее понимание процессов и механизмов, определяющих эмиссию электронов с таких поверхностей, пока не достигнуто. Оксиды металлов, покрывающие поверхность УНТ, могут иметь аморфную или кристаллическую структуру и различные фазовые и стехиометрические составы. Это разнообразие может значительно повлиять на процесс переноса заряда в таких системах, а также на общую электронную структуру эмиттеров, что, в свою очередь, окажет существенное влияние на автоэмиссионные характеристики катодов. В свою очередь, подробные исследования структурных и электронных особенностей оксидов металла и их корреляции с улучшенными полевыми эмиссионными характеристиками нанокомпозитов типа УНТ/МеО были проведены не в полной мере.

Проведение исследований по нанесению металл-оксидных покрытий на углеродные нанотрубки для улучшения полевой эмиссии представляет большой интерес с точки зрения создания новых электронных устройств. Ожидается, что разработка источников электронов на основе полевой эмиссии на покрытых оксидами металлов углеродных нанотрубках сможет значительно улучшить их технические характеристики и повысить их конкурентоспособность на рынке в различных сферах науки и техники.

Цели и задачи диссертационной работы

Цель работы заключается в комплексном исследовании физических закономерностей влияния тонкопленочных металл-оксидных покрытий на полевые эмиссионные свойства углеродных нанотрубок с использованием методов автоэмиссионных испытаний и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработка и верификация новых теоретических и экспериментальных подходов по изучению влияния оксидов металлов на улучшение полевой эмиссии УНТ.

2. Устранение расхождения представлений о влиянии покрытий из оксидов металлов на полевую эмиссию УНТ с помощью проведения измерений характеристик полевой эмиссии и спектральных методов исследования нанокомпозитных полевых катодов вида УНТ/МеО.

3. Изучение закономерностей и механизма полевой эмиссии нанокомпозитных катодов, представляющих собой УНТ, покрытые нанометровыми пленками оксидов металлов, проведением измерений параметров их электронного строения.

4. Установление связи между структурными, энергетическими и эмиссионными характеристиками нанокомпозитных катодов на основе УНТ, покрытых оксидами металлов.

5. Выявление оптимальных электрофизических параметров сверхтонких оксидных пленок, нанесенных на УНТ, обеспечивающих наилучшие эмиссионные характеристики нанокомпозитных катодов вида УНТ/МеО.

6. Разработка новых полевых эмиссионных структур на основе УНТ, покрытых оксидами металлов с оптимальными эмиссионными характеристиками.

Научная новизна

1. Получены стабильные токи полевой эмиссии для углеродных нанотрубок, покрытых тонкими слоями NiO и TiO₂, на уровне 1.5 - 3 мА.

2. Представлена возможность снижения и настройки работы выхода автоэмиссионных катодов УНТ/NiO путем изменения химического состава оксидной пленки в результате термического отжига.

3. Проведены исследования спектров валентной зоны и работы выхода тонких пленок NiO и TiO₂, осажденных на поверхность углеродных нанотрубок методом атомно-слоевого осаждения.

4. Подтверждено снижение работы выхода методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии по отсечке вторичных электронов для автоэмиссионных катодов на основе углеродных нанотрубок, покрытых тонкими соями TiO₂.

5. Установлено, что нанокомпозитные катоды, включающие УНТ в сочетании с NiO или TiO₂, не требуют предварительной тренировки для активации эмиттера, в отличие от катодов, изготовленных из чистых УНТ. В частности, не наблюдается существенного ухудшения характеристик эмиссионных центров под воздействием случайных вакуумных пробоев.

6. Установлено, что прохождение теста на соответствие классическому закону полевой эмиссии Фаулера-Нордгейма (теста на «ортодоксальность») зависит от геометрических особенностей полевых катодов, при которых локальные электрические поля лежат в допустимых пределах.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Снижение работы выхода автоэмиссионных катодов с использованием тонких покрытий из оксидов металлов, таких как TiO₂, обладающих более низкой работой выхода (3.68 эВ при толщине оксидного слоя 6 нм), чем у чистых УНТ (4.95-4.98 эВ), что согласуется с уменьшением локальных электрических полей, требуемых для осуществления автоэлектронной эмиссии.

2. Изменение химического состава в результате термического отжига оксидной пленки нанокомпозитных катодов УНТ/NiO (при толщине пленки 7.5 нм), приводит к снижению

работы выхода с 4.48 до 3.21 эВ, а также к снижению пороговых макроскопических полей, требуемых для возникновения автоэлектронной эмиссии.

3. Нанокомпозитные полевые катоды УНТ/NiO и УНТ/TiO₂ работают в автоэмиссионном диапазоне полей, характерном для классического закона полевой эмиссии (тест Форбса), которые находятся в пределах допустимых значений и соответствуют стандартному автоэмиссионному режиму.

4. Для нанокомпозитных полевых катодов УНТ/NiO и УНТ/TiO₂ отсутствует этап тренировки или активизации эмиттера, характерного для катодов на основе чистых УНТ, а именно: не происходит заметной деградации центров эмиссии в результате случайных вакуумных разрядов.

Научная и практическая значимость результатов

Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования имеющихся моделей полевой эмиссии острий, покрытых оксидами металлов. Подробное изучение структурных и электронных свойств оксидов металлов, нанесенных на УНТ, и выявление взаимосвязи между ними и полевыми эмиссионными характеристиками нанокомпозитных катодов дает возможность проводить оптимизацию катодных структур такого типа. Работы выхода, полученные прямыми измерениями методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией по отсечке вторичных электронов для острийных катодов, покрытых оксидами металлов, может быть полезна для оценки эффективных параметров эмиссии, таких как коэффициенты усиления поля и площади эмиссии, прямое измерение которых не осуществляется. Предложенный комплекс методов исследования структурных и зонных характеристик может быть использован для дальнейшего совершенствования холодных катодов на основе остриев, покрытых оксидами металлов, для применения в устройствах вакуумной электроники.

Достоверность 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 аналитических и экспериментальных данных.

Методология и методы исследования

Для характеризации структур нанокомпозитных полевых катодов были применены сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и дифракция электронов на выбранных участках (SAED), рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), рентгеновская фотоэлектронная (РФЭС). Для исследования автоэмиссионных катодов спектроскопия применялась разработанная в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН экспериментальная установка, имеющая диодную систему электродов, расположенных в вакуумной камере, и сочетающая в себе следующие сканирование эмиттера высоким методики: полевого напряжением питания, синхронизированную регистрацию и обработку в режиме реального времени ВАХ и картин свечения люминофорного экрана, а также расчёт микроскопических параметров эмиттера.

Апробация работы

Представленные в диссертации результаты были получены в период 2017-2024 гг и прошли апробацию в ходе устных выступлений и стендовых докладов, сделанных лично автором на следующих научных конференциях: 1) International conference PhysicA.SPb/2021. Chumak M.A., Rokacheva A.A., Filatov L.A., Kolosko A.G., Filippov S.V., Popov E.O. «Fabrication and complex investigation of LAFE based on CNT by PECVD with island catalyst»; 2) 33rd International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC 2020. Chumak M., Sayfullin M., Nikiforov K. «Numerical Simulation of Surface Morphology of Two-Tier Microsized Matrix Structure of SiC FEA»; 3) 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC 2021. Chumak M.A., Rokacheva A.A., Filatov L.A., Bizyaev I.S., Popov E.O., Filippov S.V., Kolosko A.G. «Degradation of an emitter based on VACNT made by DC-PECVD during field emission»; 4) 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC 2021. Evsikov I.D., Demin G.D., Gryazneva T.A., Makhiboroda M.A., Djuzhev N.A., Pankratov O.V., Popov E.O., Filippov S.V., Kolosko A.G., Chumak M.A. «Experimental study of the multi-tip field emitter based on the array of silicon pyramidal microstructures»; 5) 19th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS) 2019 Kolosko A.G., Filippov S.V., Chumak M.A., Popov E.O., Demin G.D., Evsikov I.D., Djuzhev N.A. «Features of evaluating properties of field emitters using effective parameters».

Публикации

Материалы диссертации изложены в 12 публикациях в отечественных и зарубежных изданиях, в том числе в 11 публикациях, индексируемых в Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора

Личный вклад состоит в постановке цели и задач диссертационного исследования, в изготовлении, комплексной характеризации, изучении морфологии, электронной и геометрической структуры образов, проведении экспериментов и обработке экспериментальных данных, анализе и публикации результатов работы. Интерпретация, обсуждение и выявление физических закономерностей исследуемых процессов проводились совместно с научным руководителем и с соавторами публикаций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений, списка использованной литературы, включающего 217 наименований. Общий объем диссертации составляет 136 страницы. Работа содержит 68 рисунков и 7 таблиц.

Основное содержание работы

Во <u>введении</u> обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее 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 <u>первой главе</u> освещены основополагающие аспекты теории полевой эмиссии. Представлены современные достижения в области создания автоэмиссионных катодов, а также фундаментальные и прикладные проблемы применения полевых катодов. Рассмотрены работы по исследованию полевой эмиссии нанокомпозитных катодов на основе УНТ, покрытых оксидами металлов, физические закономерности эмиссии для таких структур, а

Кратко рассматриваются также технологии ИХ изготовления. существующие фундаментальные и прикладные проблемы экспериментальные методики, основные исследования полевых катодов.

Многочисленные исследования отмечают положительное влияние металл-оксидных покрытий на автоэмиссию УНТ, приводящих к снижению порогового поля и поля включения эмиссии, а также к стабилизации тока. Механизм, описывающий улучшение полевой эмиссии острийных катодов при нанесении на них оксидных покрытий представлен в работе [18]. Согласно этой модели, на зонной диаграмме контакта металлического острия и тонкой оксидной пленки (диэлектрика), внесенных во внешние сильное электрическое поле, электрон туннелирует через барьер, образованный в месте контакта металла и оксида в зону проводимости последнего, и транспортируется к границе раздела оксид-вакуум, где туннелирует через барьер в вакуум. Высота потенциального барьера зависит от работы выхода оксида металла, нанесенного на эмитирующее острие.

В данной работе для обработки ВАХ эмиссии применяется обновленная версия уравнения Фаулера – Нордгейма, представляющая собой уравнение Мерфи-Гуда в приближении Елинсона-Шредника [23]:

$$I = S_{eff} \frac{a_{FN}}{1.1} \varphi^{-1} \alpha_{eff}^2 U^2 \exp(1.03\eta) \exp(-0.95b_{FN} \varphi^{3/2} \frac{1}{\alpha_{eff} U})$$
(1)

 $\beta_{eff} = \alpha_{eff} d_{sep}$ где, $\eta = b_{FN} \varphi^{3/2} / F_R = b_{FN} c_s^2 \varphi^{-1/2}$, $F_R = \varphi^2 c_s^{-2}$ – поле снятия барьера, $c_s^{2} = 1.439965 \cdot 10^{-9} \, \text{эB}^2 \text{м/B}$ - постоянная Шоттки, $a_{FN} = 1.541433 \cdot 10^{-6} [A \cdot 3B/B^2]$ и $b_{FN} = 6.830890 \cdot 10^9 [3B^{-3/2} \cdot B/M]$ – первая и вторая константы Фаулера-Нордгейма, φ – работа выхода эмиттера [эB], β_{eff} – эффективный коэффициент усиления поля на кончике эмиттера, Seff – эффективная площадь эмиссии, U – прикладываемое внешнее напряжение, *d*_{sep} – межэлектродное расстояние.

Во второй главе представлено описание технологий синтеза УНТ на Si подложках каталитическим методом плазменно-стимулированного химического осаждения из газовой фазы (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD) (рис. 1) на постоянном токе [6а], а также рост тонких пленок NiO [11a] и TiO₂ [12a] методом атомно-слоевого осаждения (ACO) на поверхность УНТ для изготовления нанокомпозитных катодов вида УНТ/ТіО2 и УНТ/NiO.



Рис. 1. Диаграмма синтеза УНТ для образцов С1-С4 [6а].

Фотография установки АСО представлена на рис. 2а. Схема и фотография установки для роста УНТ методом PECVD приведены на рис. 26-в. Схема экспериментальной установки и методики по исследованию автоэмиссионных характеристик полевых катодов показаны на рис. 2г. Описание методики исследования полевой эмиссии подробно изложено в работе [24].

(2)



Рис. 2. (а) Фотография установки ACO Picosun R-150 для получения пленок оксидов металлов; (б) схема установки PECVD для выращивания массив BOУHT: 1 - подача газовой смеси, 2 - анод, 3 - плазма, 4 - подложка, 5 - катод, 6 - танталовый щит, 7 - нагреватель, 8 - пьедестал, 9 - термопара, 10 – разъем для подключения вакуумного насоса; (в) фотография установки PECVD с газораспределительной системой для роста УНТ на плоских подложках [ба]; (г) общая схема установки для исследования полевой эмиссии: 1 – высоковольтный ввод, 2 – измерительные вводы, 3 – полевой катод, 4 – толстое вакуумное стекло, 5 – место крепления вольфрамовой сетки, 6 – плоский стеклянный коллектор со слоем люминофора, 7 – длиннофокусный USB-микроскоп (DP-M12 USB eScope), 8 – анодная система, 9 – катод, 10 – разъем для подключения вакуумного насоса.

В <u>третьей главе</u> описываются результаты отработки технологий синтеза УНТ методом PECVD [1a-5a], комплексной характеризации массивов УНТ [6a], а также нанокомпозитных катодов УНТ/NiO [10a-11a] и УНТ/TiO₂ [12a].



Ha этапе отработки технологии роста УНТ получены образцы C1 C4, _ которые представляют собой массивы УНТ разной геометрии, выращенные Siна подложке методом PECVD. полностью покрывающие площадь подложки 1x1 см² (рис. Образец C1 представляет собой дискретные вертикально ориентированные

Рис. 3. СЭМ изображения различных массивов углеродных нанотрубок: С1 – По, дискретные вертикально ориентированные короткие УНТ (а-б); С2 – толстое 3). ковровое покрытие из УНТ (в-г); С3 – плотный массив с вертикально при ориентированными длинными УНТ (д-е); С4 – плотный массив с короткими диятрубками (ж-з) [ба].

короткие УНТ (средняя длина 200 нм), УНТ образца С2 образуют толстое ковровое покрытие (толщиной около 20 мкм), С3 - плотный массив с вертикально ориентированными УНТ и С4 - плотный массив с короткими нанотрубками [6а].

Далее в работе представлены исследования структуры нанокомпозитных катодов УНТ/NiO [11a]. Образцы S1 – S4 представляют собой массивы УНТ, выращенные на Siподложке площадью 1x1 см² методом PECVD. Подробные снимки показывают, что образцы S1-S3 образованы короткими УНТ, а в образце S4 – массив с длинными УНТ (см. Рис. 4). ПЭМ изображение для УНТ образца S1 (см. Рис. 5а) демонстрирует, что Ni-катализатор, расположенный на свободных концах нанотрубок, представлял собой монокристалл и имел вытянутую форму. Для образца S1 четко различимо число стенок нанотрубок, в среднем равное 30 (см. Рис. 5б). На рисунке 5в-г и 5ж-з представлены ПЭМ изображения образцов S2 и S4. Как видно из изображений, УНТ покрыты сплошным слоем NiO. Четко различимая граница между внешними стенками трубок и оксидным слоем позволяет оценить толщину оксида примерно равную 3.8 нм для S2 и S4, для которых число циклов ACO составило 95. Оксидное покрытие имеет поликристаллическую структуру. Также, согласно ПЭМ изображениям, в пленке присутствовала аморфная фаза NiO, не проявившая периодичности в расположении атомов. Композит с большим количеством циклов ACO роста пленки NiO показан на рисунке 5д, е. Изображения показывают, что толщина пленки возросла до 7.6 нм, что привело к увеличению содержания кристаллической фазы в покрытии, а также к увеличению размеров самих кристаллитов NiO.



Рис. 4. СЭМ изображения структур с ультракороткими нанотрубками (S1-S3) средней длиной 300 нм (a); (б) детальное изображение ультракоротких нанотрубок; (в) – структура с плотнорасположенными УНТ (7 мкм); (г) изображение структур типа с длинными нанотрубками S4 [11а].



Рис. 5. ПЭМ изображения ультракоротких трубок (300 нм) из образца S1 (а, б), S2 (в, г), S3 (д, е) и длинных трубок (7 мкм) из образца S4 (ж, з) [11а].



Рис. 6. SAED для S1 (a), S2 (б), S3 (в) и S4 (г) [11а].

компоненты C1s спектра и их положение (см. Рис. 7а) [25]. Деконволюция спектра O1s была произведена следующим образом: нестехиометрическая форма NiO при энергии 530.95 эВ; C-O-C при 533.39 эВ; O=C-O при 532.57 эВ; OH при 531.86 эВ и SiO_x из окисленной подложки Si при 533.02 эВ (см. Рис. 7б). Такие же пики появились при деконволюции спектров C1s и O1s образцов (S2-S4) с небольшими сдвигами энергий связи компонентов (см. Рис. 7в-д). Положение и форма спектра Ni2p, а также деконволюция совпадают с литературными данными [26]. Установлено, что NiO при толщинах в несколько нанометров, выращенный на УНТ при термообработке при температуре 350 °C, изменяет свой стехиометрический состав в сторону образования кислородных вакансий, так как увеличивается отношение площадей

Электронная дифракции по выделенной области (SAED) (см. Рис. 6а) свидетельствует о том, что частицы Ni имеют пространственную группы симметрии Fm3m (ICDD PDF-2, 2014, № выпуск 00-004-0850, которые находится в вершинах УHТ. Для Ni определены характерные межплоскостные расстояния: {111} (2.04 Å), {200} (1.77 Å), {220} (1.25 Å), {311} (1.07 Å). На рис. 6б-г видны четко выраженные дифракционные кольца, указывающие на кристаллические характеристики фазы NiO в композите УНТ/NiO до термообработки. Эти кольца относятся к межплоскостным расстояниям: {101} (2.41 Å), {012} $(2.08 \text{ Å}), \{110\}, (1.48 \text{ Å}), \{113\}, (1.26 \text{ Å}), \{113\}, (1.26 \text{ Å}), \{113\}, (1.26 \text{ Å}), (1.26 \text{ Å}),$ Å), {202} (1.21 Å) и {024} (1.04 Å), которые характерны ромбоэдрической фазе NiO c пространственной группой R-3m. Анализ РФЭС для образца S1 показывает характерные для УНТ

компонент Ni^{3+/}Ni²⁺ и изменяется положение энергии связи Ni-O, которая коррелирует с изменением энергий связи для компонент спектров O1s [11a].



Рис. 7. РФЭС пиков C1s, O1s и Ni2p для образцов S0 (a), S1 (б), S2 (в), S3 (г) и S4 (д) [11a].

В данном разделе представлены результаты экспериментов по характеризации структур УНТ/ТіО₂ [12а]. На рис. 8 представлены СЭМ изображения образцов, в которых массивы УНТ имели одинаковую морфологию. Детальные ПЭМ изображения и карты EELS на рис. 9а, г демонстрируют присутствие никелевого катализатора в макушках УНТ. Средний диаметр УНТ в массиве составил 15 нм, а среднее число стенок из графеновых слоев равно 20. Осаждение пленки TiO₂ на нанотрубки показывает, что на начальных стадиях ее роста для B2 образовались отдельные кристаллиты TiO₂, как показано на рис. 9б. Толщина оксида составила 3 нм. С увеличением толщины пленки (B3) сформировалось сплошное конформное покрытие (Рис. 9в), равномерно покрывавшее нанотрубки вблизи их вершин. При увеличении

толщины покрытия TiO₂ до 5 нм (B3) размер и количество кристаллитов TiO₂ в его составе заметно увеличились (см. Рис. 9в, е). Параметр решетки для кристаллитов TiO₂, оцененный при помощи ПЭМ, составил 4.18 Å, что соответствует фазе анатаза.



Рис. 8. СЭМ-изображения образцов: В1 с исходными УНТ (а-б), В2 – УНТ, покрытые TiO₂ с толщиной оксида 3 нм (в-г) и В3 – УНТ, покрытые TiO₂ с толщиной оксида 6 нм (д-е) [12а].



Рис. 9. ПЭМ-изображения B1 (а), B2 (б) и B3 (в). Карты EELS показывают присутствие катализатора Ni для B1 (г), распределение C и Ti для B3 (д-е) [12а].

Образцы В2 и В3 (см. Рис. 10 а-г), показали характерные УНТ для компоненты C1s и положения их при деконволюции [24]: энергии связи для углерода sp2-гибридизации при 284.44 эВ и sp3-гибридизации при 285.13 эB. Также наблюдаются компоненты при энергиях 286.37 эВ и 288.96 эB. положения согласуются которых с данными в работе, где они ассоциированы с группами С-O-C O=C-O. И соответственно. Имеющийся при 291.89 эВ пик обусловлен потерями энергии фотоэлектронами на возбуждение π-плазмонов.

Интенсивный пик, отвечающий химической связи кислорода с титаном, на спектрах O1s находится на уровне энергии 530.37 эВ. Наличие небольшого сигнала кислорода в группах C-O-C и O=C-O проявляется при 531.78 и 532.56 эВ (см. Рис. 10б, д). Участки спектра для Ti2p образцов B2 и B3 (см.

Рис. 10в, е) имеют типичный вид для TiO₂ [27]. Химические связи Ti с O расположены на энергиях 471.66 и 464.64 эВ и относятся к уровням Ti2p_{3/2} и Ti2p_{1/2}. В данном случае также наблюдается дополнительный сателлитный пик Ti2p с энергией связи 458.94 эВ. Анализ спектров показал, что состав TiO₂ для образцов В2 и В3 близок стехиометрическому [12а].

Для изучения закономерностей и механизма полевой эмиссии нанокомпозитных катодов, представляющих собой УНТ, покрытые нанометровыми пленками оксидов металлов (УНТ/MeO), в данном разделе проведены серии уточняющих измерений энергетических параметров их зонного строения [11a-12a]. На рис. 11a показан спектр валентной зоны, соответствующий чистым УНТ образца S1.



Рис. 10. РФЭС для C1s, O1s, и Ti2p и их деконволюция; для образцов B2 (а - в) и B3 (г - е) [12а].

Образец сравнения S0 (пленка NiO, нанесенная на плоскую Si подложку методом ACO (толщина 20 нм), также имеет спектр валентной зоны для NiO, близкий к справочным данным, где максимум валентной зоны определен при энергии 0.48 эВ. В термообработанных образцах S2-S3 выявлены изменения структуры валентной зоны NiO, связанные с изменением химического состава. Для образца S4 форма спектра валентной зоны была близка к спектру эталонного образца пленки NiO, а положение потолка валентной зоны составило 1.05 эВ.



Рис. 11. Спектры валентной зоны (а) и работы выхода φ, определенные по отсечке вторичных электронов (б), измеренные методом РФЭС для образцов S0-S4 [11a]. Спектры валентной зоны (в) и области отсечки вторичных электронов (г) для образцов В1, В2 и В3 [12a].

Методом отсечки вторичных электронов реализованным посредством РФЭС была определена работа выхода φ (см. Рис. 116) для чистых УНТ (S1), которая составила 4.95 эВ. Для термообработанных композитов УНТ/NiO работа выхода составила 4.30 эВ при толщине слоя NiO 7.6 нм (S3), что меньше, чем для пленки NiO, близкой к стехиометрическому составу, которая имела работу выхода 4.48 эВ (S0). Смещение положения энергий связей Ni-O и увеличение отношения площадей компонент Ni³⁺/Ni²⁺ означает образование кислородных вакансий в пленках NiO, что приводит к уменьшению работы выхода для термообработанной серии образцов C1-C4 (см. Рис. 11б). Уменьшение работы выхода и смещение основных пиков

Ni2p, O1s, вероятно, являются результатом изменения положения уровня Ферми оксида из-за присутствия кислородных вакансий. В результате, по сравнению с массивами чистых УНТ, нанокомпозитные структуры УНТ/NiO имеют меньшие работы выхода. Работа выхода коррелирует с химическим составом оксида, что позволяет регулировать ее с помощью термообработки при различных температурах.

Контроль строения валентной зоны и работы выхода поверхности образцов УНТ/TiO₂ показал следующее. Спектр валентной зоны образца B1 (см. Рис. 11в) присущ чистым УНТ. Спектры валентной зоны для образцов B2 и B3 заметно отличаются от образца B1 и очень близки между собой, что свидетельствует о стабильности и воспроизводимости химического строения TiO₂ на разных толщинах. Уровень потолка валентной зоны относительно уровня Ферми для композитов B2 и B3 составил 3.11 и 3.13 эВ. Согласно методике отсечки вторичных электронов, реализованной РФЭС, работа выхода составила 4.98 эВ для чистых УНТ, а для нанокомпозитов УНТ/TiO₂ с толщинами оксидного слоя 3 и 6 нм φ равна 4.29 и 3.82 эВ (см. Рис. 11г). Уменьшение работы выхода электронов при нанесении оксидной пленки на УНТ, вероятно, в основном связано с более низкой работой выхода пленок TiO₂ по сравнению с чистыми нанотрубками.

В <u>четвертой главе</u> осуществлена проверка условий измерений вольтамперных характеристик полевой эмиссии, включающая исследования влияния межэлектродного расстояния на ВАХ эмиссии полевых катодов [7а], определение эффективных параметров эмиссии и накопление их статистических распределений, регистрация картин свечений люминофорного экрана, визуализирующих местоположение эмиссионных центров многоострийных автокатодов [8а-9а].

В работе проведены исследования характеристик полевой эмиссии массивов УНТ разных морфологий, полученных на этапе отработки технологии синтеза УНТ в процессе каталитического PECVD [6а]. На первом этапе автоэмиссионных измерений образцы C1-C4 (Глава 3, см. Рис. 4) подверглись высоковольтной ступенчатой тренировке (Рис. 12а, г, ж, к), при которой происходила активация центров эмиссии, а также разрушение наиболее нестабильных, сильно выступающих над поверхностью катода остриев. На каждой ступени получены ВАХ эмиссии для образцов (Рис. 126, д, з, л) и соответствующие ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма, и картины свечений люминофорного экрана (см. Рис. 12в, е, и, м). Проведено исследование на соответствие образцов классическому закону автоэмиссии с помощью теста Форбса (так называемого «ортодоксального» теста), подробное описание которого содержится в [28]. Образцы с дискретными УНТ с хаотичным распределением по длине (средняя длина 200 нм) и образцы с толстым «ковровым» покровом из УНТ (длина 20 мкм) успешно прошли тест Форбса на «ортодоксальность», означающий, что заданные электрические поля для этих структур лежат в допустимых пределах и соответствуют нормальному токовому режиму, а полевая эмиссия электронов удовлетворяет классическому закону Фаулера-Нордгейма, поскольку безразмерное поле f = 0.4 не превышает установленного для УНТ значения (для работы выхода УНТ ~ 4.95 эВ), равного 0.45 (Рис. 12в, е). Плотный массив УНТ (длина 7 мкм) и массив УНТ с хаотичным распределением нанотрубок по длине (средняя длина 300 нм) не проходят автоэмиссионный тест Форбса на «ортодоксальность». Это значит, что заданные электрические поля для этих структур лежат в недопустимых пределах и не соответствуют нормальному токовому режиму, полевая эмиссия электронов не соответствует классическому закону Фаулера-Нордгейма, поскольку



безразмерное поле *f* превышает установленное для УНТ значение 0.4 (Рис. 12и, м). Эмиссионные параметры массивов УНТ с различной морфологией представлены в Таблице 1.

Рис. 12. Ступенчатая тренировка катодов напряжением для C1 (а), C2 (г), C3 (ж) и C4 (к), BAX для C1 (б), C2 (д), C3 (з) и C4 (л) (каждый номер BAX соответствует номеру ступени) и соответствующие BAX в координатах Фаулера-Нордгейма (на вставках), картины свечения люминофорного экрана для C1 (в), C2 (е), C3 (и) и C4 (м) [ба].

Таблица 1. Эмиссионные параметры масс	ивов УНТ с различной м	орфологией [6а]
---------------------------------------	------------------------	-----------------

№	Описание образца	E_{th} , B/мкм	Еоп, В/мкм	<i>Е_{тах,}</i> В/мкм	<i>J_{max}</i> , мкА/см ²	$eta_{e\!f\!f}$
C1	Дискретные УНТ (длина 200 нм)	6.5	8.1	11.6	936.6	1100
C2	Толстое покрытие из УНТ (толщина 20 мкм)	2.3	3.0	4.53	2880	2821
C3	Плотный массив УНТ (длина 7 мкм)	9.0	9.8	13.3	93.5	617
C4	Массив УНТ с хаотичным распределением по длине (длина 300 нм)	4.8	6.1	11.5	2862.9	1380

УНТ Таким образом, массивы с плотнорасположенными с неоднородным распределением по высоте, а также массивы с толстым «ковровым» покрытием из УНТ наиболее перспективны для различных практических применений, так как продемонстрировали стойкость к действию электрического поля, достаточно хорошую равномерность распределения эмиссионных центров, наиболее низкое пороговое поле, высокий ток полевой эмиссии.

В работе проведено исследование влияния температурной обработки нанокомпозита УНТ/NiO на их автоэмиссионные характеристики. Для этого были проведены измерения

характеристик эмиссии нанокомпозитных структур УНТ/NiO до и после температурной обработки. Исходные образцы с чистыми УНТ S1 и композит УНТ/NiO (7.5 нм) подвергались ступенчатой высоковольтной тренировке (см. Рис. 13) [10а]. Измеренные ВАХ для чистых УНТ и УНТ/NiO показали, что снижение эффективности автоэмиссии при нанесении NiO на УНТ без термической обработки привело к увеличению поля для создания плотности эмиссионного тока 10 мкА/см² с 6.16 В/мкм (чистые УНТ) до 9.66 В/мкм (УНТ/NiO). Для достижения того же уровня тока для структуры УНТ/NiO необходимо подать более высокое напряжение. Это указывает на негативное влияние покрытий NiO толщиной порядка нескольких нанометров.



Рис. 13. Тренировка катодов ступенями напряжения для исходных УНТ (а) и УНТ/NiO (S3) (г), ВАХ для образцов (соответствующих номерам шагов и картинам свечения (б, д)) и соответствующие ВАХ в координатах Фаулера– Нордгейма (на вставках) для чистых УНТ (S1) (в) и УНТ/NiO (S3) (е) [10а].



Рис. 14. Ступенчатая тренировка напряжения образцов S1 (a), S2 (г), S3 (ж), представляющая временные зависимости тока эмиссии и приложенного напряжения.; BAX для S1 (б), S2 (д) и S3 (з) и картины свечения люминофорного экрана на последних этапах тренировки напряжения (на вставках); соответствующие BAX в координатах Фаулера-Нордгейма для S1 (в), S2 (е) и S3 (и) [11а].

Далее после термообработки образцов при температуре 350 °C были проведены повторные испытания полевой эмиссии для композитных структур УНТ/NiO (см. Рис. 14). Нанокомпозитные катоды УНТ/NiO после термообработки при 350 °C имели улучшенные полевые эмиссионные характеристики, так как работа выхода эмиттеров, как было показано в предыдущем пункте работы, снижается. Также выявлено, что для нанокомпозитных катодов УНТ/NiO отсутствует этап тренировки, а именно: не происходит заметного выгорания центров эмиссии и разрядов при первичных эмиссионных испытаниях, характерных для катодов на основе чистых УНТ. Электрические поля для создания плотности эмиссионного тока 10 мкА/см² представлены в таблице 2.

№	Образец	Поле, В/мкм (I = 10 мкA/см ²)	ф, эВ	$eta_{e\!f\!f}$	$S_{\rm eff}$, ${\rm Hm}^2$
S 1	УНТ	5.54	4.95	1453	$2.32 \cdot 10^3$
S 2	УНТ/NiO (3.8 нм)	4.32	4.55	1286	6.82·10 ³
S 3	УНТ/NiO (7.6 нм)	4.19	4.32	1191	$7.74 \cdot 10^{3}$

Таблица 2. Эмиссионные характеристики УНТ и композитов УНТ/NiO [11a].

Гистограммы коэффициентов усиления поля β_{eff} и площади эмиссии S_{eff} для автокатодов S1-S3 представлены на рис. 15. Получены средние эффективные коэффициенты усиления поля β_{eff} для S1, S2, S3, которые имеют тенденцию к уменьшению от чистых УНТ к композитам УНТ/NiO, что связано с изменением геометрии остриев (увеличением радиусов скругления при использовании NiO). Осаждение NiO на УНТ не привело к заметной стабилизации флуктуаций эффективных параметров автоэмиссии, поскольку стандартные отклонения о статистических распределений величин S_{eff} и β_{eff} для УНТ/NiO не стали ниже по сравнению с чистым УНТ (S1).



Рис. 15. Статистика эффективного коэффициента усиления поля β_{eff} и эффективной площади излучения S_{eff} для S1 (a, б), S2 (в, г) и S3 (д, е) [11а].

В работе проведено исследование автоэмиссионных характеристик УНТ/TiO₂ [12а]. На начальном этапе образцы подвергались высоковольтной ступенчатой тренировке (рис. 16а-в). При первичных испытаниях нанокомпозитных катодов УНТ/TiO₂ в высоком электрическом поле отсутствует режим тренировки, характерный для катодов на основе чистых УНТ. На каждой ступени снималась быстрая ВАХ (время записи одной ВАХ равна 10 мс) с пределом по току на каждой ступени (см. Рис. 16г-е). Итоговые ВАХ образцов (см. Рис. 17а) имели следующие пороговые значения напряженности поля E_{th} для создания плотности тока эмиссии

1 мА/см² равные 3.11 В/мкм для В1, 3.51 В/мкм для В2 и 3.16 В/мкм для В3. ВАХ в координатах уравнения Фаулера-Нордгейма представлены на рис. 176. Для аппроксимации ВАХ было использовано уравнение Мерфи–Гуда в приближении Елинсона-Шредника (1) [23]. Для обработки результата эмиссионных испытаний использованы значения работы выхода φ , полученные ранее для каждого образца по отсечке вторичных электронов методом РФЭС. Значения эффективного коэффициента усиления поля β_{eff} в ряду В1, В2, В3 имеют тенденцию к снижению, что обусловлено изменением геометрии остриев при нанесении TiO₂. Для образца с чистыми УНТ β_{eff} близок к 2.53·10³, а для УНТ/TiO₂ (6 нм) снижен до 1.56·10³.



Рис. 16. Данные ступенчатой тренировки образцов В1 (а, г), В2 (б, д), В3 (в, е): а-в – тренировка полем; г-е – ВАХ (во вставках ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма) [12а].

Следует отметить, что уменьшение β_{eff} сопровождается ростом S_{eff} . При переходе от образца В1 площадь эмиссии заметно увеличивается. Средние значения $S_{eff} - 3.12 \cdot 10^3$ нм² для В1, $8.33 \cdot 10^3$ нм² для В2 и $1.31 \cdot 10^4$ нм² для В3. На рисунке 17в показана зависимость тока эмиссии от F — микроскопического электрического поля на поверхности остриев. Для образца В3 с наименьшей работой выхода для достижения тока эмиссии 1 мА/см² потребовалось наименьшее электрическое поле. Напряженность этого поля определяется как $F = \beta U/d_{sep}$, где β — коэффициент усиления поля, d_{sep} — межэлектродное расстояние. Оно спадает в ряду В1, В2, В3: 7.89·10⁹ В/м, 5.99·10⁹ В/м, 4.97·10⁹ В/м соответственно (см. Рис. 17в). Параметры эмиссии серии образцов В1-В3 представлены в таблице 3.



Рис. 17. ВАХ эмиссии для образцов В1, В2, В3 (а), соответствующие им ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма (б), зависимость тока от микроскопического поля *F* на остриях (в) [12а].

Таблица 3. Эмиссионные характеристики образцов [12а].

№	Образец	$E_{th}, \ \mathbf{B}/\mathbf{MKM}$	U_{max} , кВ	<i>I_{max}</i> , мА	$eta_{e\!f\!f}$	<i>ф</i> , эВ	$S_{\rm eff}$, ${\rm Hm}^2$	$,$ ${\rm HM}^2$
B1	УНТ	3.11	1.18	1.53	$2.53 \cdot 10^3$	4.98	3.12.103	4.90
B2	УНТ/ТіО ₂ (3 нм)	3.51	1.34	1.46	$1.70 \cdot 10^{3}$	4.29	8.33.103	14.02
B3	УНТ/ТіО ₂ (6 нм)	3.16	1.21	1.46	1.56·10 ³	3.82	1.31.104	27.40

Обработка массива данных при помощи уравнения (1) с учетом соответствующих значений работы выхода позволила сформировать гистограммы эффективных параметров β_{eff} и S_{eff} для серии образцов B1-B3. Как видно из рис. 18, гистограммы эффективных параметров всех образцов описываются нормальным распределением. Осаждение TiO₂ на VHT не привело к заметной стабилизации флуктуаций эффективных параметров автоэмиссии, поскольку стандартные отклонения σ статистических распределений величин S_{eff} и β_{eff} для нанокомпозитов VHT/TiO₂ не стали меньше по сравнению с чистым УHT.



Рис. 18. Дисперсия коэффициента усиления поля β_{eff} и площади эмиссии S_{eff} для образцов В1 (а, б), В2 (в, г) и В3 (д, е). Фотографии люминесцентного экрана при испытании эмиссии образцов В1 (а), В2 (в) и В3 (д) (фактические размеры растра около 1х1 см) [12а].

Нанесение тонких слоев TiO₂ перспективно для повышения эффективности автоэмиссионных катодов на основе УНТ в вакуумной наноэлектронике. Уменьшение работы выхода электронов связано с более низкой работой выхода пленок TiO₂ по сравнению с чистыми УНТ.

Основные результаты работы

1. Экспериментально определены коэффициенты λ для степенной зависимости электрического поля от расстояния между электродами вида $\Phi(z, d) \propto \Phi_d \cdot (z/d)^{\lambda}$ ($\Phi(z, d)$ - электростатический потенциал для точки с координатой z в цилиндрически симметричной системе, Φ_d - потенциал на плоскости анода, d - расстояние анод-катод) на поверхностях эмиттеров как для единичного вольфрамового острия, так и для катода на основе массива УНТ. Полученные значения λ составили ~0.3 для вольфрамового острия и ~1.1 для эмиттера на основе массива УНТ. Последнее значение близко к 1, что говорит о близости катода на основе

УНТ к системе планарных конденсаторов. Результат означает, что локальное электрическое поле вблизи остриев для многоострийного катода зависит линейно от межэлектродного расстояния в отличие от одиночных острийных катодов, для которых зависимость напряженности электрического поля от расстояния носит степенной характер.

2. Образцы с дискретно расположенными УНТ с хаотичным распределением по длине (средняя длина 200 нм) и образцы с толстым «ковровым» покровом из УНТ (длина 20 мкм) успешно прошли тест Форбса на «ортодоксальность», означающий, что локальные электрические поля для этих структур лежат в допустимых пределах и соответствуют нормальному токовому режиму и что полевая эмиссия соответствует закону Фаулера-Нордгейма, поскольку безразмерное поле f = 0.4 не превышает установленного для УНТ значения (для работы выхода УНТ ~ 4.95 эВ), равного 0.45. Плотный массив УНТ (длина 7 мкм) и массив УНТ с хаотичным распределением по длине (средняя длина 300 нм) не проходят автоэмиссионный тест Форбса на «ортодоксальность» означающий, что локальные электрические поля для этих структур лежат в недопустимых пределах и не соответствуют нормальному токовому режиму, полевая эмиссия электронов не соответствует классическому закону Фаулера-Нордгейма, поскольку безразмерное поле f превышает установленное для УНТ нормальному токовому режиму, полевая эмиссия электронов не соответствует классическому закону Фаулера-Нордгейма, поскольку безразмерное поле f превышает установленное для УНТ нормальному токовому режиму.

3. Массивы с плотнорасположенными УНТ с неоднородным распределением по высоте, а также толстые «ковровые» покрытия из углеродных нанотрубок обладают сопротивлением к отрыву от подложки в сильных электрических полях, достаточно равномерным распределением эмиссионных центров по поверхности катода, высокими эмиссионными токами и соответствуют нормальному эмиссионному режиму.

4. Нанесение тонких пленок NiO на УНТ приводит к увеличению требуемого электрического поля для создания плотности эмиссионного тока 10 мкA/см² с 6.16 В/мкм (чистые УНТ) до 9.66 В/мкм (УНТ/NiO) за счет высокой работы выхода стехиометрического NiO, что свидетельствует о снижении эффективности автоэмиссии. При термическом отжиге работа выхода может снизиться из-за возникновения кислородных вакансий в нестехиометрическом NiO. Это подтверждается сдвигами основных пиков в спектрах Ni2p, O1s и валентной зоны, что связано с изменением положения уровня Ферми в пленке Ni_xO_{1-x}. С другой стороны, снижение работы выхода возможно и в результате частичного восстановления Ni, обладающего меньшей работой выхода по сравнению с NiO. Таким образом, тонкопленочное покрытие NiO, нанесенное на УНТ, при термообработке при 350°C снизило пороговые электрические поля и увеличило токи полевой эмиссии УНТ. Это снижение связано с уменьшением работы выхода NiO.

5. Покрытия TiO₂, нанесенные на поверхность УНТ методом атомно-слоевого осаждения, имеют высокую стабильность и воспроизводимость химического состава и электронного строения независимо от толщины покрытия, что важно для обеспечения воспроизводимости характеристик полевых эмиттеров.

6. Нанесение тонких пленок TiO₂ приводит к снижению работы выхода острийных эмиттеров на основе углеродных нанотрубок, что уменьшает пороговые напряжения электрического поля для возникновения эмиссии электронов и повышает эффективность автоэмиссионных катодов.

7. Эффективный коэффициент усиления поля β_{eff} для серии образцов имеет тенденцию к уменьшению при переходе от чистых УНТ к композитам УНТ/NiO и УНТ/TiO₂, что, вероятно, в большей мере определяется увеличением суммарного радиуса кривизны остриев.

При переходе от образца с чистыми УНТ наблюдается тенденция к увеличению эффективных площадей эмиссии.

8. Для нанокомпозитных катодов УНТ/NiO и УНТ/TiO₂ отсутствует этап тренировки, а именно: не происходит заметной деградации центров эмиссии в результате случайных вакуумных разрядов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ТО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[1a] Ali I., Shchegolkov A., Shchegolkov A., <u>Chumak M. A.</u>, Nashchekin A.V., Likhachev K. V., Imanova G., Kurniawan T. A., Habila M. A. Facile microwave synthesis of multi-walled carbon nanotubes for modification of elastomer used as heaters //Polymer Engineering & Science. – 2023. – T. 63. – №. 12. – C. 3975-3985. DOI: 10.1002/pen.26498, Scopus ID: 2-s2.0-85171657296. WOS: 001067550800001.

[2a] Ali I., Imanova G., Shchegolkov A. V., <u>Chumak M. A</u>., Shchegolkov A. V., Kaminskii V.V., Kurniawan T. A., Habila M. A. Organosilicon elastomers of MWCNTs and nano-sized metals for heating purposes //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2024. – C. 1-11. DOI: 10.1080/1536383X.2024.2321304, Scopus ID: 2-s2.0-85186566589. WOS: 001170197200001.

[3a] Ali I., <u>Chumak M.A.</u>, Popov E.O., Filippov S.V., Kolosko A.G., Kaminskii V.V., Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V., Kurniawan T.A., Habila M.A. Innovative multiwall carbon nanotubes synthesis on 3D nickel surface: a comparative study //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2024. – T. 32. – №. 8. – C. 774-782. https://doi.org/10.1080/1536383X.2024.2328239. Scopus ID: 2-s2.0-85188572468, WOS: 001188043100001.

[4a] <u>Chumak M. A.</u>, Rokacheva A. A., Filatov L. A., Kolosko A. G., Filippov S. V., Popov E. O. Fabrication and complex investigation of LAFE based on CNT by PECVD with island catalyst. In Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – T. 2103. – №. 1. – C. 012110. DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012110, Scopus ID: 2-S2.0-85123471406.

[5a] <u>Chumak M. A.</u>, Rokacheva A. A., Filatov L. A., Bizyaev I. S., Popov E. O., Filippov S. V., Kolosko A. G. Degradation of an emitter based on VACNT made by DC-PECVD during field emission. In 2021 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), IEEE. – 2021. – C. 1-2. DOI: 10.1109/IVNC52431.2021.9600739. Scopus ID: 2-S2.0-85123385633. WOS: 000742045500106.

[6a] <u>Chumak M.A.</u>, Popov E.O., Filippov S.V., Kolosko A.G., Shchegolkov A.V., Shchegolkov A.V. Investigation of field emission properties of CNT arrays of different morphologies, Nanomaterials. – 2024. – T. 14. – №. 9. – C. 763. DOI: 10.3390/nano14090763. Scopus ID: 2-s2.0-85192759921, WOS: 001220025100001.

[7a] <u>Chumak M. A.</u>, Chikova A. M., Filippov S. V., Kolosko A. G., Popov E. O. (2017, November). Empirical evaluation of the field enhancement factor as a function from electrode spacing for LAFE and single emitter. In Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. -2017. - T. 917. - N = 9. - C. 092025. DOI: 10.1088/1742-6596/917/9/092025. Scopus ID: 2-s2.0-85036458161. WOS: 000423729100219.

[8a] Evsikov I. D., Demin G. D., Gryazneva T. A., Makhiboroda M. A., Djuzhev N. A., Pankratov O. V., Popov E. O., Filippov S. V., Kolosko A. G., <u>Chumak M. A.</u> Experimental study of the multi-tip field emitter based on the array of silicon pyramidal microstructures. In 2021 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), IEEE. – 2021. – C. 1-2. DOI: 10.1109/IVNC52431.2021.9600731. Scopus ID: 2-S2.0-85123370909, WOS: 000742045500108.

[9a] Kolosko A. G., Filippov S. V., <u>Chumak M. A.</u>, Popov E. O., Demin G. D., Evsikov I. D., Djuzhev N. A. Features of evaluating properties of field emitters using effective parameters. In 2019 19th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS), IEEE. – 2019. – C. 1-4. DOI: 10.1109/PowerMEMS49317.2019.8206320100884, WOS: 000576757900060.

[10a] <u>Chumak M.A.</u>, Filatov L.A., Ezhov I.S., Kolosko A.G., Filippov S.V., Popov E.O., Maximov M.Y. (2022). Influence of NiO ALD Coatings on the Field Emission Characteristic of CNT Arrays. Nanomaterials. -2022. -T. 12. $-N_{\odot}$. 19. -C. 3463. DOI: 10.3390/nano12193463. Scopus ID: 2-s2.0-85139919168, WOS: 000867969000001.

[11a] <u>Chumak M.A.</u>, Popov E.O., Filippov S.V., Kolosko A.G., Kirilenko D.A., Bert N.A., Zhizhin E.V., Koroleva A.V., Yezhov I.S., Maximov M.Yu. Reducing and tuning of the work function of field emission nanocomposite CNT/NiO cathodes by modifying the chemical composition of the oxide, Nanoscale. – 2024. – T. 16 (21). – C. 10398-10413. DOI: 10.1039/D4NR00908H. Scopus ID: 2-s2.0-85193527980, WOS: 001221188700001.

[12а] **<u>Чумак М.А.</u>,** Попов Е.О., Филиппов С.В., Колосько А.Г., Жижник Е.В., Королева А.В., Филатов Л.А., Ежов И.С., Максимов М.Ю. Исследование полевой эмиссии нанокомпозитных покрытий со структурами УНТ@TiO₂. Журнал технической физики, – 2024. – Т. 94 (6), – С. 948-958, ВАК.

- [1] De Jonge N., Bonard J. M. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2004. T. 362. №. 1823. C. 2239-2266.
- [2] Milne W. I., Teo K. B. K., Amaratunga G. A. J., Legagneux P., Gangloff L., Schnell J. P., Semet V., Thien Binh V., Groening O. Journal of Materials Chemistry. 2004. T. 14. №. 6. C. 933-943.
- [3] Robertson J. Materials today. 2004. T. 7. №. 10. C. 46-52.
- [4] Zhou O., Shimoda H., Gao B., Oh S., Fleming L., Yue G. Accounts of chemical research. 2002. T. 35. №. 12. C. 1045-1053.
- [5] Dean K. A., Chalamala B. R. Applied Physics Letters. 2000. T. 76. №. 3. C. 375-377.
- [6] Paradise M., Goswami T. Materials & design. 2007. T. 28. №. 5. C. 1477-1489.
- [7] Bocharov G. S., Belsky M. D., Eletskii A. V., Sommerer T. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2010. T. 19. №. 1-2. C. 92-99.
- [8] Mohsen O., Lueangaramwong A., Valluri S., Divan R., Korampally V., Sumant A., Piot P. 2019 In 10th Int. Particle Accelerator Conf. (IPAC19, Melbourne, Australia), 2117–2120
- [9] Tzeng Y. F., Wu H. C., Sheng P. S., Tai N. H., Chiu H. T., Lee C. Y., Lin I. N. ACS applied materials & interfaces. 2010. T. 2. № 2. C. 331-334.
- [10] Zhao L., Chen Y., Zhang Z., Cao X., Zhang G., She J., Chen J., Deng S., Xu N. Scientific Reports. 2018. T. 8. № 1. C. 12294.
- [11] Hallam T., Cole M. T., Milne W. I., Duesberg G. S. Small. 2014. T. 10. № 1. C. 95-99.
- [12] Gurylev V., Chin T. K., Useinov A. Journal of Alloys and Compounds. 2021. T. 857. C. 157598.
- [13] Li C., Fang G., Yuan L., Liu N., Ai L., Xiang Q., Zhao D., Pan C., Zhao X. Nanotechnology. 2007. T. 18. №. 15. C. 155702.
- [14] Yan X., Tay B. K., Miele P. Carbon. 2008. T. 46. №. 5. C. 753-758.
- [15] Chakrabarti S., Pan L., Tanaka H., Hokushin S., Nakayama Y. Japanese Journal of Applied Physics. 2007. T. 46. №. 7R. C. 4364.
- [16] Lian H. B., Lee K. Y., Chen K. Y., Huang Y. S. Diamond and related materials. 2009. T. 18. №. 2-3. C. 541-543.
- [17] Chen C. A., Lee K. Y., Chen Y. M., Chi J. G., Lin S. S., Huang Y. S. Vacuum. 2010. T. 84. №. 12. C. 1427-1429.
- [18] Sreekanth M., Ghosh S., Srivastava P. arXiv preprint arXiv:1811.10951. 2018.
- [19] Yang C. J., Park J. I., Cho Y. R. Advanced Engineering Materials. 2007. T. 9. №. 1-2. C. 88-91.
- [20] Chen Y. M., Chen C. A., Huang Y. S., Lee K. Y., Tiong K. K. Nanotechnology. 2009. T. 21. №. 3. C. 035702.
- [21] Chen Y. M., Chen C. A., Huang Y. S., Lee K. Y., Tiong K. K. Journal of Alloys and Compounds. 2009. T. 487. №. 1-2. C. 659-664.
- [22] Il Song Y., Yang C. M., Ku Kwac L., Gun Kim H., Ahm Kim Y. Applied physics letters, 99(15).
- [23] Shrednik V.N. Chap. 6. In Unheated Cathodes; Elinson, M.I., Ed.; Sovietskoe Radio: Moscow, Russia, 1974; pp. 165–207. (In Russian)
- [24] Filippov S. V., Kolosko A. G., Ryazanov R. M., Kitsyuk E. P., Popov E. O. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019. T. 525. №. 1. C. 012051.
- [25] Biesinger M. C. Applied Surface Science. 2022. T. 597. C. 153681
- [26] Biesinger M. C., Payne B. P., Lau L. W., Gerson A., Smart R. S. C. An International Journal devoted to the
- development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. $-2009. T. 41. N_{\odot}. 4. C. 324-332.$
- [27] Tikhonov A., Aloni S., Kuykendall T., Kemelbay A. Nanomaterials. 2019. T. 9. №. 8.
- [28] Popov E. O., Kolosko A. G., Filippov S. V. AIP Advances. 2019. T. 9. №. 1.