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

На правах рукописи

Попов Евгений Олегович

Методика и результаты исследования многоострийных полевых эмиттеров большой площади

Специальность 01.04.04 – физическая электроника ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

Научный консультант: д.ф.-м.н. Кузнецов В.И.

Санкт-Петербург – 2020

Оглавление

Введение
Глава 1. Разработка уравнений для комплексной методики исследования LAFE15
1.1. Базовые предпосылки, теоретические представления и подходы для вывода основного уравнения полевой эмиссии
1.2. Использование ВКБ интеграла или фактора Гамова при вычислении прозрачности барьера. Введение понятия безразмерного поля. Связь барьера элементарной формы и барьера общей формы
1.3. Метод общего барьера. Понятие скорости затухания барьера. Константа Зоммерфельда. Плотность эмиссионного тока
1.4. Уравнение Мерфи-Гуда в нотациях общего барьера. Виды основного уравнения полевой эмиссии. Специальные математические функции
1.5. График области допустимых значений уравнения полевой эмиссии Мерфи-Гуда. ВТЕ эмиссия
Глава 2. Исследование LAFE
2.1. Классификация LAFE. Регулярные и нерегулярные эмиттеры
2.2. Многоострийный ЖМИ электронов на основе трековых мембран
2.2.1. Конструкция эмиттера56
2.2.2. Конструкция экспериментальной установки. Система высоковольтного питания и измерительная система
2.2.3. Исследование ЖМИ методом сканирования высоким напряжением
2.2.4. Оценка числа жидкометаллических эмиссионных центров
2.2.5. Исследование перехода ЖМИ ко взрывной эмиссии. Стабильности полевой эмиссии при разных частотах высоковольтного питания
2.2.6. Анализ поверхности ЖМИ с помощью электронного микроскопа
2.2.7. Поведение ЖМИ и металлических LAFE в биполярном режиме питания
2.3. ЖМИ на основе пористых соединений GaP76
2.4. Твердотельный металлический эмиттер на основе трековых мембран
2.5. Эмиттер – полимерная плёнка на металле
2.6. Эмиттер на основе нанокомпозита углеродные нанотрубки в полимере
Глава 3. Разработка комплексной методики исследования полевых эмиттеров
3.1. Актуальность и практическая значимость исследования LAFE. Проблемы в исследовании 92
3.2. Масс-спектрометрические исследования эмиссионных процессов
3.2.1. Подключение автоэмиссионного модуля к масс-спектрометрическим установкам прямопролётного и отражательного типа95
3.2.2. Исследование разрушения и переноса материала полевого эмиттера101
3.2.3. Оценка температуры отдельных эмиссионных центров
3.2.4. Сравнение полимерных матриц, их влияние на эмиссионные характеристики

3.3. Компьютеризированная методика многоканального сбора данных с онлайн обработко	й115
3.4.1. Основные принципы автоэмиссионной методики. Модульный характер обработки	1
данных	115
3.4.2. Сравнение методики с аналогами	125
3.4.3. Тестирование разработанных методических подходов	134
Глава 4. Новейшие методы обработки ВАХ	141
4.1. Статистический анализ BAX LAFE	142
4.2. SK-анализ	149
4.3. Гистерезис ВАХ и масс-спектрометрические данные	160
4.4. Тест на соответствие полевой эмиссии	178
4.5. Исследование двухкомплектного набора ВАХ	187
4.6. Концепции площади эмиссии и оценка эффективной площади	201
4.7. Локальные ВАХ. Построение эмиссионного профиля эмиттера, оценка качества	221
4.8. Степень k и новый критерий полевой эмиссии. Точные формулы. Координаты Мерфи	-Гуда
	237
Основные результаты работы	252
Список литературы	254
Список авторских публикаций (хронологический порядок)	275
Приложения	285

Введение

Актуальность исследования полевых эмиссионных источников электронов определяется критически важными вопросами национальной безопасности, проблемами импортозамещения и сохранения приоритетов в области разработки и создания новых изделий вакуумной наноэлектроники, устойчивых к работе в условиях высоких температур и космической радиации.

Гражданское применение полевых эмиттеров: полевые эмиссионные дисплеи (FED), рентгеновские источники (3D томографы, микрофокусные трубки для рентгеновской литографии), космические двигатели ориентации, компактные масс-спектрометры и датчики газов, преобразователи энергии. ВПК, изделия двойного применения: СВЧ техника, террагерцовые генераторы и детекторы, широкополосная радиолокация, новая элементная база вакуумной наноэлектроники, устойчивая к рентгеновскому излучению и тепловому воздействию [1][2][3].

Для использования полевых эмиттеров на практике требуются высокие эмиссионные токи (~0.1 A) и достаточно высокая стабильность работы (~100 часов при постоянном и практически неограниченно в импульсных режимах работы). Не вызывает сомнения, тот факт, что большие токи полевой электронной эмиссии возможно получить только при использовании многоострийных полевых эмиттеров, или, как их называют в международном сообществе, эмиттеров большой площади (LAFE – large area field emitter).

Однако прогрессу в практическом применении LAFE мешают две проблемы, которые связаны с *методологическими подходами* к их исследованию.

Первая связана с общими вопросами теории полевой эмиссии, в том числе – применимости базовых формул к описанию многоострийных эмиттеров. Ситуация настольно серьёзная, что вопрос стоит в кардинальной ревизии и даже отказе от базовой теории Фаулера-Нордгейма (точнее, теории Мерфи-Гуда в приближении нулевой температуры), из-за "невозможности" описать поведение подобных эмиттеров.

Вторая проблема обусловлена сложностями экспериментальных подходов к регистрации вольт-амперных характеристик LAFE (BAX) и алгоритмов их обработки с целью определения ключевых характеристик, таких как коэффициент усиления поля и площадь эмиссии. Многоострийные эмиттеры демонстрируют до десятка различных параметров, которые следует учитывать и анализировать (пороговое напряжение, максимальный ток, флуктуации уровня тока и напряжения, уровень вакуума и парциальные давления, температура электродов и т.д.), поэтому экспериментальные методики исследования LAFE все ещё находятся в стадии становления [4]-[13].

Примером осознания важности комплексного подхода к исследованию и обработке полевых эмиссионных данных, являются материалы доклада, предоставленного на ведущей конференции по вакуумной наноэлектронике IVNC'2016 [4], где большим коллективом авторов были предложены два принципа исследования LAFE Базовый и Полный. Однако, большая часть задач, поставленных в работе [4] и более подробно раскрытых в [5], уже была реализована на практике в «методике записи и онлайн обработки вольт-амперных характеристик полевых эмиттеров», разработанной в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе нашей научной группой. Принципы онлайн обработки ВАХ разрабатывались нами начиная с 1999 г. [1a]-[3a],[1p]. Одновременная регистрация ВАХ и массспектрометрических данных о процессах, сопровождающих полевую эмиссию, была предложена нами в 2007 [16a], и развита в работах [28a][40a][46a]. Расширение возможности онлайн обработки ВАХ с применением данных эмиссионного проектора было представлено в работах [49a][69a], начиная с 2015 г. [26p].

Наиболее близкими аналогами нашей методики является комплекс оборудования и программного обеспечения, разработка которого ведётся двумя коллективами авторов [6]-[8] (Бразилия) и [9],[10] (США) с 2016 года. К настоящему времени появилось ещё несколько работ, развивающих комплексный подход к исследованию LAFE. Так в работе [11] (КНР) представлен метод точного измерения межэлектродного расстояния. Авторы [12] (Финляндия) предоставили компьютерный код для продвинутой методики обработки LAFE с учётом температуры и излучения эмиттера. В работе [13] (США) представлены тепловизионные результаты исследований углеродных эмиттеров.

По существу же, до настоящего времени нет ни одной полноценной методики для исследования LAFE ни в нашей стране, ни за рубежом (хотя такие разработки при поддержке американских военных ведомств уже ведутся). Полноценная методика должна обладать возможностью внедрения и проверки разрабатываемых теоретиками моделей, описывающих поведение LAFE, а также проведения не только качественных, но и количественных сравнений эмиттеров, изготовленных, по той или иной технологии.

Наша научная группа многие годы занимается развитием и совершенствованием многофакторной методики исследования LAFE для построения физико-математических моделей, описывающих функционирование реальных эмиттеров при различных условиях их эксплуатации. Встраивание и проверка теоретических моделей осуществляется за счёт модульного принципа управляющей программы и онлайн обработки данных. Более того, методика позволяет исследовать не только LAFE, но в том числе и одноострийные и точечные источники, а также проводить термополевые исследования. Сохранение

приоритетов в создании и исследовании эффективных LAFE имеет огромное значение для российской науки.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы являлось создание новой методики исследования полевых эмиттеров большой площади для построения физико-математических моделей, описывающих их многопараметрическое функционирование при различных условиях эксплуатации, а также создание аппаратно-программного научно-исследовательского комплекса для фундаментальных экспериментальных исследований и технологической оптимизации изготовления полевых эмиттеров.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

– разработка новой экспериментальной методики, способной обрабатывать большие объёмы данных об эмиссионных характеристиках и явлениях, сопутствующих полевой эмиссии непосредственно в ходе эксперимента. Обеспечение экспериментатора недоступными ранее возможностями для анализа и оперативного управления экспериментальными исследованиями.

 – создание экспериментальной установки, обеспечивающей многоканальный сбор информации с различных датчиков, синхронизацию данных от быстрых и медленных измерительных устройств, защиту экспериментального оборудования от высоковольтных разрядов.

 внедрение масс-спектрометрической методики для исследования десорбционных процессов, сопровождающих полевую эмиссию.

 внедрение модульной системы онлайн обработки вольтамперных характеристик с применением различных физико-математических моделей полевой эмиссии.

– визуализация эмиссионного процесса и онлайн обработка картин свечения.

 внедрение теоретических подходов к анализу экспериментальных данных в комплексную методику исследования реальных эмиттеров, включая синтез и подгонку вольтамперных характеристик в режиме онлайн.

 определение микроскопических параметров полевых эмиттеров на основе макроскопических измерений, выявление связи их эволюции с условиями эксплуатации.

– построение феноменологических и численных моделей, описывающих поведение эмиттеров большой площади, включая 3D моделирование эмиссионных структур.

 исследование тонкой структуры и особенностей вольтамперных характеристик в различных режимах высоковольтного питания.

Научная новизна

1. Впервые предложена и реализована аппаратно-программная методика многоканального сбора данных об эмиссионных характеристиках LAFE одновременно с онлайн обработкой токовых и визуальных эмиссионных характеристик, а также параметров условий функционирования эмиттеров, с помощью различных физико-математических моделей полевой эмиссии.

2. Обнаружены и исследованы различные формы гистерезиса эмиссионных характеристик в различных режимах питания. На основе одновременной регистрации вольтамперных характеристик и масс-спектрометрических данных предложена модель, объясняющая наблюдаемые виды гистерезиса (прямой, обратный, в виде восьмёрки), а также механизмы перехода из одного типа гистерезиса в другой. Предложена феноменологическая адсорбционно-десорбционная модель гистерезиса, расчёты по которой подтверждают правильность предложенной модели.

3. Получены новые данные о статистике распределения эмиссионных структур на основе онлайн обработки ВАХ путём построения облаков данных в координатах наклонотсечка.

4. С применением масс-спектрометрического комплекса были получены новые данные о механизме формирования эмиссионных структур при случайных вакуумных пробоях в ходе тренировки, а также при длительном режиме работы LAFE.

5. Впервые были экспериментально исследованы различные виды многоострийных и одноострийных эмиттеров с использованием критерия на соответствие режиму полевой эмиссии Р. Форбса.

6. Впервые была построена фазовая диаграмма в координатах наклон-отсечка (метод SK-анализа) в онлайн режиме, которая позволила получить новые данные об эволюции таких параметров, как работа выхода и эффективный коэффициент усиления поля.

7. Впервые была внедрена методика экспериментального исследования изменения эффективной площади эмиссии в онлайн режиме с помощью тангенциального метода и с учётом полевой зависимости специальных функций полевой эмиссии.

8. Впервые были получены локальные вольт-амперные характеристики на основе онлайн обработки эмиссионных изображений LAFE (т.н. картин свечения).

9. Была предложена новая запись основного уравнения полевой эмиссии, не содержащая табулированных значений и в единой системе международных единиц.

 Предложены и использованы модифицированные координаты Фаулера-Нордгейма для обработки ВАХ и анализа соответствия эмиссионному режиму работы многоострийных полевых эмиттеров.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Разработан и реализован метод измерения и онлайн обработки многоострийных полевых эмиттеров большой площади в различных режимах высоковольтного питания, создан аппаратно-программный научно-исследовательский комплекс для фундаментальных экспериментальных исследований и технологической оптимизации изготовления полевых эмиттеров, который включает в себя одновременную регистрацию и онлайн анализ вольт амперных характеристик, масс-спектрометрических данных и эмиссионных изображений.

2. Исследованы полевые эмиттеры разных типов. Предложен методический подход определения температуры эмиссионных центров нанокомпозитных эмиттеров, основанный на масс-спектрометрических измерениях процесса термодеструкции полимерной матрицы.

3. На основании масс-спектрометрических данных и компьютерного моделирования адсорбционно-десорбционных процессов дано объяснение эффекту гистерезиса в вольтамперных характеристиках эмиттеров различного типа с возможностью прогнозирования переходов из одной формы гистерезиса в другую (прямой, обратный и в форме восьмёрки).

4. Впервые экспериментально применён (в режиме онлайн) тест Р. Форбса на соответствие эмиссии полевому режиму. Показано, что эмиттеры большой площади на основе одностенных и многостенных углеродных нанотрубок соответствуют основной теории Фаулера-Нордгейма.

5. Экспериментально подтверждено теоретическое предсказание о двухкомпонентном распределении коэффициентов усиления поля эмиссионных центров в наноуглеродных эмиттерах большой площади. Разработан метод оценки соотношения коэффициентов усиления поля этих компонент.

6. Разработана методика применения анализа наклон-отсечка с градуировочной сеткой (SK-анализ) к экспериментальным вольт-амперным характеристикам в режиме онлайн. Показана характерная эволюция эффективной работы выхода и коэффициента усиления поля нанокомпозитных эмиттеров большой площади.

7. Захват эмиссионных изображений одновременно с регистрацией макроскопической вольт-амперной характеристикой позволяет строить вольт-амперные характеристики индивидуальных эмиссионных центров, а также оценивать их параметры: коэффициент усиления поля и площадь эмиссии.

8. Выведен ряд теоретических приближений в основной формуле полевой эмиссии удобных для применения на практике. Детально исследован формализм и подходы экспериментального определения площади полевой эмиссии многоострийных полевых катодов.

9. Разработаны методы обработки вольт-амперных характеристик для определения степени предэкспоненциального множителя напряжения в основной формуле полевой эмиссии.

10. Предложены и использованы для обработки экспериментальных данных модифицированные координаты Фаулера-Нордгейма.

Достоверность и практическая значимость результатов работы

Достоверность экспериментальных данных, полученных в ходе диссертационной работы, определяется комплексным использованием различных экспериментальных методов, многократной повторяемостью и согласованностью результатов для широкого круга полевых эмиттеров. Обоснованность предложенных физических моделей и теоретических подходов подтверждается согласием расчётных данных, 3D моделирования и экспериментальных результатов.

С помощью разработанной установки были исследованы несколько десятков различных типов эмиттеров, относящихся к разным классам и технологиям изготовления (ориентированные и неориентированные, регулярные и стохастические, твердотельные и жидкометаллические, углеродные, металлические и полупроводниковые, многоострийные и одноострийные). Число обрабатываемых за один рабочий день экспериментальных данных составляет порядка ста тысяч ВАХ. Объем статистической информации о свойствах LAFE, реализованный на установке не имеет аналогов.

Разработанная и реализованная комплексная методика исследования LAFE является критически важной для развития отечественной науки в области вакуумной наноэлектроники. Данная разработка практически не имеет аналогов. В качестве наиболее близких прототипов можно указать установки, находящиеся в Университете Сан-Пауло (Бразилия) [8], в США на базе BBC Райт-Паттерсон [5] и в Мичиганском государственном университете [10].

Практическая значимость работы заключается в применении разработанного комплекса для технологической оптимизации перспективных эмиттеров. Проведено исследование нескольких партий технологических LAFE на основании договорных и инициативных научно-технических работ.

Основным практическим результатом работы является созданный аппаратнопрограммный научно-исследовательский комплекс с разработанными методиками для изучения свойств LAFE с учётом явлений, сопровождающих полевую эмиссию.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на ведущих международных конференциях по полевой эмиссии (в первую очередь на проводимой ежегодно международной конференции по вакуумной наноэлектронике IVNC), а также нескольких всероссийских и региональных конференциях. В ряде случаев на международных конференциях это были единственные устные доклады из России. На недавней конференции IVNC&IVESC'2019, Цинцинати, США, был сделан приглашённый доклад по совместной работе (докладчик Р. Форбс, ведущий теоретик в области полевой эмиссии, Университет Суррея, Гилфорд, Великобритания).

Были сделаны устные и стендовые доклады на следующих конференциях:

1. 12th International Vacuum Microelectronics Conference, IVMC'99, 6th – 9th July 1999, Darmstadt, Germany.

2. 46th International Field Emission Symposium, IFES 2000, July 23-28, 2000, University of Pittsburgh, Pittsburgh, USA.

3. Particle Accelerator Conference, Chicago, USA, June 18-22, 2001.

4. 47th IFES2001, Berlin, Germany, July 29 – August 3, 2001.

 5. 22nd International Display Research Conference (Eurodisplay 2002), Nice, France, October 1-4, 2002.

6. III Workshop, Thermochemical processes in plasma aerodynamics, St.Petersburg, HC "Leninets", July 28-31, 2003.

7. 12th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology", St Petersburg, Russia, June 21-25, 2004.

8. 16th International Vacuum Congress, IVC-16/ICSS-12/NANO-8/AIV-17, June 28 – July 2, 2004, Italy, Venice.

9. 9th European Particle Accelerator Conference, EPAC2004, July 5-9, 2004, Switzerland, Lucerne.

10. 49th International Field Emission Symposium, IFES'2004, July 12-15, 2004, Austria, Graz.

Первая конференция «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург,
 февраля 2005 г.

12. 19th International Vacuum Nanoelectronics & 50th International Field Emission Symposium, IVMC&IFES 2006, July 17-20, Guilin, China.

 International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, IWFAC'2007, July 2-6, 2007, St.Petersburg, Russia.

14. 20th IVMC 2007, July 8-12, 2007, Chicago, USA.

15. 51st International Field Emission Symposium, IFES'08, Rouen, France, June 29-July 4, 2008.

16. 9th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters, IWFAC'2009, July 6-10, 2009, St.Petersburg, Russia.

17. 22nd International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC2009, July 20-24, 2009, Hamamatsu, Japan.

18. 52nd International Field Emission Symposium, IFES2010, Sydney, Australia, 5-8 July 2010.

19. Российско-украинский семинар "Композиционные системы полимер-наноуглерод и различные физико-химические подходы к их исследованию", Институт проблем машиноведения, Санкт-Петербург, 25-27 мая 2011 г.

20. Joint International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACN'2011, St. Petersburg, Russia, July 4-8, 2011.

21. 25th IVNC2012, July 9-13, 2012, Jeju Island, Korea.

22. Ш Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь (Нано – 2012)», Санкт-Петербург, 19-22 ноября 2012 г.

23. Международная Конференция по физике, химии и применению наноструктур «Nanomeeting 2013», Минск, Беларусь, 28-31 мая 2013 г.

24. 19th International Vacuum Congress, Paris, France, September 9-13, 2013.

25. ФизикА.СПб. Российская молодёжная конференция по физике и астрономии, Санкт-Петербург, 23-24 октября 2013 г.

26. 27th IVNC, 6-10 July, 2014, Engelberg, Switzerland.

27. International Vacuum Electron Sources Conference – International Conference on Emission Electronics, IVESC-ICEE-2014, Saint-Petersburg, Russia, June 30-July 04, 2014.

28. 1st International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures "Saint-Petersburg OPEN 2014", St.Petersburg, Russia, March 25-27, 2014.

29. 16th Russian Youth Conference on Physics and Astronomy (PhysicA.SPb/2013), St. Petersburg, Russia, 23-24 October, 2013.

30. XLIII Научно-практическая конференция "Неделя науки СПбПУ", Санкт-Петербург, Политехнический университет, 1-6 декабря 2014 г.

31. 2nd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, "Saint-Petersburg OPEN 2015", St. Petersburg, Russia, April 6-8, 2015.

32. 28th IVNC, 13-17 July, 2015 Guangzhou, China.

33. Международная конференция ФизикА.СПб, Санкт-Петербург, 26-29 октября 2015 г.

34. I Международная научно-практическая конференция "Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение", Тамбов, 11-13 ноября 2015 г.

35. II Российско-белорусская научно-техническая конференция «Элементная база отечественной радиоэлектроники: импортозамещение и применение» им. О. В. Лосева, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 17-19 ноября 2015 г.

Научный форум с международным участием "Недели науки СПбПУ", Санкт-Петербург,
 ноября – 5 декабря 2015 г.

37. 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, "Saint-Petersburg OPEN 2016", St. Petersburg, Russia, March 28–30, 2016.
38. 29th IVNC, 11-15 July 2016, Vancouver, Canada.

39. 1st International Conference on Advanced Energy Materials and 8th International Conference on Advanced Nanomaterials, AEM2016, University of Surrey, 12-14 Sept., 2016, Guildford, UK.
40. Международная конференция ФизикА.СПб, Санкт-Петербург, 1-3 ноября 2016 г.

41. 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, "Saint-Petersburg OPEN 2017", St. Petersburg, Russia, April 3-6, 2017.

42. 30th IVNC, 10-14 July 2017, Regensburg, Germany.

43. II Международная научно-практическая конференция "Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение", Тамбов, 15-17 ноября 2017 г.

44. 71- я региональная научно- техническая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Студенческая весна – 2017», СПб., СПбГУТ, 23-24 мая 2017 г.

45. Young Researchers in Vacuum Micro/Nano Electronics, VMNE-YR, SPb, 5-6 October 2017.46. 31th IVNC, 9-13 July 2018, Kyoto, Japan.

47. Международная конференция ФизикА.СПб, Санкт-Петербург, 23-25 октября 2018 г.

48. 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, "Saint-Petersburg OPEN 2018", April 2-5, 2018, St. Petersburg, Russia.

49. Четвёртый междисциплинарный научный форум с международным участием

"Новые материалы и перспективные технологии", Москва, 27-30 ноября 2018 г.

50. Неделя науки СПбПУ: научная конференция с международным участием, Санкт-Петербург, 19-24 ноября 2018 г.

51. 32sd International Vacuum Nanoelectronics Conference and 12th International Vacuum Electron Sources Conference, IVNC&IVESC'2019, 22-26 July, 2019, Cincinnati, USA.

52. 5th International Conference on Advanced Energy Materials, University of Surrey, 11-13 September, 2019, Guildford, UK.

53. Международная конференция ФизикА.СПб, Санкт-Петербург, 22–24 октября, 2019.

54. PowerMEMS 2019, 2-6 December, 2019, Krakow, Poland.

55. XLVIII «Неделя науки СПбПУ», Санкт-Петербург, 18-23 ноября 2019 г.

56. 33rd IVNC 2020 - virtual format. July 6-8th, 2020, Lyon, France.

Работа по исследованию микроструктуры и эмиссионных свойств многоострийного жидкометаллического эмиттера проводилась при поддержке грантов РФФИ №98-02-18414а и CRDF RUP1-1447-ST-04 (2004). Исследования транспортных свойств ряда полимерных плёнок проводилась в рамках проекта РФФИ №00-03-33060-а (2000-2002). Массспектрометрические исследования деградационных свойств нанокомпозиционных эмиттеров проходили при поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН ОФН-5 4.16 «Новые материалы и структуры» РАН (2007-2008), Программы ОФН «Физика новых материалов и структур» (2009-2012). Работа по исследованию сорбционных свойств многостенных углеродных нанотрубок, фуллеренов и композитов на их основе велась при поддержке международных грантах РФФИ 09-08-90410-Укр ф а (2009-2010) и 10-08-90000-Бел а (2010-2011). Автоэмиссионные исследования нанокомпозиционных материалов проходили при поддержке гранта РФФИ №12-08-31406-мол а «Разработка методики изучения и сертификации автоэмиссионных катодов, созданных на основе углеродных нанокомпозитных материалов» (2012-2013), и частичной поддержки Программы ОФН «Физика новых материалов и структур» В19 (2013-2014) "Изучение особенностей молекулярных механизмов взаимодействия на границе раздела "наночастица- макромолекула" с целью разработки фундаментальных основ создания новых полимерных нанокомпозиций для работы в различных внешних полях (электрических, тепловых, механических)"; при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в HT сфере №0002235 (2014-2015), «Совершенствование методики исследования автоэмиссионных свойств наноструктурированных материалов».

В 2006, 2007, 2009 были сделаны единственные из России устные доклады в Китае, США, Японии, устные доклады на конференции IFES2008 (Франция), IFES2010 (Австралия) при поддержке грантов 06-02-26940-3, 07-02-08352-3, 08-02-08397-3, 09-02-08367-3, 10-02-08299-3. В 2012 г. при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований ОФН РАН «Физика новых материалов и структур» были сделаны единственные из России три стендовых и один устный доклад на IVNC2012 (Южная Корея). На Международном Вакуумном Конгрессе IVC-19 (Париж, Франция, 9-13 сентября 2013 г.) при поддержке гранта РФФИ №12-08-31406 представлены устный и стендовый доклады. В рамках выполнения и поддержке Госзадания 15-24 ОФПАФА Циклотронной лаборатории ФТИ были сделаны устные доклады и стендовые доклады в Швейцарии (2014), Китае (2015), Англии (2016), Германии (2017), Японии (2018), Англии (2019), Польше (2019). Исследования проводились также при частичной поддержке подпрограммы I.31 «Фундаментальные исследования физико-технических проблем энергетики» Программы Президиума РАН № 7 «Новые разработки в перспективных направлениях энергетики,

механики и робототехники», Центра коллективного пользования "Микросистемная техника и электронная компонентная база" Национального исследовательского университета" Московский институт электронной техники" при поддержке Минобрнауки России.

В настоящее время выполнен договор (2019-2020) по исследованию углеродных LAFE в диодном и триодном исполнении, а также проведены исследования по заданию МИЭТ (г. Зеленоград) по изучению массивов из кремниевых острий предназначенных для создания источника рентгеновского излучения с адресуемыми матрицами.

Публикации

Материалы диссертации изложены в 71 публикации [1a-71a], в том числе в 34 рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах и 37 рецензируемых конференционных статьи (по данным Базы данных публикаций ФТИ им. А.Ф. Иоффе). Из них 58 индексируемых публикаций в WoS и 63 в Scopus, из которых 30 журнальных и 28 конференционных статьи проиндексированы в WoS, а 29 и 34 в базе данных Scopus.

Дополнительно, в списке публикаций приводится библиографический список [1p-30p] из **30** тезисов докладов на конференциях, опубликованных в сборниках тезисов конференций, а также ссылка на авторское свидетельство на изобретение.

Личный вклад автора

Автор диссертации внёс определяющий вклад в выбор тематики исследования, постановку задач конкретных работ, их планирование и осуществление. Основная часть приводимых результатов была получена автором лично либо совместно с соавторами публикаций, в большинстве своём – студентами, аспирантами Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого и Санкт-Петербургского государственного университета телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит 310 страниц, основной текст изложен на 253 страницах. В текст работы включены 137 рисунков и 12 таблиц. Диссертация состоит из введения, четырёх основных глав, описания выводов, списка литературы и 14 приложений. Список литературы содержит 370 наименований, а также дополнительно отдельно выделенный список из 71 публикации автора из рекомендованного списка для докторской диссертации, а также 30 опубликованных тезисов конференций.

Глава 1. Разработка уравнений для комплексной методики исследования LAFE

В данной Главе разработан краткий вывод основной формулы полевой эмиссии, в основе которого лежат представления о математической связи барьера элементарной формы [14][15] и общей формы (General-form barrier), предложенной в работе [16] и развитой в работах [16]-[19]. Основное внимание будет уделено вводимым упрощениям при выводе формул. Результатом являются лаконичные по форме формулы полевой эмиссии, удобные для теоретического и экспериментального анализа. Выведенные в работе формулы служат основой для экспериментальных оценок характеристик многоострийных полевых эмиттеров (в том числе в режиме реального времени), а также были опубликованы в рецензируемых журналах, в том числе в соавторстве с разработчиками теории общего барьера. Практическим результатом теоретических рассмотрений, является обработка экспериментальных данных с использованием специальных математических функции полевой эмиссии, как в координатах Фаулера-Нордгейма (FN-plot) на основе модифицированной формулы Элинсона-Шредника (ES – Elinson-Shrednik) [63a], так и впервые реализованных для обработки вольт-амперных характеристик новых координат Мерфи-Гуда (MG-plot) [62a][70a]. Как будет показано в Главе 4, эти формулы и методы показали наилучшую оперативность для обработки большого потока экспериментальных данных.

1.1. Базовые предпосылки, теоретические представления и подходы для вывода основного уравнения полевой эмиссии

Если поставить цель выбрать одну экспериментальную и одну теоретическую работу, то в полевой эмиссионной электронике такими работами будут, несомненно, блестящая экспериментальная работа Дьюка и Тролана 1953 года [19] и наиболее цитируемая работа Фаулера и Нордгейма (1928 г.) [21]. В сериях экспериментальных исследований [19][22][23] на нескольких порядках величин убедительно показан экспоненциальный характер зависимости эмиссионного тока от приложенного напряжения. Оценки плотностей тока [19], основанные на расчётах площади поверхности на вершине вольфрамового острия и коэффициента усиления поля, найденного по исправленной формуле Нордгейма [24], приведённой в работе Мерфи и Гуда 1956 г. [25] на основе табулированных значений Бургесса и соавторов [26] для потенциального барьера с учётом сил пространственного изображения, показали вполне разумные значения ~8·10⁶ A/см².

Так почему же, спустя почти 70 лет после выхода в печать этих эффектных экспериментальных работ, до сих пор нет практических результатов, использующих высокие плотности тока полевой эмиссии, которые по данным экспериментальных работ [27][28][29] в режимах наносекундных импульсов, могут достигать предельных теоретических значений для холодной полевой эмиссии ~10⁹ A/см².

Поиском ответа на этот вопрос и занимаются специализированные конференции по полевой вакуумной наноэлектронике, такие как IVNC, IVESC, а ранее и IFES.

Фундаментальным вопросом является применимость теории полевой эмиссии, разработанной более 90 лет назад (начиная условно с 1928 года), к современным многоострийным эмиттерам большой площади.

Дело в том, что огромное многообразие эмиссионных структур, не позволяют убедительно подтвердить или опровергнуть применимость (или границы применимости) основной формулы полевой эмиссии Фаулера-Нордгейма ("FE-type" формулы) для исследования LAFE. Более того точечные эмиттеры, изготовленные в виде пучков нано- и микроволокон, также сильно отличаются от одноострийных эмиттеров по своей природе, и могут рассматриваться как многоострийные.

В последние годы наблюдается серьёзная ревизия базовых подходов к выводу и введению приближений для построения структуры основной формулы полевой эмиссии. В работах [30] и [31] отмечается, что около 40% публикаций по полевой эмиссии содержат данные, не соответствующие принципам и моделям, лежащих в основе квантовомеханической теории полевой эмиссии.

Второй фундаментальной задачей, неразрывно связанной с первой теоретической, является определение характеристик современных LAFE эмиттеров.

Задача оказалась необычайно сложной, так как многоострийные эмиттеры демонстрируют до десятка различных параметров, которые надо учитывать и анализировать. Причём, как мы понимаем, в условиях, когда первый вопрос сам нуждается в экспериментальной проверке.

Примеры осознания важности комплексного подхода к исследованию и обработки данных полевых эмиссионных источников находится в стадии становления, как, например, Базовый и Полный методы исследования полевых эмиттеров [4]. Поддержка данной работы 4-мя известными ведомствами США при финансировании на несколько млн. дол., вряд ли нуждается в комментариях.

Но каковыми бы ни были предложенные *комплексные* методики по исследованию полевых эмиттеров, основным инструментом анализа остаётся запись и обработка вольтамперных характеристик. Получение микроскопических (локальных) данных об эмиттере

на основе его макроскопических измерений (в первую очередь, имеется в виду, оценка коэффициента усиления поля FEF (field enhancement factor), а также площади эмитирующей поверхности FEA (emission area). Той площади эмиссии, которая является основным аргументом при оценке качества (эмиссионной отдачи) при сравнении с другими образцами. Иными словами, нужна ясная по структуре базовая формула для обработки данных экспериментов. Мы называем данную формулу первой инженерной формулой полевой эмиссии без табулированных значений и в единицах СИ.

Базовые понятия и определения туннелирования по закону Фаулера-Нордгейма предполагают сугубо квантово-механическое прохождение частицы через потенциальный барьер. Барьер представляется как строго треугольный [21][15], так и скруглённый, высота которого, зависит от величины поля [24]. Глубокое туннелирование подразумевает туннелирование ниже и значительно ниже вершины энергетического барьера. Строго говоря, примерно с уровня Ферми, до которого происходит распределение электронов по энергиям при невысоких температурах.

Существует несколько тождественных названий полевой электронной эмиссии: холодная эмиссия, автоэлектронная эмиссия, или просто полевая эмиссия. Здесь следует отметить, что наряду с полевой эмиссией электронов, изучают полевую ионную эмиссию (или полевое испарение) – это целое отдельное научное направление.

В основе полевой эмиссии лежат два тезиса: электроны находятся в термодинамическом равновесии в области эмиссии, а также туннелирование происходит в основном с уровней, близких к уровню Ферми.

В зарубежной литературе часто используют сокращение FE (field emission), которое и будем использовать в дальнейшем. В отечественной литературе часто употребляют термин автоэлектронная эмиссия (АЭ). Такой термин был введён ещё в первой обзорной работе Лилиенфельда [32]. Иногда используют понятие ненакаливаемых катодов для сопоставления с традиционными термокатодами, подчёркивая незначительный вклад *k*_BT в эмиссионный процесс.

Подавляющее число экспериментальных работ, особенно наших партнёров из восточно-азиатских стран, считают своим долгом написать уравнение из так называемого семейства уравнений Фаулера-Нордгейма (семейство ФН, по-английски FE-type), ссылаясь при этом на работу [21], где рассматривается, вообще говоря, строго треугольный барьер.

В общем виде основное уравнение полевой эмиссии имеет вид:

$$Y = C_{XY} X^2 \exp(B_X / X) \tag{1.1}$$

Здесь *X* может обозначать независимую переменную, обычно это приложенное напряжение или поле.

Y – зависимая переменная, это ток или плотность тока. B_x , C_{XY} , в ряде приближений рассматриваются как константы. В общем случае – как слабо зависящие от приложенного напряжения и других параметров. При этом один индекс X показывает зависимость только от приложенного напряжения (то есть с учётом изменения формы барьера).

Можно считать, что первое упоминание о явлениях, которые, как было выяснено значительно позднее, обусловлены испусканием электронов в вакуум, считаются работы Winler 1744 г. [33]. Наблюдаемый газовый разряд при приложенном напряжении, который, по всей видимости, был инициирован полевой эмиссией, и является сутью работы 1744 г. В тоже время известны опасные опыты М.В. Ломоносова (около 1753 г.) по разрядам в атмосфере [34]. В 1767 г. Джозеф Пристли наблюдал эффекты, связанные с газовыми разрядами в вакууме [35].

В 1845 Кельвин (Томсон) [36], а затем значительно позднее в 1914 В. Шоттки [37] ввели понятие сил пространственного изображения.

Работы Вуда по испусканию заряженных частиц в вакууме относятся к 1899 г. [38].

В 1922 Лилиенфельд написал обзор по полевой эмиссии [32], а также разработал первый источник рентгеновского излучения на основе полевого эмиттера.

В серии работ Ричардсона (например, [39]) по термоэмиссии, становится ясно, что электроны должны преодолеть некий барьер, чтобы выйти в вакуум. Такой барьер согласно работе Зоммерфельда [40] связан с локальной работой выхода.

В те же годы проводились ряд важных экспериментов. Это работы Лоуренца [42] и Милликен-Лоуренца [41][43]. Первая из них показала, что зависимость тока от приложенного напряжения пропорциональна $\log_{10}(I) \sim 1/U$ и практически не зависит от температуры. В [44] была дана эмпирическая формула полевой эмиссии и введены полулогарифмические координаты для построения вольт-амперных характеристик (получившие в дальнейшем название координат ML (Millikan, Lauritsen – Милликен-Лоуренца). Удивительно, но в той же работе была предложена и эмпирическая формула $J\sim CU^2 \exp(D/U)$, структура которой явно подсказана известной формулой Ричардсона для термоэмиссии $J\sim AT^2 \exp(B/T)$.

В 1928 выходит знаменитая работа Фаулера и Нордгейма [21], которая дала достаточно строгое теоретическое обоснование предложенной формуле с использованием функций Бесселя, на основании предположения о треугольной (элементарной) форме потенциального барьера.

Как следует из работы [21] зависимость должна иметь вид как log₁₀(*I/U*²)~1/*U*. Это так называемые координаты Фаулера-Нордгейма (координаты ФН). Вольт-амперная

характеристика построенная в этих координатах обычно обозначается BAX-ФH (FN-plot). Оригинальная зависимость BAX-ФH (строго треугольный барьер) имеет вид:

$$I = a\varphi^{-1}F^2 P_F \exp(-b\varphi^{3/2}/F)$$
(1.2)

где *P_F* – некий предэкспоненциальный фактор. Данный фактор считается близким к 1.

Следовательно, элементарное уравнение имеет вид

$$J^{el} = a\varphi^{-1}F^2 \exp(-b\varphi^{3/2}/F)$$
(1.3)

Подробный вывод уравнения для треугольного барьера с использованием функций Эйри представлен Р. Форбсом и Дж. Дином в работе [44].

В 1936 году Эдвиг Мюллер на полевом ионном проекторе [45] впервые увидел атомы на вершинах металлических острий.

Важность первой теории полевой эмиссии заключается в следующих основных идеях: исключительно волновой характер туннелирования, Зоммерфельдовская модель свободных электронов в твёрдом теле, использование статистики Ферми-Дирака, учёт спина электрона. Электроны эмитируют из одной энергетической зоны – зоны проводимости, но они имеют разные температурные и полевые условия.

Однако треугольный барьер не является реалистическим, поэтому использование уравнения Фаулера-Нордгейма неверно описывает истинные значения эмиссионного тока. В том же 1928 году выходит работа Нордгейма [24], в которой он впервые использует барьер с учётом *сил изображения*, которые изменяют высоту с помощью приложенного напряжения. Это усложнило вывод уравнения для прозрачности барьера и привело к необходимости использовать приближение JWKB, в своей работе Нордгейм использовал метод решения дифференциальных уравнений Джеферсона и ввёл специальные функции полевой эмиссии, зависящие от безразмерного параметра *у* (названный в последствие, параметром Нордгейма). Однако только в 1953 Бургесс и соавторы нашли ошибку в уравнении Нордгейма и дали табулированные значения этих функций [26]. В теории полевой эмиссии, как известно, данный барьер называют барьером Шоттки-Нордгейма.

Важной теоретической работой является работа Мерфи и Гуда (1956 г.) [25], где на основании барьера Шоттки-Нордгейма выведено полное уравнение ФН с участием температурного фактора. Данное уравнение рассматривается в области, где наиболее существенным является поле, температура и промежуточная область. Показано, что при значительных температурах уравнение сводится к известному выражению Ричардсона-Дешмана.

Развитие полевой эмиссии можно разделить на несколько этапов: феноменологическая фаза – описание явления (1744-1923), поиск эмпирической зависимости тока от поля (барьер Шоттки, уравнения Миликена-Лоуренца) (1923-28), создание базовых принципов и моделей теории полевой эмиссии (барьер элементарной формы) (1928-56), теории и модели одноострийных полевых эмиттеров на основе уравнения Мерфи-Гуда (1956-76), экспериментальные исследования многоострийных эмиттеров, с начала 90-х в основном на основе углеродных нанотрубок (1976-2006), переформулирование и ревизия основных уравнений полевой эмиссии, построение общих подходов к теории полевой эмиссии и описании LAFE эмиттеров (2006 – по настоящее время).

Наиболее важные достижения экспериментальной физики полевой эмиссии: полевая ионная микроскопия (Мюллер [45][46]), развитие одноострийных эмиттеров для электронной микроскопии (Дайк [47] и др.), открытие взрывной эмиссии (Фусей [28], Месяц [48]), разработана теория вакуумных пробоев (Фурсей [49], Сливков [50] и др.), создание полевой электронной спектроскопии (Годзак [14] и др.), катоды Шпиндта (Шпиндт [51]), эмиттер Шоттки (Свенсон [52] и др.).

Также стоит отметить ключевые работы, которые положили начало целым направлениям исследований: интерпретации зависимости Фаулера-Нордгейма (Оострум [53], Спинд [54]; полевой пространственный заряд (Штерн [55]); влияние адатомов на полевую эмиссию Гомер [56], Саито [57]; полевая эмиссия из полупроводников (Модинос [58]); электронная структура и энергетическое распределение (Годзак [14]); открытие и изучение взрывной эмиссии (Фурсей [59], Баскин [60]), введение понятия эктонов (Месяц [48]). Были основаны Э. Мюллером и продолжают активно развивается направления атомно-зондовой томографии (аtom prob microscopy) (Мюллер и Паниц [61], [62]), и полевой эмиссионной и ионной микроскопии (например, [63], [64]).

Конец 80-х начало 90-х ознаменовалось бурным изучением наноструктурированных эмиттеров, как углеродосодержащих, так и не на основе наноуглерода, а также становление физики изучения многоострийных и LAFE эмиттеров.

Примерно с этих годов по сегодняшний день наиболее важными направлениями экспериментальных исследований являются: углеродные нанотрубки (CNT) – многостенные (MWCNT) и одностенные (SWCNT) [65]; пучки из углеродных нитей: полиакрилонитриловые нити (ПАН) [66], углеродные нановолокна (УНВ) [4]; полупроводниковые наноструктурированные эмиттеры [67][68]; жидкометаллические источники электронов (ЖМИ) и ионов [28]; эмиттеры на основе наноалмазов [69]; эмиттеры на основе графена [70]; взрывоэмиссионные источники на основе жидкометаллических [71] и углеродных структур [72][73]; рентгеновские источники на основе полевых эмиттеров [74]; исследование вопросов применения полевых источников для СВЧ техники [75]; терагерцовая электроника и лазеростимулированная полевая эмиссия [76]; полевые

эмиссионные дисплеи [77]; преобразователи энергии [78]; появление и изучение триодных систем на основе полевых эмиттеров [79].

Основными направлениями современной теоретической мысли являются: интерпретации зависимости Фаулера-Нордгейма (Р. Форбс, [80][30]); исследования характеристики ВАХ-ФН при малых радиусах закругления (Ксантакис, Курицакис [80]); влияние пространственного заряда, температуры и электростатической экранировки (К. Дженсон [82]); согласование результатов стандартной теории полевой эмиссии и квантовомеханических моделей, учитывающих атомное строение (first principle analysis) Т. деАссисс [83]; развитие моделей LAFE эмиттеров для определения основных характеристик эмиттеров [84].

Основные представления и тенденции в современной теории полевой эмиссии заключаются в следующих положениях:

1. Треугольный барьер не является реалистическим, поэтому использование уравнения ФН неверно описывает истинные значения эмиссионного тока. Подробный вывод уравнения для треугольного барьера представлен в работе [44].

Эмиттеры имеют металлический тип проводимости. Используется
 Зоммерфельдовская модель свободных электронов в металлах.

3. Рассматривается атомарно гладкая поверхность.

4. Электронный газ находится в термодинамическом равновесии и описывается статистикой Ферми-Дирака.

5. Радиус эмиттера считается не очень маленьким: от 10 нм и выше (многие работ рассматривают от 4-5 нм) [80].

6. Для вывода уравнения полевой эмиссии используется полуклассический квантовый механизм туннелирования, приближение Кэмбла [85] и JWKB преобразование [86].

7. Переход к использованию основных эмиссионных констант в системе СИ.

Известно, что для выхода в вакуум на границе раздела твёрдое тело – вакуум, электрону необходимо преодолеть потенциальный барьер. Этот барьер существует по причине образования диполей в результате локальной поляризации на границе раздела твёрдое тело – вакуум [82]. Квантовомеханическая теория позволяет проходить частицам сквозь барьер, то есть туннелировать с уровней, находящихся ниже потенциального барьера. В тоже время квантовомеханический подход позволяет отражаться части электронов, энергии которых выше барьера, что невозможно в классическом случае.

В результате постоянного развития квантовомеханических представлений о барьерной эмиссии можно проследить следующие этапы: надбарьерное и подбарьерное прохождение электронов, неглубокое и глубокое туннелирование, термоавтоэмиссия и

чистая полевая эмиссия, чистая термоэмиссия и термоэмиссия с учётом влияния барьера, и наконец эмиссия непосредственно на вершине барьера, т.н. ВТЕ (barrier top emission) режим (Рис. 1.1). Следует отметить, что взрывная эмиссия относится к эмиссии с барьером Шоттки-Нордгейма (Shcottky-Nordheim – SN), хотя и рассматривается как специальный случай эмиссии с высокой плотностью тока (local emission current density – ECD).



Рис.1.1. Развитие и современное представлений о барьерной эмиссии. ВТ – barrier top – туннелирование на вершине барьера (описание и вывод уравнений приведён в Главе 1).

В настоящее время проводится разработка общей теории для описания перехода между ВТЕ и CFE (cold field emission) режимами (работы Кевина Дженсена [80][87]), а также работы Флюры Джурабековой [12] для предсказания режима полевой и термоэмиссии.

1.2. Использование ВКБ интеграла или фактора Гамова при вычислении прозрачности барьера. Введение понятия безразмерного поля. Связь барьера элементарной формы и барьера общей формы

Надо отметить, что используемые в этом параграфе и далее обозначения происходят из теория *общего барьера* [16]-[18] (General-form barrier). В последнее десятилетие они становятся единым языком общения и стандартом для описания аналитических формул в современной теории полевой эмиссии. Данный подход отражён в работах [70a][65a]. Если в модели электронного газа Зоммерфельда частица движется во внешнем электрическом поле, то общая электронная потенциальная энергия U^{total} состоит из двух компонент: электростатической компоненты U^{ES} (связанная с внешним полем и записывается как -eFz); и компонента обмена и корреляции U^{XC} . В теории полевой эмиссии U^{XC} обычно моделируется как классическая потенциальная энергия изображения U^{lM} ($-e^2/16\pi\epsilon_0 z$), где e – элементарный положительный заряд, ϵ_0 – электрическая постоянная.

Когда потенциальные энергии измеряются относительно основания зоны проводимости, полную потенциальную энергию можно записать в виде $U^{total} = \chi + U^{ES} + U^{IM}$. Здесь χ – разность энергий между локальным уровнем вакуума и дном зоны проводимости: его иногда называют (для металлов) «внутренней потенциальной энергией», иногда «сродством электронов». Следовательно, имеем $\chi = K_F + \varphi$, где K_F – энергия Ферми, φ – локальная работа выхода (Рис.1.2). Нужно понимать различие между «уровнем Ферми» E_F и «энергией Ферми» K_F и использовать для них разные символы.



Рис.1.2. Схематическая диаграмма, показывающая модель энергий электронов и введённые обозначения в контексте модели Зоммерфельда.

Когда частица (в нашем случае электрон) движется в одномерном потенциальном распределении энергии $U^{total}(z)$ с энергией E_z в z-направлении, то энергия движущегося электрона M(z) относительно уровня вакуума определяется следующим образом:

$$M(z) = U^{total} - E_Z = \chi - eFz - e^2 / (16\pi\varepsilon_0 z) - E_Z$$
(1.4)

Однако для целей полевой эмиссии энергетические уровни удобно отсчитывать от уровня Ферми (см. Рис.1.3).

Введём отсчёт энергии от уровня Ферми *E_F* и обозначим энергию частицы, которая движется по нормали к поверхности, как *ε_n* (направим ось z по нормали) [65а]:

$$E_Z = E_n = K_F + \varepsilon_n \tag{1.5}$$

Для уравнения энергии движущейся частицы теперь запишем:

$$M(z) = (K_F + \varphi) - eFz - e^2/(16\pi\varepsilon_0 z) - (K_F + \varepsilon_n)$$
(1.6)



Рис.1.3. Потенциальный энергетический барьер для локального поля F = 4.41 В/нм (f=0.3) и работы выхода φ =4.6 эВ (обозначения на рисунке описаны в тексте).

Возьмём за *H* – разность между полной энергией от дна зоны проводимости до уровня вакуума и энергии, с которой электроны подходят к барьеру, и заметим, что:

$$H = \chi - E_Z = \varphi - \varepsilon_n \tag{1.7}$$

Видно, что возможно несколько видов записи и отсчётов энергии: $W \equiv E_Z, C \equiv \chi, H \equiv C - W$ (как, например, в [25]). Или просто считать энергию от уровня Ферми: $E_Z = \varepsilon_n$. Подставим *H* в *M*(*z*):

$$M(z) = H - eFz$$
 (для треугольного барьера) (1.8)

 $M(z) = H - eFz - e^2/(16\pi\varepsilon_0 z)$ (для барьера Шоттки-Нордгейма) (1.9)

Таким образом, уравнение энергии может быть записано в двух видах: для движения в поле элементарного треугольного (1.8) и барьера Шоттки-Нордгейма (1.9).

Далее, полученные зависимости должны использоваться в уравнении Шредингера для нахождения волной функции и коэффициента туннелирования (Приложение А).

Для электрона с энергией *E_z*, движущегося в поле *одномерного* потенциального барьера уравнение Шредингера в стационарной форме имеет вид [88]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\partial^2\Psi_Z}{\partial z^2} + \Psi_Z(U^{total} - E_Z) = 0$$
(1.10)

Введём коэффициент туннелирования *D* (по оси *z*) или коэффициент прохождения барьера (функцию прозрачности барьера). Согласно теории [90] он определяется через падающие и отражённые потоки *j* волновой функции *Ψ*:

$$D = \frac{|j_{tra}|}{|j_{inc}|} \tag{1.11}$$

где величина *j* – плотностью потока вероятности в направлении *z*:

$$\dot{j} = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial z} - \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) \tag{1.12}$$

Для некоторых барьеров коэффициенты прозрачности были получены достаточно точно. Так, для прямоугольного барьера шириной *a*:

$$D \approx D_0 \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2ma(U-E)}\right)$$
(1.13)

Для случая треугольного барьера решение уравнения Шредингера было проведено аналитически и точно [44]. Выражение для прозрачности элементарного барьера, выраженное через функции Эйри *A*, *B*, выглядит как:

$$D^{ET} = [1/2 + \pi\omega(A^2 + B^2)/4 + \pi\omega^{-1}(A^{'2} + B^{'2})/4]^{-1}$$
(1.14)

Где $\omega = c_k W^{1/2} / F^{1/2}$, c_k – универсальная константа, $W = \varepsilon_n - E_c$, где E_c – дно зоны проводимости [44].

В случае глубокого туннелирования можно записать [44]:

$$D^{ET} \approx \left[4W^{1/2}H^{1/2}/(W+H)\right]\exp(-bH^{3/2}/F)$$
(1.15)

Важно отметить, что предэкспоненциальный множитель в (1.15) не зависит от поля *F*. Однако для полей произвольной формы, потребовались дальнейшие преобразования, а именно, решение дифференциальных уравнений методом ВКБ (Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна) и Джеффри (JWKB).

Используем уравнение Шредингера (1.10) в Декартовых координатах в одномерном виде для оси *z*. Опустим для простоты индексы:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \Psi(E - U) = 0 \tag{1.16}$$

Запишем волновую функцию в виде $\Psi = e^{i\frac{S}{\hbar}}$, где *S* – функция действия [87]. Разложим в ряд по малому параметру \hbar (см. Приложение В).

В результате получим:

$$\Psi = e^{i\frac{S}{\hbar}} = \exp(\pm \frac{i}{\hbar} \int_{z_1}^{z_2} p dz) \exp(\frac{i}{\hbar} i\hbar ln \sqrt{p}) = \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int_{z_1}^{z_2} p dz\right)$$
(1.17)

В этом и заключается суть JWKВ приближений.

Здесь интеграл $\pm \frac{i}{\hbar} \int_{z_1}^{z_2} \sqrt{2m(E-U)} dz$ называется *JWKB интегралом*. А записанный в виде (1.18) *интегралом* или *фактором Гамова* [89][19][65а]:

$$G = g_e \int M^{1/2}(z) \, dz \tag{1.18}$$

где $g_e = 2k = 2(2m_e)^{1/2}/\hbar$ [$\cong 1,024633 \cdot 10^{10}$ эВ^{-1/2}В/м] (здесь $k = \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar}$ – волновой вектор) называют *константой Гамова* [19]. M(z) – краткая запись уравнения движения частицы в потенциальном поле.

Введём понятие силы барьера. Из результатов решения уравнения Шредингера методом JWKB, видно, что задача сводится к нахождению интеграла G от уравнения движения M(z) в потенциальном поле.

Найдём силу элементарного барьера G^{ET} (elementary-triangular):

$$G^{ET} = g_e \int [M^{ET}(z)]^{1/2} dz = g_e \int_0^{H/eF} \sqrt{H - eFz} dz = -\frac{g_e}{eF} \int_0^{H/eF} \sqrt{x} dx$$

$$= -\frac{g_e}{eF} \int_0^{H/eF} \sqrt{x} dx = -\frac{2g_e}{3eF} x^{3/2} \Big|_0^{H/eF} = -\frac{2g_e}{3eF} (H - eFz)^{3/2} \Big|_0^{H/eF} = \frac{2g_e H^{3/2}}{3Fe}$$
(1.19)
rge $x = H - eFz, dx = -eFdz, -\frac{dx}{eF} = dz.$

$$G^{ET} = \frac{2g_e H^{3/2}}{3Fe} = \frac{b_{FN} H^{3/2}}{F},$$
(1.20)

где $b_{FN} = 2g_e/(3e) = 4(2m_e)^{1/2}/(3e\hbar) = (8\pi/(3e\hbar))(2m_e)^{1/2} [\cong 6.830890 \cdot 10^9 \Im B^{-3/2}]$ В/м] является второй константой FN.

Далее рассмотрим *простой* (Джеффрейс-Нордгейм) и *полный* (Кембл) формализм JWKB для вероятности туннелирования *D*.

Как утверждается в книге [85] для *параболической* формы потенциального барьера Кембл вывел точный коэффициент прозрачности в виде:

$$D = \frac{1}{1 + \exp(G)} \tag{1.21}$$

Это наиболее часто используемая форма прозрачности потенциального барьера в полевой эмиссии и термополевой эмиссии. Заметим, что при достаточно больших *G*, прозрачность сводится к простой зависимости:

$$D \approx \exp(-G) \tag{1.22}$$

Приведём пример вычисления барьера с учётом сил пространственного изображения. Силу барьера *G* надо вычислять с помощью интеграла для полного уравнения движения:

$$G = 2 \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \int_{z_1}^{z_2} [H - eFz - e^2/(16\pi\varepsilon_0 z)]^{1/2} dz$$
(1.23)

Перейдём к безразмерной переменной интегрирования $\xi = z/z_m$, где z_m^2 – максимум потенциального барьера. Введём обозначения:

$$c_s^2 = e^3 / 4\pi\varepsilon_0 , c_s = (e^3 / 4\pi\varepsilon_0)^{1/2}$$
 (1.24)

$$z_m^2 = e/(16\pi\varepsilon_0 F) = c_s^2/(4e^2 F), z_m = c_s/(2eF^{1/2})$$
(1.25)

$$y = c_S F^{1/2} / H (1.26)$$

$$dz = c_S d\xi \tag{1.27}$$

здесь $c_s^2 = e^3/4\pi\varepsilon_0 = 1.439965 \cdot 10^{-9}$ эВ²м/В – константа Шоттки.

$$G = 2 \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \frac{c_S}{2eF^{1/2}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left[\frac{c_S F^{1/2}}{y} - eF\xi \frac{c_S}{2eF^{1/2}} - \frac{c_S e^2 2eF^{1/2}}{4e\xi c_S} \right]^{1/2} d\xi =$$

$$= \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \frac{c_S}{eF^{1/2}} c_S^{1/2} F^{1/4} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left[\frac{1}{y} - \frac{\xi}{2} - \frac{1}{2\xi} \right]^{1/2} d\xi = \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \frac{c_S^{3/2}}{eF^{1/4}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left[\frac{1}{y} - \frac{\xi}{2} (1 + \frac{1}{\xi^2}) \right]^{1/2} d\xi =$$

$$= \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \left(\frac{e^5}{F} \right)^{1/4} \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \right)^{3/4} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left[\frac{1}{y} - \frac{\xi}{2} (1 + \frac{1}{\xi^2}) \right]^{1/2} d\xi \qquad (1.28)$$

Здесь ведена безразмерная величина у, известная как параметр Нордгейма (1.26).

В результате достаточно громоздких преобразований можно получить известное выражение вида [58][91]:

$$G = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \left(\frac{e^5}{F}\right)^{1/4} \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^{3/4} y^{-3/2} v(y)$$
(1.29)

Задача сводится к вычислению интеграла в виде эллиптических функций Лагранжа первого и второго рода $y \equiv \sqrt{x}$:

$$v(x) = (1 + x^{1/2})^{1/2} (E(m) - x^{1/2} K(m))$$
(1.30)

$$m = \frac{1 - x^{1/2}}{1 + x^{1/2}} \tag{1.31}$$

$$x = [(1 - m)/(1 + m)]^2$$
(1.32)

Интеграл Лагранжа 1-го рода

$$K(m) = \int_0^{\pi/2} (1 - m\sin^2\theta)^{-1/2} d\theta$$
 (1.33)

Интеграл Лагранжа 2-го рода

$$E(m) = \int_0^{\pi/2} (1 - m\sin^2\theta)^{1/2} d\theta$$
 (1.34)

Эти же интегралы в форме Якоби ($p = \sin \theta$)

$$K(k) = \int_0^1 [(1 - p^2)(1 - mp^2)]^{-1/2} dp$$
(1.35)

$$E(k) = \int_0^1 [(1 - mp^2)/(1 - p^2)]^{1/2} dp$$
(1.36)

Эти специальные функции были вычислены и представлены в виде табулированных табличных значений [26].

Проведём преобразования интеграла движения более простым способом.

На этом шаге удобно ввести понятие безразмерной переменной *f*_{*H*}.

Найдём корни уравнения энергии движения $M(z) = H - eFz - e^2/(16\pi\varepsilon_0 z) = 0$, которые являются границами барьера. Обозначим $B = e^2/(16\pi\varepsilon_0)$:

$$H - eFz - B/z = 0 \tag{1.37}$$

$$eFz^2 - Hz + B = 0 (1.38)$$

Корни квадратного уравнения:

$$z = \frac{H \pm \sqrt{H^2 - 4BeF}}{2eF} = \frac{H}{2eF} \left(1 \pm \sqrt{1 - 4BeF/H^2}\right)$$
(1.39)

Введём параметр (очевидно, что безразмерный):

$$f_H = \frac{4BeF}{H^2} = \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0} \frac{4eF}{H^2} = \frac{e^3}{4\pi\varepsilon_0} \frac{F}{H^2} = \frac{c_S^2 F}{H^2}$$
(1.40)

Запишем:

$$z = \frac{H}{2eF} (1 \pm \sqrt{1 - f_H})$$
(1.41)

Корни уравнения совпадут, если $f_{H}=1$. То есть барьер станет равен нулю.

Соответствующее этой ситуации поле F_{RH} можно записать в виде:

$$F_{RH} = c_s^{-2} H^2 \tag{1.42}$$

$$f_H = \frac{F}{F_{RH}} \tag{1.43}$$

Теперь понятно, что f_H принимает смысл безразмерного поля относительно нулевого поля барьера высотой H (scaled barrier field for a barrier of zero-field height H).

С учётом сделанных обозначений сила барьера будет положительная и реальная. Введём обозначения для пределов интегрирования.

$$\xi = \frac{2eF}{H}z\tag{1.44}$$

$$\xi_{1,2} = 1 \pm \sqrt{1 - f_H} \tag{1.45}$$

$$z = \frac{H}{2eF}\xi\tag{1.46}$$

$$dz = \frac{H}{2eF}d\xi \tag{1.47}$$

Подставим в интеграл для силы барьера Шоттки-Нордгейма G^{SN}:

$$G^{SN} = g_e \int_{\xi_1}^{\xi_2} [H - eF \frac{H}{2eF} \xi - \frac{2eFB}{H\xi}]^{1/2} \frac{H}{2eF} d\xi = g_e \frac{H^{3/2}}{2eF} \int_{\xi_1}^{\xi_2} [1 - \frac{\xi}{2} - \frac{2eFB}{H^2\xi}]^{1/2} d\xi = g_e \frac{H^{3/2}}{2eF} \int_{\xi_1}^{\xi_2} [1 - \frac{\xi}{2} - \frac{fH}{H^2\xi}]^{1/2} d\xi$$
(1.48)

Воспользуемся выражением для элементарного барьера (1.20) и найдём отношение сил барьера в общем виде (general barier) и элементарного-треугольного G^{GB}/G^{ET} :

$$v^{SN} = \frac{G^{GB}}{G^{ET}} = \frac{g_e \frac{H^{3/2}}{2eF} \int_{\xi_1}^{\xi_2} [1 - \frac{\xi}{2} - \frac{f_H}{2\xi}]^{1/2} d\xi}{g_e \frac{4H^{3/2}}{3 \ 2Fe}} = \frac{3}{4} \int_{\xi_1}^{\xi_2} [1 - \frac{\xi}{2} - \frac{f_H}{2\xi}]^{1/2} d\xi =$$

$$= \frac{3}{4} 2^{-1/2} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \xi^{-1/2} [2\xi - \xi^2 - f_H]^{1/2} d\xi = \frac{3}{2^{5/2}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \xi^{-1/2} [2\xi - \xi^2 - f_H]^{1/2} d\xi =$$

$$= \frac{3}{2^{5/2}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \xi^{-1/2} [-(\xi^2 - 2\xi + f_H)]^{1/2} d\xi \qquad (1.49)$$

Обратим внимание, что $\xi_{1,2} = 1 \pm \sqrt{1 - f_H}$ будут корнями $\xi^2 - 2\xi + f_H = 0$. Перепишем в виде:

$$v^{SN} = \frac{3}{2^{5/2}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \xi^{-1/2} \left[-(\xi - \xi_1)(\xi - \xi_2) \right]^{1/2} d\xi$$
(1.50)

Введём математическую функцию:

$$v(x) = \frac{3}{2^{5/2}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} \xi^{-1/2} \left[-(\xi - \xi_1)(\xi - \xi_2) \right]^{1/2} d\xi$$
(1.51)
где корни $\xi_{1,2} = 1 \pm \sqrt{1 - x}$.

Было показано [26], что v(x) подчиняется ОДУ, причём в нем отсутствует множитель в виде $x^{1/2}$:

$$x(1-x)d^{2}v/dx^{2} - (3/4)v = 0$$
(1.52)

Уравнение имеет решение в виде степенного ряда не содержащего аргумента в нецелой степени. Первые пять членов разложения были использованы в качестве точной формулы полевой эмиссии для обработки экспериментальных данных в Главе 4.

Видно, что при $x \to f_H$ можно использовать f_H как аргумент для специальной математической функции v.

В результате, для барьера Шоттки-Нордгейма мы можем использовать функцию *v(f)* от безразмерного параметра *f*, причём на уровне Ферми высота барьера *H* становится равной работе выхода.

Более старые подходы в теоретических моделях полевой эмиссии использовали (и в ряде работ до сих пор используют) параметр Нордгейма *y*, который связан с f_H на $y = \sqrt{f_H}$. Однако к настоящему времени математически ясно показано, что переменная Гаусса *x* является лучшей переменной для использования в понятной и удобной форме для специальной математической функции *v*. В настоящее время не существует научных аргументов и достоинств в продолжении использования параметра Нордгейма *y* для моделирования полевой электронной эмиссии. Ещё более важно то, что появились значительные преимущества при использовании f_H и *f* для моделирования эмиссии при выполнении различных математических манипуляций с формулами полевой эмиссии, например, аналитические преобразования в работе [59а].

1.3. Метод общего барьера. Понятие скорости затухания барьера. Константа Зоммерфельда. Плотность эмиссионного тока

Стандартная теория полевой эмиссии, её математический аппарат, система единиц и размерность полевых эмиссионных констант, базируется на работах Мерфи-Гуда [25] и Модиноса [58]. Однако к настоящему времени разработаны и другие, более наглядные подходы, показывающие структуру основной формулы полевой эмиссии [16][19][92][93][62a][65a]. Так, в работах Форбса и Дина были выведены аналитические (аппроксимирующие) специальные математические функции для полевой эмиссии [18][93]. Именно этот подход, с целью выведения полной инженерной формулы, пригодной

для оперативной (онлайн) обработки вольт-амперных характеристик, рассматривается в данном параграфе.

Экспериментальные исследования с онлайн обработкой ВАХ с использованием специальных функций были впервые представлены нами в работах по тесту на FE [39a][44a], при определении площади эмиссии [41a][62a], в экспериментальных работах по определению предэкспоненциального множителя напряжения [63a], введённых координатах Мерфи-Гуда [70a] и других работах (подробнее эти вопросы рассматриваются в Главе 4).

Можно определить энергию движения для сферического излучателя. Проблема заключается в следующем. Согласно Ландау и Лифшица [90] (английское издание) простой формализм JWKB справедлив только в том случае, если уравнение Шредингера разделяется в декартовых координатах. Следовательно, простое приближение JWKB, по-видимому, недействительно для любой не планарной ситуации, включая сферическую ситуацию. В настоящее время неясно, насколько велика результирующая ошибка. Это тема важных текущих исследований для ведущих теоретиков в области полевой эмиссии. В работах Курицахиса и Хантакиса [80] учёт формы эмиттера включён в уравнение движения (в JWKB интеграл). Результатом вычислений является ощутимое уширение барьера с уменьшением радиуса закругления от 5 нм и ниже. Однако к настоящему времени нет экспериментальных работ, подтверждающих данный вывод. Наоборот, для эмиттеров с малыми радиусами (одностенные, двустенные нанотрубки) получаются весьма высокие значения площади эмиссии.

Предположим связь общего барьера и элементарного. Введём важное предположение, что общий барьер связан с элементарным через некоторую функцию *v*^{*GB*}:

$$G^{GB} \equiv v^{GB} G^{ET} \tag{1.53}$$

где *v*=*v*^{*GB*} – общий барьерный фактор [16] или первый барьерный фактор.

Пусть для общего барьера:

$$G^{GB} = g_e \int [M^{GB}(z)]^{1/2} dz \tag{1.54}$$

Для ЕТ барьера с учётом найденного *G* по формуле (1.32) и случая глубокого туннелирования (1.34), выражение для прозрачности барьера записывается как:

$$D^{ET} \sim \exp(-bH^{3/2}/F)$$
 (1.55)

Введём понятие *скорости затухания* (уменьшения барьера). Для этого возьмём производную по *H*:

$$\frac{\partial G^{GB}}{\partial H} = \frac{\partial (v^{GB} G^{ET})}{\partial H}$$
(1.56)

Зная полученное раннее выражение для элементарного (треугольного барьера), найдём соответствующую производную (для удобства опустим индексы для v^{GB} и b_{FN}):

$$R_D^{ET} \equiv \frac{\partial G^{ET}}{\partial H} = \frac{3}{2} \frac{bH^{1/2}}{F} \tag{1.57}$$

Теперь запишем выражение для производной общего барьера:

$$\frac{\partial G^{GB}}{\partial H} = \frac{\partial (vbH^{3/2})}{\partial H} = G^{ET} \frac{\partial v}{\partial H} + \frac{v3b}{2F} H^{1/2} = \frac{3}{2} \frac{bH^{1/2}}{F} \left(v + \frac{2}{3} \frac{\partial v}{\partial H}H\right)$$
(1.58)

В результате получим:

$$\frac{\partial G^{GB}}{\partial H} = \frac{\partial G^{ET}}{\partial H} \left(\nu + \frac{2}{3} \frac{\partial \nu}{\partial H} H \right)$$
(1.59)

Здесь введём т:

$$\tau = \nu + \frac{2}{3} \frac{\partial \nu}{\partial H} H \tag{1.60}$$

$$\frac{\partial G^{GB}}{\partial H} = \tau \frac{\partial G^{ET}}{\partial H} \tag{1.61}$$

Фактор τ называют коэффициентом коррекции затухания барьера.

Мы можем ввести обозначения для *ширины затухания* барьера δ . Этот параметр имеет размерность энергии. Она задаётся как обратная величина отношения dG/dH – скорости затухания барьера:

$$1/\delta \equiv \partial G/\partial H \tag{1.62}$$

Связь ширины затухания общего и элементарного барьеров из (1.58):

$$\delta^{GB} = \tau^{-1} \delta^{ET} \tag{1.63}$$

Для элементарного барьера можно использовать G из (1.20):

$$1/\delta^{ET} = \frac{3}{2} \frac{bH^{1/2}}{F} \tag{1.64}$$

Тогда для общего барьера скорость затухания принимает вид (иногда вместо $1/\delta^{GB}$ используют обозначение R_D):

$$R_D = 1/\delta^{GB} = G^{ET} \frac{\partial v}{\partial H} + \frac{v_{3b}}{2F} H^{1/2} = \frac{3}{2} \frac{b H^{1/2}}{F} \left(v + \frac{2}{3} \frac{\partial v}{\partial H}H\right) = \tau R_D^{ET}$$
(1.65)

Теперь почти все готово для конструирования плотности тока эмиссии через общий барьер. Существуют проблемы в восприятии самого понятия плотности тока. Так в радиотехнике плотность тока является величиной определяемой из протекающего тока, делённого на площадь поперечного сечения проводника. В полевой эмиссии наоборот. Плотность тока определяется энергетическим окном, площадью в энергетическом пространстве полем при заданном значении поля, который выступает как параметр или константа. Соответственно, площадь эмиссии будет оправляться размером поверхности, имеющий одинаковую величину электрического поля. В результате эта поверхность и будет обеспечивать эмиссионный ток, измеряемый приборами.

Понятие плотности тока сродни понятию плотности вещества, то есть величине, не зависящей от размера объекта, например, от размера рассматриваемой поверхности тела. Надо понимать, что плотность эмиссионного тока, это поток через энергетическое пространство с нормальной ε_n к поверхности и параллельной составляющими энергии ε_p . В теоретических предпосылках никакой речи о размерах поверхности эмиттера не идёт (нет понятия «площади эмиссии»). Как будет показано ниже, поток частиц действительно определяется через площадь поверхности единичной величины. При этом число частиц определяется объёмом и скоростью истечения из этого объёма, то есть их кинетической энергией. Однако отношение числа частиц (состояний) к площади истечения приводит к сокращению площади. Поэтому в выражении для плотности остаются лишь энергетические характеристики частиц.

Плотность тока конструируется по формуле:

$$J = \iint z_{sup} D(\varepsilon_n) d\varepsilon_n d\varepsilon_p \tag{1.66}$$

где z_{sup} – поток электронов, поступающих на барьер; $D(\varepsilon_n)$ – введённая ранее функция прозрачности барьера, зависящая только от нормальной стравляющей энергии. Поток электронов определяется как функцией распределения по энергетическим уровням, так и константой Зоммерфельда z_s , которая характеризует плотность электронов в модели свободных электронов при условии, что все уровни заняты. Здесь энергия отсчитывается от уровня Ферми.

В литературе достаточно сложно найти простой вывод данной константы (например, paбota [94]). Из сравнительно недавних публикаций можно привести paбoty [95], хотя и она содержит ряд неточностей. Ниже приведём наглядный вывод константы Зоммерфельда, а также состав первой константы Фаулера-Нордгейма.

Рассмотрим элемент объёма тела $V = L_x L_y L_z$, где ось z направлена по нормали к поверхности. Обозначим площадь поверхности как $A = L_x L_y$. Пусть I_z – полный ток, падающий изнутри к поверхности эмиттера A. Этот ток будет обеспечиваться суммой токов по всем энергетическим состояниям электронов $I_{z,k}$, удовлетворяющих модели свободных электронов Зоммерфельда. Состояния электронов, как известно, квантуются и имеют свои волновые числа k:

$$I_z = \sum_k I_{z,k} \tag{1.67}$$

Обозначим через J_z плотность тока, которая из-за равенства рассматриваемой площади для всех падающих частиц, будет также определяться суммой плотностей тока $J_{z,k}$ по всем состояниям:

$$J_{z} = I_{z}/A = \sum_{k} I_{z,k} \ /A = \sum_{k} J_{z,k}$$
(1.68)

Плотность тока полевой эмиссии по определению равна сумме произведений плотности тока $J_{z,k}$ для частиц с энергиями в состоянии k на соответствующие этим энергиям коэффициентам прозрачности D_k (вероятности прохождения частицами потенциального барьера):

$$J = \sum_{k} J_{z,k} D_k \tag{1.69}$$

Определим функциональную зависимость J_z . Запишем плотность тока для N частиц, поступающих с положительным зарядом e из объёма на поверхность A за время t:

$$J_z = \frac{eN}{At} = \frac{eNL_z}{L_x L_y L_z t} = \frac{eNv_z}{Vt}$$
(1.70)

Видно, что поступающий поток частиц будет определяется количеством энергетических состояний k в объёме с площадью A и глубиной L_z , из которого за время t покинут все электроны, имеющие скорость v_z . (далее см. Приложение С).

Пусть все состояния в элементе энергии $dE_p dE_n$ полностью заняты, то есть вероятность f заполнения энергетические состояния в статистики Ферми-Дирака равно 1. Эти состояния вносят вклад $d^2J_z|_{f=1}$ в общую плотность электронного тока J_z , приближающихся к поверхности, где:

$$d^{2}J_{z}|_{f=1} = \frac{e}{At}d^{2}N = \frac{ev_{z}}{v}d^{2}N = (4\pi em/h^{3})dE_{p}dE_{n} = z_{S}dE_{n}dE_{p},$$
(1.71)

В Приложении С представлен простой и корректный вывод константы Зоммерфельда:

$$z_{S} = 4\pi em/h^{3} = em/(2\pi^{2}\hbar^{3}) [\cong 1.618311 \cdot 10^{14} \text{ Am}^{-2} \Im \text{B}^{-2}]$$
(1.72)

В общем случае, с учётом статистики Ферми-Дирака, выражение для элемента плотности тока запишем в виде:

$$d^2 J_z = f z_S dE_n dE_p \tag{1.73}$$

Теперь рассмотрим вклад $d^2 J$ от любого из этих элементов в плотность тока эмиссии *J*, определённой в (1.94):

$$d^2 J = D d^2 J_z \,, \tag{1.74}$$

где *D* – коэффициент пропускания для состояний в элементе.

На практике суммирование (1.69) лучше всего достигается двойным интегрированием по компонентам энергии:

$$J = \sum_{k} J_{z,k} D_k = \iint D d^2 J = z_S \iint f D dE_n dE_p$$
(1.75)

Наиболее сложным вопросом в полевой эмиссии является выбор формулы прозрачности барьера. Существует несколько различных формул для связи вероятности прохождения *D* и силы барьера *G*. Ни одна из этих формул не является абсолютно правильной во всех ситуациях. Ни одна из этих формул не работает, когда частица проходит

значительно выше барьерной вершины. Эти формулы для вероятности прохождения ещё называют «алгоритмы».

В принципе, лучшим алгоритмом является Фрёман и Фрёман алгоритм [86], который имеет вид

$$D \approx P \exp(-G) / (1 + P \exp(-G))$$
(1.76)

Приближение Кембла (или «алгоритм Кембла»). Как утверждается в книге [86], выведенная Кемблом формула коэффициента прозрачности для параболического потенциального барьера, хорошо описывает и барьер Шоттки-Нордгейма:

$$D \approx \frac{\exp(-G)}{1 + \exp(-G)} \approx \frac{1}{1 + \exp(G)}$$
(1.77)

Это наиболее часто используемая форма прозрачности потенциального барьера в полевой эмиссии и термополевой эмиссии. Его ещё называют полный формализм JWKB или полный формализм Кембла для вероятности туннелирования *D*.

Рассмотрим случай «глубокого туннелирования», когда туннелирует значительно ниже верхней границы барьера. Для глубокого туннелирования G достаточно велико, что $exp[-G] \ll 1$ ($G \gg 0$). Затем приведённая выше формула сводится к простому алгоритму JWKB [JWKB=Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin].

$$D \approx \exp(-G) \tag{1.78}$$

Существует также алгоритм Ландау и Лифшица, которые даёт примерно тот же результат, как JWKB.

$$D \approx P \exp(-G) \tag{1.79}$$

Воспользуемся одним из приближений для прозрачности барьера *D* (1.88) для глубокого туннелирования, когда *G*>>1 (точнее >3). Здесь (в простом формализме JWKВ) предэкспоненциальный множитель принимается за единицу.

Как уже было показано ранее прозрачность D является функцией только от ε_n . Поэтому можем отдельно взять первый интеграл от функции распределения по $d\varepsilon_p$:

$$J = \int D(\varepsilon_n) [\int z_{sup} d\varepsilon_p] d\varepsilon_n = \int D(\varepsilon_n) N(\varepsilon_n) d\varepsilon_n$$
(1.80)

$$N(\varepsilon_n) = \int z_{sup} d\varepsilon_p \tag{1.81}$$

где $N(\varepsilon_n)$ – это величина, часто называемая «функцией поступления частиц». Тем не менее, лучшим названием является падающее *нормальное распределение* энергии (падающее NED). Чтобы его рассчитать воспользуемся полной формой статистики Ферми-Дирака в виде:

$$f_{FD} = 1/(1 + \exp[(\varepsilon_n + \varepsilon_p)/k_B T)])$$
(1.82)

В результате интегрирования получим (см. Приложение D):

$$N(\varepsilon_n) = \int z_{sup} d\varepsilon_p = \int z_s f_{FD}(\varepsilon_n, \varepsilon_p) d\varepsilon_p = z_s k_B T \ln[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)] \quad (1.83)$$

При анализе энергетического спектра полевых электронах наряду с NED, рассматривают полное энергетическое распределения (TED). Считается, что модель TED лучше удовлетворяет экспериментальным данным по эмиттерам в виде одиночных острий [14]. В то время как NED, следует использовать для эмиттеров в виде плоскопараллельных пластин, где поля направлены по нормали к поверхности. Подробнее модели NED и TED, а также графики зависимости их поведения от работы выхода и температуры, представлены в работе [17].

Для вычисления плотности тока, в принципе, может использоваться комбинация из формул для плотности распределения и вероятности прохождения барьера. Это полная (FFN) и упрощённая формула (AFN) для плотности распределения *N*, и полная (FFD) или упрощённая формула (AFD) для туннелирования:

(1) FFN:
$$N(\varepsilon_n) = z_s k_B T \ln[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)]$$
 (1.84)

(2) AFN:
$$N(\varepsilon_n) = z_s k_B T \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)$$
 (1.85)

(3) FFD:
$$D = \frac{1}{1 + \exp(G)}$$
 (1.86)

(4) AFD:
$$D = \exp(-G)$$
 (1.87)

В случае глубокого туннелирования следует использовать формулы FFN и AFD для расчёта плотности эмиссионного тока по (1.80).

1.4. Уравнение Мерфи-Гуда в нотациях общего барьера. Виды основного уравнения полевой эмиссии. Специальные математические функции

В данном параграфе мы рассмотрим вывод уравнения Мерфи-Гуда в нотациях общего барьера. Продолжаем вычислять плотность тока (1.80). Основная сложность как всегда связана с вычислением барьера D. Так как (1) мы используем простой JWKB формализм, и (2) эмиссия происходит вблизи уровня Ферми, а этот уровень был взят за нулевой, то $\ln\{D(\varepsilon_n)\}$ можно разложить в ряд Тейлора (Маклорена) относительно малых значений ε_n :

$$\ln D(\varepsilon_n) = \ln D(\varepsilon_n = 0) + \varepsilon_n \frac{\partial \ln D(\varepsilon_n)}{\partial \varepsilon_n} |_{\varepsilon_n = 0} + \cdots$$
(1.88)

Оставим два первых члена разложения:

$$\ln D(\varepsilon_n) = \ln D_F + \varepsilon_n / \delta_F \tag{1.89}$$

Видно, что:

$$D(\varepsilon_n) = D_F \exp(\varepsilon_n / \delta_F) \tag{1.90}$$

Теперь интеграл для плотности тока стал иметь вид:

$$J = \int D(\varepsilon_n) N(\varepsilon_n) d\varepsilon_n = \int z_s k_B T \ln[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)] D_F \exp(\varepsilon_n/\delta_F) d\varepsilon_n \quad (1.91)$$

$$J = z_s D_F \int k_B T \ln[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)] \exp(\varepsilon_n / \delta_F) d\varepsilon_n$$
(1.92)

Интегрирование производится по частям fudv = uv - fvdu, причём берутся пределы от – до + бесконечности и показывается, что произведение u^*v в этих пределах стремится к нулю (см. Приложение E).

В результате получается интеграл:

$$J = z_s \delta_F D_F \int \exp(\varepsilon_n / \delta_F) / [1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)] d\varepsilon_n$$
(1.93)

Существует табличный интеграл:

$$\int \frac{\exp(-rx)}{[1 + \exp(-qx)]dx} = (\pi/|q|) \operatorname{cosec}(\pi r/q)$$
(1.94)

который справедлив для q < r < 0 или 0 < r < q.

Пусть $r = -1/\delta_F$, $q = -1/k_BT$. Используем параметр Свенсона-Белла $p = k_BT/\delta_F < 1$ [96]. Чтобы использовать табличный интеграл нам нужно, чтобы $-1/k_BT < -1/\delta_F(q < r < 0)$. Можно показать (см. Приложение E), что $1/\delta_F < 1/k_BT$, а также $k_BT/\delta_F < 1$. В результате получаем знакомую по структуре формулу Мерфи-Гуда:

$$J = z_s \delta_F^2 D_F(\pi k_B T / \delta_F) / \sin(\pi k_B T / \delta_F)$$
(1.95)

Если параметр $p = k_B T / \delta_F$ стремится к 0 при не очень высоких температурах, то остаётся уравнение FN в общем виде:

$$J = z_s \delta_F^2 D_F \tag{1.96}$$

Это общая формула полевой эмиссии для глубокого туннелирования (чистая полевая эмиссия), *уравнение Мерфи-Гуда* в нотациях общего барьера.

В случае барьера Шоттки-Нордгейма по аналогии с (1.61) и (1.64), используя упрощённый JWKВ формализм, можно записать:

$$\delta_F^{SN} = \tau_F^{-1} \delta_F^{ET} \tag{1.97}$$

На уровне Ферми запишем:

$$D_F = \exp(-G_F) = \exp(-\nu_F G^{ET}) \tag{1.98}$$

Теперь с учётом (1.108) выражение для плотности тока будет выглядеть как:

$$J = z_s \delta_F^2 D_F = z_s \tau_F^{-2} (\delta_F^{ET})^2 \exp(-\nu_F G^{ET})$$
(1.99)

где
$$z_S(\delta_F^{ET})^2 = (4\pi em/h^3)[(2/3)(F/(b\varphi^{1/2})]^2 = (e^3/(8\pi h))(F^2/\varphi)$$
. Следовательно

определим первую константу Фаулера-Нордгейма: $a_{FN} = e^3/8\pi h = 1.541433 \cdot 10^{-6} [A.3B/B^2].$

В итоге имеем известное *уравнение Мерфи-Гуда для нулевой температуры* для барьера Шоттки-Нордгейма:
$$I = z_s \delta_F^2 D_F = a_{FN} \tau_F^{-2} (F^2 / \varphi) \exp(-\nu_F b_{FN} \varphi^{3/2} / F)$$
(1.100)

Если обозначить J без учёта температуры за J_0 , то с учётом температуры, это уравнение примет вид (уравнение Мерфи-Гуда для низких температур [25]):

$$J = J_{MG0}(\pi k_B T / \delta_F) / \sin(\pi k_B T / \delta_F)$$
(1.101)

$$J_{MGT} = \lambda_T J_{MG0} = \lambda_T \tau_F^{-2} a_{FN} (F^2/\varphi) \exp(-\nu_F b_{FN} \varphi^{3/2}/F)$$
(1.102)

Следующим шагом формирования уравнения является использование безразмерного поля *f* и специальных математических функций полевой эмиссии [18].

Как уже было показано в пункте 1.4, важным решением является введение безразмерного поля *f*. Определим это безразмерное поле относительно работы выхода.

Известно, что эффект Шоттки приводит к уменьшению барьера на величину:

$$\Delta = c_S F^{1/2} \tag{1.103}$$

Когда барьер полностью снят, то \varDelta будет равна работе выхода:

$$\Delta = \varphi = c_S F_R^{1/2} \tag{1.104}$$

То есть $F_R = c_S^{-2} \varphi^2$ – критическое поле снятия барьера.

Безразмерное поле *f* вводится как отношение величины напряжённости поля *F* и критического поля *F_R*:

$$f = F/F_R = Fc_S^2 \varphi^{-2} \tag{1.105}$$

Проведём преобразования для фактора скорости уменьшения барьера $\tau = v + \frac{2}{3} \frac{\partial v}{\partial H} H$ в случае безразмерного поля для случая барьера Шоттки-Нордгейма (но не в общем случае). Запишем *f* для высоты барьера *H* нулевого поля:

$$f_H = F c_S^2 H^{-2} \tag{1.106}$$

$$df_H = -2Fc_S^2 H^{-3} dH = -2f_H H^{-1} dH aga{1.107}$$

$$1/dH = -2f_H H^{-1}/df_H (1.108)$$

Подставим это в формулу для т (1.57), получим:

$$\tau = \nu - \frac{4}{3} \frac{\partial \nu}{\partial f_H} f_H \tag{1.109}$$

Если мы эту формулу применим его «на уровне Ферми» ($H = \varphi$), то она станет:

$$\tau(f) = \nu(f) - \frac{4}{3} \frac{\partial \nu}{\partial f} f \tag{1.110}$$

Это связь специальных функций τ и ν в общем виде.

В работе [18] была представлена аппроксимация Форбса-Дейна функций т и v для барьера Шоттки-Нордгейма:

$$v = 1 - f + (f/6)\ln f \tag{1.111}$$

$$\tau = 1 + f/9 - (f/18)\ln f \tag{1.112}$$

$$s = 1 - f/6 \tag{1.113}$$

$$u = 5/6 - \ln f/6 \tag{1.114}$$

Введём понятие корректирующего фактора *r* и фактора *w* (они используются для описания кривизны ВАХ-ФН в работе [18]):

$$r(\varphi, f) = \exp(-ubc_s^2 \varphi^{-1/2})$$
(1.115)

$$w = ds/d(1/f) \approx (3/16)f^2(\frac{v}{1-f})$$
(1.116)

Аналитические аппроксимирующие функции (*τ*, *u*, *v*, *w*, *r*) приведены на Рис.1.4. Данные функции не только удобны в аналитических расчётах, но открывают широкие возможности для различных математических манипуляций с уравнением полевой эмиссии. На графике приведены табулированные значения 1953 г. [26], а также рассчитанные с помощью приближений Элинсона-Шредника 1974 г. [93] и Шпиндта 1976 г. [54].



Рис.1.4. Аналитические функции полевой эмиссии (а) в зависимости от безразмерного поля *f*. Точками показаны табулированный значения, пересчитанные из работы [26] и г-функции (b) в зависимости от работы выхода.

Итак, с помощью (1.111), (1.112) и (1.100) мы можем написать полное инженерное уравнение полевой эмиссии для безразмерного поля *f* и без табулированных значений:

$$J = a_{FN}\varphi^{-1}[(1 + f/9 - (f/18)\ln f]^{-2}F^2 \exp(-[1 - f + (f/6)\ln f]b_{FN}\varphi^{3/2}/F) (1.117)$$

Переходя полностью к безразмерному полю, получим:

$$J = a_{FN}\varphi^{-1}[(1 + f/9 - (f/18)\ln f]^{-2}f^2F_R^2\exp(-[1 - f + (f/6)\ln f]b_{FN}\varphi^{3/2}/(fF_R))$$
(1.118)

Это аналог уравнения Мерфи-Гуда без учёта температуры (J_{θ}). Все константы записаны в системе СИ (за исключением работы выхода φ – в эВ).

Введём функции:

$$\eta(\varphi) = b\varphi^{3/2}/F_R = bc_S^2 \varphi^{-1/2}$$
(1.119)

$$\theta(\varphi) = a\varphi^{-1}F_R^{\ 2} = ac_S^{-4}\varphi^3 \tag{1.120}$$

В результате подстановок, получаем сокращённую и удобную запись:

$$J = \tau^{-2}(f)J_k^{SN} = \tau^{-2}\theta(\varphi)f^2 \exp(-\eta(\varphi)v(f)/f)$$
(1.121)

В полубезразмерном виде формула будет выглядеть, как:

$$I = a\varphi^{-1}[(1 + f/9 - (f/18)\ln f]^{-2}F^2 \exp(-\eta(\varphi)[1 - f + (f/6)\ln f]/f) (1.122)$$

$$I = a\varphi^{-1}[(1 + f/9 - (f/18)\ln f]^{-2}F^{2-\eta/6}F_R^{\eta/6} \exp(\eta)\exp(-b\varphi^{3/2}/F) \quad (1.123)$$

Для удобства можно также использовать q=1/18, k=2:

$$J = a_{FN}\varphi^{-1}[(1 + 2qf - qflnf]^{-2}F^{k-3q\eta}F_R^{3q\eta}\exp(\eta)\exp(-b_{FN}\varphi^{3/2}/F) \quad (1.124)$$

С учётом температурной зависимости (1.106), формула будет иметь вид:

$$J(F,\varphi,T) = J(F,\varphi)[\pi p/\sin(\pi p)]$$
(1.125)

где
$$p = \frac{k_B T}{\delta_F} = k_B T(3/2) \tau_F b \varphi^{1/2} / F = C_p T \tau_F \varphi^{1/2} / F$$
 (использованы (1.97) и (1.64))

Здесь присутствует ещё одна константа $C_p = 3bk_B/2$ – универсальная константа со значением $8.829574 \cdot 10^5$ эВ^{-1/2}Вм⁻¹К⁻¹.

В упрощённом виде, можно привести схему исторического развития представлений о типе потенциального барьера (ET, SN) и математических методов выведения уравнений полевой эмиссии:

(1) ET: FN-1928 (функции Бесселя) -> FD-2013 (функции Эйри)

(2) SN: N-1928 (метод J (WKB)) -> MG-1956 -> FD-2007 (метод GB и функции FE).

История применения специальных аналитических аппроксимирующих функций:

SN: ES-1974 (Spindt-1976) -> FN-plot; FD-2007 -> MG-plot (координаты Мерфи-Гуда)

Итак, мы показали простой вывод и взаимосвязь необходимых констант в системе международных единиц для формирования уравнений полевой эмиссии. Обеспечили различные виды представления основной формулы полевой эмиссии в безразмерном (1.118), полуразмерном (1.123) и размерном (1.125) виде.

Полный вид инженерной формулы полевой эмиссии, а также впервые произведённый по ней онлайн синтез ВАХ был представлен нами на конференции IVNC17 (Регенсбург, Германия) [50a]. Формула позволила осуществить онлайн синтез и подгонку ВАХ к реальной экспериментальной зависимости.

1.5. График области допустимых значений уравнения полевой эмиссии Мерфи-Гуда. ВТЕ эмиссия

В общей формулировке [19] основное уравнение для плотности тока эмиссии (в терминах локальной работы выхода φ и величины локального электростатического поля на поверхности эмиттера *F*) задается формулой:

$$J = \lambda^{GB} a \varphi^{-1} F^2 \exp(-v^{GB} b \varphi^{3/2} / F)$$
(1.126)

где *а* и *b* – первая и вторая константы Фаулера-Нордгейма, v^{GB} является «поправочным коэффициентом» барьера *общей формы*, значение которого зависит от математической формы, принятой для барьера, а также от значений φ и *F*. Отличие от уравнения Мерфи-Гуда заключется в множителе λ^{GB} – предэкспоненциальном поправочном коэффициенте, учитывающем различные физические поправки (вклад температуры [πp /sin(πp)], а также корректирующий барьерный фактор τ).

В случае туннелирования через барьер Шоттки-Нордгейма функция v^{GB} заменяется соответствующим значением специальной математической функции v на уровне Ферми v_F (1.111), а λ^{GB} заменяется параметром λ^{SN} , который относится к барьеру Шоттки-Нордгейма.

В некоторых версиях уравнения Фаулера-Нордгейма, используемых например для интерпретации ВАХ, множитель λ^{SN} рассматривается как константа и опускается, что позволяет записать так называемое базовое (или «kernel») уравнение:

$$J_k = a\varphi^{-1}F^2 \exp(-\nu_F b\varphi^{3/2}/F)$$
(1.127)

Поскольку неопределенности, связанные с параметром λ , пока трудно устранимы, аналитическая работа в FE по-прежнему основывается на более старой теории Мерфи и Гуда (MG, 1956) [25], в которой λ^{SN} заменяется на τ^{-2}_{F} , где τ_{F} – значение специальной математической функции τ на уровне Ферми [16]. Значение τ_{F} близко к единице. В известном приближении Элинсона [97] τ^{2}_{F} = 1.1. Таким образом, в теории MG с невысокими температурами основное уравнение FE записывается как

$$J_{MG0} \approx 1.1^{-1} J_k$$
 (1.128)

При оценке FEF по экспериментальным (или модельным) ВАХ-ФН использование уравнения (1.128), а не уравнений (1.118) или (1.123), не оказывает существенного влияния на результат, так как поправочный коэффициент λ^{SN} располагается в предэкспоненциальном множителе, а не в степени экспоненты. С другой стороны, состав и значение предэкспенциального множителя приводит к существенной недооценке площади эмиссии.

Рассмотрим ограничения теории Мерфи-Гуда.

Первое ограничение: поле снятия барьера Шоттки-Нордгейма.

Для применимости теории нулевой температуры Мерфи-Гуда (стандартной или классической теории полевой эмиссии) электростатическое поле F не может быть сколь угодно большим. Первое и основное ограничение – это поле снятия барьера Шоттки-Нордгейма (Рис. 1.5), то есть такое поле, при котором вершина барьера опускается до уровня Ферми или немного ниже. При этом на поверхности эмиттера вероятно возникает эффект взрывной эмиссии, приводящий к вакуумному пробою и быстрому разрушению эмиссионного центра. Это поле F_R задаётся следующим соотношением (1.105). Например, для работы выхода $\varphi = 4.6$ эВ поле $F_R = 14.69$ В/нм.

В обозначениях безразмерного поля значение *f* = 1 будет соответствовать полю снятия барьера. Параметр *f* иногда называют приведённым полем.

Если в системе с плоскими электродами, одним из которых является LAFE, приложить напряжение U_M , то макроскопическое поле F_M в межэлектродном промежутке величиной d_{sep} можно определить, как:

$$F_M = U_M / d_{sep}. \tag{1.129}$$

Так как локальное электрическое поле F на поверхности LAFE неоднородно и в области эмиссионных центров превышает F_M , вводят микроскопическую характеристику – коэффициент усиления поля γ . В русскоязычной литературе вместо γ часто используют β , хотя эти величины не тождественны.

FEF в каждой точке на поверхности эмиттера определяется отношением:

$$\gamma = F/F_M. \tag{1.130}$$

Таким образом, при стабильной работе эмиттера в каждой точке на его поверхности должно выполняться условие:

$$f = F/F_R = F_M/F_{RM} = U_M/U_{RM} = \gamma U_M/(F_R d_{sep}) < 1.$$
(1.131)

где $F_{RM} = F_R / \gamma$ – поле снятия барьера, $U_{RM} = F_R d_{sep} / \gamma$ – напряжение снятия барьера.

Это и есть первое ограничение теории Мерфи-Гуда.

На Рис.1.5 представлены профили потенциальных барьеров при разных значениях f в диапазоне 0.1 ÷ 1 (крайние значения безразмерного поля обозначены пунктирными линиями). Поле снятия барьера для работы выхода $\varphi = 4.6$ эВ составляет 14.69 В/нм. Минимальное значение поля, как будет показано в дальнейшем, составляет десятую часть от максимально допустимого.

Экспериментальное определение величины напряжённости локального поля на поверхности эмиттера связано с вычислением макроскопического поля F_M и определением коэффициента усиления поля γ на верхушке острия. То есть принимается модель эмиттера, в которой локальное поле является самым высоким на вершине эмиттера.

Обозначая FEF вершины острия через γ_a , мы видим, что в этом случае предельное значение напряжения между пластинами $U_{M,lim}$ задаётся выражением:

$$U_{M,lim} = F_R d_{sep} / \gamma_a \tag{1.132}$$

Для идеального LAFE (для которого нет усложняющих факторов) этот «характерный» FEF можно оценить по экспериментальной BAX следующим образом. Пусть S^{fit} – наклон линейной аппроксимации графика BAX в координатах FN вида $\ln(I_m/U_m^2)$ vs $1/U_m$ [53].



Рис.1.5. Семейство потенциальных барьеров для работы выхода $\varphi = 4.6$ эВ и безразмерного поля в допустимом диапазоне 0.1 - 1.0.

Из этого наклона характеристический параметр γ^{app} или «кажущийся FEF» может быть определён посредством:

$$\gamma^{app} = -b\varphi^{3/2} d_{sep} / S^{fit} \equiv \beta \tag{1.133}$$

Если туннелирование происходило бы через строго треугольный барьер, то реальный FEF эмиттера (γ^{extr}) был бы равен γ^{app} . Однако в случае других форм барьеров, включая барьер Шоттки-Нордгейма, эти величины отличаются друг от друга:

$$\gamma^{extr} = \sigma \gamma^{app} \tag{1.134}$$

где σ – так называемый «поправочный коэффициент наклона».

Если предполагается, что туннелирование происходит через барьер SN и эмиттер «не слишком острый» (например, радиус вершины порядка 10 нм и более), тогда σ задаётся специальной математической функцией коррекции барьера s_t (1.113). Однако значение $s_t = 0.95$ считается удовлетворительным приближением для большинства применений.

Из зависимостей (1.113) видно, что, например, при изменении f от 0.15 до 0.45 эффективный действующий фактор усиления поля γ^{app} увеличится на 5%.

Путём несложных преобразований с учётом *s*_t уравнение (1.134) принимает вид:

$$\gamma^{extr} = \gamma^{app} / \left(1 + \gamma^{app} U_{Mt} / (6F_R d_{sep}) \right)$$
(1.135)

где *U*_{Mt} является текущим значением приложенного напряжения.

Учёт этой поправки при вычислении FEF особенно важен, так как извлечённое с помощью анализа экспериментальных ВАХ-ФН и поправки (1.135) значение FEF γ^{extr} не должно противоречить неравенству (1.131). Отсюда следует условие:

$$\gamma^{extr} \le F_R d_{sep} / U_{M,up} \tag{1.136}$$

где *U*_{*M,up*} является максимальным значением приложенного напряжения, которое может быть использовано в эксперименте.

Второе ограничение: неравенство Мерфи-Гуда

Второе ограничение по полю, относится к диапазону значений *F*, при котором соблюдается режим "чистой" полевой эмиссии, т.е. глубокое туннелирование с уровней значительно ниже вершины барьера (deep field emission – DFE режим). Это иногда называют режимом холодной полевой эмиссии (CFE), хотя для некоторых значений локальной работы выхода и локального поля теория справедлива для температур до 2000 К или даже более. Известные фазовые диаграммы эмиссионного тока работ Мерфи-Гуда [25], Модинос [58] и Лианг [17] указывают соответствующие области допустимых значений поля и температуры эмиттера.

Разложим силу барьера G в ряд Маклорена.

$$G(\varepsilon_n) = G(\varepsilon_n = 0) + \varepsilon_n \frac{\partial G(\varepsilon_n)}{\partial \varepsilon_n}|_{\varepsilon_n = 0} + \frac{1}{2}\varepsilon_n^2 \frac{\partial^2 G(\varepsilon_n)}{\partial \varepsilon_n^2}|_{\varepsilon_n = 0} \dots$$
(1.137)

В общем случае, для любой заданной работы φ и поля *F* сила барьера $G(\varepsilon_n)$ может быть расширена вокруг *произвольного* уровня нормальной энергии ε_{nA} , где она имеет значение $G(\varepsilon_{nA})$, в виде

$$G(\varepsilon_n) = G(\varepsilon_{nA}) + (\varepsilon_n - \varepsilon_{nA}) \frac{\partial G(\varepsilon_n)}{\partial \varepsilon_n} |_{\varepsilon_{nA}} + \frac{1}{2} (\varepsilon_n - \varepsilon_{nA})^2 \frac{\partial^2 G(\varepsilon_n)}{\partial \varepsilon_n^2} |_{\varepsilon_{nA}} \dots$$
(1.138)

Одно из основных требований теории MG состоит в том, чтобы третий член разложения был достаточно малым (меньше 1/2). Это позволит использовать в расчётах только первые два члена ряда.

Для удобства введём положительный параметр δ_A , называемый шириной затухания (по энергии) для силы барьера, взятой при нормальной энергии ε_{nA} , равен

$$1/\delta_A \equiv (\partial G/\partial H)|_A = -\partial G/\partial \varepsilon_{nA} \tag{1.139}$$

$$H_A = \varphi - \varepsilon_{nA} \tag{1.140}$$

$$1/\delta_A = 3\tau_A b H_A^{1/2} / (2F) \tag{1.140}$$

Если сила барьера *G* аппроксимируется первыми двумя членами в уравнении (1.138), то вблизи уровня Ферми ($\varepsilon_n = 0$):

$$G(\varepsilon_n) \approx G_F - \varepsilon_n / \delta_F \tag{1.141}$$

где G_F и δ_F – значения, которые применяются на уровне Ферми. Для барьера Шоттки-Нордгейма δ на уровне Ферми (δ_F^{SN}) даётся формулами (1.62)-(1.64):

$$1/\delta_F^{SN} = 3\tau_F b\varphi^{1/2}/(2F) \tag{1.142}$$

Формула MG (1.95) перестаёт выполняться, когда значительная часть электронов исходит от уровней вблизи или немного выше верхней границы барьера (Рис.1.6). Это так называемый режим барьерной электронной эмиссии (ВТЕ).

В этом случае применяется полный формализм Кембла [85], а уравнение электронной эмиссии принимает вид уравнения Ричардсона-Шоттки с поправочным коэффициентом туннелирования λ_F .



Рис.1.6. Потенциальный энергетический барьер для локального поля F=4.41 В/нм (f=0.3) и работы выхода φ =4.6 эВ: режимы DFE и BTE туннелирования

Рассмотрим вывод формулы плотности тока эмиссии для режима BTE (barrier top emission – BTE).

Для того чтобы разложить в ряд Тейлора силу барьера G на уровне нормальной энергии ε_B верхней части барьера, измеренную относительно уровня Ферми, (Рис.1.6) введём малый энергетический параметр w:

$$w = \varepsilon_n - \varepsilon_B = \varepsilon_n - \varphi + \Delta_S, \tag{1.143}$$

где Δ_S – диапазон уменьшения потенциального барьера, энергетическая щель между уровнем вакуума и вершиной барьера, которая для барьера Шоттки-Нордгейма равна:

$$\Delta_S = c_S F^{1/2} \tag{1.144}$$

Введём H – энергетический диапазон в эВ между энергией частицы ε_n , отчитываемой от уровня Ферми, и уровнем вакуума. Ясно, что при $H > \Delta_S$ эмиссии будет подбарьерной.

$$H_B = \varphi - \varepsilon_{nB} = c_S F^{1/2} \tag{1.145}$$

По аналогии с формулой (1.206) можно написать:

$$1/\delta_B^{SN} = 3\tau_B b H_B^{1/2} / (2F) = 3\tau_B b c_S^{1/2} F^{1/4} / (2F) = (3/2)\tau_B b c_S^{1/2} F^{-3/4}$$
(1.146)

В исходном виде уравнение для плотности тока эмиссии выглядит, как (1.80), где $N(\varepsilon_n)$ известна как функция поступления зарядов и находится из интегрирования функции распределения Ферми-Дирака. Для случая достаточно высоких температур, используют упрощённую формулу (1.85):

$$N(\varepsilon_n) = z_s k_B T \ln[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)] \approx z_s k_B T \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)$$
(1.147)

По аналогии с (1.141), а также принимая во внимание тот факт, что в верхней части барьера нет константы, так как сила барьера там $G_B = 0$ [85], мы можем написать:

$$G(w) = G_B - w/\delta_B = -w/\delta_B, \qquad (1.148)$$

где δ_B – скорость затухания барьера на его вершине.

$$D = 1/(1 + \exp(-w/\delta_B))$$
(1.149)

Обозначим $q = \delta_B / k_B T$ и в результате экспоненту в (1.213) можно преобразовать:

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_BT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_B + w}{k_BT}\right) = \exp\left(-\frac{\varphi - \Delta_S + w}{k_BT}\right) = \exp\left(-\frac{\varphi - \Delta_S}{k_BT}\right) \exp\left(-\frac{w}{k_BT}\right) (1.150)$$

Согласно общей формуле плотности тока (1.80) применение (1.147) и (1.150) даёт:

$$J = z_{s}k_{B}T \int \exp\left(-\frac{\varphi - \Delta_{s}}{k_{B}T}\right) \exp\left(-\frac{w}{k_{B}T}\right) / (1 + \exp(-w/\delta_{B})) dw$$
(1.151)

$$J = \left[z_{s}(k_{B}T)^{2} \exp\left(-\frac{\varphi - \Delta_{s}}{k_{B}T}\right) \right] (k_{B}T)^{-1} \int \exp\left(-\frac{w}{k_{B}T}\right) / (1 + \exp(-w/\delta_{B})) \, dw, \, (1.152)$$
$$J = \left[J_{RSC} \right] (k_{B}T)^{-1} \int \exp\left(-\frac{w}{k_{B}T}\right) / (1 + \exp(-w/\delta_{B})) \, dw \qquad (1.153)$$

Видно, что в (1.152) входит стандартная формула термоэмиссии Ричадсона-Шоттки. Интеграл в формуле (1.153) имеет табличный вид и в результате вычислений приводит

к виду:

$$\lambda_F = (\pi q)/\sin(\pi q) = (\pi \delta_B/k_B T)/\sin(\pi \delta_B/k_B T)$$
(1.154)

где параметр Свенсона-Белла q задаётся следующим образом:

$$q = \delta_B^{SN} / k_B T = C_q F^{3/4} T^{-1} \tag{1.155}$$

$$C_q = 2^{5/2} c_s^{-1/2} / (3\pi b k_B) \tag{1.156}$$

где C_{q-} универсальная константа со значением 1.655259 · 10⁻⁴ (В/м)^{-3/4} К.

Теперь уравнение (1.218) примет вид:

$$J = J_{RSC}(k_B T)^{-1} k_B T(\pi q) / \sin(\pi q) = \lambda_F J_{RSC}$$

$$(1.157)$$

Это и есть плотность тока для ВТЕ режима.

Рост температуры последовательно меняет уравнение от классической формы Фаулера-Нордгейма (1.99), справедливой для глубокого туннелирования (deep field emission – DFE), до уравнения Мерфи-Гуда с температурной поправкой (1.125), затем применяется уравнение туннелирования на вершине потенциального барьера (barrier top emission – BTE), далее уравнение термоэмиссии Ричардсона-Шоттки (RS), учитывающий эффект Шоттки, а затем появляется известное уравнение Ричардсона-Дэшмена (RD) для предельного тока:

DFE:

$$J = (a_{FN}\tau_F^{-2}/\varphi)F^2 \exp\left(-\frac{v_F b_{FN}\varphi^{3/2}}{F}\right) = z_S \delta_F^2 D_F$$
(1.158)

MG:

$$J = z_s \delta_F^2 D_F[\pi p/\sin(\pi p)]$$
(1.159)

BTE:

$$J = z_s (k_B T)^2 \exp\left(-\frac{\varphi - \Delta_S}{k_B T}\right) [\pi q / \sin(\pi q)]$$
(1.160)

RS:

$$J = z_s (k_B T)^2 \exp\left(-\frac{\varphi - \Delta_s}{k_B T}\right)$$
(1.161)

RD:

$$J = z_s (k_B T)^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{k_B T}\right)$$
(1.162)

где a_{FN} и b_{FN} – первая и вторая константы Фаулера-Нордгейма, а величины τ_F и v_F являются специальными функциями, зависящими от напряжённости поля. Используемые обозначения: z_s – константа Зоммерфельда, k_B – постоянная Больцмана, D_F – функция прозрачности барьера или коэффициент прохождения, $\delta_F = 2F/(3\tau_F b_{FN}\varphi^{1/2})$ и $\delta_B = 2F/(3\tau_B b_{FN}\Delta_S^{1/2})$ – энергетические параметры, характеризующий скорость затухания потенциального барьера на уровне Ферми и на вершине барьера (где значение функции τ стремится к $\tau_B = \pi/\sqrt{8}$ в верхней части барьера Шоттки-Нордгейма), соответственно; $p = k_BT/\delta_F^{SN}$ и $q = \delta_B^{SN}/k_BT$ – параметры Свенсона-Белла, меньшие единицы. В формулах также используется величина $\Delta_S = c_S F^{1/2}$ – диапазон уменьшения потенциального барьера.

Следуя Мерфи и Гуду [25], мы делаем предположение, что соотношение (1.141) действует существенно ниже верхней части барьера. Физически это условие означает, что туннелирование проходит с использованием критерия $G(\varepsilon_n)>1$.

Использование упрощённого JWKB-формализма с условием $G(\varepsilon_n)>1$ даёт ошибку до 30%, а с условием очень высокого барьера $G(\varepsilon_n)>3$ даёт ошибку менее 10% [99].

На границе с ВТЕ режимом будет верно приближение для силы барьера (1.148), что в совокупности с требованием *G*(*ε_n*)>1 даёт:

$$-w/\delta_B > 1 \tag{1.163}$$

$$-\frac{\varepsilon_n - \varphi + \Delta_S}{\delta_B} > 1 \tag{1.164}$$

$$\varepsilon_n - \varphi + \Delta_S < -\delta_B \tag{1.165}$$

$$\varepsilon_n < \varphi - c_S F^{1/2} - qk_B T \tag{1.166}$$

В случае условия $G > G_{lim}$ (где G_{lim} является выбранным предельным значением, 1 или 3), можно положить в виде $\varepsilon_n < \varepsilon_n^{up}$, где

$$\varepsilon_n < \varepsilon_n^{up} = \varphi - c_S F^{1/2} - G_{lim} \delta_B^{SN} \tag{1.167}$$

Это ограничивающее энергии электронов сверху.

Рассмотрим ограничение электронов по энергиям снизу.

В случае глубокого туннелирования, где формализм Kemble сводится к формализму простого JWKB, плотность эмиссионного тока задаётся как (1.93):

$$J = z_s D_F k_B T \int \exp(\varepsilon_n / \delta_F^{SN}) \ln(1 + \exp(-\varepsilon_n / k_B T)) d\varepsilon_n$$
(1.168)

где D_F – прозрачность барьера на уровне Ферми. Это уравнение концептуально связано с первым интегралом в MGs eq. (44) [25]. Для низких и средних температур справедливо $\varepsilon_n >> k_B T$, поэтому формула $\ln(1+x) \approx x$ может быть упрощена до $\ln(1 + \exp(-\varepsilon_n/k_B T)) \approx \exp(\frac{-\varepsilon_n}{k_B T})$. Перепишем подынтегральное выражение в виде: $\exp(\varepsilon_n(1/\delta_F^{SN} - 1/k_B T))$.

Чтобы использовать табличный интеграл для вычисления (1.168) необходимо, чтобы выполнялось соотношение $\delta_F^{SN} > k_B T$. Нетрудно показать, что максимальное значение подынтегрального выражения может достигать 1 только при условии $k_B T = \delta_F^{SN}$.

Будем считать, что основная эмиссия обеспечивается с тех уровней энергии, у которых подынтегральное выражение меньше, чем в *e* раз, отличается от максимального значения (равно 1), как это было сделано в работе [97]:

$$\exp(\varepsilon_n^{low}(1/\delta_F^{SN} - 1/k_B T)) = \exp(-1)$$
(1.169)

Проведя несложные преобразования, получаем:

$$\varepsilon_n > \varepsilon_n^{low} = \frac{k_B T}{(1 - k_B T / \delta_F^{SN})} \tag{1.170}$$

Полученные ограничения по энергии (1.167) и (1.170) вместе дают искомое ограничение по полю. Сравнивая эти неравенства, $\varepsilon_n > \varepsilon_n^{low}$, $\varepsilon_n < \varepsilon_n^{up}$, а также приняв $G_{lim}=1$, получаем:

$$\varphi - c_S F^{1/2} > \frac{k_B T}{(1 - k_B T / \delta_F)} + q k_B T \tag{1.171}$$

где

$$qk_BT = \frac{2\sqrt{8}}{3\pi} \frac{F^{3/4}}{c_S^{1/2}} \frac{1}{b} = (4\pi\varepsilon_0)^{1/4} \frac{(eF)^{3/4}}{\pi} \left(\frac{\hbar^4}{m_e^2 e^2}\right)^{1/4} = cF^{3/4}$$
(1.172)

Это неравенство аналогично неравенствам, полученным в других теоретических работах. Однако отличия заключаются не только в подходе вывода ограничения, но и в используемых системах единиц СИ (для сравнения, использование систем единиц Хартри в [25], Гаусса в [30]), а также *не использования* для вывода параметра Нордгейма *у* (например, по сравнению с [97][98]).

Выведем первое неравенство Мерфи-Гуда. Введём переобозначения: $a \equiv \varphi$, $b \equiv c_S$, $cx^{3/4} \equiv qk_BT$, $d \equiv k_B$, $e \equiv c_0k_B$, $x \equiv F$, $y \equiv T$:

$$a - bx^{1/2} > \frac{yd}{(1 - ey)} + cx^{3/4} \tag{1.173}$$

$$z = a - bx^{1/2} - cx^{3/4} aga{1.174}$$

$$z = \frac{yd}{(1-ey)} \tag{1.175}$$

$$y = \frac{a - bx^{1/2} - cx^{3/4}}{d + e(a - bx^{1/2} - cx^{3/4})}$$
(1.176)

Путём несложных преобразований (1.241) может быть преобразовано к виду:

$$T < \frac{\varphi - c_S F^{1/2} - cF^{3/4}}{k_B + (\varphi - c_S F^{1/2} - cF^{3/4})k_B / \delta_F^{SN}}$$
(1.177)

Вспомним требование к полю, которое подразумевает малость третьего члена разложения силы барьера *G*:

$$(\partial^2 G/\partial \varepsilon_n^2)\varepsilon_n^2 < 1 \tag{1.178}$$

Обозначив $\frac{1}{2}(\partial^2 G/\partial \varepsilon_n^2)$ как f_0 и используя (1.178), получаем (второе неравенство Мерфи-Гуда):

$$T < 1/(2|f_0|^{1/2}k_B + k_B/\delta_F^{SN})$$
(1.179)

Для вычисления f_0 воспользуемся выражением из работы [98].

$$f_0 = \frac{3}{8} \frac{b}{\varphi^{1/2} F} u(y_0) \tag{1.180}$$

где функция u(y) в планарном случае слабо зависит от напряжения и близка к 1.

Используя неравенства (1.177) и (1.179) построим графики, определяющие область значений поля и температуры, где туннелирование электронов происходит в DFE режиме, то есть область применимости стандартного уравнения Мерфи-Гуда. Согласно неравенствам, эта область располагается под графиками обеих функциональных зависимостей. На Рис.1.8а представлено семейство диаграмм для разных работ выхода.

Из графика видно, что при увеличении работы выхода материала, диапазон допустимых напряжений сильно увеличивается. Отбрасывание же слагаемого с полем в степени 3/4 в неравенстве (1.173), чем иногда пользуются некоторые авторы [91], может привести к ошибке в оценке границ допустимого диапазона напряжённости (более 10%) и в оценке диапазона допустимых температур (более 20%).

Аналогичные диаграммы зависимости температуры от безразмерного поля (Рис.1.8b) показывают, что уменьшение работы выхода приводит к относительно небольшому увеличению диапазона допустимых значений f. Отметим, что для наиболее часто встречаемого случая $\varphi = 4.6$ диапазон допустимых f ограничен сверху значением 0.8.



Рис.1.8. Фазовая диаграмма температура – электрическое поле для различных значений работы выхода (φ). Семейство кривых (I) соответствует условию *G*>1, кривые (II) иллюстрируют ограничения малости третьего члена разложения *G* по энергии (показаны зависимости только для $\varphi = 2$ и $\varphi = 5.5$). График (a) построен для электрического поля *F*, а график (b) – для безразмерного фактора $f = F/F_R$.

На Рис.1.9 показана фазовая диаграмма для $\varphi = 4.6$. Данная теоретическая диаграмма даёт широкий диапазон температур, при которых может осуществляться режим простой автоэмиссии. То есть такой режим, в котором математически применимы формулы режима DFE. Проведение полевых экспериментов при комнатной температуре (300 K) ограничивает диапазон допустимых значений поля с верхней границей ~ 0.78 (обозначен на графике как "Диапазон Мерфи-Гуда").

На Рис.1.10. представлен анализ влияния температур на форму ВАХ-ФН. Анализ произведён на основе результатов исследования нанокомпозитного LAFE, созданного на основе полистирола и углеродных нанотрубок. Эксперимент проводился в плоскопараллельной конфигурации электродов с межэлектродным расстоянием 300 мкм. Величина диапазона приложенных напряжений была обусловлена тем, что при малых напряжениях эмиссионные токи сопряжены с сильной шумовой составляющей, а при больших – повышается риск возникновения серии вакуумных разрядов и необратимого изменения эмиссионных характеристик. Теоретические ВАХ-ФН были построены на

основе экспериментальных оценок параметров эмиттера $\gamma_{eff} = 1400$ и $A_{eff} = 5 \cdot 10^5$ нм², полученных по стандартной процедуре из величин наклона и отсечки линии тренда.

На рисунке широкими линиями показаны ВАХ-ФН, рассчитанные для выбранных температур, в границах допустимых полей, определённых по диаграмме Мерфи-Гуда (см. Рис.1.10). Тонкими линиями показаны те же ВАХ-ФН, но в более широких диапазонах, вплоть до появления особенности (загиба) при малых полях. Видно, что этот загиб в режиме холодной эмиссии появляется вдали от допустимого диапазона полей.



Рис.1.9. Диапазоны допустимых значений электростатического поля в безразмерном виде для φ =4.6. Указаны диапазоны, соответствующие диапазону допустимых значений поля при комнатной температуре (из неравенства Мерфи-Гуда), а также практический диапазон полей (на основе теста на полевую эмиссию).



Рис.1.10. Экспериментальный ВАХ-ФН (чёрные точки) и семейство теоретических ВАХ-ФН, построенных для различных температур эмиттера на основе экспериментальных значений $\gamma_{eff} = 1400$ и $A_{eff} = 5 \cdot 10^5$ нм²

ВАХ-ФН, не содержащая температурной поправки, отмечена на графике как RGF. Её зависимость почти не отличается от зависимости MG300, рассчитанной для комнатной температуры. Небольшие отличия наблюдаются лишь при слабых полях. При высоких напряжениях обе кривые имеют слабый загиб вниз.

Как следует из диаграммы, до 900 К при малых полях и до 2000 К в сильных полях (в наиболее активно используемом экспериментаторами диапазоне эмиссионных полей $f = 0.15 \div 0.75$) применение в расчётах температурной поправки необязательно.

Третье ограничение: Практический диапазон полевой эмиссии

Практическая регистрация полевой эмиссии сталкивается с двумя основными ограничениями: чувствительность аппаратуры (минимальные достоверно регистрируемые эмиссионные токи) и максимально достижимые токи эмиссии без попадания в режим взрывной эмиссии, который, как правило, возникает из-за быстрого разогрева вершины эмиссионного центра (например, вершина углеродной нанотрубки).

В качестве предельных значений регистрируемого тока для одноострийных вольфрамовых эмиттеров ($\varphi = 4.5$ эВ) можно взять данные из работ Дайка [19] и других исследователей [2]. В этих работах была рассчитана площадь эмиссии (как правило, по геометрическим параметрам эмиттера) и произведена оценка предельных значений плотности тока: $J_{low} = 25.6 \text{ A/m}^2$, $J_{up} = 8.8 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$. Подбор параметров уравнения Фаулера-Нордгейма с этими значениями плотности тока позволил получить диапазон допустимых полей [$f_{low} = 0.15$, $f_{up} = 0.45$]. В некоторых работах были получены плотности тока, выходящие за рамки указанного выше диапазона [J_{low} , J_{up}]. В работе [31] эти значения получили обозначения [f_{lb} , f_{ub}], который при $\varphi = 4.5$ эВ занимает диапазон 0.1 ÷ 0.75.

Стандартным методом подбора параметра, были вычислены границы диапазонов [*f*_{low}, *f*_{up}] и [*f*_{lb}, *f*_{ub}] для других работ выхода (см. диаграмму на Рис.1.11).

На графике также отложены предельные значения полей в безразмерном виде, которые следуют из неравенства Мерфи-Гуда (см. Рис.1.9) для двух выбранных температур 300К и 900К. При малых φ граница f_{ub} выходит за допустимые пределы безразмерного поля $f^{ap} u f^{dow}$ (критерии Мерфи-Гуда). При повышенных температурах T = 900К и низких работах выхода значения f_{low} оказываются ниже допустимых теоретических значений полей.

Диапазон [*f*_{low}, *f*_{up}] для работы выхода 4.6 эВ представлен на диаграмме Рис.1.9 под названием "Практический диапазон". Этот диапазон находятся внутри теоретического диапазона, рассчитанного на основании неравенств Мерфи-Гуда.

Представленные в этом параграфе результаты были опубликованы нами в работе [65а]. Последовательно выведены и проанализированы три критерия допустимых значений величины напряжения, приложенного к LAFE. Показано, что главным критерием является

падение барьера при достижении критического поля *F_R* при заданной работе выхода материала.



Рис.1.11. Зависимость границ диапазонов допустимых полей [f_{low} , f_{up}] и маловероятных допустимых полей [f_{lb} , f_{ub}] от величины работы выхода. Пунктиром указаны предельные теоретические значения из диаграммы Мерфи–Гуда (см. Рис.1.9), взятыми при 300К и 900К

В [65а] было отмечено, что эмиссионный режим LAFE эмиттеров с разумными значениями эмиссионных токов 50 nA – 50 мA осуществляется в узком диапазоне приложенных напряжений. Этот диапазон полностью укладывается не только в теоретическую область применимости уравнений МГ, но также и в практический диапазон полевой эмиссии. Это свидетельствует о достаточном запасе прочности классической теории полевой эмиссии для применения её к современным LAFE эмиттерам. Однако BAX подобных эмиттеров нужно измерять и обрабатывать современными методами онлайн обработки сигналов [50а]. Особенно это становится актуально в настоящие дни, когда современные методы исследования LAFE позволяют применять онлайн синтез BAX, в том числе с использованием целого набора BAX [54а].

В итоге в этой главе нами выполнена задача выведения формул полевой эмиссии из семейства формул Фаулера-Нордгейма для различного вида преставления полей (размерном, полуразмерном, безразмерном), в системе международных единиц, чётких по структуре и удобных для использования при обработке экспериментальных ВАХ, а также 3D моделирования эмиссионной способности эмиттеров различной формы.

Особенностью представленного вывода уравнений является использование метода общего барьера и специальных математических функций полевой эмиссии в формализме безразмерного поля.

2.1. Классификация LAFE. Регулярные и нерегулярные эмиттеры

Стремление получить высокие токи эмиссии при низких пороговых напряжениях неизбежно приводит к созданию эмиттеров, состоящих из множества эмиссионных центров [100]. Исторически, эмиттеры с большим числом эмиссионных центров стали создавать из молибденовых И вольфрамовых микроскопических отдельно стоящих игл, сформированных на плоской подложке. Это известные катоды Шпиндта (Spindt) [66]. С течением времени такие эмиттеры получили название "эмиттеры большой площади" (large aria field emitters – LAFE), то есть эмиттеры, имеющие большое число и/или большую плотность эмиссионных центров. Поэтому LAFE в основном связывают с плоскими эмиттерами. Следовательно, основной чертой современных источников электронов на основе полевой эмиссии является развитая рабочая поверхность.

Наряду с термином LAFE широко используется термин многоострийные полевые эмиттеры (multi-tip emitter – MTE). Это близкие понятия, однако не эквивалентные.

Примером МТЕ, которые нельзя причислить к LAFE, могут служить волокна из углеродных нанотрубок [101][102] и пучки из различных углеродных материалов [103]. Наилучшим применением таких эмиттеров являются X-гау приборы, в которых целесообразно использовать именно точечные источники свободных электронов. Разрабатываются перспективные эмиттеры на основе сборок и конструкций из проводящих нановолокон (например, нитевидные эмиттеры на протяжённых подставках, петли из углеродных нановолокон и т.д.). Причём каждый из точечных источников имеет сложную развитую поверхность, состоящую из множества острий. Следовательно, МТЕ можно считать более широким понятием, чем LAFE.

В тоже время эмиттеры большой площади потенциально обеспечивают более высокие полные токи, чем МТЕ, и поэтому имеют более широкую область применения.

Ещё одним отличительным признаком LAFE (первый – это пропорциональность эмиссионного тока площади катода) является связь приложенного напряжения U_M , макроскопического поля в межэлектродном промежутке F_M и поля на вершинах эмитирующих острий F в виде $F=\gamma F_M=\gamma U/d_{sep}$, где d_{sep} – межэлектродное расстояние и γ – коэффициент усиления поля (FEF). Эта связь возникает при достаточно больших расстояниях между плоскопараллельными электродами, если высота выступов эмиссионной структуры много меньше расстояния d_{sep} .

Методы создания LAFE структур достаточно многообразны, однако можно выделить три наиболее известных, отработанных и перспективных. Это создание LAFE на кремниевых подложках методами литографии в форме различного рода микроскопических заострённых конусов и пирамидок [68], столбиков [104], "грибочков" [78] и т.д. Второй подход – рост наноструктур на поверхности плоских или микроструктурированных подложек методами CVD: массивы неориентированных углеродных нанотрубок (as-grows CNT) [105], массивы ориентированных CNT [106], отдельно стоящие CNT на столбиках [106] и т.д. Третьим методом является создание LAFE методом нанесения на подложку различных нанокомпозитов: CNT в полимере [107][108], графен (G) в полимере [109], CNT в графитовом порошке [110] и т.д.

В настоящее время нельзя утверждать, что существует однозначная окончательная и общепризнанная классификация всего многообразия распределённых эмиссионных структур [66][111]. Можно говорить лишь о наборе характеристик, по которым можно группировать те или иные эмиссионные структуры [112][113]. Такие характеристики могут определять тип проводимости эмитирующих структур, ориентацию относительно силовых линий макроскопического поля, регулярность расположения эмиссионных центров, характер покрытия поверхности. Замечено, что большинство исследуемых наноструктур образуются в ходе процесса самоорганизации вещества на стадии их роста [114][115][116]. Другие требуют создания специальных матриц для формирования геометрии и удержания структур в нужной ориентации [117]. Также возможна комбинация технологических приёмов роста наноструктур и расположения их на поверхности подложки [118][119][120].

Можно разделить всё многообразие многоострийных эмиттеров на те, которые состоят из *отдельно стоящих* острий, а также тех, которые образуют *сплошные покрытия* из наноострий (Таблица 2.1). Отдельно стоящие острия при достаточном расстоянии между ними, теоретически могут рассматриваться как суперпозиция одноострийных систем. Сплошные покрытия наиболее сложные в изучении объекты. В свою очередь массивы из острий могут иметь *регулярную* или *стохастическую* природу.

Наиболее технологически ёмкими являются эмиссионные структуры, имеющие регулярное строение. К ним относятся регулярные массивы из одиночных нанотрубок [121], кремниевые эмиттеры, сформированные литографическим способом [122], катоды Шпиндта [123][124], сложные триодные структуры [125], а также регулярные массивы в виде выращенных отдельно стоящих островков из нанотрубок [126][127].

Нерегулярные эмиссионные массивы из пространственно разделённых одиночных острий образуются на основе материалов, имеющих пористое строение [128]-[131]. Сюда относятся трековые (ядерные) мембраны, имеющие стохастическое распределение

отверстий [128][129], слабопроводящие матрицы из самоорганизующихся пористых структур некоторых полупроводниковых материалов [130][131].

Нерегулярные (стохастические) сплошные массивы чаще всего образуются на основе паст и плёночных покрытий, либо в виде выращенного на подложке "леса" острий. Выращенные на подложке в большинстве случаев имеют ориентированное строение. Так называемый лес из эмиттеров, углеродных нанотрубок [106][129]-[135] или нанонитей из оксида цинка [136][137], формируется на металлических или кремниевых подложках. Эти эмиттеры имеют выраженную ориентацию.

	Регулярные	Нерегулярные
		(стохастические)
Олиночные		A HILL AND A LINGS
(пространственное изолированные, одиночно стоящие)		
Сплошные (плёночные, ориентированные и неориентированные)		

Таблица 2.1. Основные виды LAFE

Большой интерес представляют сплошные покрытия эмиссионными структурами. Связано это с высокой степени устойчивостью к случайным вакуумным разрядам из-за большого числа наноэмиттеров [132]-[144]. В качестве сплошных эмиссионных поверхностей рассматривались структуры из металл-полимерных плёнок, а также эмиссионные покрытия из нанокомпозитных материалов на основе ориентированных и неориентированных углеродных наноструктур и полимерных материалов [141][143]. Данный эмиттер, наряду с выращенными на поверхности, демонстрирующий рекордные токи полевой эмиссии, и при этом наиболее простой в изготовлении [144].

В настоящее время появляется множество работ, где предлагаются технологии, а также новые физические принципы получения распределённых катодов [145]. Безусловно, результатом экспериментальных и теоретических исследований полевых эмиттеров будет служить некий эмиттер, который найдёт широкое коммерческое применение. Однако, столь

большое многообразие эмиссионных структур или кандидатов на эту роль, свидетельствует об отсутствии какого-либо решающего преимущества одного класса эмиттеров над другим.

Надо понимать, что для фундаментальной науки создание наилучшего по характеристикам эмиттера не является самоцелью. Это задача скорее технологическая, оптимизационная. Но формирование подходов к исследованию на базе современных теоретических разработок, разработка новых методов сравнения и оптимизации требует огромного опыта по исследованию многоострийных полевых структур разной природы. Разработка новых экспериментальных методов исследований требует реально работающего превышающие обеспечивающего ощутимо эмиттера, эмиссионные токи токи одноострийного эмиттера. Это является гарантией, что изучаются эмиссионные свойства относятся к многоострийным структурам, а не являются результатом возможных краевых эффектов и/или измерительной аппаратуры. Представленная Глава 2 раскрывает опыт создания и исследования LAFE, в основном образующих сплошные покрытия и имеющих нерегулярное строение.

2.2. Многоострийный ЖМИ электронов на основе трековых мембран

2.2.1. Конструкция эмиттера

Существует отдельная задача поиска LAFE эмиттеров, способных длительно и стабильно работать в условиях близких к техническому вакууму (давление выше 10⁻⁶ Topp) [73][146]. Рассматривается также возможность создания эмиттера с практически неограниченной поверхностью излучателя для применения в промышленных ускорителях, используемых для облучения различных материалов [146], для дезинфекции медицинских инструментов [148], для лечения заболеваний крови [149] и т. д. Для создания больших по площади автокатодов с большим сроком службы интересным представляется развитие жидкометаллических источников электронов (ЖМИ) и ионов [71][150]. Изучение динамики работы таких эмиттеров имеет важное как прикладное [151], так и фундаментальное значение для научного направления исследования проводящих жидкостей в сильных электрических полях [152]-[154].

Результаты исследований ЖМИ с использованием высоковольтных наносекундных импульсов, и соответственно, с возможностью функционировать во взрывоэмиссионных режимах, достаточно широко обсуждались в литературе [28][48][150]. Значительно меньшее внимание было уделено жидкокристаллическим эмиттерам, работающим в режимах простой полевой эмиссии, очевидно, из-за простоты перехода к процессу взрывной полевой [155].

Нами был создан многоострийный эмиттер из жидкого металла новой конструкции, стабильно работающий в режиме простой полевой эмиссии. Эмиттер основан на трековых мембранах, получаемых на циклотроне ФТИ.

Трековые мембраны используются в настоящее время в селективных очищающих фильтрах [156]. Их получают путём бомбардировки плёнки тяжёлыми ионами, такими как Ar, Kr, Xe, имеющими энергию в несколько десятков мегаэлектронвольт. Непосредственно, в Циклотронной лаборатории ФТИ трековые мембраны производятся путём облучения ионными Ar⁺⁷ с энергией 43 МэВ тонкой плёнки полиэтилентерефталата (лавсана) [157][158]. После облучения плёнка, освещается ультрафиолетовым светом и подвергается химическому травлению. Диаметр отверстий может варьироваться от 0.1 до 3 мкм, в зависимости от требований (Puc.2.2). Плотность каналов в плёнке может достигать 10^8 см⁻². Площадь излучателя ограничена размерами плёнки и может в принципе составлять десятки квадратных метров. На Puc.2.2 отчётливо видны микропоры трековой мембраны – каналы с плотностью ~6.10⁷ см⁻².

Техника, которая привела к разработке протравленных трековых мембран, была впервые разработана Прайсом и Уокером [159]. Они обнаружили, что следы повреждения в изоляционных материалах, вызванные ионизацией в результате прохождения бегущих заряженных частиц, могут быть обнаружены с помощью химического травления с образованием цилиндрических и конусовидных пор.



Рис.2.2. SEM трековой мембраны, изготовленной на циклотроне ФТИ [1a][2p]

На Рис.2.3 схематично показана конструкция излучателя. Слой галлия необходимой толщины наносится на токопроводящую пластину (чаще всего из меди) и покрывался трековой мембраной (Рис.2.1). Галлий хорошо смачивает лавсан и под действием приложенного напряжения проникает сквозь поры. Протягивание галлия через отверстия в мембране образует жидкометаллические конусы (Рис.2.3). Минимальная высота эмиттера, определяемая толщиной мембраны, составляет 10 мкм.



Рис.2.3. Конструкция многоострийного жидкометаллического полевого источника электронов. Фотография SEM полимерной (лавсановой) трековой мембраны с каналами, заполненными жидким галлием

Эмиттер с номинальным диаметром пор 0.3 мкм был протестирован в различных режимах сбора тока от постоянного тока до коротких импульсов наносекундной длительности с частотой повторения нескольких килогерц. Для эмиттера площадью 0.25 см² была получена высокая устойчивость полного эмиссионного тока до 20 мА, что соответствует умеренным значениям макроскопических плотностей электронного тока J_M 100 мА/см² [1а].

На многоострийный жидкометаллический полевой эмиттер большой площади с высокими значениями полных и макроскопических плотностей эмиссионных токов был получен патент [П], описывающий создание жидкометаллического источника (ЖМИ) электронов.

2.2.2. Конструкция экспериментальной установки. Система высоковольтного питания и измерительная система

Полевая эмиссия ЖМИ исследовалась в диодной конструкции с плоскими катодом и анодом (Рис.2.4). Расстояние анод-катод в разных экспериментах устанавливалось в диапазоне 1-4.1 мм. Полевой эмиттер имел диаметр 16 мм, а внешний диаметр анодной системы составлял 13 мм. Анод имел отверстие 2 мм или представлял собой полый цилиндр, закрытый сеткой. Внутри анода размещался коллектор в виде цилиндра Фарадея. На приведённой схеме Рис.2.4, катод (1) выполнен в виде держателя с буртиками, удерживающими лавсановую мембрану (4), покрывающую жидкий галлий (5) (эвтектика индия-галлия с температурой плавления ~16 °C).



Рис.2.4. Конструкция катодной и анодной системы для исследования LAFE на основе жидкометаллического галлия: 1) система крепления LAFE образца; 2) плоский анод с отверстием; 3) цилиндр Фарадея; 4) трековая мембрана; 5) слой жидкого металла; 6) проводящая подложка

Для исследования ЖМИ использовалась установка, представляющая собой вакуумную криогенную камеру на безе горизонтального турбомолекулярного ТМН-500 и магниторазрядных насосов НОРД-100. Уровень давления остаточной атмосферы составлял < 10⁶ Торр. Вакуумированная система была снабжена тремя высоковольтными вводами, рассчитанная на напряжение питание свыше 40 кВ. Вакуумная часть установки с описанием представлена в Приложении F.

При всём многообразии проводимых экспериментов, основной методикой полевых эмиссионных исследований является запись значений тока эмиссии при плавном изменении приложенного напряжения (вольт-амперная характеристика, BAX). Фактически исследования проводятся в квазистатическом режиме и их результатом являются BAX содержащие не более 50 экспериментальных точек, снятых, в большинстве случаев, в ручном режиме. Данный подход применялся в течение многих десятилетний и продолжает применяется, в основном, для изучения одноострийных систем.

Однократно записанная ВАХ несёт информацию о пороговом значении напряжения начала полевой эмиссии, если заданы некие условия на наблюдаемые токи эмиссии. Либо это различимый токовый сигнал на уровне шумов измеримого сигнала, либо заданный уровень тока (скажем, 100 нА). Другим количественным показателем ВАХ является максимальный достигнутый в опытах ток эмиссии. Все остальные данные могут быть получены лишь из обработки полной ВАХ.

Важным условием для адекватной обработки ВАХ является достаточное количество экспериментальных значений и достаточно высокая её гладкость. Для этого в постоянном режиме требуется использовать стабилизированные малошумящие источники высоковольтного напряжения.

Однако у режима питания с постоянным уровнем напряжения (плавно меняющегося) есть ряд существенных недостатков. Во-первых, это джоулевый разогрев эмиссионных центров катода, который приводит к изменению и даже разрушению его структуры, вплоть до вакуумных разрядов. Во-вторых, это нестабильность подаваемого уровня напряжения, которая в ходе записи ВАХ может привнести в её форму существенные шумовые искажения. В-третьих, это сильный разогрев анодной системы, который может приводить к десорбционным процессам и существенному изменению остаточной атмосферы в межэлектродном пространстве, а также к изменению самого межэлектродного расстояния за счёт термического расширения металлических креплений.

Применение импульсного режима позволяет понизить скорость разогрева эмиттера джоулевым теплом, что обеспечивает более стабильную эмиссию и, соответственно, более высокие токи [47][160]. С другой стороны, изменение длительности, а также частоты сканирования эмиттера высоким напряжением позволяет получить дополнительную информацию о его свойствах и происходящих в нём процессов [161]. Работ, посвящённых изучению LAFE в различных режимах высоковольтного напряжения (постоянного, импульсного в прямой и обратной полярности, синусоидального) весьма мало.

В работе 1999 года [1p] нами был предложен принцип онлайн обработки ВАХ для получения параметров эмиссионной системы (ЖМИ) непосредственно в ходе проведения эксперимента с применением быстрого сканирования образца высоким напряжением с синусоидальной формой импульсов с частотой ~50 Гц. Каждая ВАХ получалась в результате регистрации профилей импульсов приложенного напряжения и соответствующих импульсов эмиссионного тока.

При исследовании использовалась достаточно простая схема высоковольтного питания на базе рентгеновского трансформатора АИИ-70 1 кВт, 50 Гц, способного при напряжении первичной обмотки 100 В выдавать амплитудное значения до 70 кВ, а также УРС-55 (55 кВ, 0.03А).

В работе было показано, что работа эмиттера при синусоидальной форме приложенного напряжения ограничивает разогрев острий, избегая режима взрывной эмиссии. Метод сканирования высоким напряжением с низкой частотой повторения от одного до несколько десятков Гц нашёл применение в ряде экспериментальных установок по исследованию LAFE [162][163]. Чаще всего применялось синусоидальное или

полусинусоидальное напряжение с частотой питающей цепи 50 и 60 Гц [162][164], а также синусоидальное питание с переменной частотой от 400 до 1 Hz, как в работе [165][166]. Основной естественной потребностью в таком методе получения ВАХ являлось стремление набрать большое количество статистически достоверных данных [161], изучить динамику процесса и изменение FN-plot [163], а также в целях обработки ВАХ, например, методом SK-анализа [167].

Один из ранних вариантов схемы питания представлен на Рис.2.5 [2p][4p][5а]. Переключатели (Рис.2.5) позволяют изменять режим питания схемы (постоянный режим, переменный или полуволна), импульсы наносекундной длительности (20 ns) подавались модулятора-формирователя на основе длинной линии. Импульсы тока на коллекторе измерялись либо напрямую с сетки, либо при помощи цилиндра Фарадея.



Рис.2.5. Упрощённая схема экспериментальной установки, представленная на конференции РАС'2001 (Чикаго, США) [4p], для исследования полевой эмиссии ионов и электронов: схемы высоковольтного питания установки и записи ВАХ

Ключевым элементом экспериментальной установки является разработка электронной схемы оцифровки временных реализаций сигналов тока и напряжения, а также возможность программного опроса аналого-цифрового преобразователя в режиме реального времени.

Для экспериментов были разработаны и собраны несколько двухканальных адаптеров аналого-цифрового преобразования (АЦП) собственной конструкции и изготовления для стандартной шины персонального компьютера (Приложение G). Для защиты цифровых плат от перенапряжения были использованы микросхемы опторазвязки по аналоговому сигналу.

Были разработаны устройства с прямым доступом в память, а также с буферной памятью (статической), где достигаются наибольшие скорости оцифровки ВАХ до 500К выборок в секунду на каждый канал, с разрядностью 12 бит. Принципиальные схемы АЦП и схемы усилителей входных сигналов были приведены в работе [168].

Для записи вольт-амперных характеристик катодов производился опрос АЦП адаптера. Осуществлялся он посредством динамически подключаемой библиотеки с ассемблерным модулем, работающем в режиме с наивысшим программным приоритетом [6а]. Другая часть программного обеспечения выполняла расчёт и построение ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма в течение всего времени эксперимента. Программное ПО было реализовано в виде приложения на базе MS Windows. С помощью разработанного программного обеспечения осуществлялось наблюдение об изменении полевой эмиссии в реальном масштабе времени от миллисекунд до нескольких часов. Раннее, получать столь большой объём информации при исследовании полевой эмиссии с высокой статистической надёжностью не удавалось.

В 2003 году установка была модернизирована. Детали её конструкции представлены в Приложении Н. Вакуумная камера была снабжена байбасной откачкой для быстрой смены образцов (появилась возможность проводить несколько экспериментов в день), а также вакуумными окнами из толстого свинцового стекла для обеспечения радиационной безопасности исследований при больших токах эмиссии и высоких напряжениях.

Была спроектирована и изготовлена система подачи анодной системы от 0 до 15 мм. Подвижная система анодной части позволяет менять расстояние между катодом и анодом с точностью до 10 мкм (Рис.2.6).



Рис.2.6. (а) Часть сборочного чертежа подвижной анодной система: 1 – шток подвижной системы, 2 – керамическое крепление, 3 – вакуумное окно, 4 – катод, 5 – анодная часть системы, 6 – фланец для подключения к ТМН, 7 – зеркало. (b) Фотография подвижной системы с закреплённым анодом

Эта система необходима для регистрации ВАХ при различных межэлектродных расстояниях и для равномерной активизации поверхности LAFE. Керамическое крепление предназначено для разземления анодной части системы. Система позволяет вращать электрод анода (на угод до 90°). Для изучения распределения эмиссионных центров LAFE с применением люминофорного экрана в системе размещается зеркальце под углом 45°.

Для определения распределения полей в предложенной геометрии электродов был проведён расчёт влияния креплений эмиттера и ускоряющей сетки с помощью пакета расчёта статических полей ANSYS (Приложение Н). Определено влияние армирующей сетки для распределения полей вблизи поверхности эмиттера. Сетка служит для стабилизации поверхности лавсановой плёнки, для формирования равномерной поверхности катода и предотвращения разрыва лавсановой плёнки. Оптимальный размер сетки, её шаг, определялся из проведённых расчётов. Моделирование показывает, что на расстояниях 2-3 мм взаимное влияние проволок сетки друг на друга прекращается.

2.2.3. Исследование ЖМИ методом сканирования высоким напряжением

ЖМИ был испытан в различных режимах тока от постоянного тока до коротких импульсов наносекундной длительности с частотой повторения нескольких килогерц. Были получены длительная (несколько часов) полевая эмиссия с током до 15 мА в режимах синусоидального (50 Гц, 440 Гц и 50 кГц) высоковольтного питания. Стабильность полевой эмиссии жидкометаллического эмиттера оценивалась в пределах 5-15%, обеспечивая макроскопическую плотность тока более 0.1 А/см².

Наиболее тщательно исследованы режимы с переменным синусоидальным напряжением U(t), которые опубликованы нами в работах [1a][2a]. На Рис.2.7а показана типичная осциллограмма напряжения U и тока эмиссии I в одном из случаев, когда частота высоковольтного синусоидального сигнала U(t) составляла 440 Гц. Видно, что эмиттер работает в классическом диодном режиме, то есть как выпрямитель.

На Рис.2.7b показана ВАХ, построенная для одного из полупериодов напряжения. Оценки показали, что достигнутая максимальная напряжённость поля F была недостаточна для возбуждения значительного ионного тока в результате полевого испарения в обратной полуволне приложенного напряжения. На Рис.2.7c показана устойчивость тока эмиссии в течение длительного времени. Максимальные собранные токи могут быть увеличены до нескольких миллиампер путём увеличения амплитуды напряжения U_{max} без потери стабильности в течение всего рабочего дня. В режимах с умеренными значениями эмиссионных токов не было обнаружено отличия в ВАХ для частот 50 и 440 Гц (Рис.2.7d).



Рис.2.7. Вольт-амперные характеристики ЖМИ: (а) осциллограмма напряжения U и эмиссионного тока I, записанных с помощью ADC, (b) один период BAX (на вставке обработка в координатах Фаулера-Нордгейма), (c) ток эмиссии в зависимости от времени, (d) совпадение BAX в режимах питания с частотами 50 и 440 Гц

2.2.4. Оценка числа жидкометаллических эмиссионных центров

В работах [1a][6a][7p] была проведена теоретическая оценка количества эмиссионных центров. Было показано, что высокостабильная эмиссионная способность эмиссионного центра жидкого металла обеспечивается глубокой отрицательной обратной связью, не допускающей чрезмерного уменьшения радиуса металлических острий и бесконечного Обратная обеспечивается увеличения плотности тока эмиссии. связь силами поверхностного натяжением жидкого металла, которое имеет тенденцию притуплять острый наконечник каждого центра. В конце концов, тянущее давление *p*_E, вызванное электрическим полем, становится равным давлению p_{σ} , создаваемому силами поверхностного натяжения.

Проведём оценку параметров отдельных наконечников и объясним высокую воспроизводимость тока. В предположении, что индивидуальный эмиттер является телом вращения, а его торцевая поверхность представляет собой полусферу с радиусом *r*, условия равновесия между p_E , и p_{σ} дают согласно известной работе Гомера [169] следующее соотношение:

$$\frac{\varepsilon_0 F_0^2}{2} = \frac{2\sigma}{r_0} \tag{2.1}$$

где σ =0.712 Н/м [170] – коэффициент поверхностного натяжения; ε_0 =8.85·10⁻¹² Ф/м – диэлектрическая проницаемость. Нижний индекс «0» показывает, что это равновесное поле и радиус. Равновесное значение F_0 отсюда равно:

$$F_0 = 2\sqrt{\frac{\sigma}{r_0\varepsilon_0}} \tag{2.2}$$

Это равенство должно сохраняться в каждый момент времени. Измеряя F_0 , σ и r_0 в В/м, Н/м и м, соответственно, перепишем его для галлия при комнатной температуре с учётом в виде:

$$F_0 = 5.67 \cdot 10^5 \frac{1}{\sqrt{r_0}} \tag{2.3}$$

Обоснуем выбор аппроксимирующей формулы для *анализа* экспериментальных вольт-амперных характеристик LAFE.

В [97] приводится следующая формула [A/см²] (где *у*-параметр Нордгейма $f \equiv y^2$):

$$J = \tau^{-2}(y)(1.54 \cdot 10^{-6})\varphi^{-1}F^2 \exp(-\nu(y)6.83 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}/F)$$
(2.4)

В результате введённых приближений $\tau^2(y) \approx 1.1$, $\nu(y) \approx 0.95 - 1.03y^2$ даётся известная приближенная формула Элинсона-Шредника [A/см²]:

$$J = (1.4 \cdot 10^{-6})\varphi^{-1} 10^{4.39/\sqrt{\varphi}} F^2 10^{-2.82 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}/F}$$
(2.5)

Перепишем уравнение Элинсона-Шредника в экспоненциальном виде [А/см²]:

$$J = (1.4 \cdot 10^{-6})\varphi^{-1} \exp(4.39 \ln 10/\sqrt{\varphi})F^2 \exp(-2.82 \cdot 10^7 \varphi^{3/2} \ln 10/F) \quad (2.6)$$

Нетрудно видеть, что с учётом введённых приближений мы можем написать формулу Элинсона-Шредника в современном виде, в экспоненциальной форме и в единицах СИ [А/м²]:

$$J = 1.4 \cdot 10^{-6} \varphi^{-1} \exp(10.108349 / \sqrt{\varphi}) F^2 \exp(-6.493290 \cdot 10^9 \varphi^{3/2} / F)$$
(2.7)
Теперь запишем (2.7) в общем виде:

$$J = \tau^{-2} A_{ES} \varphi^{-1} \exp(C_{ES} / \sqrt{\varphi}) F^2 \exp(-B_{ES} \varphi^{3/2} / F)$$
(2.8)

Исходя из
$$s = v + uf$$
 запишем:

$$\exp(-\nu\eta/f) = \exp(-(s - uf)\eta/f) = \exp(u\eta)\exp(-s\eta/f) =$$
$$= \exp(ubc_s^2\varphi^{-1/2})\exp(-s\eta/f)$$
(2.9)

Запишем формулу Форбса в виде:

$$J = \tau^{-2} a_{FN} \varphi^{-1} F^2 \exp(ubc_s^2 \varphi^{-1/2}) \exp\left(-sb_{FN} \varphi^{3/2}/F\right)$$
(2.10)

Выпишем константы с большей точностью:

$a_{FN} = 1.541433873 \cdot 10^{-6} [A ext{i} B/V^2]$	(2.11)
$b_{FN} = 6.830889659 \cdot 10^9 [\Im B^{-3/2} B/M]$	(2.12)
$c_s^2 = 1.43996454 \cdot 10^{-9} [\Im B^2 M/B]$	(2.13)
$b_{FN}c_S^2 = 9.836238855$	(2.14)

Сравним структуры уравнений Элинсона-Шредника (2.8), где для констант использовали индексы ES, и (2.10):

$$sb_{FN} = 0.95 \cdot 6.830889659 \cdot 10^9 = 6.489345176 \cdot 10^9 [\Im B^{-3/2} B/M]$$
 (2.15)

$$ub_{FN}c_S^2 = 1.03 \cdot 9.836238855 = 10.131326020 \tag{2.16}$$

То формула (2.7) будет записываться как [А/м²]:

$$J = (1.541434 \cdot 10^{-6}/1.1)\varphi^{-1} \exp(10.131326/\sqrt{\varphi})F^2 \exp(-6.489345 \cdot 10^9 \varphi^{3/2}/F) \ (2.17)$$

Это наиболее точная запись уравнения Элинсона-Шредника, с учётом введённых приближений $\tau^2(y) \approx 1.1$ и $\vartheta(y) \approx 0.95 - 1.03y^2$.

Однако, если воспользоваться аппроксимационными функциями для *s* и *u* Главы 1, то для значения поля f = 0.3, итоговая формула будет выглядеть следующим образом:

s = 1 - f/6 = 0.95	(2.18)
$u = 5/6 - lnf/6 \approx 1.033995467$	(2.19)
$ubc_s^2 = 1.033995467 \cdot bc_s^2 \approx 10.170626392$	(2.20)
$\tau = (1 + f/9 - (f/18)lnf \approx 1.053399547$	(2.21)
$\tau^2 \approx 1.109650605$	(2.22)

В результате получим [A/м²]:

$$J = (1.541433873 \cdot 10^{-6} / 1.109650605) \varphi^{-1} \exp(10.170626392 / 1.109650605) \varphi^{-1} \exp(10.17062605005) \varphi^{-1} \exp(10.1706605005) \varphi^{-1} \exp(10.1706500505) \varphi^{-1} \exp(10.1706505005) \varphi^{-1} \exp(10.170650$$

 $\sqrt{\varphi} F^2 \exp(-6.489345176 \cdot 10^9 \varphi^{3/2} / F)$ (2.23)

Видно, что эти формулы (2.17) и (2.23) немного отличаются. По-видимому, приближение Элинсона-Шредника базируется на значении *у*=0.55.

В результате расчёты можно вести как по формуле Элинсона-Шредника в экспоненциальной форме, так и по формуле Форбса для f=0.3. Остаётся вопрос, какую формулу Форбса взять за базовую. Либо как у Элинсона, взять 1.03, либо использовать те значения *s*, *u*, *t*, которые получаются из расчётов для f=0.3. Мы бы рекомендовали использовать приближение (2.23).

Итак, для заданного значения F_o и работы выхода для галлия φ =3.96 эВ можно определить плотностью тока *J*, используя формулу Элинсона-Шредника в приведённом экспоненциальном виде (2.23) и записанную в единицах СИ.

Определим ток I_0 с одного острия, считая, что площадь эмиссии равна площади полусферы с радиусом r_0 . Радиус полусферы связан с полем на поверхности эмиттера соотношением (2.3). Подбирая различные значения числа эмиттера, установим разумные значения площади эмиссии и плотности тока. Для галлиевого эмиттера с работай выхода 3.96 эВ, разумными можно считать диапазон плотностей тока $2 \cdot 10^1 \div 2 \cdot 10^6$ A/cm² [11p]. С учётом выбранного размера площади эмиссии, можно рассчитать ток с одного острия в режиме простой автоэмиссии, который не может превышать нескольких микроампер.

Результаты оценок плотности тока по формуле (2.5) для равновесного радиуса в диапазоне 10⁻⁸ – 10⁻⁷ м приведены в Таблице 2.2. Таблица позволяет оценить допустимые значения радиуса закругления и плотности тока, если известно число излучателей.

<i>r</i> ₀ , м	<i>F</i> ,	<i>J</i> , A/см ²	$I_1 = JA_1$,	$I=I_1n$,	$I=I_1n$,	$I=I_1n$,	$I=I_1n$,	$I=I_1n$,
	107,		А	А,	А,	А,	А,	А,
	В/см			<i>n</i> =10 ⁶	$n = 10^5$	$n = 10^4$	$n = 10^3$	$n = 10^2$
1.00E-08	5.67	2.21E+07	1.39E-04	1.39E+02	1.39E+01	1.39E+00	1.39E-01	1.39E-02
1.50E-08	4.63	1.94E+06	2.75E-05	2.75E+01	2.75E+00	2.75E-01	2.75E-02	2.75E-03
2.00E-08	4.01	2.64E+05	6.63E-06	6.63E+00	6.63E-01	6.63E-02	6.63E-03	6.63E-04
2.50E-08	3.59	4.68E+04	1.84E-06	1.84E+00	1.84E-01	1.84E-02	1.84E-03	1.84E-04
3.00E-08	3.28	1.00E+04	5.65E-07	5.65E-01	5.65E-02	5.65E-03	5.65E-04	5.65E-05
3.50E-08	3,03	2.45E+03	1.89E-07	1.89E-01	1.89E-02	1.89E-03	1.89E-04	1.89E-05
4.00E-08	2.84	6.69E+02	6.72E-08	6.72E-02	6.72E-03	6.72E-04	6.72E-05	6.72E-06
4.50E-08	2.67	1.99E+02	2.53E-08	2.53E-02	2.53E-03	2.53E-04	2.53E-05	2.53E-06
5.00E-08	2.54	6.36E+01	9.99E-09	9.99E-03	9.99E-04	9.99E-05	9.99E-06	9.99E-07
5.50E-08	2.42	2.16E+01	4.11E-09	4.11E-03	4.11E-04	4.11E-05	4.11E-06	4.11E-07
6.00E-08	2.32	7.73E+00	1.75E-09	1.75E-03	1.75E-04	1.75E-05	1.75E-06	1.75E-07
6.50E-08	2.23	2.90E+00	7.69E-10	7.69E-04	7.69E-05	7.69E-06	7.69E-07	7.69E-08
7.00E-08	2.14	1.13E+00	3.48E-10	3.48E-04	3.48E-05	3.48E-06	3.48E-07	3.48E-08
7.50E-08	2.07	4.56E-01	1.61E-10	1.61E-04	1.61E-05	1.61E-06	1.61E-07	1.61E-08
8.00E-08	2.01	1.90E-01	7.64E-11	7.64E-05	7.64E-06	7.64E-07	7.64E-08	7.64E-09
8.50E-08	1.95	8.16E-02	3.70E-11	3.70E-05	3.70E-06	3.70E-07	3.70E-08	3.70E-09
9.00E-08	1.89	3.60E-02	1.83E-11	1.83E-05	1.83E-06	1.83E-07	1.83E-08	1.83E-09
9.50E-08	1.84	1.62E-02	9.20E-12	9,20E-06	9.20E-07	9.20E-08	9.20E-09	9.20E-10
1.00E-07	1.79	7.49E-03	4.70E-12	4.70E-06	4.70E-07	4.70E-08	4.70E-09	4.70E-10

Таблица 2.2. Расчёт плотности тока и тока для равновесного радиуса

Расчёты показали, что стабильные режимы полевой электронной эмиссии характеризуются радиусами 15-45 нм и J не более 10^6 A/cm², причём при довольно умеренных полных токах от 100 мкА до нескольких мА. Эти радиусы соответствуют напряжённости электрического поля $F_0>10^7$ B/cm.

На Рис.2.8 показаны характерные ВАХ ЖМИ. Эмиссионные токи изученных ЖМИ достигали значений свыше 10 мА. Напряжённости поля, при которых наблюдалась стабильная эмиссия около 1 мА составляла менее 5 кВ/мм. Пороговые значения макроскопической напряжённости поля F_M при токе в несколько единиц µА составляли <3 кВ/мм. Эти показатели находятся среди лучших значений тока и напряжения, наблюдаемых на твердотельных эмиттерах.



Рис.2.8. Вольт-амперные характеристики ЖМИ: (а) ВАХ и осциллограммы импульсов высоких эмиссионных токов при межэлектродном расстоянии 4.1 мм, (b) семейство ВАХ-ФН ЖМИ разных конфигураций. (Частота импульсов 50 Гц)

Табл. 2.3 представляет расчёты характеристического коэффициента усиления поля α ($F = \alpha U$) и эффективной площади эмиссии A на основе наклона и отсечки линии, аппроксимирующей ВАХ-ФН (см. формулу (1.133)).

В Табл. 2.4 на основании U_m и α (см. Таблицу 2.3) рассчитывается максимальное покальное поле F_L . Далее определяется равновесный радиус r и оценочная площадь эмиссии (площадь полусферы с радиусом r). Число эмиссионных центров N определяется как отношение эффективной площади к площади полусферы A_I . FEF γ^* оценивается как простое отношение h/r, а полный эмиссионный ток $I^*=I_IN$, $I_I=A_IJ$. Значение h было принято равным 20 мкм, из расчётов геометрических параметров системы (толщина плёнки вместе с высотой равновесного конуса Тэйлора). Рассчитанные значения r близки к представленным в Табл. 2.2. Оценки показали, что число работающих центров может составлять от 10^2 до 10^4 . Оценка уровня тока из геометрических соображений ЖМИ достаточно хорошо совпадает с экспериментальными значениями (I_m и I^*).

Таблица 2.3. Эффективные значения площади эмиссии и коэффициентов усиления поля, рассчитанные по ВАХ-ФН

N⁰	U_m, \mathbf{B}	I_m , A	b	а	α, 1/м	A_{eff} , HM^2	d_{sep} , мм	γeff
1	19260	8.76.10-3	$-3.05 \cdot 10^5$	-8.57	$1.68 \cdot 10^5$	$1.16 \cdot 10^8$	4.1	687
2	16040	6.53·10 ⁻³	$-1.92 \cdot 10^5$	-12.56	$2.66 \cdot 10^5$	$8.54 \cdot 10^5$	4.1	1090
3	12207	1.89.10-3	$-1.59 \cdot 10^5$	-11.98	$3.21 \cdot 10^5$	$1.05 \cdot 10^{6}$	3.0	963
4	16685	9.86·10 ⁻³	$-1.66 \cdot 10^5$	-13.80	$3.05 \cdot 10^5$	$1.88 \cdot 10^5$	4.1	1251
5	4302	1.87.10-4	$-0.49 \cdot 10^5$	-13.40	$1.04 \cdot 10^{6}$	$2.42 \cdot 10^4$	1.2	1249

Таблица 2.4. Оценка равновесного радиуса и числа эмиссионных центров

N⁰	F_L , B/M	<i>г</i> , нм	A_1 , HM^2	N	$J, A/M^2$	γ*	I_l, A	<i>I</i> *, A
1	$3.23 \cdot 10^9$	31	5987	$1.9 \cdot 10^4$	$7.79 \cdot 10^7$	648	$4.65 \cdot 10^{-7}$	9.02.10-3
2	$4.26 \cdot 10^9$	18	1971	434	$6.32 \cdot 10^9$	1129	1.25.10-5	$5.04 \cdot 10^{-3}$
3	$3.92 \cdot 10^9$	21	2763	379	$1.85 \cdot 10^9$	954	5.12.10-6	1.94.10-3
4	$5.09 \cdot 10^9$	12	968	194	$6.38 \cdot 10^{10}$	1612	6.17·10 ⁻⁵	1.20.10-2
5	$4.48 \cdot 10^9$	16	1617	15	$1.25 \cdot 10^{10}$	1247	$2.01 \cdot 10^{-5}$	3.01.10-4

2.2.5. Исследование перехода ЖМИ ко взрывной эмиссии. Стабильности полевой эмиссии при разных частотах высоковольтного питания

Дальнейшее увеличение U_{max} приводило к ситуации, когда на фоне устойчивых периодических импульсов тока стали появляться одиночные сильные всплески тока [3a][4a]. По мере увеличения приложенного U_{max} такие всплески возникали, всё чаще и чаще. Осциллограммы показали, что времена этих высоких всплесков намного короче периода U(t) или I(t). Разумно связать эти пики с возбуждением взрывной электронной эмиссии. Важно отметить, что при значениях U_{max} ниже значений, соответствующих режимам с токовыми пиками, эмиссия поля была стабильной и долговечной.

Существует проблема записи и оцифровки коротких импульсов для дальнейшей их обработки программным способом. Наиболее технически сложными для регистрации и записи являются импульсы с длительностью <10 нс (>100 МГц). Для записи и дальнейшей оцифровки коротких периодических импульсов длительностью >400 пс, в работе [3а], был предложен оригинальный метод прямого сканирования изображения с электронно-лучевой трубки скоростного осциллографа С1-19. Скоростной осциллограф С1-19 имеет полосу частот от 0 до 5 ГГц. Исследуемый электрический сигнал подавался непосредственно на сигнальную отклоняющую систему ЭЛТ, выполненную в виде замедляющей системы,

нагруженной на сопротивление, равное волновому (50 Ом) (Рис.2.9а). Линия задержки предназначена для обеспечения задержки исследуемого сигнала на время срабатывания развёртки ~ 36 нс.

На Рис.2.9b приведён импульс взрывной эмиссии, характерный для работы ЖМИ в режиме взрывной эмиссии. Ширина (разрытие) импульса является показателем стабильности и повторяемости данных импульсов в течение длительного времени. Фактически здесь регистрировалось несколько десятков тысяч следующих друг за другом импульсов с частотой повторения, равной частоте питающей сети 50 Гц. Из Рис.2.9 видно, что нестабильность (размытие) импульса составляет порядка 10%.



Рис.2.9. Регистрация импульсов взрывной эмиссии: (a) электрическая схема измерений, (b) размытие импульса взрывной эмиссии. На схеме: R_b – балластное сопротивление для измерения частоты повторения взрывных импульсов; C_e – монтажная ёмкость эмиттерной системы; E – эмиттер; K – коллектор; F – цилиндр Фарадея; S – цифровой сканер; PC – персональный компьютер

Когда происходили редкие всплески взрывного излучения, полевая эмиссия восстанавливалась до прежней формы по всем параметрам. В отличие от ЖМИ, системы с твердотельными металлическими эмиттерами, как известно, не восстанавливают свои прежние параметры после взрывов отдельных эмиссионных центров и постепенно деградируют. Более того, появление импульсов взрывной эмиссии при импульсном питании имеет периодический характер.

Увеличение амплитуды импульсов напряжения приводит к появлению второго и третьего пиков на осциллограмме, отстоящих друг от друга на несколько десятков микросекунд (Рис.2.10). Амплитуда импульсов взрывной эмиссии может быть на 4 порядка выше импульса автоэмиссии. На пьедестале автоэмиссионного импульса может возникать до 50 импульсов взрывной эмиссии, имеющие длительность ~30-50 нс [5p][6p]. Этот вид полевой эмиссии будем называть "комбинированным". Ширина перехода от автоэлектронной эмиссии к взрывной эмиссии составляла ~0.02% от амплитудного

значения напряжения (порядка нескольких вольт). Это интересное явление может быть использовано для создания систем быстрой защиты мощных цепей от перенапряжения [3а].

Исследование стабильности автоэлектронного тока при различных режимах электропитания показало [6a][3p], что при питании постоянным напряжением, острия, сформированные электрическим полем из жидкого металла, обладают меньшей стабильностью формы, чем при питании синусоидальным напряжением (Рис.2.10). Эксперименты по воздействию ультразвука на автоэмиссию проводились на частотах 302 кГц и 287 кГц и не выявили заметного влияния.



Рис.2.10. Формы импульсов тока ЖМИ в режиме комбинированной полевой эмиссии: (а) импульс тока с тремя резкими импульсами взрывной эмиссии (три вертикальные линии, выходящие за пределы шкалы осциллографа), (на вставке) форма первого импульса. Справа (b) показано сравнение флуктуаций эмиссионного тока ЖМИ в разных режимах питания

Фурье анализ временных реализаций тока автоэмиссии при различных режимах питания выявил непрерывный частотный спектр, начинающийся с нулевой частоты и спадающий с ростом частоты как f^{γ} , где степень $\gamma=0.85$, f – частота шума. То есть, частотный спектр имел характер фликкер шума.

В результате исследований ЖМИ впервые получена и исследована стабильная автоэмиссия с ансамбля жидкометаллических острий, полученных на основе использования ядерной мембраны. Излучатель был устойчив к воздействию атмосферы и сохранял свои характеристики при давлении до 10⁻² Па [2а].

2.2.6. Анализ поверхности ЖМИ с помощью электронного микроскопа

Мы ограничивали излучающую поверхность с помощью танталовой фольги с отверстиями разной формы. На Рис.2.11 представлен опыт с отверстием прямоугольной формы. Как показывают наблюдения в оптический микроскоп, произошло протягивание жидкого металла через мембрану с образованием множества эмиссионных центров (см.

Рис.2.11с). Ограничивая эмиссионную поверхность, а также используя различного рода сетки, можно создать простейшие индикаторы повышенной яркости на основе излучателей ЖМИ [11p][10p][15p][10a].



Рис.2.11. Примеры работающей эмиссионной поверхности ЖМИ: (а) эмиттер в установке, (b) прямоугольная область, ограниченная с использованием фольги, (c) вид поверхности после работы эмиттера (оптический микроскоп), (d) шарики на поверхности эмиттера от 100 нм до 10 мкм, (e) гантелеобразный и (f) матрёшкообразный микровыступы

Многочисленные эксперименты с галлиевым эмиттером с различными диаметрами пор в ядерной мембране (0.15, 0.3, 0.4, 0.8, 1, 1.5, 3, 4 мкм) и различной плотностью пор $6 \cdot 10^7$, $5 \cdot 10^6$, а также анализ SEM фотографий, привели к уточнению модели галлиевого эмиттера. Как показывают данные электронного сканирующего микроскопа, при длительной работе катода металл выступает на поверхности в виде микроскопических шариков (Рис.2.11). Видно, что количество шариков (эмиттеров) близко к плотности отверстий в ядерной мембране. Радиусы микровыступов составляют <100 нм, самые крупные не превышают ~10 мкм. По-видимому, во внешнем электрическом поле на кончике микровыступа образуется равновесная структура (конус Тейлора), которая заканчиваются шариком.

Было проведено моделирование полей наблюдаемых структур в пакете ANSYS 9. Проведены расчёты полей для большого (5 мкм) и маленького (1 мкм) шариков при различных расстояниях между ними (Рис.2.12). При расстояниях выше 20 мкм эффект
взаимной экранировки становится несущественным. Шарики одинакового диаметра примерно соответствуют правилу двух высот, когда расстояние между эмиссионными центрами должно быть не менее двух высот острий [171][172].



Рис.2.12. Моделирование распределения поля для различного взаимного расположения шариков галлия различного диаметра (20, 10, 5, 2, 0.5 мкм), а также для расположения шариков в форме матрёшки [18p]

Считая, что все шарики имеют диаметр 5 мкм при среднем расстоянии между ними 10 мкм, можно оценить примерное число эмиссионных центров. В области 150х150 мкм² помещается ~100 шариков. Рабочая область, с которой происходит автоэмиссия, составляет ~1 см². Следовательно, в этой области работает ~ 3.5 · 10⁵ автоэмиссионных центров. Эти данные хорошо согласуются с теоретической оценкой числа острий [6а].

2.2.7. Поведение ЖМИ и металлических LAFE в биполярном режиме питания

В ходе исследования комбинированной эмиссии полевых катодов (как ЖМИ, так и твердотельных типов) в биполярном режиме питания (синусоидальное напряжение) было отмечено явление переноса вещества с эмиттера на коллектор.

Несколько микровзрывов острий ЖМИ на основе галлия оказалось достаточно для образования на поверхности коллектора ансамбля микрокапель диаметром 0.2-10 мкм [173]. В результате поверхность анода также становится эмиттером [12а].

Обратный импульс напряжения может быть эффективным методом разрушения нитевидных кристаллов на поверхности электрода [174]. Использование биполярных импульсов напряжения и их влияние на работу эмиттера изучалось редко [162][164].

Рост эмиссионных центров и значительное увеличение тока эмиссии в режиме биполярного питания наблюдается не только для ЖМИ, но также и для твердотельных эмиттеров. В режиме биполярного питания для полированных металлических поверхностей диаметром 10 мм из нержавеющий стали и сеточным анодом, нами были получены

достаточно высокие значения тока эмиссии до 1 мА при пиковом значении приложенного напряжения 4-6 кВ ($d_{sep} = 600-800$ мкм) [15а]. На Рис.2.13а, в приведены типичный вид осциллограмм тока и напряжения, а также свечение люминесцентного экрана, расположенного за сеткой. В ходе экспериментов наблюдалось увеличение числа эмиссионных центров. Анализ SEM-фотографий поверхностей (Рис.2.13с), показал наличие большого числа т.н. вискеров, глобул и наноразмерных металлических сфер, распределённых по поверхности эмиттера с высокой плотностью. Вид наблюдаемых структур весьма хорошо соответствует теории Вагнера по образованию вискеров [175][176] в модели «пар-жидкость-кристалл».



Рис.2.13. Эмиттер на основе пластины из полированной нержавеющей стали (диаметром 10 мм, $d_{sep} = 800$ мкм), сформированный в биполярном режиме работы: (а) осциллограммы напряжения и тока в стабильном режиме, (b) картина свечения на люминофорном экране за сеткой, (c) поверхность из нержавеющей стали: вискеры, глобулы, наносферы, соответственно

В биполярном режиме работы эмиттер является устойчивым к разрядам взрывной эмиссии (форма импульсов постепенно восстанавливается до первоначальных значений). Работа же в униполярном режиме, напротив, приводит к его быстрой деградации после серии искровых разрядов. Также было установлено, что переключение эмиттера в однополярный режим работы вызывает ухудшение эмиссии противоположного электрода (по-видимому, электронная бомбардировка уничтожает вискеры). Однако характеристики

восстанавливаются через короткий промежуток времени (меньше минуты) после перехода в биполярный режим работы.

Биполярный режим принципиально является динамическим режимом. Обработка и анализ ВАХ, полученных в этом режиме, требуют изучения эквивалентной схемы измерений. Значительный вклад реактивной составляющей может сильно искажать форму импульса тока.

Влияние паразитных ёмкостей на форму исследуемого сигнала было изучено с применением платформы Microcap. На Рис.2.14 представлена эквивалентная схема, учитывающая ёмкость осциллографа, ёмкость статического вольтметра и ёмкость между катодом и анодной сеткой, которая может доходить до 10 пФ, что при малых эмиссионных токах существенно искажает форму сигналов. Расчёты показали, что при ёмкости катода 10 пФ вершина импульсов тока сдвигается влево на 33 мкс, при токах ~ 30 мкА (50 Гц).



Рис.2.14. Моделирование электрической схемы установки в Microcap: эквивалентная схема (а), осциллограмма тока и напряжения (b)

Существенно снизить влияние ёмкости можно несколькими способами. Во-первых, уменьшить площадь излучателя. Но в этом случае возрастает влияние краевых эффектов и эмиттер выходит из разряда LAFE. Второй метод – это измерения при постоянном напряжении. При регистрации BAX с низкими значениями тока этот метод в основном и применяется. Одним из ключевых недостатков этого режима являются высокий уровень шума. Ещё одним решением является увеличение межэлектродного расстояния, скажем установка d_{sep} более 500 мкм. Существенным недостатком метода является необходимость увеличения уровня напряжения, что приводит к усилению влияния ионной бомбардировки.

Также можно компенсировать гармоническую составляющую ёмкостного тока на этапе обработке данных на ПК. Этот подход успешно был внедрён нами в методику измерений (см. Главу 3).

При работе с высокими токами полевой эмиссии (свыше 1 мкА) реактивная ёмкостная нагрузка теряет своё воздействие.

Прямые измерения ёмкостной составляющей показали значения менее 10 пФ на расстоянии 10 мкм для эмиттера ~ 1 см². Наибольшим же ёмкостным вкладом обладает входная ёмкость измерительной цепи цифрового осциллографа – до 20 пФ. Поэтому при исследованиях в динамическом режиме желательно проводить исследования в условиях надёжно больших токов.

2.3. ЖМИ на основе пористых соединений GaP

Известно, что в общем случае полевая эмиссия из широкозонных полупроводников не наблюдается, что связано с их низкой электрической проводимостью. Однако при особых режимах электрохимической обработки кристаллических полупроводников в них возникает множество пор, диаметр которых зависит от свойств исходного кристалла, состава электролита, плотности тока травления и температуры. Эти поры отличаются по электронному строению от остального материала и обладают повышенной проводимостью.

В Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе была разработана методика создания пористой поверхности кристалла GaP(111) с диаметром нанопор ~ 10 нм, толщиной стенок между ними того же порядка и глубиной нанопор ~ 10 мкм [130][177]. Исследования с помощью фемтосекундных лазеров с длинами волн от 650 до 2000 нм показали наличие в данных материалах точечного эффекта повышенной фотоэмиссии (превышающей обычный уровень на 3-4 порядка), который был связан со значительным увеличением поверхности образца за счёт создания в нём нанопор [131][178]. Мы использовали этот материал для создания полевого эмиттера типа ЖМИ [43а].

Методика создания пористого GaP.

Исходным материалом являлись пластины сильнолегированного n-GaP с концентрацией носителей $3.7 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и толщиной 280 мкм. Электрохимическое травление производилось в 2.5 М водном растворе КОН с использованием потенциостатического режима при напряжении 8 В в течение 4 мин. Использование пластин с ориентацией (111) обеспечивало образование в кристалле вертикальных нанопор, которые отделял от поверхности переходный слой (толщиной ~ 2.5 мкм), не обладающий преимущественной ориентацией направления распространения пор.

Для удаления из нанопор летучих продуктов электрохимических реакций полученные образцы промывались в деионизованной воде и отжигались в высоком вакууме (не ниже 10^{-5} Pa) в течение 40 мин при температуре 500°C. Для удаления переходного слоя и открытия нанопор с вертикальной ориентацией, образцы были обработаны методом ионного травления в аргоне.

Морфология поверхности и структура изготовленных таким образом пористых матриц GaP были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7001F (Япония). Результаты измерений показали следующие параметры: глубина пор 40 мкм, диаметр пор 25–30 нм, расстояние между порами (шаг решётки) 50–60 нм. Таким образом, полученный образец состоял из сплошного слоя n-GaP и химически модифицированного пористого слоя GaP толщиной ~40 мкм.

Технология создания полевого эмиттера Ga / n-GaP на основе пористого GaP.

Сплошной слой пористого n-GaP являлся проводящим электродом, который был связан с основной измерительной цепью омический контактом.

Исследование образца при подаче высоких напряжений (около 5 кВ) привело к серии вакуумных разрядов и самопроизвольному росту уровня эмиссионного тока (см. Рис.2.15). Отметим, что серия вакуумных разрядов фиксировалась не только в виде электрических сигналов, но и в виде световых вспышек, наблюдавшихся через подключённый к измерительной камере длиннофокусный микроскоп.



Рис.2.15. Временные зависимости амплитуд импульсов напряжения и тока пористого GaP, полученные: (a) в ходе его тренировки, (b) в стабильном режиме после тренировки

Дальнейшая тренировка образца при подъёме напряжения до 6 кВ (с ростом уровня тока эмиссии до 3.5 мА) в течение 10 мин привела к радикальному изменению характеристик эмиттера. На уровне тока 1 мА (при 4 кВ) эмиттер стал демонстрировать хорошую временную стабильность. Исследование образца с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что высоковольтная обработка привела к изменению структуры поверхности пористого GaP. Изображения SEM этой поверхности в разных масштабах и на разных стадиях процесса приведены на Рис. 2.16.



Рис.2.16. SEM изображения поверхности пористого GaP: (а) исходная нанопористая структура, (b) результат обработки вакуумными разрядами, (c) один из кратеров (след от электрического разряда), (d) кратер с кристаллитами Ga внутри, (e) кратеры на поверхности, возникшие в результате продолжительной обработки, (f) кристаллиты Ga на поверхности между кратерами

Изначально однородная поверхность с нанопорами (светлые пятна означают неровности рельефа) в результате серии разрядов покрывается хаотичной сеткой кратеров.

Внутри каждого такого кратера можно различить сферические объекты микронного размера. Вероятно, это кристаллиты Ga, сформированные в результате неконгруэнтного испарения фосфора с поверхности кристалла GaP в тех местах, где произошёл высоковольтный пробой.

Продолжительная тренировка образца приводит к полному удалению фосфора с поверхности кристалла и покрытию её галлиевыми кристаллитами сферической формы разных размеров (образец "Ga / n-GaP"). Отметим, что данные структуры невозможно получить на обычном кристалле GaP, непокрытом сетью нанопор.

Объяснение полученных изображений лежит в исследованиях, проведённых Г.А. Месяцом [179]. Возникающие в процессе электронной эмиссии, вакуумные разряды сопровождаются локальными взрывами на поверхности катода. В основе этих взрывов лежит лавинная эмиссия электронов из локальных областей катода (т.н. эктоны), которая приводит к быстрому разогреву материала и заканчивается выбросом вещества в межэлектродное пространство с образованием плазменной дуги. Время жизни эктона порядка нескольких наносекунд. За это время он испускает мощный токовый импульс. В результате эктонного взрыва на поверхности катода образуются кратеры.

Температура в области локального выброса достаточно велика и поскольку в нашем случае используется бинарное полупроводниковое соединение GaP, то происходит его разложение на компоненты. При этом атомарный фосфор, имеющий наименьшую температуру испарения, уходит из материала катода, оставляя в токоведущем канале жидкий галлий, который затем разбрызгивается взрывом в пространство вокруг кратера.

Эту модель подтверждает тот факт, что галлиевые кристаллиты наблюдаются не только на поверхности образца, но и в глубине образованных взрывами кратеров. Многочисленные эктонные выбросы приводят к покрытию поверхности вокруг кратеров микро и нано размерными частицами галлия. Испарение фосфора с поверхности подтверждают масс-спектроскопические данные, полученные в ходе обработки (Рис.2.17).

Отметим, что возникающее при вакуумном разряде газодинамическое ускорение ионов катода приводит к массопереносу катодного материала на анод, так что анод после обработки образца также оказывается покрыт наношариками галлия.

Более того, вакуумный разряд приводит и к обратному массопереносу: материал анода испаряется и попадает на катод. Спектры XPS показали появление небольшого количества меди в структуре образца [27p].

Проанализируем причины возникновения эмиссионного тока в исходной пористой структуре GaP. В работе [48a] проводилось исследование электрофизических свойств поверхности исходного пористого образца с использованием сверхвысоковакуумного туннельного микроскопа (LS SPM фирмы OMICRON). Опыты показали, что пористый слой GaP практически не имеет свободных носителей, а в области пор на поверхностных состояниях сосредоточен значительный отрицательный заряд. Видимо, именно этот локализованный заряд играет ключевую роль в возникновении электрических токов через

образец, так как в аналогичном материале n-GaP, лишённом нанопор, взрывной эмиссии при тех же уровнях напряжения не наблюдалось.



Рис.2.17. Временные зависимости уровня эмиссионного тока (а) и парциального давления фосфора в межэлектродном пространстве (b), сопровождающие вспышку вакуумного разряда в ходе обработки пористого GaP

Возможными механизмом протекания тока по нанопорам является термополевая эмиссия электронов из локализованных центров захвата, известный как эффект Пула-Френкеля, который описывается следующей зависимостью эмиссионного тока от величины приложенного поля и температуры материала:

$$J(F,T) = eN_c \mu Fexp\left(-\frac{e\Psi}{kT}\right)exp\left(-\frac{\beta}{kT}\right)$$
(2.18)

где N_C – эффективная плотность состояний в зоне проводимости пористого GaP, μ – подвижность электронов, $e\Psi$ – потенциальный барьер центра захвата [130].

Эмиссионные свойства образца Ga / n-GaP.

Известно, что частицы галлия обладают свойством менять свою форму в сильных электрических полях, образуя острийные микрокатоды [1a]. В нашем случае это означает, что основной вклад в полевую эмиссию Ga / n-GaP дают капли галлия.

На Рис.2.18a,b показаны типичные временные зависимости и соответствующие значения ВАХ в режиме медленного сканирования, а также распределение эмиссионных центров при малых токах эмиссии (см. вставку).

На Рис.2.18с представлено сравнение ВАХ эмиттера Ga / n-GaP и эмиттеров на основе наноуглеродных композитов (быстрый режим сканирования полусинусоидальными импульсами): многостенные углеродные нанотрубки в полистироле (MWCNT / PC), графен в полистироле (Graphene / PC). Пороговое напряжения включения эмиттера на основе галлия оказалось близко к пороговому напряжению эмиттера на основе графена, которое

уступает пороговым напряжениям нанокомпозитов на основе многостенных нанотрубок. Однако по уровню стабильности и долговечности галлиевый эмиттер превосходит данные нанокомпозиты, как представитель класса ЖМИ.



Рис.2.18. Эмиссионные характеристики Ga / n-GaP: (а) временная зависимость напряжения и тока («медленный» режим сканирования), (b) соответствующий ВАХ (на вставке – распределение эмиссионных центров), (c) сравнение ВАХ образца Ga / n-GaP и нанокомпозитных эмиттеров MWCNT-PC и Graphene-PC («быстрый» режим)

2.4. Твердотельный металлический эмиттер на основе трековых мембран

Использование протравленных ионных треков в органической плёнке и других изоляционных материалах для изготовления микроразмерных структур было описано в ранней работе [180]. Для этой цели на нижней стороне травленной мембраны наносится тонкая металлическая плёнка (например, импульсным электролизом в ультразвуке [181][182]). Металл проникает в поры треков и формирует там металлические проволоки. После гальванической репликации мембранную матрицу, как обычно, отделяют от реплики органическим или щелочным растворителем. Способ позволяет изготавливать цилиндрические столбики на большой площади с плотностью 10⁵-10⁷ на см².

Электрические свойства нанопроволок интенсивно изучаются в связи с их потенциальным применением в промышленности [183]. Но эмиссионные свойства этих структур изучаются редко. Например, в работе [184] были исследованы выровненные кобальтовые нанопроволоки (массивы высотой 2 мкм и диаметром 20 нм). Эта структура была использована в качестве полевого эмиттера. Наблюдался эффект взаимной экранировки при повышении плотности проволок (треков), приводящий к резкому снижению эмиссии электронов.

Многоострийный никелевый катод можно использовать в качестве самостоятельного эмиттера, а также в качестве подложки для дальнейшего покрытия веществ с высокими эмиссионными свойствами, например, нанокристаллического алмаза, фуллеренов и других

углеродоподобных материалов, а также в качестве подложки для покрытия жидким галлием. Отметим также возможность создания триодных систем, путём нанесения тонкого слоя металла на сторону лавсана, напротив острий.

Эмиттер со стохастическим массивом микроострий был изготовлен путём осаждения никеля на поверхность полости трека в лавсановой (полиэтилентерефталатной) матрице [157][158]. Матрицу изготовляли путём облучения ионами аргона Ar⁺⁷, ускоренными до энергии E = 21.5 МэВ, с последующей химической обработкой. Трек длиной 6 мкм имел форму конусов. Средний диаметр основания конусов составлял 1.2 мкм, радиус (*R*) наконечников конусов составлял 30-40 нм. Плотность (*N*) ядерных треков составила 2.5 10⁶ см⁻². Номинальное значение коэффициента увеличения напряжённости электрического поля *U/d* поверхностью наконечника можно оценить, как *h/r* в условиях нашего эксперимента $\beta = 200$.

Для исследования никелевых острий, обеспечения оперативного контроля качества изготовления и определения параметров игольчатого массива, была проведена модернизация сканирующего электронного микроскопа (Приложение I). Для подключения микроскопа МРЭМ-200 к компьютеру была спроектирована и изготовлена плата видеозахвата изображения. Разработано специальное программное обеспечение для управления платой видеозахвата и отображения развёртки микроскопа на ПК.

На Рис.19 представлена поверхность созданного никелевого эмиттера, созданного на основе трековых мембран.

Исследование ВАХ проводилось в плунжерной камере (в условиях технического вакуума ~ 10^{-6} Topp) [185][14p], чтобы уменьшить приложенное напряжение до несколько сотен вольт. Вид камеры представлен на Рис.20а. Межэлектродное расстояние определялось по методике, описанной в [185]. Типичная диаграмма зависимости величины обратной ёмкости системы электродов (C⁻¹) от расстояния показана на Рис.2.20b. Линейность зависимости позволяет утверждать несущественный вклад микроскопических игл в искажение электрических полей в межэлектродном пространстве. Оценка межэлектродного расстояния с помощью графика дала величину $d_{sep} = 40$ мкм.

На Рис.2.20с приведена ВАХ в терминах макроскопической плотности тока эмиссии J_m и макроскопического поля U/d. На Рис.2.20d построена ВАХ-ФН: $lg(I/U^2) = f(I/U)$.

Если предположить, что излучающая поверхность является полусферой с радиусом r = 30 нм, её площадь равна $5.7 \cdot 10^{-11}$ см². Число игл примерно равно $N_c = N \cdot A_c = 2.0 \cdot 10^6$ ($A_c = 0.8$ см²). Если все острия дают максимальный ток, площадь эмиссии составляет $1.1 \cdot 10^{-4}$ см². Ток в режиме постоянного напряжения составлял более 200 мкА. Таким образом, плотность тока одного эмиссионного центра должна быть не менее 1.8 A/см².



Рис.2.19. Вид Ni игл по данным микроскопов SEM (a-c) и MPЭM-200 (d). Плотность треков $N = 2.5 \cdot 10^6$ см⁻²



Рис.2.20. (a) Плунжерная камера. (b) Измерение межэлектродной ёмкости (без эмиттера). (c) ВАХ и (d) ВАХ-ФН никелевого LAFE на основе ядерных треков

В то же время градиент потенциала на поверхности острия F = U / d равен 2.75·10⁷ В/см, с учётом оценки $\beta = 200$. Принимая работу выхода $\varphi_{Ni} = 4.5$ эВ, можно воспользоваться формулой Фаулера-Нордгейма (2.5). Тогда теоретическое значение плотности тока составит J = 2.2 A/см².

2.5. Эмиттер – полимерная плёнка на металле

Превосходные транспортные свойства некоторых проводящих органических полимеров позволяют предположить, что они могут также выступать в роли материалов для создания полевых катодов [186]-[188]. Идея использовать несопряжённые полимеры в качестве полевых эмиссионных материалов возникла из экспериментального результата, согласно которому некоторые из них демонстрируют высокую проводимость в структурах металл-полимер-металл [189][190].

Более того, полимерное покрытие уменьшает пороговое поле исходной плоской металлической подложки [191] и, согласно [192], снижает эффективную работу выхода системы металл-полимер-вакуум.

Для исследования был выбран сополимером имид-силоксана, который демонстрировал ранее высокую проводимость в структурах металл-полимер-металл. Мы получили лучшие результаты полевой эмиссии с сополимером имид-силоксана, который был синтезирован по методике одностадийной высокотемпературной имидизации в растворе в смеси N-метил-2-пирролидон – толуол, как описано в [193][194]. На рис.2.21а представлена химическая структура сополимера [7а].

Тонкие полимерные покрытия толщиной около 1 мкм наносили на полированные торцевые поверхности катодов Мо, Nb диаметром 5 мм методом растекания раствора [12p][13p]. Для этого рассчитанное количество 5% раствора сополимера в безводном N-метил-2-пирролидоне помещали на поверхность катода, после чего растворитель удаляли нагреванием электрода в тепловом боксе 1-2 ч при 100°C в воздухе при атмосферном давлении. Толщину плёнки определяли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-7 [16p][17p]. Топографию поверхности полимерных покрытий изучали методом АСМ на воздухе. Шероховатость поверхности не превышала 30 нм (Puc.2.21b,c) [8a].





Рис.2.21. (a) Структура сополимера, где m = 18, p = q = 40. АСМ топограммы поверхности полимера (до эмиссионного эксперимента): (b) поверхность полимера, (c) профиль вдоль выбранного направления

Измерения ВАХ проводились в вакуумной камере при давлении около $4 \cdot 10^{-6}$ Торр в конструкции с ускоряющей сеткой (расстояние между катодом и сеткой $d_{sep} = 0.5$ -1.5 мм). Флуоресценцию от плоского фосфорного стеклянного анода регистрировали с помощью веб-камеры с записью на компьютер (Рис.2.22a,b). Картины свечения регистрировались при ток 50 мкА в режиме постоянного напряжения и более 0.1 мА в полусинусоидальном режиме (Рис.2.22c) [9a][11a][13a]. При высоких электрических полях наблюдается отклонение ВАХ-ФН от линейной зависимости (Рис.2.22d).

Получена стабильная полевая эмиссия при 4 кВ/мм. Однако для начальной активации катода пороговое поле должно быть в 2.5 – 3 раза больше. Эмиссия от чистых полированных металлов не наблюдалась вплоть до 25 кВ/мм.

АСМ-топография полимерной плёнки после полевых эмиссионных измерений показала, что исходная поверхность сильно модифицирована: на поверхности полимера возникли многочисленные тонкие проводящие каналы с токами ~20 нА (Рис.2.23) [13a][9p].





Рис.2.22. Исследование полевой эмиссии полимерных материалов: (a) схема регистрации картин свечения (1 – электроды Мо или Nb, 2 – полимерный слой, 3 – сеточный анод, 4 – люминесцентный экран, 5 – вакуумное окно, 6 – вебкамера, (b) картина свечения, (c) ВАХ в режиме полусинусоидального напряжения, (d) ВАХ-ФН



Рис.2.23. ACM топография поверхностей полимерных плёнок после полевой эмиссии: (а) топография рельефа, (b) токовая топография

2.6. Эмиттер на основе нанокомпозита углеродные нанотрубки в полимере

Как показывает опыт, полимерные плёнки в качестве материала эмиттера демонстрируют хорошую адгезию к металлическим подложкам и устойчивость к вакуумным разрядам и другим видам деструкции. Более того, эмиттеры на основе полимерных плёнок не ухудшают вакуумных условий (если эмиттер работает в стабильном режиме). Описанные выше исследования с чистыми полимерными плёнками показали появление проводящих выступов, высота которых, недостаточна для получения высоких коэффициентов усиления поля. Характерная высота должна быть увеличена до 10-15 мкм. Поэтому, следующим шагом явилось создание проводящих каналов в виде нанонаполнителей из углеродных материалов, обладающих высокими аспектными соотношениями [18p]. Из литературы известно, что электропроводящие смеси невыровненных CNT и полимеров являются перспективными материалами для полевых эмиттеров [195][196]. Такой класс материалов получил название нанокомпозитные плёнки.

Мы создали достаточно разнообразную серию нанокомпозитных полевых катодов. Первые нанокомпозитные эмиттеры были изготовлены на основе MWCNT производства Arkema высокой чистоты (>90%) (http://www.arkema.com) и полистирола (композит MWCNT-PS) [16a]. Композит был приготовлен путём смешивания раствора полистиролксилол с суспензией MWCNT-ксилол (10% нанотрубок и 90% полимера по массе). Для приготовления суспензии с MWCNT использовалась ультразвуковая ванна.

Суспензия MWCNT-полистирола была нанесена на полированные таблетки методом центрифугирования (технология spin coating, применяемая для нанесения тонких полимерных плёнок). Таблетки имели диаметр 1 см и были выполнены из разных металлов (нержавеющая сталь, тантал, молибден и др.), а также графита (Рис.2.24а). SEM фотография нанокомпозита показана на Рис.2.24b.

Вид люминесцентного экрана и профили импульсов (быстрый режим регистрации ВАХ) в режиме начальных токов (несколько мА) показаны на Рис.2.25a,b.

Также были проведены исследования нанокомпозитных материалов, образованных смешением CNT и полиметилметакрилата (PMMA), а также нитроцеллюлозы (NC).

По данным измерений электрической проводимости [197], единичная CNT способна выдержать ток до 2 мА, что соответствует плотностям тока 10^{7} - 10^{8} A/см². Экспериментально наблюдаемые предельные токи автоэлектронной эмиссии с индивидуальной CNT составляют ~100 мкА [198]. При тех же поперечных сечениях проводника это даёт плотность тока 10^{6} A/см², которую обеспечивает безразмерное поле близкое к 0.75 (доля от величины F_{R} – поля снятия потенциального барьера).

Исходя из концентрации CNT в полимере нашего нанокомпозита, множество потенциальных эмиттеров из массива CNT с учётом умеренного токоотбора с одного острия (~1 μ A) должны давать токи эмиссии до 10 A с 1 см². А с учётом эффекта взаимной экранировки, можно задать расстояние между эмиссионными центрами как 10 мкм. Тогда количество эмитирующих CNT на 1 см² будет равно 10⁶, что даёт полный ток 1 А.

К настоящему времени есть ряд экспериментальных работ, в которых докладывается о достижении плотностей тока, близких к теоретическим оценкам. Так, например, в работе [199] сообщается о плотностях тока до 1 А/см² для группы из 16 эмиттеров, расположенных на площади 0.5x0.5 мм² каждый, с плотностью вертикально стоящих CNT 10⁶ на 1см² и пиковым значением тока 30 мА при частоте модуляции 1.5 ГГц.



Рис.2.24. (а) Внешний вид нанокомпозитных LAFE образцов, созданных на металлической подложке. (b) SEM порошка MWCNT (оценка толщины на фотографии: 15 нм), (c) SEM нанокомпозита MWCNT-NC до эксперимента (оценка толщины – 74 нм) и (d) после эксперимента (оценка толщины – 57 нм)

В этой связи выглядит несколько неожиданным драматическое снижение реально получаемых токов с увеличением площади эмиттера и приближением его к размерам 1 см² (Рис.2.25с). Так в работе [200] приводятся сводные данные по рекордно получаемым токам эмиссии, которые составляют для реального эмиттера около 1 см² менее 1 мА.

Для эмиттера MWCNT-PS диаметром 1 см нами получены значения эмиссионного тока до 125 мА при приложенном потенциале 7 кВ с $d_{sep} = 0.5$ мм (Рис.2.25с) [17а]. При полупериодном синусоидальном режиме питания (50 Гц) получены стабильные токи 10-15 мА при амплитудных значениях макроскопической напряжённости поля ~ 7 – 8 В/мкм.

При регистрации ВАХ были использованы анодные сетки и цилиндр Фарадея, что позволяет обеспечить полевой характер электронной эмиссии. При прозрачной сетке (пропускание эмиссионного тока 50%) были получены токи 20 мА.

Особенную ценность представляют измерения эмиссионных характеристик катода при фиксированных предельных значениях эмиссионного тока. Однако длительное исследование эмиттеров на предельных значениях тока ограничивается тепловым нагревом и последующим разрушением структуры катода, а также анода, на котором выделяется вся прикладываемая к системе мощность (особенно это важно при использовании прозрачного анода с люминофором). Таким образом появляется потребность в исследовании воздействия на характеристики катодов импульсов высокого напряжения с большой скважностью. Был разработан и изготовлен твердотельный генератор высоковольтных прямоугольных импульсов на основе IGBT-транзистора. Устройство блока питания представлено в Приложении J.



Рис.2.25. Исследование нанокомпозита PS-MWNT: (а) профили импульсов, (b) картина свечения, (c) сводная диаграмма [200] достигнутых полных значений токов полевой эмиссии с многоострийных эмиттеров в зависимости от площади поверхности эмиттера, где звездой отмечено положение нашего эмиттера IVNC'07 в 2007 г. [14а]

Исследование эмиттера MWCNT-PS проводилось в режиме коротких импульсов в широком диапазоне длительности и частоты повторения. Были проведены измерения эмиссионного тока при изменении длительности импульса и постоянной частоте F=100 Гц. Длительность импульса (T_{umn}) изменялась в пределах от 20 мкс до 500 мкс при работе источника от встроенного задающего генератора. Также ВАХ снимались при работе источника от внешнего генератора, при этом T_{umn} составляла 1 мкс и 3 мкс. Было подтверждено предположение о неизменности эмиссионных характеристик при изменении длительности импульса. На Рис.2.26 представлена осциллограммы при $T_{umn} = 20$ мкс и 500мкс. Расстояние $d_{sep} = 500$ мкм, напряжение 3 кВ.

Исследования в импульсном режиме продемонстрировали безинерционный характер нанокомпозитных эмиттеров (задержки тока от напряжения, наблюдаемые в некоторых

работах, отсутствуют). Однако переходные процессы в схеме управления высоковольтным ключом на заднем фронте импульса пагубным образом отражались на функционировании измерительной аппаратуры. Из-за сложности защиты цифровой измерительной техники, а также отсутствия дорогостоящих полупроводниковых ключей, необходимых для увеличения динамического диапазона напряжений, использование режима питания с прямоугольными импульсами для регистрации ВАХ было принято нецелесообразным.



Рис.2.26. Осциллограмма импульсов напряжения (синий) и тока (красный) эмиттера MWCNT-PS с разной длительностью импульсов: (а) 20 мкс, (b) 500 мкс

В некоторых работах полимерной матрице нанокомпозитов с СNT отводится в основном роль "фиксатора" пространственного положения трубок в композиционном эмиттере [201]. Не отрицая важности этой роли, функции полимерной матрицы могут быть значительно шире [202]. В [203], например, показано, что для вещества типа CNT-PMMA теплопроводность композита увеличивается более чем в 2 раза при 10 вес.% наполнителя. Т.е. полимерная матрица может дополнительно стабилизировать режим работы катода, защищая эмиссионные центры от перегрева. В [204] детально рассматриваются надмолекулярные модели электрической и реологической перколяции для нанокомпозита CNT-PS. Роль упорядоченности макромолекул на границе раздела "полимер-CNT" в улучшении механических свойств композита анализируется в [205].

Однако использование полимеров в качестве поддерживающей нанотрубки матрицы практически исключает процедуру «отжига» поверхности эмиттера при температурах свыше 400 °C. Отметим, что при температурах свыше 150°C происходит десорбция воды с поверхности катода, что всё-таки позволяет немного прогревать эмиттер.

Детальное изучение свойств LAFE на основе композита полимер-нанотрубки требует выяснения механизма работы этого материала, исследование влияния полимеров на эмиссионные свойства нанотрубок, процесса деструкции эмиттера в режиме больших токов, а также динамических характеристик образцов.

Результатом исследований широкого круга LAFE эмиттеров можно считать их сравнительную оценку. Рассмотрим преимущества каждого вида эмиттеров.

Жидкометаллических полевой эмиттер имеет ряд важных преимуществ перед твердотельным: 1. Нет проблемы выравнивания параметров острий, существенной для твердотельных эмиттеров, так как параметры жидких эмиттеров определяются самим полем; 2. Устойчиво работает в режиме взрывной эмиссии, длительная работа эмиттера обеспечивается восстановлением острий после каждого взрывного импульса; 3. Устойчив к ионной бомбардировке в условиях плохого вакуума (нет накопления дефектов).

Твердотельный эмиттер из микроскопических металлических острий: 1. Хороший технологический контроль геометрических параметров острий и их плотности; 2. Токовая нагрузка на каждый эмиссионный центр достаточно хорошо предсказуема; 3. Использование трековых мембран для изготовления таких катодов может конкурировать с применением дорогостоящего литографического оборудования.

Эмиттер на основе полимерной плёнки: 1. Простота в изготовлении; 2. Возможность использования в планарных изделиях вакуумной наноэлектроники; 3. Проводящие каналы не меняют своих линейных размеров в процессе эмиссии.

Нанокомпозитные покрытия CNT-полимер имеют несколько привлекательных особенностей: 1. Полимерная матрица обеспечивает хорошую адгезию к различным подложкам; 2. Использование невыровненных нанотрубок облегчает и удешевляет формирование эмиттера, а также обеспечивает стабильную работу в условиях технического вакуума; 3. Нанокомпозитный эмиттер устойчив к случайным вакуумным разрядам без снижения общих эмиссионных свойств, что связано с очень большим количеством отдельных наночастиц, которые могут активироваться во время эксперимента; 4. В ходе экспериментов были получены стабильные токи эмиссии ≥ 100 мА, что выделяет эти катоды на фоне других исследованных нами структур.

Сравнительная оценка зависит как от эмиссионных характеристик, так и от выбора предполагаемого применения. ЖМИ являются наилучшим катодом для применения в плохих вакуумных условиях. Твердотельные матрицы острий – лучший катод для электроники, где не требуются большие токи эмиссии. Эмиттеров на основе CNT – обладают самыми низкими пороговыми напряжениями и дают максимальные токи (до 50 – 100 мА и выше), что выгодно для наноэлектроники с большими токами полевой эмиссии.

Для дальнейших фундаментальных исследований и разработки комплексной методики исследования LAFE мы выбрали наиболее оптимальный эмиттер – LAFE на основе нанокомпозитов с углеродными наночастицами, которые дают достаточно стабильные и достаточно высокие эмиссионные сигналы.

Глава 3. Разработка комплексной методики исследования полевых эмиттеров

3.1. Актуальность и практическая значимость исследования LAFE. Проблемы в исследовании

Созданию многоострийных полевых эмиттеров в настоящее время уделяется особое внимание. Катод на основе LAFE может найти множество применений в областях, где обычно используются традиционные катоды (накаливаемые): СВЧ приборы, электроннолучевые трубки, источники электронов масс-спектрометров. Во многих случаях, применение накаливаемых катодов имеет ряд недостатков: из-за ограниченной излучающей поверхности, невысокой плотности тока, большого и энергоёмкого источника питания и, следовательно, больших габаритов, недолговечности (например, нитевидные термокатоды в масс-спектрометрических установках), высокой инерционности и длительного выхода на рабочий режим (при использовании в космических двигателях ориентации).

Первой, наиболее очевидной областью применения многоострийного полевого катода являются индикаторы повышенной яркости («лампы Шешина») [103]. Ряд крупных иностранных компаний [206] предприняли серьёзные научные и финансовые усилия в создании промышленных образцов новых типов дисплеев повышенной яркости и контрастности для персональных компьютеров. Данные дисплеи, получившие название полевых эмиссионных (FED – field emission display), отличают такие характеристики, как отсутствие электронной пушки, плоский экран практически неограниченной площади, низкие анодное и управляющее напряжения. Источником электронов в них служит массив микро- и наноострий, выполненных по разным технологиям, в том числе, шпиндовские катоды, углеродные нанотрубки и т.д. Однако задача не была решена в полной мере, не выдержав конкуренции со стороны стабильных дисплеев на основе жидких кристаллов. При создании FED не удалось решить вопрос стабилизации яркости свечения (равномерности эмиссии) [77].

Постигшая полевую эмиссию неудача в становлении технологии FED [69], не остановила интенсивный поиск эффективных LAFE для других областей применения [65]. LAFE с высокой плотностью тока активно исследуется для применения в X-ray приборах [207][208][209][210], в X-ray лазерах на свободных электронах [211], и медицинском диагностиком оборудовании [212][213]. Большой прогресс достигнут в создании короткофокусных источников рентгеновского излучения высокого разрешения на основе углеродных нанотрубок [214].

Технологии FED пригодились для создания адресуемых планарных источников X-гау излучения [215][216][68а]. В некоторых работах сообщается о создании устройств СВЧ электроники на основе LAFE. Это лампы бегущей волны [75][217], клистроны [218], магнетроны [219]. Полевые источники могут служить газовыми ионизаторами в компактных масс-спектрометрических установках [220][221], нейтрализаторами в двигателях ориентации в космических кораблях [222][223][224][225], источниками заряженных частиц для проектов сбора мусора на околоземных орбитах [226][227], в транзисторах с изолированным вакуумным управляющим электродом [228], а также в других изделиях вакуумной наноэлектроники.

Безынерционный отклик на внешнее световое возбуждение делают LAFE ключевым [76][229]. терагерцовых приборов Сочетание элементом самого высокого разрешения с временным разрешением в субпикосекундном пространственного (фемтосекундном) диапазоне требует пространственно-когерентных источников электронов, управляемых ультракороткими лазерными импульсами. Формирование ультракоротких пакетов электронов улучшает разрешающую способность рентгеновской и ультрабыстрой дифракционной спектроскопии. В недавних работах [230][231] сообщается о лазерном управлении и получении электронных импульсов в терагерцовом диапазоне частот.

Полевые катоды также рассматриваются одним из вариантов устройств, совершающих прямую конвертацию тепловой или световой энергии в энергию электронного пучка. Преобразователи энергии разрабатываются для источников ультрафиолетового и глубокого ультрафиолетового излучения [232][233].

В последние десятилетия происходит непрерывный поиск перспективных материалов для LAFE, подбор технологии их формирования и совершенствование методов их обработки для улучшения эмиссионных свойств [234]. Тем не менее, высоко развитые технологические приёмы до сих пор не привели к существенному прорыву в создании полевых источников с заранее прогнозируемыми и стабильными эмиссионными характеристиками. Основными же проблемами оказалась неготовность фундаментальной теории к описанию и отсутствие специализированных методик изучения таких сложных объектов, как LAFE [4][5][235]. Одной из существенных проблем в создании эффективно работающих LAFE является малочисленность реально работающих эмиссионных центров на поверхности катода среди большого множества проводящих выступов.

Целью данной главы является описание разработанной методики исследования LAFE и демонстрация на примере исследования нанокомпозитных LAFE на основе углеродных нанотрубок и графена.

3.2. Масс-спектрометрические исследования эмиссионных процессов

Измерение одних лишь вольт-амперных зависимостей недостаточно для того, чтобы объяснить и в дальнейшем прогнозировать изменения характеристик эмиттера в ходе его работы. В связи с этим применение дополнительных методов диагностики является одной из важнейших задач современных исследований. Особенно важна регистрация процессов и явлений, сопровождающих работу плоских многоострийных холодных эмиттеров. К таким комплексным исследованиям параметров полевого эмиссионного процесса можно отнести учёт изменений вакуумных условий [236], определение влияния температуры поверхности подложки эмиттера [237], визуализацию распределения эмиссионных центров [238], изучение распределения температуры вблизи эмиссионных центров с помощью IR микроскопии [239], а также определение состава летучих продуктов методами RGA анализа [240][241].

Применение в полевом эмиссионном эксперименте в совокупности с техникой, регистрирующей электрические сигналы, масс-спектрометрических установок позволяет исследовать явления электронно- и ионно-стимулированной десорбции атомов с поверхности эмиттеров [242][239], изучать разрядные явления в вакууме в условиях сильных электрических полей [50], изучать различные термодеструкционные процессы [16а], решать вопросы переноса веществ в измерительной камере, происходящего под воздействием различных термических и электрических процессов [20а][19р].

Как ни странно, несмотря на наметившийся прогресс в использовании массспектрометрических методов для диагностики летучих продуктов (сопровождающих полевую эмиссию) число таких работ на сегодняшний день очень мало. К тому же молекулярные модели, описывающие процессы, происходящие на электродах в ходе полевой эмиссии, слабо развиты и требуют дополнительной проверки.

Мы применили новый тип диагностики процесса автоэлектронной эмиссии. Метод представляет собой комбинирование автоэмиссионных исследований полевых эмиттеров в режимах больших эмиссионных токов и времяпролетной масс-спектрометрической диагностики нейтральных молекул. Для проведения экспериментов in situ был изготовлен модуль автоэмиссионных экспериментов, подключаемый к времяпролетному масс-спектрометру отражательного типа.

Как уже было отмечено ранее, в качестве основного объекта исследования был выбран новый класс эмиттеров с высокими эмиссионными и адгезионными свойствами на основе нанокомпозитных материалов из полимеров и углеродных нанотрубок.

Основными объектами масс-спектрометрической диагностики LAFE являются следующие процессы:

1. «Активация» эмиттера. Это процесс, который приводит к сильному улучшению эмиссионных свойств образцов в течение начального периода эксплуатации при умеренном электрическом поле. Описание этого процесса можно найти в большинстве публикаций. Следует различать активацию на начальном этапе работы при первом приложении электрического поля (зачастую сопровождается серией вакуумных разрядов) и активацию в ходе длительной работы. Кроме того, нельзя исключать роль механической активации поверхности эмиттера с целью увеличения числа центров эмиссии. Определённое физическое описание «механизмов активации» ещё не сформулировано.

2. Старение эмиттера при эксплуатации. Это одна из наиболее значительных характеристик полевого катода, связанная с быстрым износом эмиттера в условиях технического вакуума, например, при бомбардировке ионами остаточного газа. Это неизбежная проблема в случае применения искусственно выращенных острий, для которых не существует механизма восстановления и «самозатачивания». Нанокомпозитные эмиттеры обладают практически неограниченным запасом потенциальных эмиссионных центров, которые активируются в ходе эксплуатации эмиттера (при уничтожении других центров микроскопическими разрядами).

3. Перенос материала эмиттера. Этот процесс практически не изучен в полевой эмиссии, поскольку эмиссионные исследования проводятся при малых токах в униполярном режиме и значительно реже в биполярном режиме [19p].

4. Появление в спектрах летучих продуктов мономеров (стирола), которое свидетельствует о термодеструкции полимера, и даёт возможность оценить температуру эмиссионных центров (нанотрубок).

3.2.1. Подключение автоэмиссионного модуля к масс-спектрометрическим установкам прямопролётного и отражательного типа

В методе термодеструкции (TD) металлическая подложка, покрытая слоем полимера, нагревается электрическим током по заданной программе напряжения-времени. Нейтральные молекулы, образующиеся при разложении полимера (для PMMA и PS это в основном соответствующие мономеры), ионизируются электронным ударом. Для электронов 70 эВ масс-спектры сведены в известные таблицы. Спектр TD представляет собой зависимость скорости образования данного летучего продукта от времени (для указанной температурной программы) или от температуры. Подгонка спектров TD мономеров PMMA и PS показывает, что спектры TD хорошо согласуются с решениями

кинетических уравнений 1-2-го порядка [243]. Для непрерывного и быстрого нагрева спектр TD имеет чёткий максимум, в каком положении определяется полимер. Подход TD к исследованию полимеров позволяет определить массу полимера и, исходя из формы спектра TD полимера, судить о его дефектном состоянии (например, о разложении подвергаемого воздействию полимера). В качестве демонстрации метода можно привести данные, где совпадают кинетики деструкции чистого полистирола, полистирола после полевых эмиссионных экспериментов, а также рассчитанных из теории (Рис.3.1) [16a][24a]. В результате термодеструкции PS разваливается на мономеры (стирол).



Рис.3.1. Спектры TD стирола для чистого PS (синие точки) и MWCNT-PS композит (зелёные точки) после FE эксперимента. Пунктирная линия – расчётная кривая.

На Рис.3.1 также показан результат аппроксимации экспериментальной кривой чистого PS (пунктирная линия) решением численного интегрирования кинетических уравнений первого порядка:

$$\frac{dn(t)}{dt} = k(T)(n_0 - n(t))^m$$
(3.1)
$$k(T) = k_0 \exp(-E/RT)$$
(3.2)

где T – функция температуры-времени, используемая в эксперименте, t – время, R – газовая постоянная, k_o – предэкспоненциальный коэффициент, E – энергия активации, m – порядок реакции. Константа скорости Аррениуса, соответствующая кривой подгонки, $k_o = 1.8 \cdot 10^{14} \exp(-210[kJ/mole]/RT)$ [s⁻¹] [16a].

Методика проведения экспериментов описана в [16а][20р]. Эксперименты по полевой эмиссии проводились в стандартной диодной конструкции с плоскими электродами (Рис.3.2).



Рис.3.2. Особенности катодной системы: «таблеткообразный» образец из нержавеющей стали с покрытием MWCNT-PS (a), анод в виде ITO (b), в виде цилиндра Фарадея (c), массивный держатель анода (d), вакуумный вывод тока полевой эмиссии (слева), условная схема подачи питания на катодно-анодную систему (справа)

Эмиттер имел форму таблетки с нанесённым на неё нанокомпозитном (Рис.3.2а). Для оценки равномерности распределения эмиссионных центров по поверхности эмиттера использовался люминесцентный экран, который располагался сразу за сеточным анодом (Рис.3.2b). Ток за сеткой регистрировался путём замены люминесцентного экрана цилиндром Фарадея (Рис.3.2c). Для экспериментов с высокими токами в качестве анода была использована такая же металлическая подложка (из тантала или молибдена), как та, на которую наносился нанокомпозитная плёнка катода. Анод был помещён в держатель из нержавеющей стали (Рис.3.2d). В экспериментах использовался межэлектродный зазор от 200 мкм до 1 мм без специальных разделителей.

Блок полевой эмиссии (Рис.3.3) (MSFEU) включает в себя катодную систему, высоковольтный вход, измерительные выходы – канал тока, окна для визуального контроля

процесса эмиссии. Две веб-камеры расположены для изучения свечения излучателя на люминофоре и для контроля межэлектродного зазора. Экспериментальные объёмы снабжены байпасной форвакуумной откачкой.

Масс спектрометрические исследования проводились на базе модернизированного масс-рефлектрона типа MCX-6. Его схема представлена на Рис.3.3.





Рис.3.3. Времяпролетный масс-спектрометрический регистрирующий аппарат с полевым эмиссионным блоком: 1 – высоковольтный ввод с катодной системой; 2 – высоковольтный выход; 3 – вакуумное окно; 4 – камера (если применимо). Внизу показан вид измерительной камеры для проведения полевых эмиссионных экспериментов, подключённой к масс-спектрометру MCX-6

При использовании стробоскопической системы вырезания сигнала, сигнал оцифровывался и выводился в порт RS232 ПК. Три типа регистрируемых данных показаны на Рис.3.4. Чувствительность масс-спектрометра к потоку нейтральных молекул составляет ~10¹³ с⁻¹. Вакуум в измерительной камере составляет ~10⁻⁷ Торр.



Рис.3.4. Три типа данных полевых эмиссионных экспериментов: осциллограмма массспектра (прямоугольные импульсы показывают положение стробов), осциллограмма импульсов сканирующего напряжения и соответствующего эмиссионного тока (быстрый режим), картина свечения (сеточный анод с люминофорным экраном)

Полученные спектры деструкции полимеров показали высокую термическую и адгезионную стойкость полистирольной матрицы в ходе работы эмиттера в режимах больших токов автоэмиссии до 80 мА. Методика позволяет контролировать как состав, так и кинетику высвобождения газа при разрушении материала эмиттера вместе с электронностимулированной десорбцией нейтральных молекул с электродов.

Как показали масс-спектрометрические исследования с использованием MSFEU, в результате полевой эмиссии происходит интенсивная десорбция CO и CO₂ [16а]. Видно, что интенсивность выделения CO и CO₂ чётко следует за ступенчатым током эмиссии (Рис.3.5а). На графике отчётливо наблюдается характерный ниспадающий наклон значений ступенек интенсивности CO и CO₂. Если бы мы имели дело с термодеструкцией CO и CO₂, то кинетика была бы более плавной, отстающей от скачков уровня тока. Это говорит о преимуществе электронно-стимулированной десорбции, а не термодеструкции CO и CO₂. Можно утверждать, что ниспадающий характер ступенек по данным масс-спектрометрии (Рис.3.5b) показывает достаточно быструю очистку поверхности анода после каждого шага увеличения тока эмиссии (уровень газов возвращается на исходные значения в течение минуты).

Для сравнения можно привести рисунок, когда десорбцию СО и СО₂ можно связать уже с длительным разогревом анода. Так на Рис.3.5с помимо также заметных ступенек электронно-стимулированной десорбции, появляются в конце длительного прогрева анода плавно нарастающие и плавно спадающие пики термодесорбции СО и СО₂. Также наблюдаются выбросы стирола, которые связаны с пробойными явлениями в промежутке.

При увеличении тока эмиссии стирольных пиков не наблюдается. То, что появление стирола в спектре наблюдается именно при пробоях, особенно заметно при установке свежих образцов, когда происходит так называемая «активизация» эмиттера (Рис.3.5d).



Рис.3.5. (а) Ступенчатый рост концентрации СО и СО₂, сопровождающий ступенчатый рост уровня тока автоэмиссии MWCNT (до 80 мА). (b) Уменьшение СО₂, сильный выброс СО при длительной работе эмиттера в режиме больших токов (также ступенчатый рост). (c) Пики стирола при первом включении нового образца. (d) Термодесорбция СО и СО₂ и пики стирола в результате случайных пробойных явлений. (e, f) Термостимулированная десорбция воды при разных уровнях тока – ступенчатый рост до 20 мА и 35 мА, соответственно.

В режиме больших токов (до 80 мА) также наблюдается отсутствие стирольных пиков на фоне ступеней концентрации СО и СО₂ (Puc.3.5e,f). Это позволяет делать выводы о достаточно устойчивой структуре полимерной матрицы.

Другой вывод касается температуры нанотрубок. Либо эмитирующие нанотрубки свободны от полистирола, либо, если они все же покрыты полистиролом, но имеют температуру ниже температуры термодеструкции полистирола.

Для регистрации ВАХ одновременно с масс-спектрами была разработана установка, в которой эмиссионный модуль был подключён к прямопролётному масс-спектрометру. Система записи масс-спектрометрических данных и ВАХ, а также устройство и вид самой установки показаны на Рис.3.6.

Для записи ВАХ мы использовали карту National Instruments NI 6221, а полный массспектрометрический спектр фиксировался с помощью платы скоростного осциллографа NI 5112. Стробоскопический осциллограф позволяет выводить кинетику выбранных пиков на плоттер. Масс-спектрометр оснащён безмасляной насосной системой и усилителями вторичных электронов. Эксперименты проводятся в вакууме ~ 10⁻⁷ Торр.

Получение ВАХ реализуется в двух режимах: "быстром" и "медленном". Амплитуда сканирующего напряжения в «быстром» режиме меняется с помощью лабораторного автотрансформатора: в пределах ±10 кВ.

Отдельные исследования были проведены с различными анодными сетками и цилиндром Фарадея. Использование сетки и цилиндра Фарадея позволяет практически исключить влияние ёмкостной составляющей измеряемого тока (при токах меньше 0.5 мкА). При термостойкой сетке с прозрачностью 50%, выточенной из нержавеющей стали, были получены токи 20 мА.

3.2.2. Исследование разрушения и переноса материала полевого эмиттера

В работе [19p] показано, что биполярный режим питания меняет свойства эмиттера и может образовывать эмиссионную структуру на противоположном электроде. Было обнаружено, что токи эмиссии выше 1 мА приводят к значительному переносу материала на соседний электрод (наиболее вероятно, к переносу CNT или их фрагментов).

Межэлектродное расстояние в опытах было от 0.2 до 2 мм.

Установлено, что при превышении некоторых значений напряжённости поля (в биполярном синусоидальном режиме) конструкция катода перестаёт функционировать в диодном режиме и происходит интенсивный перенос материала на анод. Для эмиттеров MWCNT-PS и MWCNT-полиметилметакрилат (MWCNT-PMMA) эти напряжённости составили 10 и 16 кВ / мм соответственно. Дальнейший рост напряжения приводит к выравниванию амплитуд импульсов прямого и обратного тока.



Рис.3.6. (а) Система регистрации масс-спектров и ВАХ эмиттера. (b) Массспектрометрический регистрирующий аппарат с полевым эмиссионным блоком: 1 – высоковольтный ввод; 2 – катодная система с термопарами для измерения температур катода и анода; 3 – веб-камеры, пирометр; 4 – тестер с опторазвязкой при высоком напряжении для измерения температуры катода; 5 – трубы прямого пролёта ионов. (c) Вид двух терминалов, подключённых к масс-спектрометру: слева термодеструкционный модуль (см. рис. b), справа автоэмиссионный модуль

Однако длительная работа в этом режиме при достаточно высоких амплитудах (выше 20 мА) приводит к ухудшению характеристик эмиттера. При возобновлении однополярного режима питания эмиттер обычно восстанавливает свои свойства.

Эксперименты проводились в три этапа. Первый этап включал исследование полевой эмиссии композитов MWCNT-PS и MWCNT-PMMA в биполярном режиме питания на установке с турбомолекулярной откачкой и быстрой заменой образцов (без масс-спектрометра). Вторым этапом было исследование термодесорбции материала эмиттера, перенесённого на анод, в масс-спектрометрической установке отражательного типа. Третьим этапом был анализ поведения эмиттера в биполярном режиме питания с одновременной регистрацией масс-спектров и BAX – изучение процесса переноса in situ.

Установлено, что перенос материала в прямой или обратной полярности однополярного режима питания, не сопровождается переносом на анод мономеров стирола. То есть разрушение полимерной матрицы происходит преимущественно в биполярном режиме, природа которого важна для понимания.

Более того, эмиттер, формирующийся на аноде, в результате биполярного режима демонстрирует достаточно высокую стабильность и большие эмиссионные токи (при установке его в качестве катода с новым чистым анодом), что очевидно связано с наличием биндера – кластеров полистирола.

Исследование термодесорбции материала эмиттера, перенесённого на анод, и исходного материала показало наличие в перенесённом материале новых дефектов (Рис.3.7) [19p]. В случае композита спектр содержит низкотемпературную стадию, достаточную для того, чтобы объяснить наличие слабых связей в макромолекуле [22a].



Рис.3.7. (а) Термодеструкционные спектры чистого РММА (1) и композита MWCNT-РММА после эмиссионного эксперимента (2), (b) SEM кластера нанокомпозита с CNT на поверхности анода

Рассмотрим результаты исследования переноса материала in situ в обычном полусинусоидальном режиме. На Рис.3.8а, в представлены кинетики парциальных давлений СО и стирола. Первоначальный выброс СО при подаче высокого напряжения продолжается плавным ростом концентрации, вероятно, связанный с термической десорбцией. Отметим, что стирол практически отсутствует при нормальном режиме питания. В обратном режиме питания (Puc.3.8c,d) наблюдается возникновение стирола, который, вероятно, является продуктом деструкции полимера исходного нанокомпозита под действием электронного потока. Источником СО также, по-видимому, является исходный нанокомпозит.



Рис.3.8. Кинетика интенсивности пиков СО (28) и стирола для различных значений эмиссионных токов при прямой полярности полусинусоидального режима (a,b) и при обратной полярности (на исходный эмиттер подан положительный потенциал, катодом является эмиттер, сформированный на противоположном электроде) (c,d).

Свойства нанокомпозитов могут быть существенно усилены, если ансамбль наночастиц в матрице является структурно организованным. К настоящему времени рассматриваются различные способы упорядочения наночастиц в матрице методами ориентации внешним электрическим или магнитным полем [244][245].

Для осуществления перколяционной проводимости плёнки её толщина не должна существенно превышать максимальную длину MWCNT. В работе [21a] нами было показано, что структурно организованные эмиттеры позволяют получать токи ~ 400 – 600 мА/см². Эти величины близки к теоретически предсказанным в работах [198][199].

В работе [21а] нами было показано, что для устойчивой ориентации нанотрубок необходимо создать однородное электрическое поле, величина которого:

$$F \ge \sqrt{4kT \ln|\mathrm{tg}\theta|/(\varepsilon_0 \alpha)}/\theta \tag{3.3}$$

где α – коэффициент поляризуемости нанотрубок, ε_0 – электрическая постоянная, k – постоянная Больцмана, θ – угол поворота нанотрубки в полимере (в растворе), T – температура полимера в кельвинах.

В работе [246] приведены результаты теоретических исследований поведения однослойных СNT в электрических полях. Показано наличие эффекта экранировки внешних полей, сравнимых с экранировкой полей металлическими проводниками. Индуцированная внешним полем поляризация нанотрубки является результатом смещения нелокализованных *л*-электронов углеродной структуры к одному концу нанотрубки, т.е. увеличением поверхностной плотности зарядов в этой области. При этом на внутренней стороне трубки заметных изменений не происходит.

Экстраполяцией данных работ [246] мы получили для трубок радиусом $R \approx 5$ нм (средний радиус MWCNT Arkema, из которых был изготовлен наш экспериментальный эмиттер) величину $\alpha_{zz} \approx 4800 \text{ A}^{\circ 2}$. Следовательно, средняя поляризуемость составит величину $\alpha = \alpha_{zz}L \approx 4.8 \cdot 10^8 \text{ A}^{\circ 3}$ (для наиболее вероятной длины $L \sim 1$ мкм). Отсюда следует, что для устойчивой ориентации ансамбля MWCNT в соответствии с выражением (3.3) потребуются электрические поля $F \sim 10^4 \text{ B/см}$. Это на порядок ниже, чем для SWCNT.

В наших экспериментах [20а] были получены результаты, по которым можно судить о механической прочности композита на основе MWCNT в электрических полях.

Мы провели оценку величины сил, действующих со стороны электрического поля на нанотрубки в соответствии с аналитическим выражением:

$$S_t = 2\varepsilon_0 \alpha_{zz} U^2 / (\pi R^2 d_{sep}^2) \tag{3.4}$$

где S_t – давление (на растяжение), действующее на нанотрубку; $\alpha_{zz} \sim 4800$ Å² – оцененная нами поляризуемость для средних по размерам MWCNT; U – разность потенциалов, приложенных к электродам установки; d_{sep} – величина зазора между электродами (700 мкм); $R \sim 5$ нм – радиус MWNT.

В результате была получена величина $S_t \sim 2 \cdot 10^7$ Па.

В работе [247] приводится прочность на разрыв различных MWCNT как величина, находящаяся в диапазоне $10^{10} < S < 6 \cdot 10^{10}$ Па. Отсюда можно сделать вывод, что величины действующих электрических сил недостаточно для разрушения молекул MWCNT.

Отдельное исследование было посвящено изучению состава чистых CNT. Изучались тонкие слои порошка многостенных углеродных нанотрубок фирмы Arkema, а также

порошки фуллеренов и наноалмазов. Проведено сравнение кинетики спектров для исходных образцов, для отожжённых в вакууме образцов и перенесённых через атмосферу, проведены фоновые исследования десорбции танталовых нагревателей.

На рис. 3.9 представлены кинетики выделения летучих продуктов из фуллерена и MWCNT. Видно, что термодеструкция CNT и фуллеренов отличается. Основным продуктом выделения из порошка CNT при термодесорбции являются CO и CO₂.



Рис. 3.9. Кинетика выделения летучих продуктов из фуллерена (a) и MWCNT (b)

В ряде работ делаются предположения о составе адсорбированных газов и их влиянии характеристики [57]. Обнадёживающие, на эмиссионные хотя И не вполне воспроизводимые экспериментальные результаты [248] по накоплению до 10 вес. % молекулярного нанотрубках стимулировали водорода В многочисленные экспериментальные и теоретические работы в области исследований молекулярных механизмов и энергетики сорбции водорода в этих объектах [249].

Система вентилей позволила нам производить наводораживание образцов MWCNT с помощью генератора водорода ГВЧ-6Д (НПП "Химэлектроника") с давлением до 6 атм. Образцы помещались в две камеры в специальных никелевых тиглях, снабжённых танталовыми нагревателями, которые позволяют производить нагревание образцов в вакууме до температур свыше 1000 °C. Перед наводораживанием камеры предварительно откачивались форвакуумным насосом.

Прямые масс-спектрометрические исследования показали, что собственного водорода в MWCNT не присутствует, а водород на них в значительных количествах не удерживается [30a]. Кинетика масс-спектров в зависимости от температуры, показала, что основным летучим CNT продуктом является монооксид углерода. В тоже время не было зафиксировано убедительной кинетики воды, азота и полное отсутствие кислорода для исходных CNT и C₆₀ (который, например, наблюдался для некоторых образцов сублимированных фуллеренов).

3.2.3. Оценка температуры отдельных эмиссионных центров

Предложенная комплексная методика может успешно применяться не только для определения температуры поверхности эмиттера, но самое главное, может позволить оценить температуру эмитирующего наноцентра [20а][18а].

В работах [250][251] показано, что тепло, выделяющееся при работе эмиттера, изготовленного из индивидуальных СNT, при плотностях тока порядка 100 мА/см² разогревает трубку до температуры порядка 2000 К.

Способ оценки температуры CNT в полевом эмиттере основан на так называемой "температуры в точке эмиссии", которая привязана к началу термической деструкции прилегающих непосредственно к трубке полимерных молекул.

Зная поведение тонкой плёнки исходного полимера (полистирола) при нагревании, можно оценить температуру поверхности эмитирующих трубок по началу выделения мономолекул (стирола). По нашим измерениям начало деструкции полистирола соответствует температуре 350°C. Основной компонент выделяющихся летучих продуктов при этом – это молекулы стирола (продукт деполимеризации макромолекул). Также в массспектрах были обнаружены следы орто-ксилола – растворителя, который используется нами при изготовлении нанокомпозита.

Отметим, что интегральная температура эмиттера, измеренная термопарой в ходе опытов даже при больших токах (до 40 мА) не превышает ~50°C. Такие температуры существенно ниже температуры стеклования полистирола ($T_{c,PS} = 110^{\circ}$ C) и не могут существенно повлиять на перестройку матрицы. Иная ситуация складывается с локальной температурой полимера в зоне его контакта с CNT.

Был проведён опыт с нанокомпозитов MWCNT-PS (Arkema) при постоянных уровнях токах 10 мА. Спустя ~ 25 s регистрировалось начало образования стирола (рис. 3.10а). Это означает, что средняя скорость нагревания трубки на первой стадии работы (до момента начала термической деструкции полистирола – достижение локальной температуры 350°C) равна β_I =13 Ks⁻¹.

Скорость нагревания окружающих трубку молекул полимера на второй стадии (стадия термодеструкции полимера) должна быть другой, меньшей, из-за появления дополнительного канала отвода тепловой энергии от MWCNT, поскольку деструкция полистирола является эндотермической реакцией.

В ходе термодеструкции наблюдалась экспоненциальная зависимость скорости выделения стирола от времени. Т.е. на стадии выделения стирола проявляется температурная зависимость Аррениуса (см. (3.1)).



Рис.3.10. (а) Кинетика скорости выделение стирола: три стадии – нагрев нанокомпозита до начала деструкции, рост скорости выделения стирола, падение скорости, связанное с выключением напряжения. (b) Зависимость логарифма измеренных скоростей образования стирола от обратной температуры, найденной путём решения уравнения Аррениуса. Крупные квадратики показывают результат для значения $\beta^2 = 3 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ и E = 200 кДж/моль. Полученная зависимость аппроксимирована расчётной прямой с характерной энергии активации полистирола $E \sim 200 \text{ кДж/моль}$ (сплошная линия). Маленькие квадратики показывают результаты построения тех же данных с использованием других значений скорости нагревания. (c) Модель точечного излучения композитов полимер-CNT

Локальные температуры MWCNT могут быть рассчитаны с использованием этого соотношения, если принять, что температура в зоне контакта "макромолекула – CNT" линейно зависит от времени, $T = \beta^2 \cdot t$ (как и на первой стадии разогрева CNT). Энергия активации термической деструкции была оценена нами как ~200 кДж/моль в результате аппроксимации термодеструкционных спектров полистирола.

Результат обработки экспериментальных данных (вторая стадия) показал, что наиболее точная линейная аппроксимация зависимости $\ln(dN_s/dt) = f(10^3/T)$ с характерным
значением валовой энергии активации термодеструкции полистирола, $E \sim 200$ кДж/моль, достигается для скорости нагревания $\beta^2 \sim 3$ К·с⁻¹ (Рис.3.10b). Обработка данных с использованием других значений скорости нагревания даёт неправдоподобные значения энергий активации. Скорости роста температуры на первой и второй стадии оказались различными: β_1 больше, чем β_2 в несколько раз.

В точке максимальной скорости деструкции (на 65 секунде эксперимента) высокое напряжение было отключено, и начался быстрый, также экспоненциальный, спад скорости выделения стирола, обусловленный охлаждением трубок (третья стадия) (Рис.3.10b). Расчёт величины Е на этом участке кривой при той же скорости охлаждения 3 K·s⁻¹ даёт близкое значение энергии активации (~198 кДж/моль), что свидетельствует о правильности нашего подхода к оценке температуры в "эмиссионном центре".

Кинетические кривые, полученные для тока эмиссии 40 мА отличаются тем, что временная зависимость dN_{S}/dt практически линейна на подъёме и спаде интенсивности, первая стадия разогрева составляет всего несколько секунд. Эти отклонения могут быть связаны с переходом процесса из кинетической в диффузионную область, где скорости выделения стирола лимитируется процессом его диффузии в матрице.

На Рис.3.10с предложена модель точечного излучения композитов полимер-CNT.

Следует отметить, что для работы реального автоэмиссионного узла важным параметром является уровень тока эмиссии на аноде, т.к. при работе происходит его существенный разогрев. Для токов в 30 – 40 мА температура анода в нашей конструкции узла достигала 250°С.

3.2.4. Сравнение полимерных матриц, их влияние на эмиссионные характеристики

Для проведения совместного анализа ВАХ и масс-спектрометрических измерений была проведена модернизация экспериментальной установки и создана новая система сбора и синхронизации данных (Рис.3.11) [19а]. Токовые характеристики напряжения эмиттера исследуются сканированием высоковольтным напряжением (50 Гц) с компьютерной записью. Запись характеристик эмиттера: а) полусинусоидальные импульсы (*U*_t, *I*_t) (быстрая ВАХ) и интегральные (*U*, *I*) – временные реализации.

Для изготовления плёночных LAFE из нанокомпозиционных материалов типа "полимерная матрица – MWCNT" мы использовали три модельных полимера: полистирол, полиметилметакрилат и, дополнительно, нитроцеллюлозу (NC), чьё мономерное звено содержит слабосвязанный с ним радикал, который на масс-спектрах даёт ион NO₂ (Puc.3.12). Эмиттеры из плёнок MWCNT-NC изготавливались по той же технологии, что и

эмиттеры MWCNT-PS и MWCNT-PMMA [23а][21р]. Порошок NC (содержание азота, N – 11.9 ат. %) растворяли в ацетоне (ЧДА). MWCNT (Arkema) подвергались ультразвуковой обработке также в ацетоне в течение 20 мин. Затем полученную суспензию объединяли с раствором NC и вновь подвергали ультразвуковой обработке. С помощью метода "вращающегося столика" (spin-coating) плёнка композита наносилась непосредственно на металлический электрод (катод). Её толщина составляла ~15 мкм.



Рис.3.11. Система регистрации ВАХ и масс-спектров LAFE. Внизу представлен пример осциллограмм тока и напряжения (I_1, U_1) полусинусоидального режима питания, а также их интегральные характеристики (I, U)



Рис 3.12. (а) Мономерное звено нитроцеллюлозы. (b) Зависимость от температуры скорости выделения NO₂ во время термодеструкции композитной плёнки MWCNT-NC

Макромолекулы NC существенно отличаются от гибкоцепных молекул PS и PMMA. Во-первых, NC – сильно полярный жесткоцепной полимер (сегмент Куна для NC – 20 нм, для PMMA и PS – $1.5 \div 2$ нм), причём температура стеклования NC лежит выше температуры его разложения [252]. Во-вторых, существенно различаются молекулярные механизмы их термической деструкции. Так если PMMA и PS склонны к практически полной деполимеризации после разрыва цепи макромолекулы, то тепловой распад NC начинается с отрыва боковых групп (-NO₂) от цепи с сохранением до определённых температур скелета исходной макромолекулы [253]. Т.е. температура начала разложения NC ниже, чем у PS и PMMA.

На Рис.3.12b приведён термодеструкционный спектр – зависимость от температуры скорости выделения ключевого, характерного для NC, летучего продукта (двуокиси азота, NO₂) из композитной плёнки толщиной 1 мкм при скорости нагрева $\beta = 5$ K/c в вакууме 10⁻⁵ Па. Выделение NO₂ начинается с температуры ~120 °C (деструкция PS и PMMA начинается с 350 °C и 250 °C соответственно [254][25а]). Энергия активации термодеструкции для NC, измеренная нами по температурной зависимости скорости выделения NO₂, составила 155 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными [255].

Площадь поверхности эмиттера была ограничена тонкой диафрагмой 300 мкм из нержавеющей стали с отверстием диаметром 5 мм. Полная величина зазора поверхность эмиттера – анод – 550 мкм. Диаметр танталового анода 10 мм.

Сравнение быстрых вольт-амперных характеристик

При последовательном повышении амплитуды приложенного напряжения для всех видов нанокомпозитных эмиттеров наблюдается перестройка формы быстрой ВАХ: увеличение амплитуды импульсов тока с уменьшением значений порогового напряжения (хотя при низких токах зачастую наблюдается обратная тенденция) (Рис.3.13а). На Рис.3.13b представлена серия ВАХ-ФН для нанокомпозитных эмиттеров с различными полимерными матрицами, полученная на различных уровнях эмиссионного тока.

Диапазон токов эмиссии трёх эмиттеров практически одинаков (0.1 ÷ 10 мА). Однако диапазоны прикладываемого электрического поля, в которых достигаются эти токи, различны: 1.7 ÷ 4 (PMMA); 2.5 ÷ 5.7 (NC) и 4 ÷ 7 В/мкм (PS). Т.е. один и тот же ток, например, 10 мА, получаем при напряжённостях поля: 2.7, 4.5 и 6.5 В/мкм, соответственно.

Уменьшение наклона ВАХ-ФН с ростом уровня тока может свидетельствовать о модификации эмиссионной поверхности. Это может быть как изменение формы эмиссионных острий под действием пондеромоторных сил электрического поля (например, вытягивание СNT, разворачивание петель и т. п.), так и десорбционные процессы на поверхности катода.

При фиксации уровня тока ВАХ-ФН также меняется со временем: растут токи и падают пороговые напряжения (Рис. 3.14). Отметим, что ВАХ для НЦ-МWCNT практически не дрейфуют со временем работы и удовлетворительно воспроизводятся после перерывов в работе в отличие от эмиттеров на основе композиций MWCNT-PS и MWCNT-PMMA [23a][21p].



Рис.3.13. Смещение ВАХ и ВАХ-ФН в зависимости от уровня тока: ВАХ для MWCNT-PS (a), ВАХ-ФН (b) для MWCNT-NC, MWCNT-PS и MWCNT-PMMA ($d_{sep} = 550$ мкм)



Рис.3.14. Смещение ВАХ со временем при постоянном уровне тока для эмиттеров MWCNT-NC, MWCNT-PS и MWCNT-PMMA (*d*_{sep} = 550 мкм). Цифры в каждом семействе ВАХ указывают на последовательность снятия характеристик

Сравнение масс-спектроскопических характеристик

Совместный анализ ВАХ и масс-спектрометрических измерений кинетики образования стирола в межэлектродном пространстве для эмиттера MWCNT-PS указывает на существование трёх областей эмиссионных токов.

Первая – область малых токов, до ~8 мА (кривая 1 на рис. 3.13а), когда наблюдаются стабильные ВАХ в отсутствии термодеструкции полистирола.

Вторая область – токи до ~15 мА (кривые 2-3), где наблюдается дрейф ВАХ в течение длительного времени (десятки минут) при низкой скорости деструкции полимера.

И третья область – (кривые 4-5), когда наблюдается интенсивная перестройка ВАХ и развивается деструкция полимера. Работа в третьей области (кривые 6-8) сопровождается быстрым изменением ВАХ и быстрым термическим разложением полимера. Аналогичное поведение ВАХ наблюдается для других типов полимерных матриц.

На Рис.3.15 представлена кинетика эволюции мономеров метилметакрилата (h_{41}) , стирола (h_{104}) и NO₂ (h_{30}) для эмиттеров MWCNT-PMMA, MWCNT-PS и MWCNT-NC зарегистрированных при ступенчатом изменении уровня напряжения.

Судя по кинетике термодеструкции, инкубационное время (время до начала термодеструкции) у РММА и NC, намного меньше, чем у PS. Неожиданным результатом является сильное выделение мономеров полистирола в конце инкубационного периода.

Токовая стабильность (время реакции уровня тока на приложенное напряжение) наихудшая у РММА (ток растёт) и наилучшая у NC (ток почти не меняется). Это объясняется упомянутой ранее высокой жёсткостью цепей NC, которая обеспечивает стабильность надмолекулярной структуры композита в целом.

Количественным, хотя и косвенным, критерием оценки термостойкости композиционных эмиттеров может служить отношение температуры в "точке эмиссии" ($T_{\text{TD}_\text{start}}$) определяемой началом термодеструкции полимерной матрицы, к среднему значению тока эмиссии, который этой температуре соответствует: $\alpha = T_{TD_\text{start}}/I_{FE}$. Значения α для MWCNT-PS, MWCNT-PMMA и MWCNT-NC следующие: 35, 9 и 8 К/мА.

Близость значений параметра *α* для РММА и NC не случайна: в структуру молекулы РММА также входят полярные сложноэфирные боковые группы.

Комбинация отличительных свойств РММА (полярность, гибкость цепей, склонность к полной деполимеризации цепей) хотя и демонстрирует значительные токи (30 мА) эмиссии, но лишь на фоне нестабильности токовых характеристик.

Масс-спектрометрические исследования полевых эмиттеров имеют собственную важность в связи с началом использования данных эмиттеров в качестве ионизационных источников в различных масс-спектрометрах, например, [221].

Композит MWCNT-PS обладает рядом замечательных достоинств. Полистирольная матрица обеспечивает хорошие адгезивные свойства покрытия к различным материалам. MWCNT-PS обладает повышенной термостабильностью в смысле высокого времени инкубации, то есть выдерживает большие температуры по сравнению с другими полимерами. С другой стороны, полимеры с жёсткими молекулярными цепями, такие как

NC, формируют менее гладкую поверхность при нанесении методом вращающегося столика.



Рис. 3.15. Кинетика высвобождения стирола для эмиттеров: (a) MWCNT-PS ($I_{max} = 12$ мA), (b) MWNT-PMMA ($I_{max} = 30$ мA), (c) MWCNT-NC ($I_{max} = 15$ мA). На рис. (d) показаны зависимости от времени интегральных тока и напряжения, а также кинетика NO₂ (h_{30}) при ступенчатом изменении уровня тока для эмиттера MWCNT-NC. Рис. (e) позволяет сравнить кинетики тока, напряжения и парциального давления основного осколка для всех трёх типов матриц

3.3. Компьютеризированная методика многоканального сбора данных с онлайн обработкой

3.4.1. Основные принципы автоэмиссионной методики. Модульный характер обработки данных

Как уже было отмечено ранее, основным инструментом анализа эмиссионных свойств полевых катодов по сегодняшний день является регистрация ВАХ.

Развитие измерительной техники привело к использованию для регистрации ВАХ вольтметров и амперметров со стандартным интерфейсом GPIB IEEE-488 для подключения к персональному компьютеру. Развитие программы сбора данных National Instruments LabVIEW для графических операционных систем и разработка производителями оборудования соответствующих драйверов для LabVIEW, повлекло за собой постепенный отказ от использования однозадачных операционных систем реального времени в физическом эксперименте.

Упоминание о записи ВАХ полевых эмиттеров на ПК с помощью программы LabVIEW содержится в нескольких работах. Например, в одной из ранних работ [256]. Запись ВАХ при помощи высоковольтного источника измерителя Keithley 237 и стандартного интерфейса GPIB производилась в работе [257].

В работе [258] исследовалась деградация массива молибденовых острий при напуске кислорода. Запись ВАХ велась через стандартный интерфейс GPIB. Было показано, что покрытие острий золотом значительно повышает эмиссионную устойчивость после напуска газа.

Одиночные острия в работе [259] были получены на изломе нанокомпозита, приготовленного из суспензии нанотрубок в полистироле, растворенного в толуоле. Исследование одиночных трубок длиной до 8 мкм и толщиной 40 нм проводилось под управлением программы на LabVIEW с 100 фА разрешением.

Использование приборов со стандартным интерфейсом GPIB IEEE-488 под управлением LabVIEW активно применялось при исследовании термокатодов на основе покрытых CNT веществами с низкой работой выхода [260]. Катод нагревался до температур свыше 1000 К.

Графический интерфейс программы LabVIEW использовался в работе [261]. 20 полевых источников электронов на базе MWCNT для формирования сканирующих рентгеновских лучей, запускаются источников интерфейсной платой NI под управлением программы LabVIEW.

Длительная запись вольт-амперных характеристик с помощью программы LabVIEW производилась в работе [262]. Полевая эмиссия выровненных MWCNT толщиной 100 нм может служить источником электронов для компенсации заряда в ионных двигателях ориентации космических аппаратов. Источник электронов был выполнен в корпусе микросхемы, где место кристалла было удалено и закрыто вытягивающей никелевой сеткой с прозрачностью 74% на расстоянии 1 мм от поверхности нанотрубок. В работе показано, что коэффициент усиления поля составляет не менее 1000, что характерно для этого типа эмиттеров. Данные были получены при изменении напряжения со скоростью 1 В/с до 160 В.

Несмотря на то, что программное управление приборами при помощи среды LabVIEW для записи вольт-амперных характеристик описывается в ряде работ, непосредственная обработка эмиссионных характеристик в ходе эксперимента (онлайн) встречается значительно реже. Так, методика обработки ВАХ при помощи программы LabVIEW приводится в монографии [263] и в работе [264]. Подавалась амплитуда высокого напряжения с изменяемой амплитудой сигнала. Производилась запись сигналов по токовому каналу и каналу напряжения (с некоторой задержкой по времени). Амплитуда сигналов усреднялась и производилась обработка в координатах ФН. Были построены зависимости наклона и отсечки от времени работы эмиттера. Проведённая работа, по мнению авторов, позволяет делать прогнозы о работе эмиттера в ходе длительной эксплуатации.

Из современных работ следует отметить [265][266], где производится обработка ВАХ предложено помощью программы LabVIEW. В работе [265] было с по аппроксимированным значениям тока и напряжения на небольшом участке наблюдений делать прогноз о поведении эмиттера в течение длительной работы. В работе приводится характерный вид формы и зависимости вольт-амперных характеристик и характеристик в координатах FN при трёх разных расстояниях. Видно, что при увеличении расстояния анодкатод наклон прямых FN сильно увеличивается. Отсюда следует и уменьшение значения усиления поля при увеличении межэлектродного расстояния.

При поддержании эмиссионного тока на уровне 250 мкА на расстоянии 600 мкм, необходимое прикладываемое напряжение вначале достаточно быстро уменьшается, затем плавно возрастает в течение длительного времени. Первый процесс объясняется разогревом эмиттера и десорбцией газов с поверхности углеродных эмиттеров. Увеличение необходимого уровня напряжения связывается с постепенным выравниванием эмиссионной поверхности, при этом визуально заметно увеличение числа эмиссионных центров.

Из недавних работ следует отметить работу [161], где в качестве источника высоковольтного питания использовался источник питания Keithley. Уникальный в своём роде источник питания позволяет подавать ±5 кВ с токами до 3 мА с высокой точностью амплитуды напряжения. Медленно повышая и понижая напряжение, при управлении блоком питания через GPIB интерфейс, позволило обнаружить гистерезис (расщепление) прямой и обратной ветви ВАХ для эмиттеров на основе тонких графеновых плёнок. Характер данного поведения был связан авторами с десорбцией остаточных газов в ходе нескольких циклов работы эмиттера. При этом достаточно быстрый рост и спад высокого напряжения (~0.5 Гц) приводил к сильному различию растущей и падающей ветвей.

Исследование BAX остаётся основным критерием оценки процесса полевой эмиссии, однако методик, позволяющих делать исчерпывающие выводы о физических процессах, происходящих на наноразмерных участках эмиссии по макроскопическим значениям тока и напряжения, пока не существует.

Дополнительные сложности возникают при исследовании динамики полевой эмиссии, когда может происходить изменение самого объекта изучения или его окружения. В общем случае изучение стабильности углеродных эмиттеров является многопараметрической задачей. В таких исследованиях должно учитываться изменение вакуумных условий, температура поверхности эмиттера. Интерес представляет регистрация явлений, сопровождающих функционирование LAFE.

Дальнейшее развитие метода многоканального анализа эмиссионных свойств LAFE позволило нам создать автоматизированный комплекс сканирования высоким напряжением с частотой от долей Гц до нескольких десятков Гц под управлением программы National Instruments LabVIEW (Рис. 3.16а) [28а].

Была разработана система защиты измерительной и вычислительной техники от вакуумных разрядов, оптимизированы параметры системы регистрации электрических сигналов так, чтобы она обладала минимальным искажением входного сигнала (Рис. 3.16b).

Направления её развития и соответствующие направления исследований свойств LAFE можно разделить на четыре «вектора»: вариация режимов питания, массспектрометрический анализ, онлайн обработка ВАХ, визуализация и анализ картин свечения (Рис.3.16с).

Методика компьютерной регистрации и анализа сигналов была существенно усовершенствована и приобрела модульную структуру, позволяющую включать и исключать различные функции обработки автоэмиссионных данных, не меняя основных измерительных и программных принципов. Основы методики были последовательно опубликованы в работах: [16a][28a][40a][46a][49a][55a][69a].



Рис. 3.16. (а) Вид модификации установки комплексного исследования LAFE. (b) Упрощённая схема защиты и усиления электрических сигналов. (c) Основные направления развития методики [55а]

В первых работах с комплексом [23p][24p] были получены подробные данные об эволюции ВАХ характеристик полимер-наноуглеродных источников электронов (с полистиролом, полиметилметакрилатом и нитроцеллюлозой в качестве матричного полимера) как за один период сканирования, так и при анализе дрейфа характеристики во времени (Рис.3.17).



Рис.3.17. Первые зависимости, зарегистрированные под управлением программы LabVIEW: эволюция ВАХ характеристик эмиттера MWCNT-NC [24p].

Рассмотрим основные принципы, лежащие в основе нашего подхода. Первый – многоканальный сбор данных, как вольт-амперных сигналов, так и данных о сопровождающих полевую эмиссию явлений. Второй – методы сканирования высоким напряжением в быстром и медленном режимах, включающие в себя компьютеризованные системы синхронизации и сбора данных. Третий – одновременная компьютерная обработка данных непосредственно в ходе регистрации ВАХ (in situ).

Первый принцип – многоканальный сбор данных, как вольт-амперных характеристик, так и данных сопровождающих полевую эмиссию явлений: температура электродов, давление, состав летучих продуктов, картины свечения – распределение и активность эмиссионных центров на поверхности LAFE (Рис.3.18а).

Второй принцип – методы сканирования высоким напряжением в быстром и медленном режимах (Рис. 3.18b) [53a].

Третий принцип – это исследования эмиссионного процесса in situ, путём программного управления и онлайн обработки данных эмиссионного эксперимента, включая данные процессов, сопровождающих полевую эмиссию.

Программа, управляющая регистрацией, записью и онлайн обработкой данных, была написана специально для данного комплекса на языке LabVIEW 2016. Она имеет модульную многофункциональную структуру с широкими возможностями онлайн анализа экспериментальных данных и управления параметрами регистрируемых данных. Программа включает в себя три независимых, но синхронно работающих модуля: модуль записи и обработки ВАХ (здесь также регистрируются другие сопутствующие сигналы: температура катода и анода, и уровень вакуума), модуль обработки масс-спектрометрических данных, и модуль регистрации и онлайн анализа картин свечения [55а].

В функции первого модуля входит расчёт, мгновенное "фотографирование" и наблюдение в режиме реального времени следующих зависимостей:

- формы импульсов напряжения и тока – U(t) и I(t);

- ВАХ в стандартных координатах – I(U) в двух режимах питания: быстром и медленном. Метод быстрого сканирования высоким напряжением по сравнению с классическим методом снятия ВАХ по точкам обладает рядом преимуществ. Основными являются статистическая достоверность получаемых данных токового канала и канала напряжения и снижение скорости нарастания тепловых эффектов на электродах.

- при использовании «быстрого» режима доступна возможность периодически копить и усреднять сигналы (за указанный экспериментатором промежуток времени), это уменьшает шумовые флуктуации импульсов напряжения и эмиссионного тока, так что

результирующая ВАХ в итоге имеет более гладкую и удобную для математического анализа форму;

- зависимость плотности тока от напряжённости электрического поля – J_M (F_M), где J_M – макроскопическая плотность тока, полученная делением величины тока эмиссии на площадь катода ($J_M = I / A_{cathode}$), F_M – макроскопическая напряжённость электрического поля, полученная делением величины приложенного к катоду напряжения на межэлектродное расстояние ($F_M = U / d$);



Рис. 3.18. (а) Многоканальная схема регистрации для одновременной записи массспектра, ВАХ и картин свечения LAFE. (b) Упрощённая схема регистрации с двумя разновидностями режимов подачи высокого напряжения на LAFE [55а]

- ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма: X = 1/U и $Y = \ln(I/U^2)$;

- выбор диапазона напряжений для построения и онлайн анализа ВАХ-ФН можно осуществлять как вручную, так и автоматически: обрезка диапазона напряжений снизу производится либо по заданному уровню напряжения U_{min} , либо по заданному среднеквадратическому отклонению данных от линии тренда *Residue_{max}*.

- встроена возможность сохранения и постоянного вычитания из сигналов в режиме онлайн систематической поправки (сигнал при нулевом напряжении), а также возможность вычитания из сигнала синусоидальной поправки (связана со входной ёмкостью системы регистрации): синус рассчитывается по значениям двух крайних точек импульса эмиссионного тока, где реальный ток эмиссии должен быть равен нулю;

- диаграмма ВАХ в координатах отсечка-наклон (Seppen-Katamuki chart или SK-диаграмма). Тангенс угла наклона и отсечка получаются из линии тренда, аппроксимирующей в режиме онлайн наиболее прямолинейный участок ВАХ-ФН;

- зависимости от времени уровня вакуума – P(t), а также амплитуд напряжения и тока – $U_{max}(t)$, $I_{max}(t)$. Важной особенностью методики является возможность детального исследования эволюции структуры ВАХ, как в течение одного периода сканирования, так и при анализе дрейфа характеристики во времени.

- зависимости от времени параметров, получаемых в результате онлайн расчётов по SK-диаграмме: коэффициента усиления электрического поля в области острий – $\gamma_{eff}(t)$, эффективной высоты эмитирующей нанотрубки – h(t), суммарной площади эмиссии эмитирующих центров $A_{eff}(t)$, их общего числа – N(t) и средней токовой нагрузки на одно остриё – I/N(t);

- пользователь может «фотографировать» ВАХ, сохраняя на экране копии графика для взаимного сравнения. Вместе с тем на зависимостях от времени отмечаются красными метками соответствующие значения амплитуд напряжения и тока, а также значения эффективных параметров;

- гистограмма статистического распределения эмиссионных центров по уеff.

Получение эффективных параметров FEF γ_{eff} и FEA A_{eff} по линии тренда ($Y = a \cdot X + b$) к экспериментальной BAX-ФН с учётом работы выхода (для нанотрубок $\varphi = 4.6$ эВ [267]).

Для расчёта числа "работающих" эмиссионных наноцентров на поверхности катода используется следующая формула:

$$N = A_{eff} / A_1 \tag{3.5}$$

где *A*₁ – площадь эмиссии одного наноцентра.

Изучение поведения эффективных параметров позволяет получить информацию, хотя и косвенную, об изменении геометрии исследуемых наноэмиттеров – их высоте и числе работающих эмиссионных центров.

Второй модуль программы предназначен для записи масс-спектров и регистрации кинетики летучих продуктов в рабочем объёме [45a][46a]. Он рассчитывает, записывает и выводит на экран следующие зависимости:

- запись текущего масс-спектра M(m). Вычитание из него реперного спектра;

- зависимость плотности потока ионов от времени/массы ионов (масс-спектр);

 зависимости от времени относительных парциальных давлений – максимумов в выбранных экспериментатором стробах масс-спектра (в методике возможна установка и обработка нескольких десятков стробов одновременно);

- зависимости от времени интегральных парциальных давлений – площадей под графиком масс-спектра в выбранных стробах.

 для удобства анализа спектра шкалу времени (время регистрации пакетов частиц, прилетающих от источника ионов) можно автоматически перевести в шкалу масс (массы этих частиц)

 заложена возможность расчёта положения временных стробов, где ожидается появление частиц указанных экспериментатором масс, по двум правильно стоящим пикам с известными массами.

Перевод шкалы времени в шкалу масс – нахождение по двум пикам с известными массами двух неизвестных коэффициентов А и В, связанных масс-спектроскопическим равенством:

$$t = A\sqrt{m} + B \tag{3.6}$$

что позволяет рассчитывать массы частиц соответствующих моментов времени:

$$m = \left[\sqrt{m_1} + \frac{t - t_1}{t_2 - t_1} \left(\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}\right)\right]^2 \tag{3.7}$$

где t_1 , m_1 – центр строба на временной шкале и соответствующая его масса частиц, t_2 , m_2 – время и масса другого известного пика (обычно это пики частиц H₂ и CO₂ максимальные по интенсивности в масс-спектре, что характерно для вакуумных систем с магниторазрядным насосом).

Третий модуль программы предназначен для анализа картин свечения, он позволяет получить следующие зависимости [49a]:

- запись текущей картины свечения;

- построение зависимостей от времени уровня яркости отдельных эмиссионных центров *Y_i(t)* (определяются специальной компьютерной методикой);

- построение зависимости числа обнаруженных эмиссионных центров от времени (т.н. кривые сбора);

- построение гистограммы токовой активности (яркости) эмиссионных центров;

- построение картины пространственного расположения эмиссионных центров и их максимальной/минимальной яркости.

На рис.3.19 представлен список функциональных возможностей программы.

Коммутация с программным пакетом Origin позволяет сохранять данные не только в формате txt, но и сразу в виде графиков формата орј.

На рис. 3.20 показаны фотографии интерфейса программы с экспериментальными зависимостями для нанокомпозитного LAFE, построенными в режиме онлайн.

	• Приём сигналов от платы сбора данных NIDAQ (сигналы напряжения, тока и давления)
\mathbb{M}	•Формирование массивов данных U, I, P с учётом коэффициентов делителя напряжения
M	 Расчёт и вычитание ёмкостных и систематических шумовых сигналов
$\left[\begin{smallmatrix} 4 \\ 4 \end{smallmatrix}\right]$	 Расчёт порогового напряжения для заданного уровня тока
\mathbb{M}	 Расчёт эффективных параметров эмиссии с помощью аппроксимации ВАХ-ФН
$\left \right _{6}$	•Сбор данных об изменении эмиссионных параметров
M	 Построение временных зависимостей, ВАХ и SK-диаграмм
\aleph	•Оценка стабильности тока эмиссии
M	 Статистический анализ флуктуаций ВАХ за указанный период времени.
	•Проверка, соответствует ли эксперимент классической теории (критерий Форбса)
	•Дифференциальный анализ ВАХ для проверки правильности различных теорий
	 Анализ SK-диаграммы с построением эмпирической калибровочной сетки
	 Регистрация распределения эмиссионных центров на поверхности эмиттера
	•Выбор и сохранение областей эмиссии на поверхности эмиттера
	 Расчёт характерных параметров картины распределения эмиссионных центров
	•Получение масс-спектроскопических данных от осциллографа Tektronix (парциальные давления)
	•Построение графика масс-спектра и расчёт шкалы масс по двум хорошо известным пикам
	•Автоматическое расположение стробов в масс-спектрах для заданных масс
	•Регистрация значений сигналов в заданных стробах
	•Сбор данных об изменении парциальных давлений, построение временных зависимостей on-line
	 Сглаживание временных зависимостей методом скользящего среднего
	•Построение соответствующих временных зависимостей
23	•Сохранение рассчитанных и сохранённых данных в файл * .txt с комментарием пользователя

Рис. 3.19. Функциональные возможности программы обработки автоэмиссионных данных [55а]



Рис. 3.20. Фрагменты интерфейса программы на основе LabVIEW, написанной для обработки данных эксперимента по полевой эмиссии: (а) окно онлайн обработки ВАХ, (b) окно онлайн регистрации и обработки спектра, (c) захват и обработка картин свечения

3.4.2. Сравнение методики с аналогами

Разнообразие методов создания и нанесения наноструктур, различные условия функционирования эмиттеров не позволяют унифицировать данные, сделать выбор в пользу того или иного материала с наилучшими или, по крайней мере, ожидаемыми характеристиками. Причина заключается в отсутствии методики стандартизации (паспортизации) наночастиц и эмиттеров на их основе.

Кроме того, тормозят развитие широкого применения многоострийных полевых эмиттеров многие неясные механизмы эмиссии, имеющие фундаментальный характер, для решения которых требуются новые подходы к методикам исследования и анализа вольтамперных характеристик.

Полевая эмиссионная электроника заслуживает своей медики исследования, которая наравне с методами электронной микроскопии, масс-спектрометрометрии, вторичноионной масс-спектрометрии и так далее, позволяла бы исследовать эмиссионные поверхности непосредственно в ходе самой полевой эмиссии. Как любая развитая методика исследования и диагностики, это должен быть достаточно мобильный стенд, имеющий возможность быстрой смены образцов. Компромисс по уровню вакуума представляется возможным, так как диагностика осуществляется для многоострийных эмиттеров, функционирование которых не подразумевает сверхвысоковакуумных условий, скажем ниже 10⁻⁸ Торр.

На основании докладов иностранных учёных на международных конференциях (IVNC 2016, AEM 2016, 2019) можно сделать вывод о значительном интересе проявляемым такими организациями как USN и USAF к полевым источникам электронов и новым формам эмиттеров. Технические характеристики, которые были предъявлены к полевым источникам электронов, представляют собой токи не менее 10 мA, плотности тока, по крайней мере, не менее A/cm^2 при стабильности работы без деградации в непрерывном режиме работы не менее 1 часа. Температурные ограничения на работающий эмиттер – не более 1000°C.

Такие параметры трудно получить для одиночного точечного источника. Поэтому исследования в WAFB проводятся как для единичной сборки из пучка нанотрубок, из двух близко расположенных волокон для изучения эффектов экранировки, а также в гексагональной конструкции (из семи волокон) и более. Кроме этого исследуются эмиттеры лезвийного типа, полученные из спрессованных нанотрубок в виде толстых плёнок. А исполнение в виде одиночного волокна служит модельным образцом для исследования температурной стабильности полевого эмиттера.

Конструктивно, данный источник представляет собой пучок (волокно) диаметром 50 мкм из SWCNT, торец которого срезан лазерным лучом. По данным электронной микроскопии и предложенной модели функционирования эмиттера, эмиссионными центрами являются отдельные SWCNT, образующие стохастический массив на плоском торце из указанного нановолокна.

К исследованию полевых эмиттеров и отладки технологии их изготовления (производства) авторы [4] решили применить системный подход. Для этого была предложена схема проведения испытаний изделия в виде итерационного метода. Она состоит из трёх этапов (Рис.3.21а): контроль производства полевых эмиттеров, полевые эмиссионные исследования и построение модели функционирования полевого источника. На каждом из этих этапов были сформулированы технические задания и направления исследуемых параметров, в некоторых случаях указано диагностическое оборудование.

Цель работы состояла в том, чтобы перенести известные исключительные физические свойства наноструктур с наноуровня на макроуровень, необходимый для создания реальных устройств. Авторами [4][5] была предложена Идеальная и Базовая Платформа для исследования полевых эмиттеров (Приложение К). Суть исследований состоит в итерационной модели, когда проводится детальный глубокий анализ структуры как до, так и полевого эмиссионного эксперимента, причём результаты эмиссионного анализа существенным образом должны влиять на направление модификации производимых эмиттеров. Важная роль отводится измерению FE характеристик ключевых показателей, таких как эффективное значение фактор усиления поля и площадь эмиссионной поверхности. Перечень вопросов к исследованию ВАХ приводится в Таблице L1 Приложения L.

Как показывает детальный анализ, практически все компоненты Базовой Платформы WAFB (за исключением ИК анализа), уже были предложены и внедрены в нашей методике. При этом установки WAFB пока лишена одного из ключевых подходов к изучению записанных BAX – онлайн обработки BAX, а также возможности встраивания различных методик обработки BAX.

Мы разработали аналогичную комплексную методику исследования эмиссионных свойств наноструктур для длительной диагностики эксплуатационных характеристик LAFE при одновременном изучении явлений, сопровождающих электронную полевую эмиссию. Она базируется на трёх принципах (Рис.3.21), о которых мы говорили в предыдущем параграфе.

В нашей методике уже было реализовано или частично реализовано 10 из 12 подходов, предложенных в [4] для исследования полевых эмиттеров (Приложении L).

Число реализованных пунктов составляет 20 из 43, что в два раза больше чем в установке WAFB. С учётом важности пунктов, рейтинг разработки составляет 80/100 (по сравнению с 25/100 для конкурирующей установки).

Далее приведём примеры установок и экспериментальных методик, наиболее близких к нашему подходу.



Рис.3.21. Комплексная методика исследования и технологической оптимизации LAFE: концепция комплексного подхода, вид установки и крепление одиночной вольфрамовой иглы (в случае одноострийных исследований). Левая колонка – установка, представленная WPAB (США) [4][5], правая колонка – установка в ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Экспериментальная установка КНР для исследования LAFE [11].

Основным преимуществом установки является возможность точного измерения межэлектродного расстояния. Однако предложенное размещение шагового двигателя внутри установки исключает возможность существенного нагрева образца. Видно, что установка не предназначена для визуализации и исследования равномерности свечения эмиссионного образца (Рис.3.22).



Рис.3.22. Китайская экспериментальная установка для исследования LAFE [11]

Экспериментальная установка США для исследования LAFE из наноалмазов и пучков нанотрубок (Рис. 3.23) [10].



Рис.3.23. Схема экспериментальной установки (Барышев, США) для исследования углеродных волокон и LAFE [10]. Исследуемые образы и эмиссионные картины свечения

Но наиболее близким аналогом на настоящий момент является разрабатываемая с 2015 года методика М. Kopelvski (Бразилия) (Рис. 3.52). Огромным преимуществом является постоянное финансирование и созданная установка на основе современной вакуумной техники и другого измерительного оборудования [7][268]. Система позиционирования и выравнивания плоскопараллельности эмиттера с помощью компьютерно-управляемых актуаторов, является передовым решением для исследования основных параметров LAFE.



Рис. 3.24. Установки и методика М. Kopelvski (Бразилия): система позиционирования LAFE, обработка эмиссионных картин свечения [7][268]

Нельзя обойти вниманием и разрабатываемый Ф. Джурабековой (Финляндия) в работах [12] продвинутую методику обработки эмиссионных данных (Рис. 3.25). Однако аппаратная реализация по-видимому, пока отсутствует. Авторами было обработано 4-5 ВАХ из разных источников.



Рис.3.25. Схема алгоритмов методики Ф. Джурабековой (Финляндия) [12]

Как следует из опубликованных данных, наши научные конкуренты имеют качественную вакуумную систему, современное исследовательское оборудование и высокоточные манипуляторы. Потенциал экспериментальных установок очень высок. Высока также надёжность получаемых результатов и стабильность функционирования аппаратуры. Однако только в американской установке предусмотрен нагрев образцов и возможность проведения термоэмиссионных исследований.

Схема установки ФТИ им. А.Ф. Иоффе приведена на Рис.3.26. Созданную вакуумную установку можно считать прототипом коммерческого аппаратно-программного научно-исследовательского комплекса для осуществления направленного синтеза полевых эмиссионных источников на основе углеродных и кремниевых матриц, необходимых для создания практических устройств вакуумной наноэлектроники. Проводимые исследования полностью соответствуют направлениям из перечня Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (Указ Президента РФ от 1.12.2016 г. № 642 «О Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», Переход к передовым цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, роботизированным системам, новым материалам и способам конструирования, создание систем обработки больших объёмов данных, машинного обучения и искусственного интеллекта).



Рис.3.26. Схема установки ФТИ. Профиль эмиссионной поверхности для трёх видов эмиттеров: (a) MWCNT, выращенные на вольфраме, (b) PS-SWCNT(Tuball), (c) PS-G(Tambov)

На рис. 3.27 представлен ТОF масс-спектрометр, собранный нами по отдельному заказу. К нему возможно подключение нашего автоэмиссионного модуля. Собранная

установка является прототипом мобильной коммерческой установки для исследования полевых эмиссионных свойств LAFE.



Рис.3.27. ТОF масс-спектрометр как прототип мобильной коммерческой установки для исследования полевых эмиссионных свойств LAFE.

В работе М.М. Kopelvski et. al. [7] была приведена сравнительная таблица обычных методов измерения и современной методики исследования в режиме реального времени (см. Табл. 3.1). По аналогии с этой таблицей приведём свою таблицу сравнения близких экспериментальных методик по некоторым важным параметрам (см. Табл. 3.2).

	SYSTEM:		
ANALTSIS	CONVENTIONAL	DEVELOPED	
Graphic representation			
Emission Current versus Voltage	✓	✓	
Emission Current versus Time	✓	✓	
Fowler-Nordheim Plots	✓	✓	
Emission Current versus Distance	×	✓	
Emission Histogram	×	✓	
Average Emission e Standard Deviation	×	✓	
Image representation			
Real Time Emission (RT)	×	✓	
Three Dimention Emission (3-D)	×	✓	
Accumulative Emission	×	✓	
Average Emission	×	✓	
Maximum Current	*	✓	

Таблица 3.1. Сравнение обычной методики исследования полевых эмиттеров и методики, использующей режим реального времени [7]

Таблица 3.2. Сравнение обычной методики исследования полевых эмиттеров и систем реального времени, в том числе разработанной в ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Методы анализа	Виды систем, доступность данных в режиме реального времени				
	Традиционные измерения	Методика М.М. Kopelvski (Бразилия)	Методика Барышева С.В. (США)	Методика ФТИ им. А.Ф. Иоффе	
ВАХ полевых катодов/Зависимость эмиссионного тока от времени	да	да	да	да	
ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма	да (единичные работы)	н/д по реализации	нет	да	
Эмиссионный ток от межэлектродного расстояния	в ряде работ (ручная регулировка)	да (автоматизирован ная по 3-м осям)	н/д (ручная регулировка)	да (ручная; возможность поворота на 90°)	
Эмиссионные гистограммы	нет	да	нет	да	
Средние значения и стандартные отклонения	нет	да	нет	да	
График в координатах Мерфи-Гуда (MG-plot)	нет	нет	нет	да	
Эмиссионная картина в режиме реального времени	нет (однократные фотографии)	да	да (без real-time обработки)	да	
3D представление ПЭ/ Накопление, усреднение эмиссионных данных	нет	да	нет	да	
Максимальные значения эмиссионного тока в ходе эксперимента (максимальные яркости свечения)	нет	да (3D распределение яркости)	нет	да (3D распределения яркости, тока и FEF) (см. Рис.3.26)	
Локальные эмиссионные характеристики	нет	по выбранным областям поверхности катода	нет	да	
Методы обработки ВАХ*	нет	нет	нет	да	
Вид ПО	DOS	LabVIEW	LabVIEW	LabVIEW	

Из представленных таблиц следует, что наша методика до сих пор значительно превосходит зарубежные аналоги по развитым методам онлайн обработки ВАХ и эмиссионных картин свечения LAFE.

Общая концепция исследования LAFE может быть представлена в виде трёх направлений исследования: экспериментальных (регистрация эмиссионных характеристик по разработанной методике), *теоретических* (вывод основных уравнений полевой эмиссии, построение многокомпонентных BAX) и *моделирование* (моделирование электрических полей различных форм эмиттеров, а также потоков и построение теоретических BAX), а также трёх основных параметров LAFE (коэффициент усиления поля, площадь эмиссии, работа выхода) (Рис.3.28).



Рис.3.28. Схема классификации методов изучения LAFE: «I(U)» – экспериментальное исследования по разработанной методике, «MG» – теоретические исследования, в том числе специализированные для LAFE, «3D» – моделирование электрических полей различных форм эмиттеров и построение теоретических BAX, «LAFE» – объект изучения, «FEF» – коэффициент усиления поля (геометрия эмиттера), «FEA» – (различные виды определения и расчёта по BAX-ФН), «WF» – работа выхода эмиттера, включая адсорбционные процессы

3.4.3. Тестирование разработанных методических подходов

В этом параграфе приводятся данные по эмиссионным характеристикам нанокомпозитного LAFE нитроцеллюлоза – многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT-NC) [29a].

Эмиссионная поверхность была ограничена диафрагмой (крышечкой) из нержавеющей стали, с диаметром 6 мм и толщиной 400 мкм. Применение данной диафрагмы обусловлено исключением краевых эффектов от нанесения композитной

плёнки на металлическую подложку. Другая причина связана с удобством задания межэлектродного расстояния катод-анод, когда нулевая отметка отсчитывается от замыкания промежутка. При этом анод не касается поверхности эмиттера (Рис. 3.29). Измерения проводились при различных расстояниях катод-анод. Расстояние менялось с шагом 50 мкм при помощи микрометрического винта с точностью 10 мкм. Таким образом, диапазон расстояний от эмитирующей поверхности до анода в данных экспериментах составлял от 450 мкм и до 900 мкм.





Рис.3.29. Схема эмиттера и катодно-анодной системы: (а) крепление подложки с нанесённой MWCNT-NC плёнкой и танталового анода, (b) микрометрическая система регулирования межэлектродного расстояния (1 – вакуумный зазор; 2 – регулировка положения электрода; 3 – web-камера; мультиметр с опторазвязкой для измерения температуры). (c) SEM нанокомпозита MWCNT-NC, где виден эмиссионный центр (измерение диаметра нанотрубки покрытой полимером ~ 42 нм)

С помощью описанной выше методики нами были получены характерные для MWCNT зависимости параметров эмиссии образца от задаваемых извне условий, а именно: описанных выше a, b, γ, N, h от d_{sep}, I_{max} и P.

Управление уровнем высокого напряжения осуществлялось с помощью лабораторного автотрансформатора. Снятие и обработка показаний производилось в режиме реального времени.

На Рис.3.30а представлена ВАХ эмиттера и её эволюция с изменением межэлектродного расстояния ($d_{sep} = 450 \div 900$ мкм). Максимальная сила тока в импульсах при этом поддерживалась постоянной ($I_{max} \sim 1.5$ мА).



Рис.3.30. Эволюция ВАХ системы при изменении межэлектродного расстояния и поддержании максимального тока в импульсах на постоянном уровне: (a) в обычных координатах, (b) соответствующие ВАХ-ФН, (c) изменение коэффициента усиления поля и числа эмитирующих нанотрубок при ступенчатом изменении величины силы тока, (d) токовая нагрузка на одну MWCNT (режим real time)

Влияние заданного уровня тока эмиссии (максимального в импульсе) на форму ВАХ представляет особый интерес. Теоретически увеличение амплитуды импульса напряжения U_{max} должно просто продлевать кривую ВАХ до более высокой точки, не меняя её формы. Однако, эксперимент по ступенчатому изменению амплитуды (I_{max} при этом менялся от 0

до 3 мА и обратно, с шагом 0.5 мА) при различных фиксированных расстояниях *d*_{sep} показал значительное изменение формы ВАХ.

Увеличение расстояния приводит к меньшей зависимости ВАХ от приложенного напряжения (Рис.3.30а). На семействе прямых ВАХ-ФН наблюдается типичное увеличение угла наклона при увеличении расстояния (Рис.3.30b). Это типичный эффект для вариации межэлектродного расстояния (см. например, [269]).

Обратный эффект наблюдается для одиночных CNT в полистирольной матрице [270] (расстояние менялось от 1 до 100 мкм). Причём в последнем случае было показано, что с ростом расстояния между анодом и нанотрубкой коэффициент усиления поля γ падает, но после 10 мкм выходит на насыщение. А также в работе [271] для 1 мм² поверхности из нанотрубок. То есть, это по сути точечные эмиттеры.

В цикле работ авторов [270][271], основанных на одних и тех же измерениях ВАХ для разных расстояний, с шагом 100 мкм для эмиттера площадью 1 мм², введено понятие усиление поля на острие и усиление на шероховатостях поверхности. Так для MWCNT с диметром 10 нм и длиной до 4 мкм было получено значение усиления поля $\gamma = 435$ только за счёт нанотрубок, и примерно $\gamma = 3$ за счёт неоднородности поверхности. В нашей работе мы не делали подобных различий, однако получаемые коэффициенты усиления поля на трубках примерно такой же исходной геометрии, имеют близкие к работе [271] значения.

Коэффициент усиления поля γ и число эмитирующих нанотрубок *N* при этом менялись асинхронно (Puc.3.30c,d). С увеличением расстояния от 450 до 900 мкм γ падает больше, чем в два раза, а *N* растёт почти на два порядка.

Очевидно, что падение γ связано с ростом N, и связь эта может объясняться тем, что при увеличении числа эмиссионных центров в работу включаются всё более низкие нанотрубки, у которых γ меньше, что меняет величину измеряемого нами "среднего" γ . Наблюдаемый же рост числа активных центров N может быть связан с эффектами перераспределения полей при изменении геометрии автоэмиссионной системы (такие эффекты наблюдались в работе [272]). В то же время увеличение плотности эмитирующих нанотрубок приводит к эффекту взаимной экранировки [273] и падению коэффициента усиления поля вблизи их концов ("наклон" растёт по модулю). Аналогичный эффект смещения точек на SK-диаграмме при изменении амплитуды импульсов тока был зарегистрирован в работе [167].

Последовательное увеличение и уменьшение эмиссионного тока при заданном межэлектродном расстоянии дало семейство почти линейных зависимостей на SKдиаграмме (Puc.3.31a,b). С ростом амплитуды тока *I_{max}* значение "наклона" на SKдиаграмме уменьшается, а "отсечка" растёт. Причём последовательное уменьшение *I_{max}*

демонстрирует присутствие гистерезиса (при больших межэлектродных расстояниях $d_{sep} > 500$ мкм). Коэффициент усиления поля γ и число эмитирующих нанотрубок N при этом менялись также асинхронно (Puc.3.31c,d).



Рис.3.31. (а) Ступенчатый рост и падение уровня тока (управляется вручную). (b) Зависимости величин наклона и отсечки, полученных из кривой ВАХ-ФН, от величины силы тока для разных расстояний между анодом и катодом, (c)(d) изменение коэффициента усиления поля и числа эмитирующих MWCNT (в режиме real time)

На Рис.3.30d приведена токовая нагрузка на одну MWCNT для разных межэлектродных расстояний при ступенчатом росте и спаде эмиссионного тока. Несимметричный ход токовой нагрузки при ступенчатом росте и падении *I_{max}* связан с возникновением гистерезиса на SK-диаграмме. Можно предположить, что в режимах с малыми токами, наибольший вклад в эмиссию дают счётное число (единицы и десятки) наиболее длинных и выступающих над поверхностью нанотрубок.

На Рис.3.32 показано поведение эмиттера при d = 700 мкм и разных начальных значениях амплитуды эмиссионного тока: 300 мкА и 3 мА. В течение первой сотни секунд после подачи высокого напряжения в обоих случаях ток быстро увеличивается, сопровождаясь резким ухудшением вакуума. Такое поведение параметров можно объяснить десорбцией остаточных газов с поверхности нанотрубок под воздействием ионной бомбардировки [274].

В случае низкого начального I_{max} (Рис.3.32а) вакуумные условия не сильно меняются, даже постепенно улучшаются, а ток эмиссии демонстрирует медленный спад. Падение тока может быть объяснено необратимой деградацией эмиттера. В случае же высокого начального I_{max} (Рис.3.32b) происходит более медленный, но стабильный рост тока и такое же плавное ухудшение вакуума, что может быть связано с локальным разогревом эмиссионных центров и постепенным разрушением полимерной матрицы вокруг них.

На рис.3.32с показаны зависимости тока при включении и выключении напряжения в плохом вакууме (давление выше 10⁻³ Topp). Очевидно, что добавление воздуха (кислорода) приводит к необратимому отжигу эмиссионных участков. Однако в условиях хорошего вакуума аналогичный режим включения-выключения высоковольтного источника питания приводит к восстановлению эмиссионной характеристики с быстрым ростом на начальном этапе, а затем с плавным увеличением тока в каждом из циклов включения (Puc.3.32d). Рост тока может быть вызван не только джоулевым разогревом, но и удалением адсорбатов [26а].



Рис.3.32. Временные зависимости амплитуды импульсов тока эмиссии и уровня вакуума при межэлектродном расстоянии 700 мкм и постоянном уровне напряжения с начальной амплитудой тока: (a) 300 мкА и (b) 3 мА, а также при резко выключении и включении напряжения с начальными уровнями тока: (c) 15 мкА (давление > 10⁻³ Topp) и (d) 5 мкА в условиях < 5.10⁻⁶ Topp

В этой главе была описана разработка новой методики исследования многоострийных полевых эмиттеров, которая представляет собой комплексную систему многоканального сбора и обработки в режиме реального времени экспериментальных данных о полевой эмиссии. Данные включают в себя как вольт-амперные характеристики (автоэмиссионный модуль), так и характеристики сопутствующих процессов: состав летучих продуктов в измерительной камере (масс-спектрометрический модуль) и распределение эмиссионных центров по поверхности эмиттера (модуль автоэмиссионного проектора).

Созданы измерительные стенды обеспечивающие многократный анализ ВАХ в режиме быстрого сканирования высоким напряжением (импульсы синусоидальной формы, частота 50 Гц), а также в режиме медленного сканирования (компьютерно-управляемые импульсы треугольной и трапецевидной формы).

Изучение спектров мономеров при электронно-стимулированной и термодеструкции полимеров в ходе работы нанокомпозитного эмиттера с CNT позволило исследовать физику процессов на начальном этапе формирования его эмиссионных свойств (при «активизации» эмиттера), получить информацию о характере разрушения эмиттера (термодеструкции) и переносе на противоположный электрод фрагментов нанокомпозита, как в результате случайных искровых разрядных явлений, так и в ходе длительной работы. Исследование кинетики термодеструкции полимеров позволило определить температуру эмиссионных центров в нанокомпозите. Предложенный методический подход позволяет устанавливать корреляционные зависимости между током эмиссии, природой полимерной матрицы и температурой эмитирующих CNT, а также оценивать полимерную матрицу с учётом её термической стабильности, режимов функционирования и продолжительности эксплуатации эмиттера.

Возможности разработанной синхронной онлайн обработки вольт-амперных характеристик и картин свечения автоэмиссионного проектора включают в себя: 1) регистрацию ВАХ в различных режимах питания, 2) регистрацию и слежение за кинетикой уровней электрических характеристик, тепловых и вакуумных, включая парциальные давления летучих продуктов, 3) проверку эмиссионной системы на соответствие полевому режиму, 4) изучение влияния формы эмиттера на распределение электрических полей в межэлектродном пространстве, 5) онлайн оценку эффективных параметров (FEF и FEA) с применением статистического анализа, 6) оценку площади эмиссионной поверхности на микроскопическом уровне с применением современных теорий, 7) построение гистограмм и оценку качества пространственного распределения эмиссионных центров, а также гистограмм распределения центров по FEF.

Глава 4. Новейшие методы обработки ВАХ

Применение компьютерной обработки во время записи ВАХ открывает дополнительные широчайшие возможности познания эволюции и работы LAFE, позволяет апробировать модели физических процессов непосредственно во время эмиссионного эксперимента.

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

1. Регистрация ВАХ эмиттера в быстром режиме сканирования высоким напряжением.

2. Получение временных зависимостей тока и напряжения.

4. Изучение эмиттера в переменном режиме.

5. Регистрация ВАХ эмиттера в медленном режиме.

6. Получение эффективных микроскопических параметров методом онлайн обработки.

7. Получение статистических распределений эмиссионных параметров наноцентров.

8. Регистрация эмиссионных свойств вторичных наноструктур на аноде.

9. Регистрация уровня вакуума и парциальных давлений летучих продуктов.

10. Изучение кинетики летучих продуктов в рабочем объёме.

11. Визуализация эмиссионного процесса.

12. Проверка соответствия измеряемых ВАХ классической теории методом онлайн обработки.

13. Экспериментальное определение степени предэкспоненциального множителя напряжения.

14. Получение локальных ВАХ и другие вопросы.

Новые методы обработки ВАХ, а также данных о сопутствующих явлениях дают возможность ответить на ключевые вопросы взаимосвязи измеряемых макроскопических характеристик LAFE, их микроскопических характеристик. При исследовании LAFE решаются два основных вопроса. Первый – экспериментальный: определить причину отсутствие масштабируемости полевых эмиссионных свойств эмиттеров электронов, т.е. отсутствие прямой связи между исключительными эмиссионными характеристиками индивидуальных эмиттеров и массивом из наноструктур. И вопрос теоретических исследований: проблема применимости (границ применимости) теории Фаулера-Нордгейма (Мерфи-Гуда) к LAFE эмиттерам, ревизия основных подходов к оценке коэффициента усиления поля и определения площади эмиссии.

4.1. Статистический анализ ВАХ LAFE

Были исследованы статистические параметры эмиссионных характеристик полевого эмиттера на основе нанокомпозита полистирол – углеродные нанотрубки. Сложность исследования их свойств и технологической оптимизации связана в основном с хаотичностью микроскопических эмиссионных центров, с эффектами их взаимного влияния, а также с изменчивостью общих макроскопических параметров при варьировании условий эксплуатации катода.

Множество работ посвящено изучению поведения эмиссионных свойств таких полевых катодов при изменении уровня вакуума в межэлектродном пространстве, при изменении межэлектродного расстояния, при изменении температуры подложки (например, [275][276]).

Особый интерес представляют статистические расчёты, основанные на построении в координатах Фаулера-Нордгейма [277]-[279]. Так, в работе [279] был теоретически обоснован флуктуационный разброс параметров эмиссии и построена SK-диаграмма (Seppen-Katamuki, наклон-отсечка прямой BAX в координатах Фаулера-Нордгейма). Нам удалось получить аналогичную диаграмму и выявить ряд её особенностей.

Для построения SK-диаграммы была использована специальная программа, написанная на базе платформы LabVIEW. Она записывает профиль каждого приходящего на катод полусинусоидального импульса напряжения, а также профиль соответствующего импульса эмиссионного тока, строит BAX, пересчитывает её в координатах Фаулера-Нордгейма, оценивает наклон и отсечку полученной прямой, и вычисляет по ним микроскопические эмиссионные параметры.

Полученный за определённый промежуток времени массив эффективных высот *h* подвергается статистической обработке и строится его гистограмма. Это позволяет оценить распределение эмиссионных центров на поверхности катода и проследить его изменение при изменении макроскопических параметров эксперимента.

Разумеется, в нестабильном режиме работы катода, когда уровень эмиссионного тока со временем плавно растёт или падает, подобный статистический анализ проводить нельзя. Поэтому перед сбором статистических данных необходимо убедиться в том, что уровень тока стабилизировался и разброс эффективных высот имеет чисто статистическое происхождение. Проверка стабильности уровня тока проводится по специальным алгоритмам в течение заданного интервала времени.

В данной Главе мы исследовали в основном эмиссионные свойства из нанокомпозитов MWCNT-PS, PS-SWCNT и G-PS, нанесённых на плоскую металлическую подложку диаметром 10 мм. Концентрация CNT в полимерной матрице составила ~10 wt.%.

На Рис.4.1а представлена SK-диаграмма, полученная в ходе работы одного из образцов за 10 секунд при уровне тока эмиссии 1 мА. Сходство этого статистического "облака" с расчётным Рис.4.1b, опубликованным в работе [279], наводит на мысль о соблюдении описанных в ней физических закономерностей. Чтобы проверить это предположение, было получено распределение эффективных высот, считая радиусы нанотрубок неизменными и соответствующими паспортным значениям. На Рис.4.1с показано соответствующее изменение эффективной высоты со временем и вариацию значений Рис.4.1d.

В работе [34а] было показано, что получаемые временные реализации эффективных высот могут быть связаны с флуктуацией эмиссии отдельных участков поверхности нанокомпозитного образца из-за адсорбатов. то есть отображает статистическое распределение эффективных высот микроскопических эмиссионных центров.



Рис.4.1. (a) SK-диаграмма эмиттера MWCNT–PS (Arkema), основанная на 500 BAX, измеренных в течение 10 с при токе эмиссии 1 мА, (b) SK-диаграмма, рассчитанная в работе [279], (c) зависимость эффективных высот от времени, (d) соответствующая вариация BAX-ФН (максимальный и минимальный наклон)

Отметим также, что при исследовании эмиттеров, радиус вершин которых не определён или находится в некотором диапазоне значений, вместо статистики распределения по высотам возможно получение распределения только по коэффициентам усиления поля.

На Рис.4.2а, b представлены гистограммы величин h и ln(h), форма которых указывает на то, что распределение подчиняется логнормальному закону (логарифмирование уменьшает коэффициент асимметрии). Параметры статистики говорят о том, что больше всех эмитируют центры с эффективной высотой $h \sim 6.62$ мкм, а остальные высоты, согласно правилу 3 σ , лежат в диапазоне от 6.39 до 6.85 мкм. Чтобы проверить это предположение, мы использовали критерий согласия Пирсона. На Рис.4.2b представлены гистограммы величины ln(h), где h – эффективная высота, построенные для экспериментальных данных и для рассчитанного по этим данным нормального распределения, имеющего такое же математическое ожидание и дисперсию. Критерий показал, что для уровня значимости $\alpha <$ 0.05 экспериментальное распределение можно считать нормальным.



Рис.4.2. (а) Гистограмма распределения эффективных высот эмиссионных центров. (b) Гистограмма распределения логарифма эффективных высот эмиссионных центров, аппроксимированная нормальным законом (для уровня тока эмиссии 1 мА)

Рассчитанный по тем же данным коэффициент асимметрии показал, что при логарифмировании эффективной высоты асимметрия распределения уменьшается. Это также подтверждает логнормальный закон. Аналогичный результат был получен при проверке других экспериментальных данных, полученных при других уровнях эмиссионного тока. Однако в тех случаях, когда режим работы эмиттера был нестабильным или демонстрировал кратковременные выбросы тока, критерий Пирсона дал отрицательный результат. Поэтому перед сбором статистических данных необходимо убедиться в том, что уровень тока стабилизировался и разброс эффективных высот имеет чисто статистическое происхождение.
Во втором эксперименте мы изучили влияние уровня эмиссионного тока на статистическое распределение в пределах стабильной работы образца.

Рассмотрим изменение эмиссионных параметров с ростом уровня эмиссионного тока. На Рис.4.3а показано характерное смещение статистического "облака" на SK-диаграмме [31a]. Изменение величины "наклона" указывает на изменение среднего коэффициента усиления поля эмиссионных центров. Рис.4.3b демонстрирует аналогичное изменение распределения эффективных высот.



Рис.4.3. (а) Характерное смещение статистического облака на SK-диаграмме при изменении уровня эмиссионного тока от 100 мкА до 1 мА. (b) Изменение параметров статистического распределения эффективных высот эмиссионных центров при изменении уровня эмиссионного тока от 100 мкА до 1 мА. (c) Распределение эмиссионных центров на поверхности эмиттера, наблюдаемое на флуоресцентном экране анода, для двух уровней тока эмиссии: (слева) 750 мкА, (справа) 1 мА

Смещение среднего арифметического в сторону меньших высот (от 8.27 до 6.62 мкм), очевидно, связано с включением в процесс эмиссии более низких нанотрубок (при этом высокие нанотрубки продолжают работать вместе с низкими, только их вклад в эмиссию становится относительно мал). Уменьшение же среднего квадратичного отклонения (от 0.17 до 0.08 мкм), сопровождающее смещение максимума, указывает на то, что разброс значений эффективных высот у низких нанотрубок гораздо меньше, чем у высоких. Включение в работу эмиттера новых эмиссионных центров подтверждается данными, полученными в камере с люминесцентным экраном (Рис. 4.3с). С ростом приложенного напряжения на экране вспыхивают новые светящиеся точки. Кроме того, заметна пульсация их свечения (т.е. пульсация эмиссионного тока), приводящая к статистическому разбросу регистрируемых параметров.

Разработка компьютеризированной методики исследования плоских многоострийных автокатодов позволила зарегистрировать флуктуации микроскопических параметров эмиттера на основе композита MWCNT-PS и связать их со статистическим распределением нанотрубок по высотам. На основе этой связи впервые были получены данные об изменении статистики эффективных высот эмитирующих центров с изменением уровня эмиссионного тока.

Следующий эксперимент был направлен на изучение влияния эмиссионного тока в режиме нестабильности образца на статистическое распределение эффективных высот эмиссионных центров [32a][36a]. Токи величиной 1, 3 и 5 мА получались при подаче на образец высоких напряжений: 3.7, 4.2 и 4.6 кВ, соответственно. Время воздействия напряжений составляло ~ 100 с (Рис.4.4).



Рис. 4.4. Временные зависимости тока (а) и давления (b) в измерительной камере. Точки (1), (2), (3), (4) – это моменты, когда была получена статистическая гистограмма эффективных высот. (c) Статистические распределения эффективных высот, полученные при токе эмиссии 100 А до и после модификации поверхности высокими токами эмиссии

Между этими временами следовали периоды, в которых образец выходил на режим стабильности при токе эмиссии на уровне 100 мкА.

Перед установкой каждого следующего уровня высокого напряжения собирались статистические данные, и строилась гистограмма эффективных высот: за 10 секунд получалось ~ 300 значений.

Из графиков видно, что при установлении тока эмиссии выше 1 мА уровень вакуума в камере начинает постепенно ухудшаться. Причём, чем выше ток, тем быстрее ухудшается вакуум, что указывает либо на постепенное разрушение эмиссионных центров, либо на покрытие их адсорбатами, увеличивающими работу выхода.

При токе 5 мА наблюдается скачок показаний вакуумметра, свидетельствующий о резком выбросе масс в межэлектродный промежуток.

Это подтверждают масс-спектрометрические данные – парциальное давление полистирола – материала полимерной матрицы полевого эмиттера.

Изменение морфологии поверхности образца в результате работы в режиме высоких токов отражается в смещении статистической гистограммы эффективных высот в сторону более низких значений: среднее арифметическое меняется от 8.3 до 6.6 мкм (рис. 4.7b). Это свидетельствует о постепенном выгорании наиболее длинных нанотрубок и включение в работу более коротких. Уменьшение же среднего квадратичного отклонения (от 0.17 до 0.08 мкм) указывает на то, что разброс значений эффективных высот у низких нанотрубок гораздо меньше, чем у высоких.

После единовременного выброса материи при токе 5 мА гистограмма сильно изменилась (см. гистограмму 4 на рис. 4.7с), показывая наличие большого числа высоких центров. Мы полагаем, что это связано с возникновением на аноде вторичных структур и перераспределением полей в измерительной системе. В этом случае используемая для расчёта гистограммы модель с плоским анодом может оказаться неприменимой, требуя внесения существенных поправок.

Отметим, что сформированные таким образом на аноде углеродные структуры приводят к ещё большей нестабильности образца. Формирование подобных структур было рассмотрено в Главе 3 для металлических структур.

В работе [34а] нами были получены ВАХ нескольких различных нанокомпозитов, что позволило сравнить их эмиссионные свойства и связать их с геометрическими параметрами наполнителей: многостенных и одностенных нанотрубок разных фирм, а также графена (Рис. 4.5). Изучено было три нанокомпозита с полистиролом: образец A – многостенные нанотрубки фирмы Arkema (Graphistrength C100: длина < 10 мкм, диаметр ~ 14 нм), образец S – многостенные нанотрубки фирмы Samsung (длина > 10 мкм, диаметр ~ 14 нм), образец N – одностенные нанотрубки фирмы OCSiAl из Новосибирска (длина > 10 нм, диаметр ~ 2 нм), и углеродная плёнка модифицированная высоковольтным вакуумным разрядом по методу, описанному в [8][280][281] – образец L (наноцентры в форме шариков диаметра 100 нм). Показана связь их BAX и статистик с геометрическими параметрами наноцентров (Рис.4.5b), а также зависимость статистик от уровня вакуума в рабочей камере (Рис.4.6).



Рис. 4.5. Семейство ВАХ (а) и статистик эффективного FEF (b) для нанокомпозитов на основе графена фирмы ООО "НаноТехЦентр" г. Тамбов (G), одностенных нанотрубок новосибирской компания OCSiAl (N), многостенных нанотрубок фирмы Samsung (S) и многостенных нанотрубок фирмы Arkema (A), а также смеси нанотрубок фирм OCSiAl и Samsung (NS)



Рис.4.6. Зависимость параметров эмиттера от уровня вакуума: (а) ступенчатое изменение уровня вакуума со временем и соответствующее изменение коэффициента усиления поля, (b) гистограммы распределения эффективных высот, полученные в указанные цифрами моменты времени

Эксперименты по полевой эмиссии на полимер-MWCNT эмиттерах показали, что режим переменного тока приложенного потенциала при высоких токах эмиссии электронов влияет на формирование эмиссионной поверхности. Мы нашли эти пороговые значения для MWCNT-NC и MWCNT-PMMA эмиттеров. Самое высокое пороговое напряжение наблюдалось у MWCNT-NC эмиттера.

Была получена зависимость статистического разброса эффективных высот от уровня вакуума в межэлектродном пространстве: в результате ионной бомбардировки коэффициент усиления поля наноцентров упал на 14% (Рис.4.6).

Сегодня практическое применение полимерных нанокомпозитных излучателей имеет некоторые ограничения, связанные с удалением материала с поверхности излучателя. Образование углеродных наноструктур на аноде в результате массопереноса представляет особый интерес, поскольку существенно ограничивает работу эмиттера.

Изучение нанокомпозитного эмиттера на основе нанотрубок в полиметилметакрилате в "переменном" режиме сканирования позволило наблюдать постепенное формирование вторичных эмиссионных структур на противоположном чистом электроде. Исследования показали, что вторичные структуры сильно искажают полевые характеристики эмиттера, поэтому после тренировки образца высокими эмиссионными токами рекомендуется менять анод.

4.2. SK-анализ

В данном параграфе представлен метод обработки эмиссионных данных, позволяющий оценить работу выхода и геометрические параметры полевых наноструктур в режиме онлайн [42a][47a][52a]. Метод основан на анализе диаграммы вольт-амперной характеристики в координатах отсечка-наклон (Seppen-Katamuki chart или SK-диаграмма, подробно описанная в [52a]) с построением градуировочной сетки. Подобная градуировка экспериментальных данных позволяет оценить работу выхода, радиус или коэффициент усиления поля полевых эмиссионных структур [47a]. В основе этих расчётов, как правило, лежит функциональная зависимость площади эмитирующей поверхности образца от коэффициента усиления поля, предложенная в работе [52a].

Две важнейшие характеристики: стабильность эмиссионного тока и его зависимость от приложенного напряжения оказываются под влиянием ряда недоступных прямому контролю факторов: локальный джоулевый разогрев, адсорбционно-десорбционные процессы, ионная бомбардировка, воздействие пондеромоторных сил на морфологию поверхности, взаимное влияние эмитирующих наноцентров друг на друга, а также зарядовые эффекты на поверхности эмиттера [282][283].

Один из предлагаемых японскими учёными методов исследования поведения полевого эмиттера в различных режимах работы является, так называемый, SK-анализ. Для его проведения строится вольт-амперная характеристика (или серия характеристик) в координатах Фаулера-Нордгейма (ВАХ-ФН), производится её аппроксимация

прямолинейной зависимостью и полученные параметры этой зависимости (наклон b и отсечка а) откладываются на SK-диаграмме (это диаграмма в координатах «katamuki – seppen», т.е. «наклон – отсечка») [22p]. Эта методика приведена на Рис. 4.7.



Рис.4.7. Методика обработки ВАХ и получение SK-диаграммы. Справа показана методика анализа SK-диаграммы, разработанная Я. Гото [284]

Анализ полученного таким образом графика представляет собой довольно сложную теоретическую задачу. Основной идеей этого метода представляется создание градуировочной сетки, по которой можно определять микроскопические параметры эмиттера в ходе его работы: работу выхода, коэффициент усиления поля, средний радиус кривизны наноострий и общую площадь эмиссии. Впрочем, для расчёта градуировочных "эквипотенциальных" линий необходимо уже иметь на руках формулы взаимосвязи этих параметров.

Изменение работы выхода электронов с концентрацией и типом адсорбировавшихся на поверхность эмиттера атомов ещё в 1961 г. описал R. Gomer в своей книге «Field emission and field ionization» [56].

Приращение величины работы выхода $\Delta \phi$ было оценено так:

$$\varphi = \varphi_0 + \Delta \varphi \tag{4.1}$$

$$\Delta \varphi = 4\pi N \alpha_p F = \alpha F \tag{4.2}$$

где N – концентрация адатомов, α_p – коэффициент их поляризации, F – локальное электрическое поле. Причём утверждалось, что электроотрицательные адатомы на поверхности эмиттера отталкивают электроны, за счёт чего общий ток эмиссии уменьшается, а положительные – выступают в роли "окна" в потенциальном барьере, за счёт которого ток увеличивается.

Введение в стандартное уравнение Фаулера-Нордгейма зависимости (4.2) и разложение подэкспоненциального выражения в ряд Тейлора по $\Delta \phi$, позволило получить поправочный множитель к площади эмиссии, которым должна отличаться реальная площадь A_o (площадь эмиссии без адатомов) от расчётной площади A_e (рассчитанной без учёта сорбционной поправки, но в присутствии адатомов):

$$\exp(-sb_{FN}(\varphi + \Delta \varphi)^{3/2}/F) = \exp(-sb_{FN}\varphi^{3/2}(1 + \Delta \varphi/\varphi)^{3/2}/F) \cong (4.3)$$

$$\cong \exp(-sb_{FN}\varphi^{3/2}/F)\exp((-3/2)sb_{FN}\alpha\varphi^{1/2})$$

$$A_e = A_o \exp((-3/2)6.83 \cdot 10^9 s\alpha\varphi^{1/2}) \qquad (4.4)$$

где $\alpha = 4\pi N \alpha_P$ – коэффициент пропорциональности $\Delta \phi$ и *F* из формулы (4.2), а коэффициент *s* связан с отклонением формы потенциального барьера от треугольной под воздействием сил изображения.

В 1976 Spindt использовал эту теорию, чтобы объяснить флуктуации эмиссионного тока из молибденового острия и перемещение эмитирующих областей на картине полевого эмиссионного проектора [54]. Коэффициент *s* был принят им равным 0.95. Тем же значением пользовались впоследствии и другие учёные.

В 1993 г. японские учёные Gotoh, Ishikawa и Tsuji впервые попробовали построить градуировочную сетку для SK-диаграммы на базе уравнения Фаулера-Нордгейма без сорбционных поправок [284]. Оценка работы выхода электронов из золотого микроострия с помощью этой сетки показала сомнительные результаты, поэтому было решено использовать поправку к работе выхода (1). Однако при этом в коэффициент изменения площади эмиссии был включён ещё один фактор – коэффициент конверсии *γ*:

$$A_e = A_0 \exp(-9.74 \cdot 10^9 \alpha \varphi^{1/2}) \tag{4.5}$$

$$\alpha = \xi \gamma \tag{4.6}$$

Для определения неизвестных параметров A_e и γ использовались уравнения отсечки *а* и наклона *b* теоретической ВАХ-ФН и экспериментальные данные для золотого острия (ϕ = 5 эВ).

$$a = \lg(1.4 \cdot 10^{-6} A_e \gamma^2 / \varphi) + 4.26 / \sqrt{\varphi}$$
(4.7)

$$b = -2.82 \cdot 10^9 \,\varphi^{3/2} / \gamma \tag{4.8}$$

Полученная в результате зависимость подгонялась под экспериментальные данные для золотого острия ($\varphi = 5$ эВ), так что параметры оказались равны: $A_e = 10^{-8}$ см², $\zeta = 10^{-13}$. На этот раз экспериментальные данные для других материалов (никель, молибден и хром), согласно градуировочной сетке на SK-диаграмме, показали правдоподобные результаты.

В 1996 г. та же группа учёных снова использовала зависимость (4.5) для построения градуировочной сетки по экспериментальным данным эмиссии из вольфрамовой проволоки с никелевым покрытием [285]. Авторы обстоятельно показали, что уменьшение/увеличение работы выхода приводит к смещению параметров ВАХ-ФН на SKдиаграмме вправо-вверх/влево-вниз, а уменьшение/увеличение радиуса кривизны эмитирующего острия – к смещению влево-вверх/вправо-вниз (см. Рис.4.7).

В 1997 г. те же Ishikawa и Gotoh рассмотрели влияние атмосферы кислорода и водорода на эмиссию тонких наноалмазных плёнок, легированных бором [286]. Водород приводил к более стабильной работе эмиттера.

В 2001 та же группа учёных с помощью построения и анализа SK-диаграммы изучила эмиссию из одноострийных катодов (никель, золото, платина, молибден). Показано, что уменьшение работы выхода уменьшает уровень шумов эмиссионного тока [287].

В 2004 г. Gotoh, Ishikawa и Tsuji рассмотрели влияние на эмиссию платинового микроострия выдержки в атмосфере кислорода, водорода и углекислого газа [288]. На картинах полевого эмиссионного проектора наблюдалось блуждание пятен, которое авторы объяснили адсорбцией и десорбцией отдельных атомов в разных областях острия. Было показано, что выдержка эмиттера в водороде уменьшает эмиссионный ток (при этом уменьшается и относительный фликкерный шум), а в кислороде – уменьшает его ещё сильнее. Выдержка в углекислом газе, наоборот, увеличивает уровень тока (при этом шумы увеличивались).

SK-диаграмма шумовой зависимости ВАХ показала линейную связь между наклоном и отсечкой:

$$b = aA_c + B_c \tag{4.9}$$

Наблюдаемая линия была перпендикулярна линии изменения работы выхода на градуировочной сетке, что позволило утверждать, что шумовые флуктуации обусловлены изменением коэффициента усиления поля. Математический анализ этой линейной связи указал на то, что все шумовые ВАХ-ФН должны сходиться в одной точке с координатами $(1/U_c, lg(I_c/U_c^2))$:

$$U_c = -A_c \tag{4.10}$$

$$\lg(I_c/U_c^2) = -B_c/A_c \tag{4.11}$$

Экспериментально было показано, что точка эта с ростом напряжения линейно смещается, то есть наклон шумовой зависимости на SK-диаграмме линейно растёт.

При обработке эмиттера углекислым газом наблюдалось линейное смещение этой точки в сторону низких напряжений и низких токов, т.е. работа выхода выросла.

В 2008 г. те же учёные с помощью разработанного SK-анализа получили значения работы выхода отдельных граней вольфрамового микроострия [289]. В процессе измерения температура острия поддерживалась на уровне 900°C, чтобы избежать постепенного осаждения молекул на эмитирующую поверхность в ходе эксперимента. Полученные результаты согласовались с литературными данными с точностью до 4%.

В работе [288] теми же учёными был проведён SK-анализ шумов тока эмиссии вольфрамового острия с использованием полевого проектора для визуализации работы наноцентров. Подаваемое на эмиттер напряжение было синусоидальным, а система регистрации компьютеризированной, что позволило получить большое количество экспериментальных BAX и, соответственно, высокую плотность точек на SK-диаграмме. Изменение амплитуды этого "сканирующего" напряжения привело к линейному смещению BAX-ФH на SK-диаграмме и изменению расчётного коэффициента усиления поля.

В работе [167] Gotoh, Ishikawa и Tsuji применили методику SK-анализа к многоострийному эмиттеру из нанотрубок (диаметром 20 нм и длиной 4 мкм), выращенных на ITO покрытии на стекле. Была получена зависимость BAX-ФH на SK-диаграмме от межэлектродного расстояния (расстояние менялось от 30 до 1.5 мкм). Зависимость эта оказалась линейной, а её наклон существенно менялся при облучении нанотрубок KrF эксимерным лазером. Использование выражения для коэффициента усиления поля вытянутого стержня высотой *h* и радиусом острия *r* на металлической подложке $\gamma = 0.7 \cdot h / r$ позволило связать эффективную высоту нанотрубок с межэлектродным расстоянием. Полученные высоты эмитирующих центров для изученных образцов хорошо согласовались с прямыми измерениями длины углеродных нанотрубок.

Применение SK-анализа к массивам нанотрубок (толщиной 10 нм, выращенных также на ITO покрытии) позволило учёным из Южной Кореи оценить изменение микроскопических параметров эмиттера после его работы в режимах постоянного (DC) и переменного (AC) напряжения [290]. В режиме DC слегка изменилась работа выхода, а в режиме AC – сильно упал коэффициент усиления поля, что авторы объяснили увеличением радиуса концов нанотрубок (с 5 до 9.5 нм) за счёт десорбции адатомов.

Китайские учёные также воспользовались SK-диаграммой для анализа изменения многоострийного эмиттера из нанотрубок, выращенных CVD методом на кремниевой подложке [275]. Эмиттер был подвергнут обработке кислородом с давлением 10⁻² Ра в

течение 2 часов в ходе полевой эмиссии с уровнем тока 1.5 мА. Наблюдалось падение коэффициента усиления поля с 5000 до 2000, что было связано авторами с выгоранием длинных нанотрубок под воздействием бомбардировки ионами атомов кислорода. При этом эмиссионный проектор показал существенное увеличение равномерности тока эмиссии по поверхности образца.

В 2013 г. американский учёный А. Persaud (см. предыдущий параграф) смоделировал шумовую зависимость ВАХ-ФН на SK-диаграмме посредством введения заданного распределения виртуальных наноцентров по высотам, радиусам и работам выхода [279]. Он показал, что смещение стохастического облака на SK-диаграмме налево и вниз может быть вызвано изменением не только работы выхода, но и геометрии эмитирующих наноцентров (радиусы кривизны и высоты).

В 2014 г. мы использовали его предположение о нормальности распределения наноцентров в нанокомпозитном эмиттере (нанотрубки в диэлектрической полимерной матрице) для анализа зависимости разброса наноцентров по высотам от уровня приложенного напряжения [34a].

Мы провели исследование эмиссионных свойств нанокомпозитного эмиттера на основе полистирола и частиц графена (PS-G) с применением SK-анализа по рассмотренным выше методикам. ВАХ регистрировались в «быстром» режиме с частотой 50 Hz методом сканирования полусинусоидальными импульсами с управляемой амплитудой U_{max} . Вакуум в камере поддерживается на уровне 10⁻⁷ Torr. Расстояние между электродами $d_{sep} = 300$ мкм.

Онлайн анализ регистрируемых ВАХ использовал стандартное уравнение полевой эмиссии в приближении Элинсона [291], записанное в координатах Фаулера Нордгейма:

$$\lg(J/F^2) = \lg(A_{\varphi}) + B_{\varphi}/F \tag{4.12}$$

где j – плотность эмиссионного тока, F – напряжённость электрического поля в области острия эмиттера, A_{ϕ} и B_{ϕ} – коэффициенты в приближении Элинсона, зависящие от ϕ – работы выхода эмиттера без адатомов (влияние адатомов на эмиссионный ток будет учтено в A_e):

$$A_{\varphi} = 1.4 \cdot 10^{-6} \,\varphi^{-1} \cdot 10^{4.39/\sqrt{\varphi}} \tag{4.13}$$

$$B_{\varphi} = -2.82 \cdot 10^7 \,\varphi^{3/2} \tag{4.14}$$

Или, выражая микроскопические величины *j* и *E*₀ через макроскопические:

$$\lg(J_M/F_M^2) = \lg(\gamma^2 A_{\varphi} A_e/A_k) + B_{\varphi}/F_M/\gamma = a + b/F_M$$
(4.15)

где J_M – макроскопическая плотность тока: $J_M = I/A_k = A_e J/A_k$, F_M – макроскопическое поле, γ – коэффициент усиления поля: $F_M = F/\gamma = U/d_{sep}$. Линейная аппроксимация экспериментальных данных, отложенных в тех же координатах, позволяет найти наклон *b* и отсечку *a* (см. рис. 4.8).



Рис.4.8. Примеры зависимостей ВАХ и ВАХ-ФН (см. вставку), полученных в ходе эксперимента с графеновым нанокомпозитом.

На следующем этапе в имеющийся вычислительный аппарат был введён поправочный множитель *η* к площади эмиссии *A*_e, возникающий из-за влияния адатомов.

В ходе работы эмиттера его ВАХ демонстрирует фликкерный шум, так что наклон и отсечка y соответствующей аппроксимации имеют некоторый разброс. Полученный за несколько секунд работы эмиттера набор b и a откладывался на SK-диаграмме. Эта шумовая зависимость имеет линейный вид и может быть проанализирована в режиме онлайн с получением соответствующих коэффициентов A_{cE} и B_{cE} (аналогичных коэффициентам A_c и B_c , введенным в (4.9), только для ВАХ в координатах J_M и F_M) [52а].

Коэффициенты *а* и *b* связаны с параметрами *A*_e, *ү* и *ф* зависимостью (4.15):

$$a = \lg(\gamma^2 A_{\varphi} A_e / A_k)$$

$$b = B_{\varphi} / \gamma$$
(4.16)
(4.17)

Обрабатывающая сигнал программа вычисляет параметры ν И Ao ИЗ экспериментальных величин a и b автоматически. Работа выхода φ в этом расчёте задаётся экспериментатором (для исследуемого графенового нанокомпозита при малых эмиссионных токах мы принимали работу выхода $\varphi = 4.6$ эВ).

На Рис.4.9а представлена зависимость A_e от γ , которая получается в результате обработки данных из шумового облака. Её форма близка к экспоненциальной, что позволяет нам применить аппроксимацию в согласии с зависимостями (4.5), (4.6).

Отметим, что использование в (4.6) коэффициента усиления поля γ мы объясняем тем, что поток из межэлектродного пространства адсорбирующихся на каждый наноцентр атомов (определяющий в итоге среднее число адатомов N на наноцентрах) должен быть пропорционален плотности приходящих к нему силовых линий, которая непосредственно зависит от *γ* (см. Рис.4.9b). Поток прилетающих к острию ионов пропорционален величине электрического поля на поверхности эмиттера, которая задаётся формфактором *γ*.



Рис.4.9. (а) Зависимость площади эмиссии Se от коэффициента усиления поля β, рассчитанная для шумовой SK-диаграммы (см. вставку) в ходе эксперимента. (b) Демонстрация эффекта фокусировки электрического поля остриями с разным коэффициентом усиления поля γ в области эмитирующей электроны вершины

В результате аппроксимации шумовых данных получаются адсорбционные коэффициенты *A*₀ и *γ*. С помощью этих коэффициентов отдельный модуль программы рассчитывает градуировочную сетку и накладывает её на экспериментальную SK-диаграмму текущего ВАХ-ФН (см. Рис.4.10).



Рис.4.10. Градуировочная сетка на SK-диаграмме, построенная в ходе эксперимента с коэффициентами A_0 and γ , определёнными из зависимости $A_e(\gamma)$.

Тот факт, что проходящая через экспериментальную зависимость b(a) эквипотенциальная линия сетки (с $\varphi = 4.6$ эВ и варьируемым γ) не имеет соответствующей прямолинейной формы, указывает на то, что (4.5) является всего лишь приближением, учитывающим только адсорбционную часть изменения измеряемой площади A_e . Далее

рассмотрим другие влияющие на площадь факторы и правомерность применения градуировочной сетки.

С целью изучения влияния уровня эмиссионного тока на микроскопические параметры эмиттера с помощью SK-анализа мы провели серию экспериментов с тем же графеновым нанокомпозитом, в которых эмиссионный ток постепенно (ступенчато) увеличивался и уменьшался. Результаты наложения градуировочной сетки на SKдиаграмму проведённого эксперимента представлены на Рис.4.11 (для удобства анализа на диаграмме оставлены только данные, соответствующие стабильному режиму работы эмиттера при разных уровнях тока). Градуировочная сетка была построена для первого флуктуационного облака при уровне тока 100 мкА.



Рис.4.11. SK-диаграммы изменения параметров ВАХ-ФН нанокомпозита PS-G при ступенчатом увеличении (а) и уменьшении (b) эмиссионного тока. Градуировочная сетка построена для первого флуктуационного облака при уровне тока 100 µA, (c) гистерезис центров шумовых облаков, (d) аналогичное смещение SK-облаков в эксперименте с нанокомпозитом PS-SWCNT

Адекватность построения градуировочной сетки по шумовым зависимостям была принята на основании утверждения, что оба эффекта – шумовые вариации FEF и FEA при постоянном уровне напряжения и закономерное изменение FEF и FEA при изменении

уровня напряжения – являются проявлением одних и тех же стохастических адсорбционнодесорбционных процессов. Первый эффект отличается от второго тем, что во втором меняется равновесная работа выхода образца.

Согласно полученной картине, с увеличением уровня тока работа выхода образца радикально увеличивается с 4.6 до 5.2 эВ. Исходя из теоретического обоснования построения градуировочной сетки, это смещение вызвано изменением равновесной концентрации адатомов на поверхности эмиттера N. Концентрация эта зависит от скоростей адсорбционно-десорбционных процессов, которые меняются с ростом амплитуды сканирующего напряжения. Вызвано может быть ЭТО изменением величины пондеромоторных сил, срывающих адатомы с наноцентров, изменением локальной температуры наноцентров под воздействием джоулевого тепла, изменением колебательных условий упругих листов графена, а также изменением плотности потока ионов при изменении локальной фокусировки полей (см. Рис.4.9b).

Вместе с ростом работы выхода на полученной SK-диаграмме падает расчётный коэффициент усиления поля у с 550 до 460. Уменьшение общего у должно быть связано с включением в процесс эмиссии более «низких» наноцентров, что подтверждается проведёнными нами опытами на аналогичных нанокомпозитах с использованием эмиссионного проектора [42a].

Судя по наличию гистерезиса на SK-диаграмме, изменение адсорбционнодесорбционных процессов при уменьшении тока отличается от того же изменения при его увеличении. Это может быть связано с джоулевым разогревом наноцентров и изменением их токовой нагрузки, что отмечалось нами в экспериментах с другими нанокомпозитами, где наблюдался подобный гистерезис [35а].

Отметим, что аналогичное смещение SK-облаков наблюдается также в экспериментах с другими нанокомпозитами (см. Рис. 4.11d).

Рассмотрим относительное расположение флуктуационных облаков и градуировочных линий на SK-диаграмме. Облака имеют почти линейную форму и располагаются по касательной к эквипотенциальным кривым с соответствующими работами выхода. Это указывает на принципиальное различие двух процессов: шумовое изменение эмиссионного тока при постоянном уровне амплитуды сканирующего напряжения и изменение тока при значительном изменении U_{max} .

Первый процесс, очевидно, связан с блужданиями эмитирующих областей по поверхности образца (мы наблюдали их с помощью эмиссионного проектора [42a]). Многие авторы связывают эти блуждания со стохастикой адсорбционных процессов. Подобная стохастика должна влиять на общий коэффициент усиления поля γ , так как, адсорбируясь

случайным образом, адатомы "включают" в эмиссию то высокие наноцентры, то низкие. В то же время возле своих наиболее вероятных значений будут флуктуировать и общая работа выхода эмиттера ϕ , зависящая от среднего числа адатомов на один наноцентр, и общая площадь эмиссии A_0 , зависящая от числа "включившихся" наноцентров. Поэтому флуктуационная зависимость на SK-диаграмме имеет вид наклонного эллипса.

Второй же процесс кардинально меняет условие флуктуационного баланса, приводя к изменению скорости адсорбционно-десорбционных процессов, то есть меняет наиболее вероятные значения определяющих ток параметров: γ , ϕ и A_0 . Причём изменение работы выхода будет в данном случае ключевым.

В обоих процессах фигурирует изменение коэффициента усиления поля γ , которое должно приводить к изменению работы выхода по (4.5). Однако предложенный нами механизм изменения общей работы выхода эмиттера за счёт изменения плотности потока ионизированных адатомов к остриям (см. Рис.4.9b) может быть достаточно медленным, чтобы не успевать за флуктуационными скачками γ . Так что шумовая зависимость BAX-ФH на SK-диаграмме может быть не подвержена соответствующим изменениям ϕ .

В принципе, линейность шумовых облаков на SK-диаграмме можно получить математически из (4.15), если принять *J_M* и *F_M* постоянными:

 $a = \lg(J_M / F_M^2) - b / F_M \tag{4.18}$

Тогда из уравнений (4.16), (4.17) и (4.18) вытекает взаимосвязь микроскопических *A*_e и γ, математически задающая линейную форму стохастического облака:

$$A_{e} = (J_{M}/F_{M}^{2})(A_{k}/(\gamma^{2}A_{\varphi})) \cdot 10^{-B_{\varphi}/(F_{M}\gamma)}$$
(4.19)

Единственной точкой, где J_M и F_M постоянны для всех стохастических *a* и *b*, является точка пересечения соответствующих им ВАХ с координатами (F_c , J_c) (см. формулы (4.10) и (4.11)). Исходя из оценок, проведённых нами на базе экспериментальных данных, напряжённость поля в этой точке составляет $F_{c \ NOK} \approx 5 \cdot 10^7$ В/см (для уровня тока 100 µA из Рис.4.9а получаем $A_{cE} \approx -10$ В/мкм, откуда $F_c \approx 10$ В/мкм, что при учёте коэффициента усиления поля $\gamma \approx 500$ даёт локальное поле $F_{c \ NOK} \approx 5 \cdot 10^7$ В/см). Это достаточно высокие поля, близкие к напряжённости снятия потенциального барьера.

Действующие на адатомы пондеромоторные силы при таких полях могут заставлять их десорбироваться, что существенно сближает стохастические характеристики друг к другу и заставляет ВАХ пересекаться в одной точке.

Увеличение же амплитуды напряжения меняет адсорбционно-десорбционный баланс и заставляет десорбироваться большее количество атомов при максимальном поле в импульсе F_c , за счёт чего точка пересечения ВАХ смещается и, соответственно, меняется наклон флуктуационного облака A_{cE} (см. Рис.4.12). То есть ВАХ-ФН образца в режиме стабильного тока эмиссии стохастически «вращаются» вокруг точки, соответствующей минимальному количеству адатомов на эмиттере при заданной амплитуде импульсов напряжённости поля.

Дальнейшая обработка показала практическую линейную зависимость между наклоном и пересечением $A_c = P \cdot B_c + Q$ для различных облаков (Puc.4.12b).

Итак, наблюдаемый на диаграмме гистерезис ВАХ мы связываем с джоулевым разогревом наноцентров и изменением их токовой нагрузки. Вариации работы выхода объясняются изменением равновесной концентрации адатомов на эмитирующих наноцентрах, а вариации коэффициента усиления поля – включением в процесс эмиссии наноцентров с более низкими эффективными высотами.



Рис.4.12. (а) Зависимость наклона стохастического облака ВАХ-ФН на SK-диаграмме от уровня эмиссионного тока (только для роста тока). Изменение тока со временем показано на вставке. (b) Линейная зависимость между наклоном и зависимостью от пересечения для линейных шумовых облаков

4.3. Гистерезис ВАХ и масс-спектрометрические данные

Используя метод высоковольтного сканирования и технику многоканальной записи и обработки характеристик полевой эмиссии в режиме реального времени, мы обнаружили некоторые эффекты в ВАХ полевых эмиттеров. В эксперименте с различными образцами, в различных режимах питания наблюдаются ВАХ в форме петли [35a].

Различают обратимые (явление гистерезиса) [292][293] и необратимые (деструкция эмиттера) поведения ВАХ со временем [294].

Следует различать несколько видов гистерезиса ВАХ полевых эмиттеров. Их можно условно разбить на следующие: истинный, мнимый и геометрический гистерезисы. Рассмотрим особенности этих трёх типов гистерезиса. 1. Истинный гистерезис связан с процессами, протекающими на поверхности электродов: адсорбционно-десорбционные процессы, термический разогрев эмитирующих центров, внутренняя зарядка слоёв, поляризация и др.

2. Мнимый гистерезис связан с несовершенством измерительной методики. Как правило, это фазовый сдвиг ВАХ, который наблюдается при измерениях малых эмиссионных токов и обуславливается радиотехническими параметрами системы: ёмкостью измерительных проводов, анодно-катодной системы, входной цепи измеряющего сигналы осциллографа, индуктивностью высоковольтных трансформаторов, изменением межэлектродного расстояния вследствие линейного расширения нагретых электродов.

Значительная величина RC может возникать из-за высокого значения сопротивления делителя по напряжению. Простая оценка показывает, что при значении делителя напряжения 10 МОм и характерных временах гистерезиса 0.1 – 1 сек, ёмкость должна составлять около 0.01 – 0.1 мкФ. Однако, как показывают измерения, ёмкость межэлектродного расстояния составляет не более единиц пикофарад. Наибольшая паразитная ёмкость – входная цепь цифрового осциллографа – составляет не более 20 пФ. Так что, наблюдаемые в большинстве исследований петли гистерезиса в режимах с постоянным питанием вряд ли могут быть связаны с переходными процессами в измерительной цепи.

3. Геометрический гистерезис связан с геометрической изменчивостью (нестабильностью) поверхности полевого эмиттера. Его причинами могут быть выравнивание профиля эмиттера в сильном тянущем поле [295], вязкость и инерция жидкометаллических источников электронов, слабая адгезия нанопорошков к поверхности и т.д. Причём, в ряде случаев возможно даже наблюдение опережения уровнем тока уровня напряжения (отрицательное сопротивление).

Наиболее распространены два вида петли гистерезиса. Первый случай, когда падающая ветвь ВАХ (соответствующая падению напряжения) ниже, чем растущая ветвь. Назовём его прямой гистерезис. И второй случай – обратный гистерезис, когда растущая ветвь ниже, чем падающая.

Большинство проводимых сейчас экспериментов по полевым многоострийным эмиттерам проводится в условиях близких к техническому вакууму. Причина – необходимость частой смены образцов. Из литературных источников невозможно определить, насколько форма гистерезиса зависит от уровня вакуума в измерительной камере. Гистерезис наблюдается как при техническом [296], так и при высоком вакууме [296], причём как для многоострийных [297][298][303], так и одноострийных систем [299]. Из недавних работ гистерезис наблюдался для углеродных [300] и неуглеродных структур

[301][304]. По-видимому, ни метод изготовления, ни природа эмиссионной поверхности, ни вакуумные условия не определяют существование несимметричного поведения ВАХ.

Так для одиночной многостенной углеродной нанотрубки в работе [299] был получен гистерезис ВАХ, когда на падающей ветви напряжения наблюдались токи, превышающие ток нарастающих ветвей.

Исследование показывает, что более быстрое воздействие высокого напряжения на эмиттер на основе графена приводит к расширению петли гистерезиса [161]. Эффекты гистерезиса объясняются балансом между джоулевыми процессами нагрева и сорбции.

В работе [297] исследован гистерезис волокон углеродных нанотрубок. Различные режимы излучения поля определяются при прямом и обратном развёртках и связаны с изменениями морфологии волокна.

Обсуждение влияния адсорбированных молекул на возникновение гистерезиса в массиве неориентированных СNT, выращенных на никелевой подложке, дано в [298]. В этой статье были рассмотрены три типа адсорбции: внутренняя адсорбция, стимулированная полем и стимулируемая током. Найдена зависимость гистерезиса уровня вакуума от скорости напряжения. Показано, что гистерезис уменьшается с ростом уровня вакуума.

Прямой гистерезис наблюдался в ВАХ массива углеродных нанотрубок, покрытых титаном [163] и танталом [306].

Было показано, что с увеличением длительности напряжения сканирования петля гистерезиса расширяется до более низких токов. «Восьмёрка» в форме ВАХ была зарегистрирована для CNT в работе [306][307].

Детальное исследование эффекта гистерезиса мы провели на различных нанокомпозитных образцах с различными режимами питания [38a].

Первая серия опытов была посвящена влиянию длительности воздействия высокого напряжения и последовательности подачи импульсов различных амплитуд на форму гистерезиса ВАХ. Для приготовления образцов мы использовали два разных типа нанотрубок: MWCNT от Samsung (по данным SEM длина трубок ~ 10 мкм и диаметр ~ 19 нм) и SWCNT от фирмы OCSiAl (Tuball, длина трубок превышает 10 мкм и диаметр ~ 2 нм). Сначала порошок CNT обрабатывали в ультразвуковой ванне в о-ксилоле в течение 8 часов. Затем эту суспензию смешивали с раствором полистирола и снова обрабатывали в ультразвуковой бане в течение 8 часов. Наконец, тонкая плёнка полевого эмиттера была нанесена на металлическую подложку методом спинового покрытия.

Уровень вакуума в измерительной камере поддерживался на уровне 10⁻⁷ мм.рт. Междуэлектродное расстояние *d_{sep}* = 300 мкм. Ранее нами было показано, что форма напряжения сканирующего импульса в медленном режиме, приложенного к образцу, не оказывает существенного влияния на ВАХ [25p]. В этом исследовании мы использовали только импульсы с треугольным профилем (в медленном режиме сканирования). Влияние изменения длительности напряжения импульса сканирования на ВАХ. На Рис.4.13 показана форма напряжения импульса сканирования (быстрый и медленный режимы) и ВАХ образцов MWCNT-PS и PS-SWCNT (медленный режим). Отметим, что пороговое напряжение для PS-SWCNT ниже, чем для MWCNT-PS, что связано с меньшим радиусом нанотрубок.



Рис.4.13. Импульсы напряжения и профили тока в быстром (a) и медленном (b) режимах сканирования; ВАХ двух нанокомпозитов MWCNT-PS (c) и PS-SWCNT (d), записанных в режиме медленного сканирования. На вставках – профили импульсов высокого напряжения и соответствующих импульсов тока

На Рис.4.14 показан результат эксперимента по влиянию длительности импульса сканирования на ВАХ образца MWCNT-PS. Графики показывают, что с увеличением длительности импульса точка пересечения падающей ветви и восходящей ветви появляется в прямом гистерезисе ВАХ и постепенно переходит к высоким напряжениям.

Аналогичные эксперименты с образцом PS-SWCNT показали, что точка пересечения ветвей ВАХ (формирование гистерезиса в форме «восьмёрки») для композита с

одностенными углеродными нанотрубками появляется при более коротких импульсах, чем для композита с многостенными нанотрубками (см. Рис.4.15).



Рис.4.14. Последовательность импульсов напряжения (а) приложенного к образцу MWCNT-PS с различной длительностью импульса (65, 100, 130 и 320 секунд) и соответствующие BAX (b)



Рис.4.15. Последовательность медленных импульсов напряжения (а), приложенного к образцу PS-SWCNT с различной длительностью импульса; соответствующие им BAX (b)

Влияние изменения амплитуды напряжения импульса сканирования на ВАХ.

Графики показывают, что с увеличением амплитуды напряжений сканирующего импульса ВАХ для образца MWCNT-PS естественным образом увеличивается, а также увеличивается различие между возрастающими и падающими ветвями «прямого» гистерезиса. Совсем иная картина наблюдается при постепенном уменьшении амплитуды.

На Рис.4.16а показаны два следующих друг за другом импульса напряжения различной амплитуды (второй ниже первого), приложенные к образцу MWCNT-PS. На Рис.4.16b показаны соответствующие BAX. Этот эксперимент повторяли несколько раз, и каждый раз с уменьшением амплитуды импульса «прямой» гистерезис BAX менял своё направление, превращаясь в «обратный» гистерезис. При этом последовательное

уменьшение амплитуды импульса сохраняет направление гистерезиса – у каждого импульса наблюдается обратный гистерезис. Также было отмечено, что временная задержка между импульсами не влияет на направление гистерезиса.

Увеличение амплитуды импульса напряжения приводит к превращению обратного гистерезиса в прямой или же повторению прямого гистерезиса. Поддержание амплитуды импульса на постоянном уровне также приводит к неизбежному исчезновению обратного гистерезиса, нарастанию прямого. Пример этого эффекта показан Рис.4.17.

Нам удалось зарегистрировать следующие эффекты, связанные с поведением ВАХ нанокомпозитных полевых излучателей:

1) в режиме медленного изменения напряжения (порядка десяти секунд на импульс) заметный гистерезис наблюдается в ВАХ.

2) увеличение длительности импульсов приводит к изменению крутизны падающей ветви ВАХ и появлению точки пересечения ветвей падения и подъёма.

3) использование одностенных нанотрубок в нанокомпозите приводит к более раннему появлению точки пересечения (при меньшей длительности – импульс).

4) постепенное нарастание амплитуды импульсов сохраняет направление гистерезиса.

5) уменьшение амплитуды приводит к появлению обратного гистерезиса.

6) при поддержании амплитуды импульсов обратный гистерезис постепенно исчезает, превращаясь в прямой.

7) время задержки между импульсами не влияет на направление гистерезиса, важна была только амплитуда импульса предыдущего напряжения.



Рис.4.16. Два импульса напряжения с различной амплитудой (образец MWCNT-PS)



Рис.4.17. Превращение одного типа гистерезиса ВАХ в другой эмиттера PS-SWCNT(Tuball): (a) переход обратного гистерезиса в прямой при серии сканирующих импульсов напряжения с одинаковой амплитудой, (b) переход прямого гистерезиса (импульс 1) в «обратный» (импульс 2) при уменьшении амплитуды импульса развёртки, (c) переход обратного гистерезиса (импульс 1) в прямой (импульс 2) для повторных импульсов

Многие работы предполагают наличие в нанокомпозитных материалах перколяционного эффекта, связанного с локальной зарядкой эмиссионных наномолекул, отделённых от катода диэлектрическим слоем полимера, что может влиять на эмиссионную способность поверхности образца и вызывать появление гистерезиса ВАХ.

Очевидно, измерение одних только вольт-амперных характеристик не позволяет объяснить наблюдаемые эффекты. Поэтому применение дополнительных методов диагностики, особенно в ходе эмиссионного процесса, является весьма актуальной задачей. Так в работе [241] с помощью квадрупольного масс-спектрометра в условиях высокого вакуума даётся объяснение наблюдаемого в спектре широкого набора летучих продуктов: водорода, метана, NH₃, CO, CO₂, ацетилена. Предложенная модель предполагает электронно-стимулированную десорбцию атомарных водорода и кислорода с поверхности

анода. Испускаемые анодом газы достигают катода, состоящего из графеновых листов, и травят углеродные структуры, в результате чего возникает указанный выше спектр летучих продуктов. В работе [239], напротив, наблюдается однократное интенсивное выделение водорода с поверхности катода при плавном повышение тока эмиссии. В соответствующем парциальном спектре также наблюдается небольшое количество СО и СО₂.

В нашей более ранней работе [19а] в условиях высоких токов полевой эмиссии наблюдается кинетика интенсивного выделения СО и СО₂, причём, связывается это испускание как с анодом, так и с катодом.

В более поздней работе [40а] были исследованы следующие вопросы:

- наблюдение за «активацией» образца на начальных этапах эксперимента ИП.

- изучение влияния на поведение молекул (образцов), адсорбированных на поверхности СNT. Например, мы регистрируем эмиссию водорода с затухающей интенсивностью после длительных перерывов в работе полевого эмиттера.

- термическое разложение электродных материалов при большом токе эмиссии;

- исследование переноса материала на противоэлектрод во время эксперимента.

Для крепления эмиттера мы не использовали диафрагму, которая в общем случае искажает поля на поверхности LAFE. Дополнительное измерение расстояния между катодом и анодом осуществлялись USB-микроскопом с разрешением до 200 крат. В серии проводимых исследований расстояние устанавливалось ~280 мкм. Как уже отмечалось выше, для улучшения стабильности эмиссии, после тренировки образца производилась смена танталового анода на новый.

На Рис.4.18 показано характерное изменение спектрального состава фонового вакуума в начале эксперимента (а) по сравнению с работой излучателя в режиме высокого тока эмиссии 4 мА (б). Например, в спектре наблюдались появление пика 26 а.е.м. (ацетилен) и продуктов разрушения полимерного соединения (104 а.е.м.) [33а].

При ступенчатом включении и выключении тока эмиссии парциальные давления демонстрируют достаточно сложную картину. Из рисунка Рис.4.19 видно, что деструкция полимера происходит либо при включении тока, либо в случае вакуумных разрядов. Это видно при сравнении пиков с массой 104 и 26 (ацетилена).

Интенсивность выделения CO и CO₂ не являются синхронными, а, следовательно, относятся к разным процессам. Острые пики CO обнаруживаются в ходе разрядных явлений для достаточно свежих эмиссионных образцов. В свою очередь интенсивность CO₂ коррелирует с продолжительность нагрева анода эмиссионным током.

Отсутствие видимой корреляции между парциальным давлением воды и амплитудой и формой ВАХ, а также отставание десорбции паров воды от момента включения высоких токов указывает на то, что адсорбционные процессы, связанные с водой, не оказывают ключевого влияния на формирование гистерезиса.

Несмотря на то, что анод был отполирован и проходил ультразвуковую очистку в ацетоне, масс-спектр показал, что в условиях электронно-стимулированной десорбции наблюдается испускание метана Methane (массовые пики 15 и 16), а затем и аммиака Ammonia (16 и 17) с небольшой задержкой (Рис.4.20). На графиках видно, что массовый пик 17 не связан с водой. После этой электронно-стимулированной очистки поверхности анода, подобная кинетика масс-спектров CH₄ и NH₃ при работе эмиттера не наблюдается.

Было установлено, что в результате вакуумных разрядов в межэлектродном промежутке основным летучим продуктом является ацетилен. В случае отожженного анода и длительно эксплуатируемого образцы десорбция молекул СО и СО₂ не происходит.



Рис.4.18. Фоновый масс-спектр (а) и масс-спектр (b) при полевой эмиссии с высоким током (> 10 мA). (c) Резкое поднятие уровня тока при повышении приложенного напряжения. (d) Соответствующая кинетика парциального давления ацетилена (26) и CO₂

Одним из основных летучих продуктов в автоэмиссионном эксперименте является водород, что согласуется с известными работами по RGA анализу полевых эмиттеров.

Как показывают масс-спектрометрические данные, короткие выбросы водорода происходят после достаточно большой паузы в работе эмиттера, находящегося в вакууме (без переноса через атмосферу). Это свидетельствует о сорбции молекулярного водорода из остаточной атмосферы. На масс-спектре рис. 4.21а видно заметное увеличение интенсивности выделения водорода в первые секунды после включения тока эмиссии.

На Рис.4.21b показано импульсное включение эмиссионного тока. В течение примерно 5 минут наблюдается заметное спадание уровня вакуума и интенсивности выделения водорода. При втором включении эмиссионного тока, интенсивность испускания водорода начинается с того же уровня, который оставался поле снятия высокого напряжения.

Зафиксированный в работе [240] гистерезис вольт-амперный характеристики в прямом и обратном направлении после значительного испускания водорода, а также строгое соответствие тонкой структуры формы ВАХ в координатах ФН и кинетики испускания водорода говорит о том, что возможно выделение водорода происходит именно из материла эмиттера.





Рис.4.19. Длительный нагрев током эмиссии. Временные зависимости уровня напряжения (a) и тока (b) и основных летучих продуктов: стирола (c), диоксида углерода (d), оксида углерода (e), ацетилена (f). Внизу представлены временные зависимости уровня тока, полного давления и парциального давления H₂O при высоких эмиссионных токах ~ 15 мА в быстром режиме сканирования (g).



Рис.4.20. Кинетика выбранных летучих продуктов для неотожженного анода

В нашей работе мы установили, что разрядные явления в межэлектродном промежутке сопровождаются сильным выбросом ацетилена C₂H₂, которому предшествует рост концентрации водорода. Однако выделяемый водород может и не приводить к разрядным явлениям.



Рис.4.21. Мгновенный фоновый масс-спектр (а) и масс-спектр водорода при полевой эмиссии при токе I = 4 мA (b). Полное давление (c) и парциальное давление водорода (d) в зависимости от времени (на вставке временная зависимость тока) при первоначальном включении полевого эмиттера

Необходимо отметить, что увеличение кислорода в составе летучих продуктов при этом не наблюдалось ни в одном из режимов эксплуатации эмиттера. Кроме того, было установлено, что при длительной эксплуатации эмиттера в режимах со стабильными токами эмиссии, для достаточно тренированных образцов и отожжённого анода, кислородосодержащие летучие продукты при разрядах в спектре зафиксированы не были (имеется в виду CO, CO₂). Как правило, данные летучие продукты возникают при длительном нагреве электронным током поверхности анода.

На рис. 4.22 приведены результаты эксперимента по исследованию уровня вакууума на процесс полевой эмиссии при подаче импульсов напряжения одинаковой треугольной формы в медленном режиме.

Для онлайн анализа регистрируемых масс-спектров был создан отдельный программный модуль (Рис. 4.23).



Рис.4.22. Корреляция эмиссионного тока и парциальных давлений летучих продуктов PS-SWCNT: повышение уровня вакуума микронапуском до 9 мкТорр (а), повышение уровня вакуума до 100 мкТорр (b). Зависимости от времени парциальных давлений летучих продуктов (азот, кислород, вода), уровня тока и полного давления для образца SWCNT



Рис.4.23. Интерфейс программы для анализа масс-спектров: (а) установка стробов, (b) визуализация амплитуды парциальных давлений, (c) построение кинетики парциальных давлений синхронно с временными реализациями тока и полного давления

Для исследования гистерезиса в форме восьмёрки и построения феноменологической модели, описывающей причины его возникновения, мы использовали нанокомпозитные LAFE на основе наночастиц: SWCNT "Tuball" (OCSiAl company, Novosibirsk, Russia), MWCNT "Taunit-M" и графен "G-111" (LLC NanoTechCenter, Tambov, Russia), помещённых в полистирольную матрицу. Рис.4.24 показывает SEM изображения исходных порошков. Параметры наночастиц: SWCNT имеют внешний диаметр ~ 2 нм и длиной ~ 10 мкм; MWCNT имеют внешний диаметр 8 – 15 нм и длину> 2 мкм; G-111 чешуйки имеют толщину 0.5 нм.



Рис.4.24. SEM-изображение хлопьев SWCNT (a), MWCNT (b) и G-111 (c).

На Рис.4.25 представлены спектры комбинационного рассеяния порошков MWCNT и G111. Как известно, в рамановском спектре углеродных материалов доминируют три максимума: G – графитоподобная полоса, связанная с sp2-связью атомов углерода в плоскости графена, D – полоса дефектов, связанная с нарушением симметрии графитового слоя, G '(2D) является обертоном D-диапазона [309].



Рис.4.25. Спектры комбинационного рассеяния порошков MWCNT (а) и графеновых хлопьев (b).

Существует множество одновременных колебаний атомов углерода в стенках MWCNT. Это приводит к появлению в G-полосе набора мод, неотличимых в спектре комбинационного рассеяния (в отличие от спектров SWCNT, где можно выделить индивидуальные пики G + и G- в G-полосе) [310]. Поэтому MWCNT имеют широкий пик G в спектре комбинационного рассеяния.

Отношение интенсивностей D-полосы и G-полосы характеризует дефектность CNT [311]. Для спектра на рис. 4.25а оно составляет ID / IG = 327/355 = 0.92. Литературные данные показывают, что этот уровень дефектности удовлетворительный.

Что касается материалов графена, оценка их качества основана на отношении пиков D, G и G '(2D). На рис. 4.25b можно наблюдать уширение полос D и G, а также небольшой пик G '(2D). Анализ пиковых отношений показал, что наш материал G-111 относится к восстановленному оксиду графена и содержит много дефектов.

Материал SWCNT «Tuball» хорошо изучен производителем. Его рамановские спектры можно найти на сайте.

Сравнение кривых ВАХ, измеренных для обученных излучателей показали, что характеристики излучения MWCNT-PS близки к характеристикам PS-SWCNT. Из-за большого диаметра нанотрубок MWCNT-PS имеет меньший коэффициент усиления поля, но его стабильность тока гораздо выше. PS- G111 показал наибольшее значение порогового поля и самую низкую стабильность тока.

Гистерезис в ВАХ нанокомпозитов нанотрубки/полистирол и графен/полистирол наблюдается как в "медленном", так и в "быстром" режимах сканирования.

Увеличение длительности сканирующих импульсов в "медленном" режиме приводит к уширению гистерезиса и приобретению им формы восьмёрки, что может быть связано с вкладом термоэмиссии за счёт джоулева разогрева эмиссионных наноцентров. При понижении амплитуды сканирующих импульсов наблюдается возникновение "обратного" гистерезиса, в остальных случаях он постепенно превращается в "прямой" гистерезис.

Существенное изменение уровня вакуума в измерительной камере не приводит к изменению амплитуды или формы гистерезиса вплоть до начала процесса выгорания эмиссионных центров.

Возникающая при высоких эмиссионных токах десорбция молекул воды также не приводит к изменению формы гистерезиса.

С постепенным увеличением амплитуды импульса напряжения в «медленном» режиме сканирования экспериментальные ВАХ образцов (все три вида) показали "прямой"

гистерезис. Уменьшение амплитуды напряжения сканирования привело к "обратный" гистерезис.

Ранее мы объясняли эти эффекты адсорбционно-десорбционными процессами на поверхности эмиттера, сопровождающимися десорбцией адатомов с поверхности анода в результате электронного удара [38a][40a]. Гипотеза была подтверждена массспектрометрическими данными, которые указывали на зависимость парциального давления CO₂ в межэлектродном пространстве от уровня эмиссионного тока.

Детальное исследование «медленной» ВАХ показало, что при стабильном состоянии (серия одинаковых импульсов напряжения сканирования) он имеет форму восьмёрки. Этот тип гистерезиса является производным от прямого гистерезиса.

Форма восьмёрки в ВАХ указывает на наличие нескольких конкурирующих физических процессов. Ниже приведена простая модель, объясняющая механизм возникновения восьмёркообразоного гистерезиса [53а].

В модели используются следующие аспекты: процессы адсорбции / десорбции молекул CO₂ (они увеличивают работу выхода центров эмиссии), два набора эмиссионных центров – высокие и низкие (это подразумевает неоднородность эмиссионной поверхности), Джоулев нагрев наноцентров (пропорционален соответствующему эмиссионному току), изменение концентрации CO₂ в межэлектродном пространстве (вызвана электронно-стимулированной десорбцией на поверхности анода).

Весь процесс роста и падения эмиссионного тока может быть представлен несколькими характерными состояниями эмиттера, которые отмечены на Рис.4.26а заглавными буквами и схематично показаны на Рис.4.26b.



Рис. 4.26. Восьмиугольный гистерезис ВАХ для эмиттера графен / PS, зарегистрированный в режиме «медленного» сканирования (а) (временные зависимости напряжения и тока на вставке) и соответствующей феноменологической модели адсорбциидесорбции (b).

А – это состояние, при котором все эмиссионные центры покрыты адатомами.

В – при повышении напряжения высшие центры в первую очередь избавляются от адатомов (это связано с тем, что основной ток эмиссии проходит через них, поэтому они первыми нагреваются и, кроме того, действующие на них пондеромоторные силы выше, так как Их коэффициенты усиления поля больше).

С – это промежуточное состояние излучателя, при котором процесс десорбции проходит от высоких центров эмиссии к низким.

D – адатомы покрывают лишь небольшую часть низких центров.

E – излучатель полностью лишён адатомов (обратите внимание, что это, конечно, только качественное приближение).

F – падение напряжения приводит к началу адсорбции в низкоэмиссионных центрах (высокие центры все ещё очень активны и, кроме того, нагреты). Однако эта адсорбция более интенсивна, чем в состоянии D, так как концентрация адатомов в межэлектродном пространстве в ходе эксперимента увеличилась (за счет электронно-стимулированной десорбции молекул CO₂ с поверхности анода). Поэтому ток эмиссии состояния F ниже тока состояния D.

G – состояние излучателя равно по своим характеристикам состояние C (это точка пересечения ветвей восьмипозиционной ВАХ)

Н – начало адсорбции для высоких центров, но из-за достаточного нагрева этих эмиттерных областей током эмиссии число центров, покрытых адатомами, меньше, чем в состоянии В. Следовательно, наблюдаемый ток эмиссии в состоянии Н выше, чем в состоянии В.

В конце концов, эмиттер охлаждается, покрывается адатомами и возвращается в состояние А.

Для подтверждения гипотезы нами было проведено компьютерное моделирование процессов адсорбции-десорбции на поверхности многоострийного полевого эмиттера с нормальным распределением эмиссионных центров по FEF [28p]. Моделирование ВАХ показало, что вероятностные адсорбционные процессы позволяют получить различные формы гистерезиса: прямой, обратный, восьмёркообразный (рис. 4.27)



Рис. 4.27. Результат моделирования обратного и восьмёркообразного гистерезиса и сравнение его с реальными ВАХ (см. вставки) [28p].

Мы получили и сравнили эмиссионные характеристики трёх типов полевых эмиттеров на основе нанокомпозитов: полимерной матрицы с различными наноуглеродными наполнителями (графен G111 и нанотрубки – MWCNT Taunit-M и SWCNT Tuball). Разработанная многоканальная компьютерная техника с двойным режимом питания позволила изучить форму и поведение соответствующих BAX и построить феноменологическую модель гистерезиса эмиссионных характеристик.

4.4. Тест на соответствие полевой эмиссии

Реальные полевые эмиссионные устройства (или катодные системы) всегда встроены в электрические схемы, содержащие приборы для измерения напряжения U_m и тока I_m . «Идеальным» устройством можно считать такое усройство, где значения U_m и I_m определяются только эмиссионной теорией и неизменной геометрией системы. Однако многие измерительные установки далеко не идеальны, а измеряемые значения тока и напряжения могут зависеть от других факторов, таких как: наличие последовательного сопротивления в измерительной цепи, изменение геометрии эмиссионной системы в ходе эксперимента, изменение параметров эмиттера при десорбции адсорбатов и в результате нагрева, потери на излучение и др. В работах [30][31] был сделан вывод, что весьма большое количество публикаций, применяющих FN-type уравнения, содержат численные оценки поля вблизи поверхности эмиттера, величины которых не соответствуют моделям и принципам, лежащим в основе квантовомеханической теории полевой эмиссии. В этих случаях традиционные процедуры анализа графиков ВАХ-ФН могут генерировать ложные результаты при определении эффективного FEF и эффективной площади эмиссии при заданной работе выхода. В работе [31] Р. Форбсом был предложен тест, проверяющий соответствие реального полевого эмиттера классической теории полевой эмиссии (так называемый тест на «ортодоксальность»). Ортодоксальный тест представляет собой электронную таблицу, которую можно загрузить с веб-сайта Королевского общества. Экспериментатор может вручную ввести данные графика ВАХ-ФН от своих эмиттеров в эту электронную таблицу, чтобы найти диапазон так называемого масштабированного поля барьера *f*, который является относительным параметром.

Идея теста заключается в расчёте наклона S^{fit} экспериментальной ВАХ-ФН и, далее, с его помощью определении нижнего и верхнего значений безразмерного поля, советующих нижнему и верхнему значению диапазона приложенного напряжения. Покажем, что эта процедура справедлива для любых видов представления графиков измеренной ВАХ (значения тока и напряжения, макроскопической плотности тока, макроскопической напряжённости поля, а также любые их комбинации).

Запишем уравнение полевой эмиссии без τ^{-2} – предэкспоненциального барьерного фактора, обычно близкого к единице, обозначив это уравнение как «ядро» (основная часть настоящего уравнения, учитывающего τ^{-2} и другие отклонения от «нормы»):

$$J_k^{SN} = a\varphi^{-1}F^2 \exp(-\nu b\varphi^{3/2}/F)$$
(4.20)

здесь F – поле, обеспечивающие эмиссию, ν – безразмерный барьерный фактор. В безразмерном виде с учётом (1.132) (1.133) это уравнение будет выглядеть так:

$$J_k^{SN} = \theta(\varphi) f^2 \exp(-\eta(\varphi) v(f) / f)$$
(4.21)

В общем же виде уравнение полевой эмиссии можно записать через X (локальное поле, макрополе, приложенное напряжение, безразмерное поле) и Y (плотность тока, макроскопическая плотность тока, регистрируемый эмиссионный ток):

$$Y = C_{XY}X^2 \exp(-\nu_X B_X^{el}/X) \tag{4.22}$$

где

$$B_X^{el} = b\varphi^{3/2}/c_X \tag{4.23}$$

Здесь индекс у барьерного фактора v_X подчеркивает функциональную зависимость от *X*, c_X – имеет смысл FEF (в широком смысле слова β или ξ , безразмерное и размерное FEF, соответственно), индекс "el" обозначает, что в данном сомножителе форма барьера не учитывается, то есть является треугольной.

Возьмём логарифм и введём функцию *L*:

$$L(X^{-1}) = \ln(Y/X^2) = \ln(\mathcal{C}_{XY}) - \nu_X B_X^{el} / X$$
(4.24)

Возьмём производную (найдём наклон графика):

$$S_{XY} = \frac{dL(X^{-1})}{dX^{-1}} =$$

= $d\ln(C_{XY})/dX^{-1} - (B_X^{el}/X)dv_X/dX^{-1} - (v_X/X)dB_X^{el}/dX^{-1} - v_X B_X^{el}$ (4.25)
Разделим на B_X^{el} и введём:

$$\sigma_{XY} = -\frac{S_{XY}}{B_X^{el}} = -d\ln(C_{XY})/dX^{-1})/B_X^{el} + (v_X/X/B_X^{el})dB_X^{el}/dX^{-1} + (X^{-1})dv_X/dX^{-1} + v_X$$
(4.26)

В упрощённом виде для теста на ортодоксальность будем считать, что нет функциональной зависимости FEF от приложенного напряжения для c_x (или, что то же самое, для B_X^{el}). Будем считать, как считали раньше для предэкспоненциального τ_F^{-2} , что C_{XY} не зависит или слабо зависит от поля или тока (например, нет нагрева эмиттера), поэтому справедливо оставить только два последних члена:

$$\sigma_{XY} \approx (X^{-1}) \mathrm{d}\nu_X / \mathrm{d}X^{-1} + \nu_X \tag{4.27}$$

От X перейдём к безразмерному полю f:

$$X = f X_R \tag{4.28}$$

и помним $\eta = b\varphi^{3/2}/F_R = bc_S^2\varphi^{-1/2}, F_R = c_S^{-2}\varphi^2$ и нет препятствий не считать, что $f = F/F_P = X/X_P$ (4.29)

$$f = F/F_R = X/X_R \tag{4.2}$$

Возьмём дифференциал:

$$d(X^{-1}) = d(f^{-1}X_R^{-1}) = -f^{-2}X_R^{-1}df$$
(4.30)

С учётом (4.30) перепишем уравнение (4.27) в виде:

$$\sigma_{XY} = v + (X^{-1}fX_R)(-f)dv/df = v - fdv/df$$
(4.31)

Существует математическая функция:

$$s(x) = d(v/x)/d(1/x) = v + ux = v - xdv/dx \approx 1 - x/6$$
(4.32)

Сравнивая с предыдущей функцией, имеем:

$$\sigma_{XY} = s(f) = v - f dv/df \approx 1 - f/6 \tag{4.33}$$

Пусть *f* слабо меняется и равно 0.3, тогда
$$s(f) \approx 0.95$$

Найдём наклон функции ФН от безразмерного поля *f*:

$$J/(F_R^2 f^2) = (\theta/F_R^2) \exp(-\eta v/f)$$
(4.34)

$$L(f^{-1}) = \ln(\theta/F_R^2) - \eta v/f$$
(4.35)

$$S_f = \frac{\partial L(f^{-1})}{\partial f^{-1}} = -\frac{\eta \partial (\nu/f)}{\partial f^{-1}} = -\eta \left(\nu - \frac{f d\nu}{df}\right) = -\eta s(f)$$
(4.36)

Теперь найдём по аналогии для производной по X^1 :

$$S_X = \frac{\partial L(f^{-1})}{\partial X^{-1}} = \frac{\partial L(f^{-1})}{\partial (\frac{1}{fX_R})} = -\eta \frac{d(\frac{v}{f})}{df^{-1}} X_R = -\eta s(f) X_R = S_f X_R = S_f \frac{X_R}{f}$$
(4.37)
Известно, что ВАХ в координатах ФН имеет практически линейный вид со слабыми функциональными зависимостями. Существует тангенциальный метод, в котором также, как и в уравнении касательной берётся производная в точке *t*.

Аппроксимирующие уравнение записывается в виде:

$$L(X^{-1}) = \ln(R^{tan}) + S^{tan}X^{-1} = \ln(\rho_t C_{XY}) - \sigma_t B_X^{el} / X$$
(4.38)

где

$$\sigma_t = \sigma_{XY}(X_t^{-1}) \tag{4.39}$$

В итоге мы имеем два уравнения:

$$L(X_t^{-1}) = \ln(\mathcal{C}_{XY}) - \nu(f_t) B_X^{el} X_t^{-1}$$
(4.40)

$$L(X_t^{-1}) = \ln(\rho_t C_{XY}) - \sigma_t B_X^{el} X_t^{-1}$$
(4.41)

Вычитая одно из другого, получим:

$$\ln(\rho_t) = (\sigma_t - \nu(f_t)) B_X^{el} X_t^{-1}$$
(4.42)

На основании линейной аппроксимации экспериментальных данных можно получить *S^{fit}* и *R^{fit}*. Можно записать:

$$S^{fit} = -\sigma_t B_X^{el} \tag{4.43}$$

$$R^{fit} = \rho_t C_{XY} \tag{4.44}$$

Очевидно, что наклон в каждой точке кривой ФН можно записать как:

$$S^{tan} = S_X = -\eta s(f) \frac{x}{f} \tag{4.50}$$

В точке t наклоны S^{tan} и S^{fit} должны совпадать:

17

$$S^{fit} = -\eta s(f_t) \frac{X_t}{f_t} \tag{4.51}$$

Таким образом мы получили формулу теста на полевую эмиссию, которая позволяет проверить соответствие экспериментальных данных классической теории. Это соотношение для наклона, полученного из эксперимента и безразмерного поля f для конкретного значения X:

$$f = -\eta s(f) \frac{x}{s^{fit}} \tag{4.52}$$

Если использовать $s(f) \approx 0.95$, то формула будет иметь вид:

$$f = -0.95\eta \frac{x}{s^{fit}} \tag{4.53}$$

Если же взять аппроксимацию $s(f) \approx 1 - f/6$, то формула в приближении первого порядка будет иметь вид:

$$f = -(1 - f/6)\eta \frac{X}{S^{fit}}$$
(4.54)

Основным параметром для расчёта безразмерного поля f является S^{fit} .

На практике определяются два значения f_1 и f_2 , соответствующие X_1 и X_2 ($U_1 \div U_2 -$ диапазон прикладываемых напряжений):

$$f = -0.95\eta U/S^{fit}$$
(4.55)

Важным моментом, является наблюдение за поведением f в зависимости от наблюдаемого тока. Чаще всего наблюдается увеличенное значение f при малых токах. Это свидетельствует о значительно больших FEF для низких напряжений, чем при максимальных значениях приложенного напряжения.

Рассмотрим ситуацию f < 0.15. При низких напряжениях и малых FEF полевой эмиссии быть не может. Скорее всего это термоэмиссия. Ситуация f > 0.45 – при таких больших полях FEF должен быть крайне высоким. Как показывает опыт разумные значения FEF лежат где-то в диапазоне 500 – 1500.

В ряде работ сообщается об эмиссии при экстремально низких напряжениях. Либо теория ФН (Мерфи-Гуда 1956) не применима к таким явлениям. Либо, как должно следовать из наклона ВАХ-ФН, это эмиттеры имеют очень высокие FEF. Такие эмиттеры будут противоречить условиям полевой эмиссии при больших напряжениях. Поэтому нет достоверных свидетельств, что подобные эмиттеры масштабируются, то есть что они будут способны работать при больших напряжениях и токах.

Результатом применения (4.55) является диапазон извлечённых значений $f: f_l < f_{extr} < f_2$. Для теста на ортодоксальность этот диапазон сравнивается с набором из четырёх определенных значений $f \{f_{lb} < f_{low} < f_{up} < f_{ub}\}$.

Для $\varphi = 4.50$ эВ набор равен {0.10, 0.15, 0.45, 0.75}; наборы для других значений работы выхода могут быть выведены из таблицы 2 в работе [31] или, более точно из графика Рис.1.11в работе [65а].

Критерии проверки ортодоксальности таковы: (а) если извлечённый диапазон $f_1 \div f_2$ полностью лежит в пределах диапазона $f_{low} \div f_{up}$, то излучение считается ортодоксальным, а извлечённые значения FEF могут считаться надёжными («зелёный результат»); (b) если $f_1 < f_{lb}$, или $f_2 > f_{ub}$, или оба, тогда эмиссия считается явно неортодоксальной, и извлечённые значения FEF почти наверняка являются ложными (это «красная зона»); если диапазон $f_1 \div f_2$ лежит внутри диапазона $f_{low} \div f_{up}$, но часть диапазона $f_1 \div f_2$ лежит за пределами диапазона $f_{low} \div f_{up}$, то тест не является решающим и требуется дальнейшее исследование (это «оранжевая зона»).

Покажем, как использовать данный подход в реальном эксперименте.

В качестве объекта исследования мы использовали полимерный нанокомпозит PS-SWCNT (Tuball) и MWCNT-PS (Samsung). Площадь образца A_M составляла 0.78 см², d_{sep} =300 мкм. Был разработан специальный программный модуль (LabVIEW) для анализа ВАХ в режиме реального времени, реализующий тест на несоответствие классической теории полевой эмиссии (тест Форбса). Специальное окно включает в себя индикатор результатов испытаний. Примеры наблюдаемых зависимостей показаны на Рис.4.28.



Рис.4.28. Данные, полученные в режиме быстрого сканирования образца PC-SWCNT: (а) профили импульсов напряжения и тока, (b) соответствующая ВАХ, (c) ВАХ-ФН с линейной аппроксимацией для получения S_{fit} , (d) интерфейс программного модуля, который проводит «тест на ортодоксальность» для экспериментальной ВАХ в режиме онлайн.

Для теста мы использовали режимы быстрого и медленного сканирования высоким напряжением. Мы применили два варианта построения зависимости f от значения тока эмиссии. Вариант А: постепенно увеличивается диапазон напряжений ВАХ (U_1 и U_2) путём увеличения U_2 при фиксированном U_1 (начиная, с близких значений напряжений, диапазоном ~100 В). При этом удобно построить зависимость f_1 и f_2 от уровня максимального тока (в точке U_2).

Вариант Б: фиксируется верхнее напряжение U_2 и диапазон увеличивается в сторону меньших значений U_1 (также начиная с близких значений напряжений). При этом совершается построение зависимости f от текущего значения тока (в точке U_1).

Значение S^{fit} определяется линейной регрессией на точках данных в выбранном диапазоне.

Как видно из формулы $f = (-0.95\eta/S^{fit})U$, при условии, что $S^{fit} \approx const$, в случае варианта А зависимость f_2 будет иметь форму ВАХ, а f_1 – должна быть константой. В случае варианта В будет наблюдаться обратная ситуация: f_1 и f_2 поменяются местами. Для проверки была проведена обработка синтезированного сигнала (модельный ВАХ) методами А и В, которая подтвердила форму идеальных зависимостей.

На основании вышеизложенного можно утверждать, что единственная причина для изменений в f_l в варианте А – это изменение в наклоне при увеличении U_2 . Это изменение связано с тем, что экспериментальная ВАХ-ФН на самом деле не является прямой линией. Также изменение S^{fit} может возникнуть из-за «шума» в точках данных. В этом случае значение наклона (и, следовательно, полученное значение f_l) стабилизируется с ростом U_2 .

В ортодоксальной теории параметр f функционирует как масштабированное напряжение, а также масштабированное барьерное поле. Таким образом, если ситуация эмиссии ортодоксальна, можно ожидать, что график f_2 (I_2) будет иметь стандартный вид зависимости I(U).

Мы использовали (4.55) для извлечения значений f_1 и f_2 , которые соответствуют выбранному диапазону в характеристиках тока и напряжения от низких значений $\{I_1, U_1\}$ до высоких значений $\{I_2, U_2\}$. Многочисленные эксперименты с реальными эмиттерами показывают хорошее совпадение экспериментальных зависимостей f_1 и f_2 от I_1 и I_2 с теоретическими.

На Рис.4.29а показаны результаты, соответствующие анализу варианта A для BAX образца PS-SWCNT. Величина f_1 показывает начальное небольшое увеличение, а затем стабилизируется. Виден шум в точках данных вблизи I_{min} , что объясняет наблюдаемое поведение f_1 .

Для образца MWCNT-PS наблюдалось аналогичное поведение параметров *f*₁ и *f*₂ (Puc.4.29b). Они также не выходят за пределы «ортодоксальности» 0.15÷0.45. Это указывает на соответствие эмиссии классической теории ФН.

Однако параметры f_1 и f_2 на Рис.4.29b имеют меньшие значения, чем на Рис.4.29a. Это связано с более высоким наклоном графика ВАХ-ФН для MWCNT, так как, эффективные значения FEF для образца MWCNT-PS ($\gamma_C = 850$) меньше, чем у образца PS-SWCNT ($\gamma_C = 1300$) из-за разницы в радиусе нанотрубок.

Сканирование, выполненное на образце MWCNT-PS, с использованием достаточно высоких токов эмиссии (I_{max} около 10 мА), показало существенное отклонение зависимостей f_1 (I_2) и f_2 (I_2) от теоретических (Рис.4.30). Вместо стабилизации значение f_1 падает с ростом I_2 . Это указывает на то, что величина $|S^{fit}|$ наклона, установленного регрессией в соответствующем низковольтном диапазоне, неуклонно растёт. Из графика ВАХ-ФН видно, что в средней части диапазона величина локального наклона (наклон «касательной» к графику) немного уменьшается с увеличением U_2 и I_2 . Следовательно, наблюдаемая форма графика f_2 объясняется шумом точек данных на слаботочном хвосте графика. Тем не менее абсолютные значения параметров f_1 и f_2 при высоких токах попрежнему лежат в диапазоне "ортодоксальной эмиссии" 0.15 ÷ 0.45. Также проходит тест на высоких токах (до 10 мА) для образца PS-SWCNT.



Рис.4.29. Расчётные зависимости для быстрого сканирования на нанокомпозитном эмиттере: (a) ВАХ для PS-SWCNT и зависимость от границы диапазона сканирования параметров f_1 (темно-красная линия) и f_2 (зелёная линия), (b) ВАХ для MWCNT-PS и зависимость параметров f_1 (темно-красная линия) и f_2 (зелёная линия). Амплитуда импульсов тока эмиссии 1 мА.



Рис.4.30. Рассчитанные зависимости для быстрого сканирования при высоком импульсе тока на нанокомпозитном эмиттере MWCNT-PS: (а) зависимости параметров f_2 (зелёная линия) и f_1 (темно-красная линия) от края диапазона выборки из ВАХ-ФН (ток I_2), (b) график ВАХ-ФН для полного диапазона. Амплитуда тока составляла 10 мА.

Чтобы обеспечить правильное применение теста, мы сравнили различные режимы высоковольтного напряжения. На Рис.4.31 представлены результаты анализа ВАХ, зарегистрированной в медленном режиме при тех же амплитудах тока (*I_{max}* ~ 1 мА).

В медленном режиме параметры f_1 и f_2 имеют более сложную форму зависимостей даже при малых токах эмиссии, и данные больше не соответствуют ортодоксальным критериям в нижней части диапазона напряжений. Отметим, что зависимости f_1 и f_2 в медленном режиме оказались по форме похожи на зависимости, полученные в быстром режиме при больших токах ($I_{max} \sim 10$ мА).



Рис.4.31. Тест для экспериментальной ВАХ образца MWCNT-PS(Samsung), полученной в медленном режиме сканирования: (а) профили импульсов сканирующего напряжения и эмиссионного тока, (b) зависимости параметров f_1 (зелёная линия, онлайн) и f_2 (темно-красная линия, онлайн) от края диапазона I_2 , (c) ВАХ-ФН для полного диапазона.

Мы привели в качестве примеров лишь малую часть результатов тестирования различных нанокомпозитных LAFE. Во всех случаях при использовании режима быстрого сканирования полученные значения *f* находились в пределах ожидаемого диапазона, то есть

эмиттеры соответствовали классической теории ФН. Это указывает на то, что эти эмиттеры из углеродных наночастиц являются достаточно хорошими проводниками.

Однако мы также наблюдали сильное влияние шума в экспериментальных данных (особенно на слаботочном хвосте графика ВАХ-ФН) на формы кривых. То есть при расчёте значений *f* целесообразно исключать данные, содержащие повышенный шум.

4.5. Исследование двухкомплектного набора ВАХ

Для практических целей необходимо правильно оценивать геометрию и число эмиттеров, составляющих поверхность катода. Это важные характеристики, необходимые для прогнозирования стабильности тока, значений предельных токов и пороговых напряжений. В результате обработки ВАХ в координатах ФН получают эффективные или действующие значения FEF и FEA. Однако возникает вопрос о корректности описания ансамбля из наноострий с помощью классической зависимости ФН. В настоящее время делаются попытки ревизии основной формулы полевой эмиссии, обсуждаются вопросы её применимости для углеродных наноструктур в принципе, или, по крайней мере, границы её применения.

Надо отметить, что чёткого определения, что такое коэффициент усиления поля, а также площадь эмиссии, в литературе пока не существует. Вопросам оценки площади эмиссии посвящён ряд наших недавних публикаций [41a][56a].

Ясно, что первичным параметром является коэффициент усиления поля, который связывает внешнее приложенное поле и концентрацию силовых линий на поверхности острия эмиттера из-за особенности его геометрии. Обычно FEF для большинства эмиттеров составляет ~500-1500, хотя коэффициент равный единице в принципе достижим в современных экспериментальных условиях. Существует три подхода к вычислению FEF: (1) аналитический (вывод аналитических уравнения [312] и полуэмпирические способы [314]); (2) расчётный (путём моделирования двухмерных [315] и трёхмерных полей [316][317]); (3) оценка эффективного FEF из ВАХ-ФН [87].

Для одиночных острий используют два вида FEF: размерный и безразмерный. Основное отличие – зависимость FEF от высоты эмиттера или отсутствие такой зависимости. Для многоострийных эмиттеров чаще используют безразмерный FEF.

Исторически первым стал широко применялся размерный FEF [56] для одноострийных систем. Это понятно, так как в случае протяжённых одноострийных систем, длина острия уже не имеет значения, и FEF определяется как размерный коэффициент

пропорциональности между эмиссионным полем и приложенным напряжением и рассчитывается обычно через радиус закругления эмиттера.

В тоже время для одноострийных эмиттеров, расположенных вблизи анода, расстояние до анода принимает важное значение. Проведённые эксперименты [318] указывают на замечательную масштабную инвариантность ВАХ измеренных на разном расстоянии d от вершины острия до анода (от нескольких нанометров до нескольких миллиметров), путём наблюдения за "схлопыванием" семейства кривых ВАХ в одну единственную кривую при пересчёте напряжения U в макроскопическую напряжённость. Согласно работе [319] аналитическое выражение для семейства ВАХ подчиняется степенному закону.

С помощью программного пакета COMSOL мы провели в работах [58a] трёхмерное моделирование электрических полей на поверхности как для одиночного, так и многоострийного плоского эмиттера (LAFE) при различном межэлектродном расстоянии. Была получена степенная зависимость величины поля на вершине проводящего острия (катода) от расстояния между остриём и анодом, и линейная зависимость для плоскопараллельного случая. Расчётные данные хорошо согласуются с проведёнными экспериментами для вольфрамового острия и массива из углеродных нанотрубок.

Сейчас, с развитием многоострийных структур LAFE, когда межэлектродное расстояние много больше высоты наноразмерных или микроскопических эмиттеров, чаще используется безразмерный FEF, который весьма приблизительно равен 0.7 от отношения высоты к радиусу закругления. Более точным приближением является формула Эдкомбе [320]. Активная работа по выводу аналитических формул для острий различной формы прослеживается в работах Бизваса [312][313].

Для LAFE важным условиям является плоскопараллельность электродов, а также точное определение расстояния между электродами. Например, погрешность измерений в 10 мкм может привести к ошибке в оценке FEF на несколько десятков.

Однако в большинстве случаев многоострийный эмиттер представляет собой набор острий с различными высотами и расстояниями между ними. Число таких эмиссионных центров заранее не определено. Даже учитывая возможности современной вычислительной техники, проведение моделирования полной поверхности эмиттера представляется сложной задачей. Чтобы уменьшить число степеней свободы, необходимо иметь представление о законе распределения эмиссионных центров.

Недавние усилия исследователей были направлены на улучшение интерпретации получаемых ВАХ-ФН, поскольку теоретическая зависимость является слабонелинейной [18]. Слабонелинейная зависимость может возникать из-за зависимости величины области

эмиссии от напряжения, которая обсуждалась для одиночных острий в работе [321]. Таким образом, возникают проблемы, связанные с надёжным способом извлечения характеристик LAFE из графика BAX-ФH.

Некоторые известные возможные причины нелинейности ВАХ-ФН можно описать следующим образом. Если электронная эмиссия описывается SN барьером, построение теоретической ВАХ-ФН даст кривую, слегка изгибающуюся вниз.

Уменьшение FEF с ростом напряжения рассматривалось в работах [322]. Теоретические эффекты влияния пространственного заряда изучались в работах [323][324]. Активно обсуждается в теоретических работах влияние малого радиуса кривизны эмиттера (< 20 нм) [12][325].

Эффекты использования большого последовательного сопротивления в некоторых схемах измерения ВАХ, или слабопроводящих подложек (например, эмиттеры на основе кремниевых структур или наноалмазов), можно рассматривать как частую причину эффектов «насыщения» на графиках FN, которые часто приводят к ненадёжным результатам. Эта проблема подробно обсуждалась в работах [326][327][328][329].

Однако для металлического типа проводимости и в режимах больших токов наблюдается обратный эффект: изгиб вверх формы графика ВАХ-ФН. По всей видимости, загибы ВАХ-ФН (а точнее в координатах МЛ) наблюдались ещё в работе Лоуренца в 1929 г. [42][84][330]. Известен ряд работ, например [331], где также наблюдался подобный эффект.

В работе [84] была предложена модель в виде двухкомпонентного представления FEF. Теоретические расчёты показали при каких соотношениях FEF и FEA в модельной BAX-ФН наблюдается излом и загиб вверх. Мы в наших работах также экспериментально наблюдали подобные загибы вверх.

Постановка задачи заключается в экспериментальной проверке возможности многокомпонентного описания реального LAFE эмиттера. Для решения необходимо сделать удобное теоретическое описание двухкомпонентной модели LAFE, выбрать расчётные уравнения для синтеза BAX, внедрить метод онлайн захвата характеристик эмиттера и одновременного двух- и более компонентного синтеза сигнала.

Двухкомпонентная модель LAFE

Перед тем, как расписать двухкомпонентную модель [84] в удобном виде для сопоставления с экспериментальными результатами, введём необходимые обозначения и приближения.

Обозначим через J_L локальную плотность тока эмиссии (локальная ECD) в точке на поверхности полевого эмиттера. Ясно, что J_L варьируется от точки к точке на поверхности. Прогнозируемые значения J_L зависят от конкретной используемой теории, а также от

значений (в рассматриваемой точке) локальной функции работы выхода ϕ_L и локального электрического поля F_L . Это поле F_L называется локальным барьерным полем и определяет величину туннельного барьера на границе эмиттер / вакуум.

Для заданного напряжения U_m , подаваемого между эмиттером и анодом, локальное поле F_L , действующее на каждый элемент поверхности, имеет чётко определённое значение. Общий эмиссионный ток от эмиттера *I* будет определяется суммированием элементарных токов *dI* от разных элементарных поверхностей реальной области dA_R и значением локальной работы выхода ϕ_L :

$$I = \int J_L(\varphi_L, F_L) \, dA_R \tag{4.56}$$

Наиболее точным подходом является определение этого интеграла с помощью компьютерного моделирования для рассчитанного распределения поля по поверхности эмиттера конкретной формы. Однако на практике приходится применять приближенные подходы [14]. Рассмотрим некоторую точку «С» на поверхности эмиттера, которая является «характеристикой» излучателя (в моделировании «С» обычно берётся на вершине эмиттера) и запишем результат интегрирования в виде:

$$I = A_n J_C \tag{4.57}$$

здесь J_C – локальная плотность тока в характеристической точке «С».

 A_n называется условной эмиссионной площадью и является приблизительной мерой «физической области», из которой происходит эмиссия. Фактическое значение A_n зависит от многочисленных факторов, включая выбор точки «С», формы эмиттера и деталей используемой теории эмиссии.

Запишем общее выражение для J_C , выразив его через характеристическую базовую (kernel) локальную плотность тока J_{kC} :

$$J_C = \lambda_T \tau^{-2} J_{kC} \tag{4.58}$$

Подставляя (4.58) в уравнение (4.57), получим:

$$I = A_n J_C = A_n \lambda_T \tau^{-2} J_{kC} = A_f J_{kC}$$
(4.59)

А_f называется формальной эмиссионной площадью.

Это уравнение важно для построения теоретической ВАХ, когда поле в точке «С», может быть задано. В реальной ситуации ни локальные, ни характеристическое поля измерены быть не могут. Поэтому параметр площади получают из графика ВАХ-ФН. При использовании приближения (уравнения) Элинсона-Шредника (как будет показано ниже), такая площадь (а также FEF) могут называться эффективными. Эффективная площадь, исходя из структуры формулы, оказывается ближе к условной площади. К сожалению, в настоящее время для эмиттера с реальной геометрией, никто не может надёжно предсказать

(или экспериментально определить) точную взаимосвязь между локальной площадью эмиссии (для одного эмиссионного центра) и эффективной.

Мы провели расчёт полей для эмиттера в виде полусферы на цилиндрическом основании [58a]. Наши расчёты показывают, что при использовании характеристической плотности тока на вершине полусферы, её эмиссионная площадь занимает примерно 0.7 от площади эмиттера, обеспечивающей полный эмиссионный ток.

При изучении BAX LAFE (особенно LAFE на основе неориентированных углеродных нанотрубок) естественно предположить, что общий ток эмиссии I определяется суммированием токов из отдельных наборов эмиссионных центров. Каждый набор состоит из n_i одинаковых излучателей со своими эмиссионными токами I_L^i :

$$I = \sum_{i}^{N} n_i I_L^i \tag{4.60}$$

Ток эмиссии каждого локального (одного) эмиссионного центра, как было показано выше (4.56), можно воспринимать как интеграл по его эмитирующей поверхности *A_s*:

$$I_L^i = \int_{A_S^i} J_L^i dA \tag{4.61}$$

где *N* – общее число наборов эмиссионных центров.

По аналогии с условной площадью эмиссии, предположим, что каждый эмиссионный центр имеет одинаковую плотность тока для некоторой небольшой площади *A_n* (условной площади эмиссии). Каждый из наборов может характеризоваться своим FEF и размером эмитирующей площадью.

$$\int_{A_{S}^{i}} J_{L}^{i} dA \approx J_{C}^{i}(\gamma_{i}) A_{n}^{i}$$

$$\tag{4.62}$$

Тогда полный ток можно получить суммированием по всем наборам центров:

$$I = \sum_{i}^{N} n_{i} \int_{A_{c}^{i}} J_{L}^{i} dA \approx \sum_{i}^{N} n_{i} J_{C}^{i}(\gamma_{i}) A_{n}^{i}$$

$$(4.62)$$

Воспользуемся упрощённой моделью многоострийного эмиттера, предложенной в работе [84]. Распределение эмиттеров по FEF можно свести к бинарному набору, γ_1 и γ_2 с условием $\gamma_1 > \gamma_2$. При этом считается, что соотношение числа центров в группах: $\rho(\gamma_1) < \rho(\gamma_2)$. Иными словами, коротких эмиттеров значительно больше, чем длинных.

Перепишем выражение для полного тока для двухнаборного распределения FEF по аналогии с формулой (10) из [84], где n_L – число наноцентров, A_L – площадь основания наноцентра, σ – показатель эффективности условной площади единичного полевого эмиттера (A_L / A_C). Введём A_e^i для обозначения суммарной площади эмиссии для всех эмиттеров, имеющих γ_i FEF:

$$I = \sum_{i=1}^{2} \rho(\gamma_i) J_c^i(\gamma_i) \sigma A_L n_L = \sum_{i=1}^{2} J_c^i(\gamma_i) A_e^i$$

$$\tag{4.63}$$

Если число эмиттеров в каждом из наборов известно, то выражение преобразуется:

$$I = N_1 J_c^{(1)} A_n^{(1)} + N_2 J_c^{(2)} A_n^{(2)}$$
(4.64)

В результате, задача вычисления I в модели излучателя с двумя наборами сводится к вычислению двух теоретических ВАХ (построенных с адекватной моделью для вычисления J_C) с соответствующими им FEF и общей условной площадью, а именно, γ_i , N_i и A_n^i соответственно.

В реальном эксперименте из наклона ВАХ-ФН мы получаем эффективное значение FEF, а затем и эффективное значение FEA. Значение FEA, как следует из нашей работы [59а] имеет зависимость от напряжения и не равна значению на вершине острия. То есть A_{eff} характеризует некую эффективную площадь эмиссии, которая определяется из наклона ВАХ-ФН γ_{eff} . Задача сводится к формированию двух ВАХ со своими значениями $\gamma_2 <$

$$\gamma_{eff} \cong \gamma_1 \gg \gamma_{eff}, A_e^2 > A_{eff} \gg A_e^1:$$

$$I = J(\gamma_1)A_e^1 + J(\gamma_2)A_e^2.$$
(4.65)

Дополнительная информация о символах, используемых при обсуждении модели, представлена в таблице Приложения М.

Выберем базовые формулы для синтеза ВАХ. За основу возьмём две формулы: приближение Элинсона-Шредника (2.23) и формулу с учётом полевой зависимости во всём диапазоне приложенного напряжения в безразмерном виде (1.118), а также формулу для базовой плотности тока в виде:

$$J_k = J_{kC} / 1.1 \tag{4.66}$$

Для исследования мы выбрали эмиттеры, изготовленные на основе неориентированных нанокомпозитов CNT в полимере: PS-SWCNT(Tuball) и MWCNT-PS(Tunit-M). Образцы были установлены на расстоянии от анода $d_{sep} = 350$ мкм и $d_{sep} = 300$ мкм, соответственно. Максимумы токов достигали величин $I_M = 3$ мА и $I_M = 3.5$ мА. На Рис.4.32 показаны их SEM. Наиболее заметный эффект изгиба ВАХ-ФН проявился у одностенных CNT.



Рис.4.32. SEM изображения плёнок PS-SWCNT(Tuball) и MWCNT-PS(Tunit-M)

На Рис.4.33 показан экспериментальный ВАХ для MWCNT LAFE в сильноточных режимах, когда максимальный ток составляет 20 мА для $d_{sep} = 300$ мкм. ВАХ-ФН имеет изгиб вверх при увеличении напряжения.



Рис.4.33. ВАХ нанокомпозита MWCNT-PS(Tunit-M). На вставке показан соответствующий ВАХ-ФН. Кривые 1-3 – модельные ВАХ, построенные на основе эффективных FEF и FEA для формул (2.23), (4.66) и (1.118), соответственно.

Масштабированное барьерное поле, полученное из экспериментальных данных, составляет f = 0.47, что близко к верхнему пределу, приемлемому для полевой эмиссии (при $\varphi = 4.6$ эВ).

Оценим эффективные FEF (
$$\gamma_{eff}$$
) и FEA (A_{eff}):

$$\gamma_{eff} = -s_t b \varphi^{3/2} d_{sep} / S^{ru} \tag{4.67}$$

$$A_{eff} = \Lambda^{SN} R^{fit} \left(S^{fit} \right)^2 \tag{4.68}$$

где $S^{\hat{l}t}$ и $I^{\hat{l}t} = \ln(R^{\hat{l}t})$ обозначают наклон и отсечку.

Из уравнений находим $\gamma_{eff} \approx 982$ и $A_{eff} \approx 6.81 \cdot 10^3$ нм².

Сплошные линии на Рис.4.33 показывают численный расчёт для уравнений (2.23), (4.66) и (1.130). Видно, что уравнения плохо описывают экспериментальную ВАХ несмотря на то, что в координатах ФН кривые почти неотличимы (при низких напряжениях).

Применим двухкомпонентную модель, которая была предложена выше.

Мы реализовали онлайн синтез (подгонку) ВАХ непосредственно в самом полевом эксперименте. Для синтеза двухкомпонентной ВАХ был написали специальный программный модуль. Вначале, на основании захваченного сигнала строится линейная аппроксимация и согласно уравнению Элинсона-Шредника (2.23) определяются эффективные FEF и FEA. По полученным оценочным данным строится набор синтезированных ВАХ различными теоретическими приближениями основного уравнения полевой эмиссии:

 $I = A_e \tau^{-2}(f)\theta(\varphi)f^2 \exp(-\eta(\varphi)v(f)/f)[\pi p/\sin(\pi p)]$ (4.69) где $p = k_B T(3/2)\tau(f)\eta(\varphi)\varphi^{-1}/f.$

Порядок подбора двухкомпонентной ВАХ-ФН: сначала подбирается наклон для участка ВАХ-ФН с большими напряжениями, этому наклону соответствует пониженный FEF. Затем подбирается вторая ВАХ для малых напряжений. В результате аппроксимации получаются зависимости, представленные на Рис.4.33. Для MWCNT LAFE было получено $\gamma_l \approx 1400$, $N_l A^l \approx 1.1 \cdot 10^2$ нм², $\gamma_2 \approx 950$ и $N_2 A^2 \approx 1.97 \cdot 10^4$ нм². Для SWCNT LAFE было получено $\gamma_l \approx 1750$, $N_l A^l \approx 1.5 \cdot 10^2$ нм², $\gamma_2 \approx 890$ и $N_2 A^2 \approx 9.7 \cdot 10^5$ нм². Отличия в FEF у двух компонент – в 1.5 раза, а в площади эмиссии FEA – на 3 порядка.

Важно отметить, что все модельные ВАХ-ФН в области выбранных диапазонов (1) и (2) удовлетворяют условиям теста на полевую эмиссию.

Рис.4.34 показывает экспериментальные ВАХ для каждого LAFE и соответствующие модельные кривые, простроенные на основе уравнения (1.118).



Рис.4.34. Экспериментальные ВАХ (кружки) для (a) MWCNT LAFE с $d_{sep} \sim 300$ мкм и (b) SWCNT LAFE с $d_{sep} \sim 350$ мкм. Результаты синтеза ВАХ двухкомпонентной моделью с использованием полного уравнения полевой эмиссии (1.130). Красные и синие линии представляют вклад в макроскопический ток двух наборов эмиттеров. Пересечение продлённых линий тренда, построенных для областей (1) и (2) на экспериментальной ВАХ-ФН, показывает общее искривление ВАХ-ФН для MWCNT (c) и SWCNT (d)

Видно, что двухкомпонентные модели хорошо подходят для описания экспериментальных результатов обоих LAFE для всего диапазона напряжений.

Следует отметить, что изменение работы выхода, связанной с наличием / отсутствием адсорбатов на эмиссионных, может также влиять на эффективные значения FEF. Однако в этом случае, если мы предположим, что эти изменения являются основной причиной нелинейностей графиков ВАХ-ФН, то следует ожидать узких распределений локальных эффективных FEF центров эмиссии. Однако этого не наблюдается при анализе распределения эмиссионных центров по оптимальной яркости свечения в эксперименте (Puc.4.35). Кроме того, нам не удалось произвести удовлетворительную подгонку ВАХ двухкомпонентным набором только лишь за счёт разницы в работах выхода. Отметим, что изменение работы выхода с учётом наиболее вероятных видов адсорбатов не может быть слишком высоким (разумное значение составляет ~0.3 эВ).



Рис.4.35. Экспериментальная гистограмма распределения яркости эмиссионных центров для SWCNT, измеренная при низком уровне тока (*I_M* ~ 660 мкА)

Второй аргумент касается влияния температуры на изгибы ВАХ-ФН. В принципе, мы могли регулировать не только значения FEF и FEA, но и температуру эмиттера, используя полное уравнение Мерфи-Гуда (4.69). Однако, как было показано, разрушение полимерной матрицы начинается при температуре ~ 350 ⁰C. Это указывает на то, что мы работаем в режиме холодной полевой эмиссии. То есть фактор, связанный с температурой в уравнении MG, пренебрежимо мало влияет на форму графика. Это поддерживает наши представления о том, что геометрия LAFE является основным фактором, обеспечивающим нелинейность ВАХ. Действительно, судя по изображения SEM (Puc.4.32), LAFE очень неоднородны.

С применением методики обработки картин свечения [66а] были получены профили распределения эмиссионных центров по яркости (Рис.4.35). Гистограммы имели два пика,

по форме похожие на двухкомпонентный набор, состоящий из двух нормальных распределений.

Исследования свечения образцов были произведены при низких уровнях тока. Это обосновано вопросами, связанными с защитой люминофорного покрытия от выгорания. Действительно, длительные измерения на уровне выше 2 мА могут привести к разрушению экрана тонкого стекла с люминофором.

При изменении напряжения в гистограммах яркости эмиссионных центров наблюдается сдвиг в области с малыми яркостями («низкие» эмиссионные центры): с увеличением напряжения распределение с меньшими FEF смещается влево, при этом количество светящихся точек на люминофоре, и, соответственно, количество эмиссионных центров (с низкими FEF) увеличивается. Другими словами, с ростом напряжения в работу вступают участки эмиссии с более низкими значениями FEF.

Известно, что в слабых полях самые длинные СNT вносят больший вклад (коллективный) в ток эмиссии, что экспериментально наблюдалось в работе Бонарда [332].

Метод степенной связи между макроскопическим током и характеристической плотностью тока [64a].

Важной задачей в теории полевой эмиссии является определение математической зависимости между макроскопическим током эмиссии I_M и характеристической плотностью тока J_C , которая рассчитывается в рамках теории полевой эмиссии $(I_M \sim (J_{kC})^{\omega_0})$. Следующее исследование касалось экспериментального подтверждения практически степенного соотношения между макроскопическим током и характеристической плотностью тока J_C . В результате была развита методика определения коэффициентов усиления поля и их соотношения в режиме малых токов (~1 мА), когда наклон ВАХ-ФН явно не наблюдается.

В основной теории полевой эмиссии предполагается линейная связь между I_M и J_C [333], даже для LAFE. Однако недавние теоретические работы [18] в рамках стандартной теории полевой эмиссии [25] предсказывают почти степенную зависимость между этими двумя величинами [334][335][336]. Как следствие, ожидается, что FEA будет зависеть от макроскопического напряжения (поля) U_M [321]. Эта особенность даёт возможность определить, насколько микроскопические участки LAFE влияют на макроскопический ток.

В общем случае характерная точка «С» для LAFE берётся формально на вершине эмиттера. Макроскопический ток эмиттера *I_M* определяется как:

$$I_M = A_M J_M = \alpha_n A_M \lambda_C J_{kC} = \alpha_f A_M J_{kC} \tag{4.70}$$

$$J_M = \alpha_f J_{kC} \tag{4.71}$$

где макроскопическая площадь A_M – это площадь всего катода (основание LAFE), α_n и α_f – коэффициенты пропорциональности $\alpha_n \equiv A_n/A_M$ и $\alpha_f \equiv A_f/A_M$, значения которых могут лежать в диапазоне от 10⁻⁹ до 10⁻⁴ [334].

Кроме того, ожидается, что A_n будет зависеть от F_M . Если же A_n является постоянной для рассматриваемого диапазона F_M , то получается линейная зависимость между I_M и J_C .

Если же A_n зависит от F_M , то можно ввести параметр коррекции ω_0 .

Величина ω_0 , первоначально предложенная в [330], может быть определена из уравнения (4.70). Выразим макроскопическую плотность тока через J_{kC} :

$$J_{M} = \frac{I_{M}}{A_{M}} = \frac{\sum_{i}^{N} I_{M,i}}{A_{M}} = \frac{\sum_{i}^{N} A_{f} J_{kC,i}}{A_{M}} = \frac{\sum_{i}^{N} \sigma A_{S} J_{kC,i}}{NA_{S}} = \frac{\sigma \sum_{i}^{N} J_{kC,i}}{N}$$
(4.72)

Определим параметр:

$$\omega_0 \equiv \frac{\partial Ln(J_M)}{\partial Ln(J_{kC})} = \frac{\partial Ln(\alpha_f)}{\partial Ln(J_{kC})} + 1$$
(4.73)

Будем считать, что эмиттер образован остриями с двумя наборами FEF: набор (1) с большим значением FEF, и набор (2) с меньшим значением FEF. Причём количество центров в наборе (1) намного меньше, количества в наборе (2).

$$J_{kC1} = \max(J_{kC}) \tag{4.74}$$

Чтобы описать соотношение суммарных площадей от двух наборов эмиттеров, используем введённый параметр о:

$$\sigma_{2f} \gg \sigma_{1f} \tag{4.75}$$

Согласно определению показателя эффективности о можно записать:

$$\sigma_{1f} = \frac{A_{1f}}{A_{1S}} = \frac{n_1 A_{1f}}{n_1 A_S} = \frac{A_f}{A_{1M}}$$
(4.76)

Проведём преобразования:

$$J_{M} = \frac{I_{M}}{A_{M}} = \frac{\sum_{i}^{N_{1}} \sigma_{1f} A_{S} J_{1kC,i} + \sum_{i}^{N_{2}} \sigma_{2f} A_{S} J_{2kC,i}}{N_{1}A_{S} + N_{2}A_{S}} = \frac{(N - N_{2})A_{S} \sigma_{1f} J_{1kC} + N_{2}A_{S} \sigma_{2f} J_{2kC}}{N_{1}A_{S} + N_{2}A_{S}}$$
(4.77)

$$J_{M} = \frac{N_{1}A_{S}\sigma_{1f}J_{1kC} + N_{2}A_{S}\sigma_{2f}J_{2kC}}{N_{1}A + N_{2}A_{S}} = \frac{N_{1}A_{S}\sigma_{1f}J_{1kC} + N_{2}A_{S}\sigma_{2f}J_{2kC}}{NA_{S}}$$
(4.78)

$$J_{M} = \frac{NA_{S}\sigma_{1f}J_{1kC} + N_{2}(A_{S}\sigma_{2f}J_{2kC} - A_{S}\sigma_{1f}J_{1kC})}{NA_{S}}$$
(4.79)

$$J_{M} = \frac{\sigma_{1f}A_{1S}J_{1kC} + \sigma_{2f}A_{2S}J_{2kC}}{A_{M}} \approx \frac{\sigma_{f}A_{S}(N_{1}J_{1kC} + N_{2}J_{2kC})}{NA_{S}} =$$
$$= \frac{\sigma_{f}(N_{1}J_{1kC} + N_{2}J_{2kC})}{N} = \frac{\sigma_{f}(N_{1} + N_{2}J_{2kC}/J_{1kC})}{N} J_{1kC} \approx \frac{\sigma_{f}N_{2}J_{2kC}/J_{1kC}}{N} J_{1kC}$$
(4.80)

Переобозначим:

$$\gamma_1 = \gamma_C \tag{4.81}$$

$$\gamma_2 = r\gamma_C \tag{4.82}$$

где коэффициент пропорциональности: 0 < *r* < 1.

Подставим
$$F = \gamma_C F_M$$
 из (1.130) и $\nu \approx 1 - f + (f/6) \text{Ln} f$ из (1.111):

$$J_{kC} = a\varphi^{-1} (\gamma_C F_M)^2 \exp(\eta) F_R^{\eta/6} \exp(-b\varphi^{3/2}/(\gamma_C F_M))$$
(4.84)

В результате для двух наборов плотности тока выражаются:

$$J_{1kC} = a\varphi^{-1} (\gamma_C F_M)^k \exp(\eta) F_R^{\eta/6} \exp(-b\varphi^{3/2}/(\gamma_C F_M))$$

$$J_{2kC} = a\varphi^{-1} (\gamma_C r F_M)^k \exp(\eta) F_R^{\eta/6} \exp(-b\varphi^{3/2}/(\gamma_C r F_M)) =$$
(4.85)

$$= a\varphi^{-1} (\gamma_{C}F_{M})^{k} r^{k} \exp(\eta) F_{R}^{\eta/6} \exp(-b\varphi^{3/2}/(\gamma_{C}F_{M}))^{1/r}$$
(4.86)

$$\frac{J_{2kC}}{J_{1kC}} = \frac{r^{k}a\varphi^{-1}(\gamma_{C}F_{M})^{k}exp(\eta)F_{R}^{\eta/6}}{\left[a\varphi^{-1}(\gamma_{C}F_{M})^{k}exp(\eta)F_{R}^{\eta/6}\right]^{1/r}}J_{1kC}^{1/r-1}$$
(4.87)

Обозначим:

$$J_{M0} = \frac{\sigma_f N_2}{N} r^k a \varphi^{-1} (\gamma_C F_M)^k \exp(\eta) F_R^{\eta/6}$$
(4.88)

$$(J_{kC0})^{1/r} = \left[a\varphi^{-1}(\gamma_C F_M)^k \exp(\eta) F_R^{\eta/6}\right]^{1/r}$$
(4.89)

Тогда:

$$J_M = \frac{J_{M0}}{J_{kC0}^{1/r}} J_{1kC}^{1/r}$$
(4.90)

Найдём

$$\frac{\partial Ln(J_M)}{\partial Ln(J_{1kC})} = r^{-1} \equiv \omega_0 \tag{4.91}$$

Можно привести и более краткий вывод данной поправки. Пусть макроплотность тока пропорциональна:

$$J_M = A J_{2kC} \tag{4.92}$$

Однако выразим J_{2kC} через J_{lkC} :

$$J_{2kC} = \frac{r^{2-\eta/6} a \varphi^{-1} (\gamma_C F_M)^{2-\eta/6} \exp(\eta) F_R^{\eta/6}}{\left[a \varphi^{-1} (\gamma_C F_M)^{2-\eta/6} \exp(\eta) F_R^{\eta/6}\right]^{1/r}} J_{1kC}^{1/r}$$
(4.93)

Видно, что:

$$J_{2kC} = B J_{1kC}^{1/r} \tag{4.94}$$

Следовательно,

$$J_M = A J_{2kC} = A B J_{1kC}^{1/r}$$
(4.95)

Продифференцируем логарифм макроскопической плотности тока по логарифму плотности тока наиболее длинных острий:

$$\frac{\partial Ln(J_M)}{\partial Ln(J_{1kC})} = \frac{\partial Ln\left(ABJ_{1kC}^{1/r}\right)}{\partial Ln(J_{1kC})} = \frac{\partial (Ln(AB) + (1/r)Ln(J_{1kC}))}{\partial Ln(J_{1kC})} = r^{-1} \equiv \omega_0$$
(4.96)

$$J_{kC} \equiv J_{1kC} \tag{4.97}$$

$$\omega_0 = \frac{\partial \operatorname{Ln}(J_M)}{\partial \operatorname{Ln}(J_{kC})} = \frac{\partial \operatorname{Ln}(I_M/A_M)}{\partial \operatorname{Ln}(J_{kC})} = \frac{\partial \operatorname{Ln}(I_M)}{\partial \operatorname{Ln}(J_{kC})}$$
(4.98)

Эта формула позволяет найти параметр ω_0 по значениям измеряемого макроскопического тока I_M и значениям теоретической плотности тока J_{KC} . Для этого можно использовать дифференцирование измеренного тока по теоретической плотности тока. Этот подход и был реализован в эксперименте.

Поскольку ожидается, что эмиттеры второго набора будут эмитировать в достаточно высоком макроскопическом поле, следует проверять экспериментальные ВАХ условия на соответствие полевому режиму.

На Рис.4.36 показаны ВАХ-ФН для LAFE на основе SWCNT и MWCNT, с максимальными токами I_M до 100 мкА и 650 мкА, соответственно. Межэлектродные расстояния составляли 350 мкм и 300 мкм, соответственно. На графиках можно наблюдать почти линейное поведение ВАХ-ФН. Наклоны ВАХ-ФН равны $S^{fit}_{FM} = -0.0384$ и $S^{fit}_{FM} = -0.0666$ нм/В, соответственно.

Найдём безразмерное поле для значений максимального приложенного в эксперименте напряжения по формуле:

$$f_{ext} = -s_t \eta / S_{F_M}^{fit} / (1/F_{Mext})$$

$$\tag{4.99}$$

где *F_{M* ext} – экспериментальное значение макроскопического поля.

С учётом работы выхода CNT (4.6 эВ) получим $f_{ext} = 0.32$ и 0.36, соответственно. Эти значения соответствуют тесту на полевую эмиссию.

Значения эффективных FEF составляют $\gamma_{exp} = 1611$ и 930, соответственно, согласно формуле:

$$\gamma_{ext} = -s_t b \varphi^{3/2} / S_{F_M}^{fit} \tag{4.100}$$

Используя методику обработки картин свечения [54а] были получены данные о распределении FEF для SWCNT и MWCNT (см. вставки на Рис.4.36). На полученных гистограммах самые высокие значения FEF равны 1750 и 1400, соответственно. Между этими значениями и значениями эффективных FEF наблюдается расхождение в 7.9% и 33.5%, соответственно.

Мы проанализировали зависимости между I_M и J_{kC} , где теоретическая плотность тока была получена с использованием уравнений (1.118) и (4.66), учитывая самые высокие значения, наблюдаемые в распределениях по FEF.

На Рис.4.37 показано поведение I_M как функции J_{kC} для SWCNT и MWCNT. Построив линию тренда к этой зависимости в логарифмическом масштабе, как того требует уравнение (4.98), мы получили значения ω_0 равные 1.091 и 1.459, соответственно.



Рис.4.36. ВАХ-ФН, профили распределения FEF и эмиссионные картины свечения образцов PS-SWCNT (а) и MWCNT-PS (b)



Рис.4.37. Зависимость измеренного экспериментального тока I_M как функции от теоретической плотности тока J_{kC} (в обычном и логарифмическом масштабах) для PS-SWCNT (a) и MWCNT-PS (b)

Отметим, что когда диапазон напряжений в эксперименте увеличивается, значения ω_0 также увеличиваются, показывая, что новые эмиссионные центры с более низкими значениями FEF вносят существенный вклад в I_M . При повышении F_M нелинейное поведение BAX-ФH становится заметным глазу.

Полученная линейность $I_M \sim (J_{kC})^{\omega_0}$ доказывает обоснованность теоретических предсказаний, то есть поправку ω_0 можно использовать для более точной оценки характеристического параметра исследуемых LAFE, γ^{ext}_C .

В результате, в уравнении (4.100) для γ_{ext} следует провести коррекцию значения FEF: $\gamma_c^{ext} \approx \omega_0 \gamma_{ext}$ (4.101) Используя формулу (4.101) и полученные значения ω_0 (1.091 и 1.459) мы получили значения γ^{ext} (1758 и 1357 – для SWCNT и MWCNT, соответственно), которые немного расходятся с самыми высокими значениями FEF (1750 и 1400) на гистограммах (см. Рис.4.36) 0.4% и 3.0%, соответственно. В ходе проведённого анализа получено согласие экспериментальных результатов с теоретическими моделями, использующими уравнения типа ФН. Экспериментальные исследования подтвердили общую достоверность двухкомпонентной FEF (даже на сильно нелинейной зависимости BAX-ФН).

4.6. Концепции площади эмиссии и оценка эффективной площади

Одним из ключевых факторов при переходе от математических зависимостей полевой эмиссии к реальным источникам электронов является площадь полевой эмиссии (FEA). Площадь эмиссии – наиболее сложный в определении параметр полевой эмиссии. Сложность заключается как в понятийном аппарате, так и в выборе метода оценки этого параметра. Само понятие «площадь эмиссии» не имеет точного и однозначного описания. Существуют различные взгляды на способы определения этого параметра [56a][59a].

Для одноострийных систем определение площади эмиссии представляется более простой задачей. Геометрические параметры вершины острия считаются известными и наблюдаемыми в различных микроскопах и эмиссионных проекторах. Однако и в простейшей одноострийной геометрии при расчёте плотности тока по измеренным ВАХ приходится делать поправку на телесный угол [19], либо учитывать распределение полей в виде эллипсоида вращения [337].

Широко используемая в настоящее время НСР модель (полусфера на цилиндре) для трёхмерных расчётов поля, показывает значительное различие участков поверхности по своей эмиссионной способности [338]. Было показано, что простейшая оценка эмиссионной площади геометрической площадью вершины её острия не совсем корректна. Некоторые экспериментальные оценки площади эмиссии, например, в работе [11] для одиночных углеродных структур по картинам свечения полевого эмиссионного проектора [9][339] дают значения площади существенно меньшие, чем площадь вершин нанотрубок. Другие методы экспериментального получения площади эмиссии используют изображения сканирующего эмиссионного микроскопа SAFEM [340][341]).

Мы провели детальное исследование формализма и методов оценки площади эмиссии LAFE [59a].

Варианты определения площади эмитирующей поверхности.

Рассмотрим простейший случай эмиссионной поверхности – идеальный полевой катод: эмиттер с однородным электрическим полем F на поверхности с площадью A_0 и однородной работой выхода φ . Тогда полный ток I такого катода:

$$I = A_0 J(F) \tag{4.102}$$

В системе анод-катод, в которой анод по-прежнему считается идеальным (бесконечным и плоским), а катод-эмиттер имеет произвольную форму поверхности формальное применение формулы (4.102) уже невозможно. Вызывающее эмиссионный ток электрическое поле F в разных точках поверхности катода будет определяться формой и материалом этой поверхности, а также взаимным расположением электродов. Вместе с изменением однородности распределения поля на поверхности катода в расчётах его полного тока эмиссии возникает потребность интегрировать плотность тока J по некой поверхности (области K), см. также (4.56):

$$I = \int_{K} J dA = \int_{K} A_{\varphi,F} (F_M \gamma)^2 \exp(-B_{\varphi,F} / (F_M \gamma)) dA$$
(4.103)

где F_M – макрополе в плоскопараллельной системе, определяемое чаще всего как U/d_{sep} , $A_{\varphi,F}$ и $B_{\varphi,F}$ – функции, зависящие от работы выхода материала φ и слабо зависящие от величины электрического поля F. Коэффициент усиления поля γ является независимым от поля, но зависит от места на поверхности катода. В результате задача сводится к интегрированию по коэффициенту усиления поля.

Заметим, что в выражении (4.103) никакого параметра площади эмиссии в явном виде нет (кроме площади поверхности катода *K*, которая сама нуждается в отдельном определении). Таким образом, в общем случае площадь эмиссии не является частью фундаментального закона и требует своего строгого определения.

Наиболее часто в качестве оценки площади эмиссии (в случае одноострийного эмиттера в виде вольфрамовой иглы) можно назвать площадь полусферы, вписанной в её наконечник ($A_G = 2\pi r^2$, где r – радиус полусферы). Эту площадь часто применяют для численной оценки плотности эмиссионного тока на поверхности эмиттера по измеренному макроскопическому току. Критерием её является способ оценки радиуса кривизны.

В теоретических работах площадь эмиссии часто связывают с областью катода в окрестности точки "С" с максимальной плотностью тока. В качестве критерия определения этой области A_{Fmin} можно взять "точечную" характеристику: например, минимальную величину локального поля, необходимого для возникновения полевой эмиссии ($F_{thresh} = 2 \cdot 10^7$ В/см для работы выхода 4.5 эВ [97]) или минимальный уровень плотности тока ($J_{thresh} \sim 6$ A/см² [342]) A_{Jmin} . Также в качестве критерия можно взять "интегральную" характеристику: долю тока (например, $Q_I = 0.95$), которую должна давать выбранная

площадь $A_{0.95}$ от полного тока, найденного, например, по (4.103); или же эмиссионную поверхность A_{ns} до уровня шумовых токов ($I_{noise} \sim 0.1$ nA).

Перечисленные критерии обеспечивают возможность аналитического расчёта четырёх различных видов площадей: *А_{Fmin}*, *A_{Jmin}*, *A_{0.95}*, *A_{ns}*.

Другим видом площади является, так называемая, "notional emission area" [343][62a], которая вычисляется как отношение полного эмиссионного тока к характеристической плотности тока (здесь выбирается *J*_{*C*} – максимальная плотности тока на вершине эмиттера):

$$A_n = I/J_C = \int_{\mathcal{K}} (J/J_C) dA \tag{4.104}$$

Эта условная площадь A_C отличается от представленных выше четырёх отсутствием заданных параметров, необходимого для её расчёта. Единственным условием является выбор области интегрирования K, которая из общих соображений должна представлять собой область катода, дающую эмиссионный ток.

В работе [343] было предложено ещё одно определение FEA. Критерием её нахождения является величина поля, которое возникало бы на вершине эмиттера при минимальном общем токе (*I*_{thresh} ~ 0.1 мкА). Эта площадь *А*_{Imin} характерна тем, что при потере эмиссионного сигнала экспериментатором, она автоматически становится равной 0.

В экспериментальных работах широко распространён метод определения площади эмиссии по анализу экспериментальной ВАХ, или, так называемая, эффективная площадь эмиссии [344][345][62a]. В этом случае реальному катоду сопоставляется некий идеальный эмиттер с площадью A_{eff} и однородным полем F на поверхности, которому соответствует эффективный коэффициент усиления поля γ_{eff} . Эти эффективные параметры находятся из условия совпадения модельной ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма (ВАХ-ФН) этого идеального эмиттера с линией тренда, построенной для экспериментальной ВАХ-ФН методом наименьших квадратов.

Практика показывает, что экспериментальные ВАХ-ФН зачастую существенно отличаются от прямой, что ставит под сомнение точность проводимой оценки площади [267][346]. К тому же исследования показывают, что к искривлению ВАХ-ФН приводят эффекты взаимной экранировки эмиссионных центров [347], адсорбционнодесорбционные процессы [161], локальный джоулевый разогрев [348], резкие перепады в распределении центров по величине коэффициента усиления поля [84], а также зависимость коэффициента усиления поля на поверхности эмиттера от межэлектродного расстояния [319].

С другой стороны, формально эффективную площадь эмиссии *A_{eff}* можно считать ещё одним определением площади эмиссии, которая требует построения ВАХ-ФН в заданном

интервале напряжений и аппроксимации её прямой линией. Именно интервал напряжений $(U_0 \pm \Delta U)$ и будет являться критерием определения величины этой площади.

Искривление ВАХ-ФН может быть вызвано не только сопутствующими эффектами, но и отклонением самого закона эмиссии от прямой, которую задаёт выражение (2.23), так как в более точной записи закона (см. формулу (1.131)) коэффициенты $A_{\varphi,F}$ и $B_{\varphi,F}$ имеют свою зависимость от величины приложенного напряжения [39]. Учёт этого искривления может быть сделан за счёт изменения координат Фаулера-Нордгейма. Для этого в асимптотике Форбса (3) опускается слабая зависимость от поля функции τ_F (принимается $\tau_F^2 \approx 1.1$) [62а]:

$$I = A_n a_{FN} \varphi^{-1} [(1 + f/9 - (f/18)lnf]^{-2} (\gamma F_M)^2 \exp(-[1 - f + (f/6)lnf] b_{FN} \varphi^{3/2} / (\gamma F_M))$$
(4.105)

$$I = A_n a_{FN} \varphi^{-1} 1.1^{-1} F^2 \exp\left(-\left[1 - f + (f/6) lnf\right] b_{FN} \varphi^{3/2} / F\right)$$
(4.106)

$$I = A_n a_{FN} \varphi^{-1} 1.1^{-1} (\gamma F_M)^{2-\eta/6} F_R^{\eta/6} \exp(\eta) \exp(-b_{FN} \varphi^{3/2} / (\gamma F_M))$$
(4.107)

Различие эмиссионных характеристик для формул (4.105) и (2.23) было показано нами ранее (см. параграф 4.5).

Введение новых координат Фаулера-Нордгейма (т.н. координаты Мерфи-Гуда): $X'_F = 1/U$ и $Y'_F = \ln(I/U^{\kappa})$, где $\kappa = 2-\eta/6$ (согласно (1.132) k = 1,23 для работы выхода $\varphi = 4,5$ эВ), позволяет выпрямить модельную ВАХ-ФН, преобразовав её в ВАХ-МГ, и получить с помощью линейной аппроксимации экспериментальной ВАХ-ФН значения наклона S^{fit} и отсечки $\ln(R^{fit})$. Так же, как и в случае приближения Элинсона, эти величины позволяют вычислить эффективные площадь эмиссии $A_{eff-Frbs}$ и коэффициент усиления поля $\gamma_{eff-Frbs}$:

$$\ln(I/U^{2-\eta/6}) = \ln(R^{Fit}) + S^{Fit}(1/U)$$
(4.108)

$$\gamma_{eff-Frbs} = -b\varphi^{3/2}d_{sep}/S^{Fit} \tag{4.109}$$

$$A_{eff-Frbs} = 1.1R^{Fit}\varphi F_R^{-\eta/6} \exp(-\eta)(\gamma_{eff-Frbs}/d_{sep})^{-k}$$
(4.110)

где индекс *Frbs* означает применение асимптотики Форбса.

Проведём численное сравнение различных способов формального определения площади полевой эмиссии на примере одноострийного эмиттера, обладающего параметрами углеродной нанотрубки.

Методом компьютерного моделирования в среде COMSOL Multyphysics 5.3 нами была построена модель полевого катода в виде проводящего острия – полусфера на цилиндре в плоскопараллельной системе электродов (Рис.4.38). Параметры системы: диаметр пластин электродов $D_a = 200$ мкм, высота острия катода H = 5 мкм, диаметр острия $D_o = 8$ нм, вершина острия – полусфера с радиусом r = 4 нм, расстояние между концом острия и анодом $D_{ao} = 300$ мкм. За основу параметров проводящего острия были взяты

геометрические параметры нанотрубок, которые мы часто используем в эксперименте (Taunit-M, Тамбов: многостенные углеродные нанотрубки диаметром 8-10 нм, длиной не менее 2 мкм). Пластины электродов в эксперименте имеют диаметр 10 мм, что намного превышает размеры электродов в модели. Для устранения ожидаемых краевых эффектов мы поставили условие, что поля на границах виртуального цилиндра не искривляются (т.н. граничное условие Неймана). Расчёт полей (Рис.4.38b,с) показал, что при напряжении U = 2.5 кВ напряжённость поля на вершине острия равна $F_0 = 5.89 \cdot 10^7$ В/см. Этот результат согласуется с литературными данными о моделировании аналогичных систем в других программных средах [13][17].



Рис.4.38. Результаты расчёта модели проводящей нанотрубки: (а) расчётная сетка вершины нанотрубки, (b) распределение напряжённости электрического поля в межэлектродном пространстве (В/м) при напряжении U = 4700 B, (c) распределение электрического поля (В/м) при напряжении U = 2500 B и соответствующие ему распределение плотности тока (d) по поверхности вершины (A/м²). (e) Зависимость коэффициента усиления и напряжённости электрического поля от номера сегмента на вершине острия CNT (серая линия – сплайн).

Для получения общей ВАХ модельного эмиттера его вершина была виртуально разделена на сегменты равной площади: пятьдесят сегментов в полусфере и ещё пятьдесят на цилиндре под ней (рис. 4.38d). Площадь вершины-полусферы составила 100.5 нм², а высота одного сегмента – 0.08 нм.

В каждом сегменте было вычислено электрическое поле у его верхнего края при напряжении 1.5 кВ, и найден соответствующий коэффициент усиления поля γ (см. формулу (6)). При этом за исходное поле F_M бралось поле возле поверхности анода. Полученный профиль эмиссионной системы (Рис.4.38е) был детализирован сплайн-интерполяцией (число сегментов увеличено до 1000) и использовался для дальнейших расчётов в среде графического программирования LabVIEW 2016.

Отметим, что используемые в модели размеры сегментов формально меньше атомарных, однако проводимое разбиение не влияет на расчёт электростатических полей, так как в используемом программном пакете размерности носят лишь относительный характер. Очевидно, что для многостенных нанотрубок достаточного большого диаметра мы можем рассматривать поверхность как атомарно гладкую.

Пренебрегая токоотдачей поверхности эмиттера, расположенной за пределами разбитой на сегменты вершины, полный эмиссионный ток можно считать суммой токов 1000 сегментов модели (похожий подход к расчёту величины эмиссионного тока был применён в работе [348]). Принимая плотность тока каждого сегмента примерно равной плотности тока у его верхнего края J_i , суммарный ток эмиттера можно вычислить по формуле:

$$I = A_{seg} \sum_{n} J_n \tag{4.111}$$

где $A_{seg} = 2\pi \cdot h \cdot r$ – площадь каждого сегмента модельного эмиттера (для полусферы и цилиндра площади сегментов равной высотой равны), r – радиус сферы на конце острия, h – высота сегментов (h = r/50), U – приложенное к системе напряжение (в вольтах), d – расстояние между концом острия и анодом, γ – формфактор, а функции A и B определяются законом полевой эмиссии.

Приведём расчёты с использованием асимптотики Форбса (4.105) с работой выхода материала $\varphi = 4.6$ эВ [18]. На Рис.4.39 представлены ВАХ отдельных сегментов, а также общая ВАХ эмиттера в диапазоне напряжений от 2 до 3 кВ (этот диапазон удовлетворяет требованиям теста Форбса на вершине эмиттера, где $\gamma \approx 700$.

Коэффициенты усиления поля сегментов, ВАХ каждого сегмента и общая ВАХ всего эмиттера, позволили провести оценку нескольких видов площади эмиссии, которые были описаны выше. Расчёт каждой площади производился в отдельной подпрограмме,

выполненной на языке LabVIEW. На Рис.4.40 представлено схематическое изображение различных видов площадей и методов их вычисления.



Рис.4.39. ВАХ каждого десятого сегмента модели (фиолетовые линии) и ВАХ всего эмиттера (красная кривая). На вставке ВАХ-ФН.



Рис.4.40. Схематическое изображение площадей эмиссии предложенной модели: (а) геометрическая, (b) найденная по минимальному $F - A_{Fmin}$, (c) найденная по минимальной $J - A_{Jmin}$, (d) заданная процентом суммарного тока – $A_{0.95}$, (e) заданная уровнем шума – A_{ns} , (f) найденная по плотности тока на вершине – A_n , (g) площадь, соответствующая минимальному регистрируемому току (0.1 мкА) – A_{Imin} , (h), (i) эффективная площадь, рассчитанная для ВАХ-ФН – A_{eff}

В Табл. 4.2 представлены результаты оценок различных видов площадей эмиссии, которые были получены для напряжения 1.5 кВ (это напряжение, при котором наблюдается полевая эмиссия для макроскопических нанокомпозитных эмиттеров на основе нанотрубок). В отдельном столбце указано число сегментов, которое охватывает каждая рассчитанная площадь на вершине модели (всего сегментов в модели 1000).

Вариация величин критериев площадей (F_{thresh} , J_{thresh} , Q_I , I_{thresh} , I_{noise}) позволила совместить соответствующие площади в одной точке при напряжении 1.5 кВ. За базовую величину площади при этом была взята величина площади A_n , которая не имеет численного критерия в своём определении (число сегментов N = 130). Величины критериев, необходимые для этого совмещения, представлены в последнем столбце Табл. 4.1.

На рис.4.41а представлена зависимость исследуемых видов площадей от уровня напряжения U в теоретически допустимом диапазоне – от 1 до 6.3 кВ (при U < 1 кВ поле на вершине эмиттера меньше 10^7 В/см, что гарантирует отсутствие эмиссии, а при U > 6.3 кВ теоретические оценки дают падение потенциального барьера на границе эмиттер-вакуум).

На рис.4.41b показана зависимость от напряжения доли тока, соответствующей рассчитанным площадям (*I_A* / *I* , где *I_A* – ток области эмиттера, состоящей из сегментов модели, суммарная площадь которых равна соответствующей площади эмиссии).

Вид	Критерий	Величина в нм ²	Число	Критерий
площади	вычисления	при <i>U</i> = 1.5 кВ	сегментов	для 130 сегментов
A_G	полусфера	100.53	500	_
AFmin	$F_{\rm min} = 2 \cdot 10^7 \; \mathrm{B/cm}$	146.83	731	$F_{\rm min} = 3.4 \cdot 10^7 \ \mathrm{B/cm}$
A_{Jmin}	$J_{\rm min} = 6 \ {\rm A/cm}^2$	131.97	657	$J_{\rm min} = 2.5 \cdot 10^6 {\rm A/cm^2}$
A0.95	$Q_I = 95\%$	55.04	274	$Q_I = 69\%$
Ans	$I_{noise} = 0.1 \text{ nA}$	10.65	53	$I_{noise} = 4.8 \cdot 10^{-11} \text{ A}$
A_n	границы модели (область К)	26.17	130	≡
A_{Imin}	$I_{thresh} = 0.1 \ \mu A$	0	0	$I_{thresh} = 6.4 \cdot 10^{-11} \text{ A}$
A _{eff-Elns}	$2\Delta U = 1000 \text{ B}$	67.24	334	_
A _{eff} -Frbs	$2\Delta U = 1000 \text{ B}$	50.67	252	_

Таблица 4.1. Результаты оценки площади эмиссии смоделированной нанотрубки различными точечными и интегральными методами для *U* = 1.5 кВ.

Полученные кривые демонстрируют принципиально различный характер. Площади A_G и A_γ являются константами, не зависящими от напряжения, и не являются асимптотами ни для одной из других площадей. Примечательно, что доля тока в площади A_γ близка к 100% на всё диапазоне, а в A_G постепенно падает от 100 до 96%, то есть 4% тока переходит из неё на цилиндрическую часть катода.

Площади A_{FE} и A_{JE} имеют идентичную зависимость от поля (в силу связи их критериев через уравнение полевой эмиссии: каждому выбранному F_{min} соответствует свой J_{min}), однако достаточно быстро охватывают все сектора модели, так что доля их токового вклада почти сразу становится 100%. Площади A_{ns} и A_I и их токовый вклад также имеют достаточно крутой характер, приводящий их к насыщению при 3 и 4 кВ, соответственно. Примечательно, что зависимость A_{ns} обладает необычной волнистой формой, что возможно связано с ограниченностью области интегрирования нижней части катода.



Рис.4.41. Зависимости от напряжения величин эмиссионных площадей различных видов (а) и доля от общего тока, которую они эмитируют, (b). Зависимость от U аппроксимационных площадей $A_{eff-Elns}$ и $A_{eff-Frbs}$ строилась для скользящего диапазона $U \pm \Delta U$, где $2\Delta U = 100$ В.

Площади $A_{0.95}$ и A_n демонстрируют постоянно растущий, асимптотический характер, что связано с привязанностью их критериев к полному эмиссионному току. Однако, если токовый вклад площади $A_{0.95}$ является константой (в силу её определения), то площадь A_n даёт от 68 до 75 % общего тока.

Аппроксимационная площадь $A_{eff-Frbs}$ оказалась близка к $A_{0.95}$, но с ростом напряжения постепенно отстаёт от неё, что сказывается на её токовом вкладе, который падает с 95 до 91 %. Однако при этом $A_{eff-Frbs}$ постепенно увеличивает разницу с условной площадью A_n , опережая её на величину от 25 до 35 нм².

Неожиданным результатом оказалось то, что площадь A_{eff -Elns</sub>, полученная на основании формул с приближением Элинсона (напомним, что эмиссионные токи в модели были рассчитаны по закону с асимптотикой Форбса (4.105)), с ростом уровня напряжения падает, причём примерно с той же скоростью, что растёт её аналог A_{eff} - F_{rbs} . Такое поведение противоречит всем остальным кривым и указывает на ошибочность подхода. Анализ ВАХ-ФН с различной степенью *k*показал, что эффект этот связан с направлением её изгиба: при изменении степени в координате *Y* выпуклость кривой меняется на противоположную (максимальная прямолинейность ВАХ-ФН достигается при k = 1.54).

По характеру зависимостей площади можно разделить на четыре группы: 1) не зависящие от напряжения и определяемые областью интегрирования A_G и A_γ ; 2) имеющие резкую зависимость и сводимые друг к другу вариацией численных критериев A_{Fmin} , A_{Jmin} , A_{ns} , A_{Imin} ; 3) плавно растущие, но имеющие различные доли тока $A_{0.95}$, A_n , A_{eff} -Frbs; 4) имеющие падающую зависимость и требующие введения поправочных функций A_{eff} -Elns.

Показано, что наиболее часто используемая условная площадь эмиссии (A_n) включает в себя всего 68-75% эмиссионного тока. В отличие от неё, также часто используемая эффективная площадь эмиссии (A_{eff}) заключает в себе 91-95%, однако для получения этих значений необходимо применять модифицированные координаты Фаулера-Нордгейма (с напряжением в степени k = 1.236), учитывающие особенности закона полевой эмиссии, или вводить дополнительные поправочные функции. В противном случае, применение анализа с теоретическим приближением Элинсона, может привести к падению величины A_{eff} с ростом уровня напряжения.

Методы определения площади для многоострийных катодов

Число реально работающих эмиссионных центров многоострийного эмиттера, как правило, является неизвестным параметром. Можно лишь говорить об эффективной площади эмиссии, то есть величине, полученной из измеренной ВАХ. Эмиссионная площадь остаётся функционально независимой (неопределённой) величиной от значения плотности тока. Можно различить несколько подходов в оценке площади эмиттеров, состоящих из множества острий.

Как показано в ряде работ [330][66а], LAFE представляют из себя набор FEF и, следовательно, наборы BAX. Поэтому определение эмиссионной поверхности значительно усложняется.

Аппарат понятий и соотношение различных площадей эмиссии. В литературе встречаются такие понятия площадей как: условная площадь A_n , формальная площадь A_f , действующая площадь A_S , локальная площадь A_L , эффективная площадь A_{eff} , макроскопическая площадь A_M .

Макроскопическая площадь была рассмотрена выше и представляет собой размеры поверхности катода (размер подложки, на которой расположены наноразмерные эмиссионные центры).

Эффективная площадь в общем смысле, является неким параметром или оценочной площадью, которая *в принципе* определяется из экспериментальной или модельной ВАХ-ФН. То есть для её нахождения необходимы измерения при различных напряжениях.

Локальная площадь – область интегрирования по поверхности эмиттера (элемент подложки, на которой расположен один эмиссионный центр), с учётом функциональной зависимости распределения поля. В некоторых работах рассматривается как площадь основания острия [330]. В этом случае можно считать, что сумма всех локальных площадей образуют макроскопическую площадь эмиттера $A_M = NA_L$. Для полного эмиссионного тока математическая запись будет выглядеть как:

$$I = N \int_{A_L} J_L \, dA \tag{4.112}$$

Формальная площадь – параметр, имеющий размерность площади, который является отношением измеренного тока и базовой плотности тока $A_f = I/J_k$.

Условная площадь – наиболее близкая к реальности площадь эмиссии, так как при её определении в уравнении для плотности тока учитываются все полевые и температурные коэффициенты [92][349][350], влияющие на плотность тока: $I = A_n \lambda_F \lambda_T J_k$.

Условна площадь используется для связи измеряемого в эксперименте тока $I = NA_n J_C$ (где N – число эмиттеров, в том числе и N = 1) при условии знания поля и, следовательно, плотности тока J_C в некоторой характеристической точке на поверхности эмиттера. По разным оценкам эта площадь занимает около 1/3 от геометрической площади вершины острия [338][351]. Это наиболее часто используемый способ оценки площади эмиссии, хотя до сих пор не известно точное соотношение A_n и эффективной площади эмиссии A_{eff} .

Для криволинейной поверхности будет выполняться соотношение:

$$\int_{A_L} J_L \, dA \equiv A_n J_C \tag{4.113}$$

Действующая площадь A_S – часть площади эмиссионного центра, где происходит наибольшая эмиссия. Для оценок принимается значение $A_S = \sigma A_L$, где $\sigma \approx 10^{-8}$ [330]. Для единичного эмиттера в идеальном случае эта площадь должна быть равна условной площади: $A_n = A_S = 10^{-8} A_L$ [330].

Из приведённых выше определений видно, что только для эффективной площади необходимо задание диапазона напряжений в ВАХ, а также, что эффективная площадь может совпасть с условной только для идеализированного эмиттера (плоско-параллельный случай) и только при адекватной математической обработке ВАХ-ФН.

В общем случае, эти определения площадей могут применяться как для одноострийной системы, так и многоострийной, в зависимости от контекста.

Наиболее неопределённым является понятие локальной площади, так оно связано с выбором области интегрирования по поверхности эмиттера. Рассмотрению данной площади мы посвятили отдельное исследование [59а].

На Рис.4.42 приведены соотношения между обсуждаемыми площадями эмиссии. Условная и формальные площади могут быть в разных соотношениях, в зависимости от выбранного закона полевой эмиссии для описания эмиссионного процесса.



Рис.4.42. Соотношение и взаимосвязь теоретических понятий площади эмиссии. Параметр λ может в пределах $0.005 < \lambda < 11$ [92] или $0.07 < \lambda < 14$ [349] $0.005 < \lambda < 14$ [350]

Учитывая приведённые выше определения все рассматриваемые в данном параграфе площади можно рассматривать как эффективные, полученные на основе обработки графиков ВАХ-ФН. В тоже время для обработки используются аналитические уравнения, справедливые для идеализированного случая полевой эмиссии.

А. Метод Элинсона-Шредника или тангенциальный метод [352]

В работе [59а] была приведена упрощённая формула полевой эмиссии, которая в современном виде при условии $f = F/F_R = 0,3$ будет принимать вид в [A/м²]:

$$J = (1.39 \cdot 10^{-6})\varphi^{-1} \exp(10,17/\sqrt{\varphi}) U^2 \alpha^2 \exp[-6.49 \cdot 10^9 \varphi^{3/2}/(\alpha U)]$$
(4.114)
$$I = A_n J$$
(4.115)

$$I = A_n A_{\varphi} U^2 \alpha^2 \exp[-B_{\varphi}/(\alpha U)]$$
(4.116)

По стандартной процедуре из наклона *b* и отсечки *a* определяется размерный коэффициент α (*F*= α *U*) и площадь эмиссии:

$$S^{fit} \equiv b \tag{4.117}$$

$$\ln(R^{fit}) \equiv a \tag{4.118}$$

$$\alpha = -B_{\varphi}/S^{fit} \tag{4.119}$$

$$A_{eff} = R^{fit} \left(S^{fit} \right)^2 / \left(A_{\varphi} B_{\varphi}^2 \right) = \Lambda^{ES} R^{fit} \left(S^{fit} \right)^2$$
(4.120)

где
$$\Lambda^{ES} \approx 6.54 \text{ нм}^2/\text{A}$$
 для $\varphi = 4.6 \text{ эB}$.

Эти оценки сродни методу [92], получившему название тангенциального. По данным работы [326] он может быть применён и для всего диапазона приложенного напряжения:

$$A_f = \Lambda^{SN} R^{fit} \left(S^{fit} \right)^2 \tag{4.121}$$

$$\Lambda^{SN}(\varphi = 4.5 \text{ sB}) \approx 6.1 \text{ HM}^2/\text{A}$$
 (4.122)

Видно, что в тангенциальном методе [352] используется уравнения для базовой плотности тока J_k , то есть без τ^{-2} .

В. Метод корректирующих функций

В работе [326] для нахождения площади по графику в квадратичных координатах Φ H (FN-plot) был предложен метод с использованием корректирующих функций для наклона (*s*_{*t*}) и отсечки (*r*_{*t*}).

Рассмотрим уравнение ФН, выраженное через базовую плотность тока eq. (2):

$$I = A_f J_k = A_f a \varphi^{-1} F^2 \exp(-v b \varphi^{3/2} / F)$$
(4.123)

Так как мы обрабатываем график ВАХ-ФН, то нас интересуют значения наклона и отсечки в окрестности точки t (для значения поля $F_t = \alpha U_t$ в точке t). Обозначим значения специальных функций в этой точке как s_t и u_t . Теперь (13) можно записать, как:

$$I = A_f a_{FN} \varphi^{-1} U^2 \alpha^2 \exp(u_t b c_s^2 \varphi^{-1/2}) \exp(-s_t b_{FN} \varphi^{3/2} / (\alpha U))$$
(4.124)

Введём r_t и Λ^{SN} , так что в результате построения линии тренда для ВАХ-ФН, получим площадь:

$$r_t = \exp(u_t b c_s^2 \varphi^{-1/2}) \tag{4.125}$$

$$R^{fit} = A_f a_{FN} \varphi^{-1} \alpha^2 \exp(u_t b c_s^2 \varphi^{-1/2}) = A_f a_{FN} \varphi^{-1} \alpha^2 r_t$$
(4.126)

$$S^{fit} = -s_t b_{FN} \varphi^{3/2} / \alpha \tag{4.127}$$

$$A_{f} = R^{fit} (S^{fit})^{2} / (r_{t} s_{t}^{2} a_{FN} b_{FN}^{2} \varphi^{2})$$
(4.128)

$$\Lambda^{SN} = 1/(r_t s_t^2 a_{FN} b_{FN}^2 \varphi^2) \tag{4.129}$$

$$A_n = A_f \cdot 1.1 = 1.1\Lambda^{SN} R^{fit} (S^{fit})^2$$
(4.130)

Как уже отмечалось данная площадь названа формальной, так как при её расчёте не учитываются корректирующие полевые и температурные сомножители.

В качестве аппроксимирующих функций для *r*_t и *s*_t выберем:

$$s_t \approx 1 - f/6 \tag{4.131}$$

$$u_t \approx (5/6) - (1/6) \ln f \tag{4.132}$$

$$r_t = \exp(\eta u_t) \tag{4.133}$$

С. Метод зависимости площади от напряжения

Теоретически, знание *R*^{*ît*} является избыточными, если число эмиттеров не меняется с изменением напряжения. Действительно, для эмиттера, строго подчиняющегося полевому закону, достаточно знать наклон ВАХ-ФН. Такой метод получил название [326] метода функциональной зависимости площади эмиссии.

Основная идея заключается в простом соотношении:

$$A_f = I/J_k \tag{4.134}$$

где *I* – измеряемый ток при заданном напряжении.

Остаётся лишь определить J_k . Как обычно, воспользуемся формулой для базового тока (12):

Но чтобы вычислить f в точке t, воспользуемся очевидными соотношениями:

$$S^{fit} = -s_t b_{FN} \varphi^{3/2} / \alpha \tag{4.135}$$

$$\alpha U = fE \tag{4.136}$$

$$u_0 = \int F_R$$
 (4.130)

$$F_R = c_S^{-2} \varphi^2 \tag{4.137}$$

В результате получаем:

$$S^{fit} = -s_t b_{FN} c_s^2 U / (f \varphi^{1/2}) = -s_t U / f$$
(4.138)

где введены

$$q = -\eta U/S^{fit} \tag{4.139}$$

$$f = -s_t \eta U / S^{fit} \approx (1 - f/6)q$$
 (4.140)

$$f = q/(1 + q/6) \tag{4.141}$$

Возможно использование упрощённого метода, где $s_t = 0.95$.

D. Метод координат Мерфи-Гуда

Проведём преобразования для предэкспоненциального сомножителя:

$$r = \exp[(5/6 - \ln f/6)\eta] = f^{-\eta/6} \exp(5\eta/6)$$
(4.142)

Будем работать с приближенными аналитическими функциями:

$$I \cong A_n \tau^{-2} a_{FN} \varphi^{-1} f^2 F_R^2 \exp[-(1 - f + (f/6) \ln f)\eta/f]$$
(4.143)

$$I = A_n \tau^{-2} a_{FN} \varphi^{-1} f^{2-\eta/6} F_R^2 \exp(\eta) \exp(-\eta/f)$$
(4.144)

Заметим очевидное равенство:

$$F^{2-\eta/6}F_R^{\eta/6} = f^2 F_R^2 f^{-\eta/6} F_R^{-\eta/6} F_R^{\eta/6} = f^{2-\eta/6} F_R^2$$
(4.145)

Перейдём к выражению через напряжение:

$$I/(\alpha U/F_R)^{2-\eta/6} = A_n \tau^{-2} a_{FN} \varphi^{-1} F_R^2 \exp(\eta) \exp[-\eta F_R/(\alpha U)]$$
(4.146)

Обозначим

$$R = A_n \tau^{-2} a_{FN} \varphi^{-1} F_R^2 \exp(\eta)$$
(4.147)

$$I/(\alpha U/F_R)^{2-\eta/6} = Rexp[-\eta F_R/(\alpha U)]$$
(4.148)

Проведём стандартную процедуру логарифмирования:

$$\ln(I/U^{2-\eta/6}) = \ln[R(\alpha/F_R)^{2-\eta/6}] - (\eta F_R/\alpha)(1/U)$$
(4.149)

Введём новые обозначения:

$$R^{Fit} = R(\alpha/F_R)^{2-\eta/6}$$
(4.150)

$$S^{Fit} = -b_{FN}\varphi^{3/2}/\alpha \tag{4.151}$$

$$\ln(I/U^{2-\eta/6}) = \ln(R^{Fit}) + S^{Fit}(1/U)$$
(4.152)

Или в полном виде:

$$\ln(I/U^{2-\eta/6}) = \ln[A_n \tau^{-2} a_{FN} \varphi^{-1} F_R^{\eta/6} \exp(\eta) \alpha^{2-\eta/6}] - (\eta F_R/\alpha)(1/U)$$
(4.153)

Если рассматривать τ как константу, график, построенный в координатах $\ln(I/U^{2-\eta/6})$ vs I/U будет приставлять собой строго прямую линию (для удобства, обозначим его как ВАХ-МГ).

Построение теоретических зависимостей площадей

За основу построений были взяты ВАХ, синтезированные в программной среде LabVIEW. Параметрами для них служили значения FEF и FEA, близкие к оцениваемым экспериментально (для нанокомпозитов с MWCNT). FEF был выбран равным 1400, а FEA – $5 \cdot 10^5$ нм². Ранее эта программа использовалась для синтеза многокомпонентного набора FEF с использованием различных видов уравнений полевой эмиссии (см. параграф 4.5). Работа выхода и межэлектродное расстояние были заданы как $\varphi = 4.6$ эВ и $d_{sep} = 300$ мкм.

Для тестирования методов обработки ВАХ мы использовали модельные ВАХ. В расчётах используется пять видов уравнений полевой эмиссии: уравнение Элинсона-Шредника "MG0(ES,ES)" (1), базовое уравнение с аппроксимирующими функциям Форбса "KernelSN(F06)" (23), полное уравнение с аппроксимирующими функциям "MG0(F06,F06)" (32), уравнение Мерфи-Гуда с температурной поправкой при двух температурах 300 и 900 К – "MG300(F06,F06)" и "MG900(F06,F06)" (23). Построение зависимости площади эмиссии от напряжения производилось методом сканирования ВАХ-ФН (или ВАХ-МГ) малым диапазоном выборки (~100 В) из полного диапазона экспериментальных напряжений. В этом малом диапазоне рассчитывались наклона и отсечки соответствующей линии тренда и определялись FEF и FEA. В работе [83] был применён аналогичный метод, при этом использовался 25% диапазон напряжения.

Экспериментальная ВАХ, особенно в области пороговых напряжений имеет сильную шумовую зависимость. Для этого мы предусмотрели усреднение исходной ВАХ методом скользящего среднего.

На графиках введены следующие обозначения:

*A*_{ES} – площадь, полученная методом Элинсона-Шредника.

A_{RS} – площадь, полученная методом корректирующих функций

 A_{RSS} — площадь получается аналогично ARS, но с упрощением расчётов: для нахождения *f* использовалось эффективная α (см. еq. (26)), полученная для всего диапазона напряжений.

 A_{SN} – площадь, полученная методом зависимости площади от напряжения.

*A*_{SNS} – площадь, полученная упрощённым методом зависимости площади от напряжения (*s*_t было принято равным 0,95).

*А*_{*PKF*} – площадь, полученная методом координат Мерфи-Гуда.

В результате получается шесть модификаций площади эмиссии, рассчитанных для каждой из пяти видов модельных ВАХ. Одновременно рассчитывается FEF.

Рис.4.43а представлены зависимости FEA от напряжения в широком диапазоне, который, однако, не выходит за границы допустимых значений режима полевой эмиссии.

В качестве модельной ВАХ взята зависимость (4.105). Видно, что метод Элинсона-Шредника и метод зависимости площади от напряжения вместо определённого значения площади дают её диапазон (то же самое с FEF) (Рис.4.43а на вставке). Все остальные подходы дают примерно одинаковые значения, однако ни один из них не совпадает с истинным заданным значением площади (Табл. 4.2). Все значения лежат несколько ниже заранее заданного (выше мы задавали $5 \cdot 10^5$ нм²).

Случай на Рис.4.43b, где используется фактически базовая плотность тока, даёт хорошие результаты. Однако точный результат для FEA и FEF даёт только метод координат Мерфи-Гуда. Если предположить зависимость эмиссии по квадратичному закону MG0(ES,ES), то вполне ожидаемо получить точное значение при обработке той же формулой MG0(ES,ES) (Метод Элинсона-Шредника).

Характер зависимостей для уравнения MG0(F06,F06) при комнатной температуре практически не отличается от случая MG300(F06,F06).
В тоже время при 900 К (Рис.4.43с), модельные зависимости и их обработка приводят к характеристикам, имеющим некоторые экстремумы. Но ни один из способов обработки не приводит к исходным, заложенным в уравнения значений FEA.



Рис.4.43. Теоретические зависимости от обратного напряжения эффективных площадей эмиссии, полученных разными методами: (a) зависимость эффективных площадей для формулы MG0(F06,F06); (b) A_{eff} для формулы MG0(ES,ES); (c) A_{eff} для формулы Mepфи-Гуда при T = 900 К – MG900(F06,F06). На вставке показаны аналогичные зависимости для эффективных FEF

Обработка экспериментальных BAX

Проведённая отладка и анализ методов обработки участков ВАХ для нахождения площади эмиссии и FEF была применена к LAFE эмиттерам на основе SWCNT и MWCNT.

Были выбраны серии экспериментов, у которых были значения токов эмиссии былм свыше 5 мА. Расстояния выбирались такие, чтобы получить примерно одинаковые макроскопические поля: 300 мкм для MWCNT и 375 мкм для SWCNT.

ВАХ и соответствующие им ВАХ-МГ приведены на Рис.4.44. На рисунке показана также аппроксимирующая модельная ВАХ, построенная по закону MG0(F06,F06).

LECD	7 F ^{−2}	ИF	f	A _{ES}		A _{SN}		A _{RS}		A _{PKF}	
Equation				FEF	FEA, HM ²	FEF	FEA, HM ²	FEF	FEA, HM ²	FEF	FEA, HM ²
		0.05	0,15	1400	5,00E+05	1400	5,20E+05	1370	7,00E+05	1370	7,00E+05
ES)	1/1,1	0,95- 1,03f	0,45	1400	5,00E+05	1400	6,20E+05	1430	2,70E+05	1430	2,70E+05
			0,3	1400	5,00E+05	1400	1,56E+07	1399	4,85E+05	1409	4,44E+05
			0,15	1440	3,50E+05	1435	3,70E+05	1400	5,00E+05	1400	5,00E+05
KernelSN (F06)	1	F06	0,45	1365	9,00E+05	1365	1,15E+06	1400	5,00E+05	1400	5,00E+05
			0,3	1390	5,66E+05	1389	1,75E+07	1390	5,46E+05	1400	5,00E+05
MG0 (F06, F06)			0,15	1450	3,00E+05	1450	3,10E+05	1412	4,35E+05	1412	4,35E+05
	F06	F06	0,45	1367	9,00E+05	1367	1,15E+06	1402	4,90E+05	1402	4,90E+05
			0,3	1396	5,24E+05	1395	1,59E+07	1395	5,07E+05	1405	4,65E+05
Koura al CN			0,15	1445	3,50E+05	1445	3,70E+05	1405	4,88E+05	1405	4,88E+05
(HP)	1	HP	0,45	1367	9,00E+05	1367	1,15E+06	1403	5,02E+05	1403	5,02E+05
			0,3	1400	5,20E+05	1399	1,55E+07	1399	5,04E+05	1409	4,62E+05
			0,15	1455	3,00E+05	1455	3,10E+05	1416	4,30E+05	1416	4,30E+05
моо (нР, НР)	HP	HP	0,45	1370	9,00E+05	1370	1,15E+06	1404	4,95E+05	1404	4,95E+05
			0,3	1395	5,56E+05	1394	1,69E+07	1394	5,38E+05	1404	4,92E+05

Таблица 4.2. Эффективные значения площади эмиссии в зависимости от метода построения модельной ВАХ



Рис.4.44. ВАХ и соответствующий им ВАХ-МГ (на вставках) для эмиттеров на основе MWCNT (a) $d_{sep} = 300$ мкм и SWCNT (b) $d_{sep} = 375$ мкм с аппроксимацией по формуле MG0(F06,F06)

Обработка ВАХ методом сканирования диапазона экспериментальных напряжений малым диапазоном выборки приведена на Рис.4.45.

Площадь эмиссии для MWCNT имеет характерный прогиб и быстрый рост в области высоких напряжений. Для SWCNT характерен монотонный рост FEA и падение FEF.

Из Рис.4.45 видно, что FEA увеличивается в несколько раз при увеличении приложенного напряжения. Объяснение данному поведению дают графики FEF, построенные на вставках Рис.4.45, на которых FEF падает: при увеличении напряжения для LAFE наибольший вклад дают эмиссионные центры с меньшими FEF. Отсюда можно утверждать, что несмотря на увеличение напряжения, происходит общее падение средней плотности тока. При этом значительное увеличение FEA происходит, очевидно за счёт увеличения числи наноцентров, что и даёт рост тока в целом.

Как видно из графиков эффективные значения FEA и FEF для полного диапазона модельной BAX сильно отличаются от значений, полученных на отдельных участкам BAX.



Рис.4.45. Обработка экспериментальных ВАХ: зависимость эффективной площади и FEF от обратного напряжения для (a),(c) MWCNT и (b)(d) SWCNT, соответственно. «APKFt» означает теоретическую зависимость площади, построенную на основе эффективной площади и FEF, полученную из полного диапазона напряжения для экспериментального ВАХ.

Чтобы оценить количество эмиссионных центров мы применили методику компьютерного анализа картин свечения.

На Рис.4.46а приведена зависимость от времени эффективной FEA, построенной методом ES для экспериментальных BAX в быстром режиме сканирования в режиме онлайн для эмиссионных токов до 1 мА.



Рис.4.46. Дрейф во времени значений эффективной FEA, рассчитанной по линии тренда к ВАХ-ФН в режиме онлайн для образца SWCNT (а). Зависимость числа зарегистрированных центров эмиссии от времени, построенная при обработке картин свечения в режиме онлайн (b).

Из обработки картин свечения мы получили число эмиссионных центров эмиттера (уровень насыщения растущей зависимости числа центров от времени – см. вставку на Рис.4.46b). Было получено 490 центров, что соответствует площади 2500 нм². Эффективные значения FEA оказались выше в два раза.

Мы провели дополнительное исследование распределения полей на основе реальной системы [58а]. Была выдвинуто предположение о ссущественной шероховатости образов. В качестве модели была выбрано расположение отдельной нанотрубки на большой полусфере. Для моделирования шероховатостей использовалось реальное расположение эмиссионных центров и их локальные FEF, полученные из анализа картин свечения (см. параграф 4.7).

В результате были получены FEF, значения которых на вершине нанотрубки составляют 1750, и что самое интересное, дают высокие значения на боковых поверхностях, близких к полусфере. Это существенно увеличивает поверхность эмиссии, дающую ощутимые токи. Площадь эмиссии теперь составляет несколько десятков нм² (мы взяли величину 50 нм²).

4.7. Локальные ВАХ. Построение эмиссионного профиля эмиттера, оценка качества

Основной чертой современных источников электронов на основе полевой эмиссии является развитая рабочая поверхность, которая имеет большое число и плотность отдельных эмиссионных центров.

Ключевую роль в понимании процессов формирования и устойчивости макроскопических эмиссионных токов LAFE играет изучение локальных характеристик отдельных эмиссионных центров.

Регистрация эмиссионных свойств отдельных эмиссионных центров и оценка их эффективных параметров производится различными методами. Наиболее остро сейчас стоит задача разработка методов, которые необходимые для регистрации распределения эмиссионных центров по поверхности LAFE и их эмиссионной способности.

Теоретические работы показали, что, если набор центров эмиссии отличается по своим эмиссионным свойствам, это оказывает значительное влияние на макроскопические ВАХ. Это вызывает трудности в использовании основных уравнений эмиссии поля (в частности, версии Мерфи-Гуда Закон Фаулера-Нордгейма) для прямого анализа экспериментальных зависимостей.

Неоднородность центров также приводит к различиям в характерных временах адсорбции-десорбции для молекул остаточной атмосферы в вакуумной системе. Это влияет на значение тока эмиссии и может быть причиной эффектов гистерезисного типа, часто регистрируемых в ВАХ.

Наблюдение за морфологическими неоднородностями на поверхности эмиттера обычно проводится с использованием методов SEM (сканирующий электронный микроскоп), но можно использовать и другие методы, включая AFM (атомно-силовой микроскоп), STM (сканирующий туннельный микроскоп), HRTEM (электронная микроскопия с высоким разрешением), оптический профилометр или сканирующий микроскоп с полевой эмиссией [353][354].

Для прямой регистрации характеристик локальной эмиссии используется метод SAFEM (сканирующий анодно-эмиссионный микроскоп), в котором поверхность образца сканируется с помощью игольчатый анод (радиус наконечника ~ 1 мкм).

Нильссон и соавт. [355] использовали SAFEM для исследования образцов с двумя типами микроскопических центров эмиссии (углеродные нанотрубки и острые наноуглеродные выступы). Было получено пространственное распределение отдельных центров эмиссии на поверхности образца и рассчитано распределение FEF этих центров (распределение оказалось экспоненциальным).

Коул и соавторы [356] изучали регулярные массивы вертикально выровненных углеродных нанотрубок (CNT) с использованием SAFEM. Образцы сканировали с использованием сильного тока (~ 10 мА) для удаления любых адсорбатов. Однако зондовые методы имеют существенные недостатками, связанные с искажением распределения полей по сравнению с реальной геометрией LAFE. Локальные FEF были затем получены путём изменения расстояния между анодом и катодом и приложенного напряжения. Было показано, что эффективная FEF всего эмиттера уменьшалась, когда шаг между микроскопическими эмиттерами уменьшался до менее чем половины высоты CNT. Распределение отдельных CNT по величине FEF описывается законом Гаусса.

Навицкий [129] использовал метод SAFEM для исследования структурированных массивов CNT на поверхности кремния (группы CNT в форме столбцов). Было отмечено, что более короткие столбцы CNT обеспечивают больший разброс FEF по сравнению с длинными, подтверждая гиперболическое распределение. ВАХ отдельных столбцов продемонстрировали гистерезис. Исследователь объяснил это эффективным изменением зазора из-за обратимого выравнивания CNT.

При использовании метода SAFEM необходимо внести поправки в расчёты, чтобы учесть, что анод не плоский (сканирующая игла).

Другой метод анализа областей микрометрового размера использует двойной анод с апертурой. В работе [353] этим методом были исследованы СNT, нанесённые на стеклянную подложку с помощью трафаретной печати. Регулярные островки выступающих CNT («виртуальные пиксели») создавались лазерным излучением. Грубые оценки высоты и характеристик пикселей были получены с использованием SEM. Эмиссионные характеристики каждого пикселя были получены путём сканирования образца под микроскопической апертурной апертурой (диаметром 10 мкм). Было получено электрическое поле включения каждого пикселя и рассчитаны соответствующие статистические параметры. Изменение интенсивности лазерной обработки позволило наблюдать удаление примесей, а также горение и укорочение CNT.

Другим инструментом для анализа локальных участков излучения на поверхности катода является полевой эмиссионный проектор (именуемый «интегральная измерительная система с люминесцентным экраном» – IMLS) [357]. IMLS регистрирует картины распределения эмиссионных центров (картины свечения) на люминесцентном экране. Как правило, этот инструмент используется для качественного (сравнительного) анализа свойств поверхности эмиттеров: локальных токов эмиссии и однородности распределения центров эмиссии [133][308][359][360].

Количественный анализ картин свечения проводится нечасто.

Лысенков и соавт. [358] исследовали образцы с двумя типами центров эмиссии (СNT и углеродные выступы с острыми усами). Обработка «картин свечения» показала, что плотность центров эмиссии на поверхности оставалась практически постоянной.

Liu и соавт. [361] напечатали матрицу островков CNT (диаметр островков составлял ~ 200 мкм) с органическим биндером на подложке, покрытой оксидом индия и олова (ITO). В результате анализа картин свечения, было получено распределение центров эмиссии по пороговому напряжению. Это позволило проанализировать модификацию поверхности эмиттера, вызванную приложением высоких напряжений. Авторы также отметили наличие нескольких изолированных участков эмиссии внутри некоторых островков, что указывает на то, что основной ток эмиссии происходит от отдельных удлинённых структур (самые высокие CNT в островках).

В другом исследовании Патра и соавт. [339] использовали анализ картин свечения для оценки плотности эмиссионных центров и эффективной площади эмиссии плёнки LAFE из CNT. Подход основан на расчёте интенсивности пикселей как функции расстояния вдоль поверхности образца.

Чубенко и др. оценили площадь эмиссии отдельных участков эмиттера [9]. Анализ картин свечения проводился с помощью программы, аналогичной модулям, используемым для анализа звёздного неба. Полученные данные были использованы для оценки резистивного вклада, связанных с центрами эмиссии, который приводит к искажению ВАХ.

Чен и др. [161] исследовали массив столбцов CNT. Используя IMLS в сочетании с SAFEM, они наблюдали баланс между пассивацией и активацией центров эмиссии. Обработка картин свечения проводилась с использованием программного обеспечения LabVIEW.

В работе [6] была реализована попытка наблюдения за флуктуациями яркости отдельных эмиссионных центров в режиме реального времени. Изучался кремниевый эмиттер из 2500 острий, расположенных на площади 9 мм². Всего было зарегистрировано около 10 реально работающих центров. Однако, как следует из работы [6] и недавно вышедшей работы [362] тех же авторов, программный алгоритм слежения за всеми эмиссионными центрами на поверхности катода, до настоящего времени не реализован.

Одними из первых работ, которые были посвящены компьютерной обработке эмиссионных картин свечения в режиме реального времени можно считать работы 2015 г. [363][26p].

Первый захват картины свечения и её обработка инструментами LabVIEW в режиме реального времени был осуществлён нами ещё в 2015 г. (стендовый доклад AP-05 на 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 13-17 July, 2015 Guangzhou, China [37а]). В дальнейшем методика превратилась в достаточно продвинутый инструмент, который позволяет не только получать индивидуальные яркостные параметры множества эмиссионных центров на поверхности катода в режиме онлайн, но и в совокупности с регистрацией быстрых ВАХ (также в режиме онлайн) получить локальные характеристики отдельных центров [67а][69а].

Опишем результаты исследований нанокомпозитных LAFE с помощью разработанной методики.

В качестве нанокомпозита мы использовали MWCVNT диаметром до 8-10 нм, длиной более 2 мкм (Taunit-M, Тамбов), помещённых в полистирольную матрицу.

Межэлектродное расстояние составляло 300 мкм. Исследование проводилось при остаточном давлении в экспериментальном объёме ~ 10⁻⁷ Торр. Катодом была металлическая таблетка диаметром 10 мм, покрытая нанокомпозитной плёнкой.

Для регистрации картин свечения использовался специальный автоэмиссионный модуль. В качестве анода использовалось стекло с покрытием ITO, на которое был нанесён люминесцентный слой («Светосостав К-49»). Регистрация картин свечения проводилась с помощью длиннофокусного USB-микроскопа (eScope DP-M12 с разрешением 1920 на 1080 пикселей) через прозрачное вакуумное окно.

На Рис.4.47 представлены картина свечения эмиттера, а также SEM-изображение его поверхности. На поверхности виден микроскопический сгусток CNT. Некоторые из CNT имеют выступающие концы, которые являются потенциальными эмиссионными центрами.

На Рис.4.48 представлена макроскопическая ВАХ эмиттера. ВАХ-ФН является нелинейной. Очевидно, что аппроксимация такой сложной зависимости прямой линией с использованием уравнения типа ФН в этом случае будет очень сильно зависеть от выбора диапазона, что понижает точность оценки FEF и FEA.



Рис.4.47. (a) SEM-изображение поверхности эмиттера PS-MWCVNT(Taunit-M), (b) картина свечения эмиттера при полном токе 900 мкА.

Нелинейное поведение ВАХ-ФН может быть вызвано тем фактом, что полный ток эмиссии состоит из токов отдельных центров эмиссии. Эти центры имеют разные ВАХ и в то же время подвержены адсорбционно-десорбционным процессам, которые постоянно меняют их эмиссионные свойства.



Рис.4.48. Макроскопический ВАХ и ВАХ-ФН (вставка) полевого эмиттера на основе нанокомпозита MWCNT-PS(Taunit-M)

Чтобы получить ВАХ отдельных центров эмиссии, мы использовали регистрацию и компьютерную обработку «картин свечения» [54a].

Процесс определения положений центров эмиссии для нанокомпозита PS-MWCVNT при уровне тока $I_0 = 900$ мкА представлен на Рис.4.49. Позиции центров эмиссии соответствуют ярким пикам на картине свечения (Рис.4.49а). Картина преобразуется в серые тона с яркостью Y = 0 - 255. Чтобы отделить пики от цифрового шума видеокамеры, используется сглаживание картины (линейным фильтром). Максимальная яркость оценивается путём сканирования картины окном 3х3 пикселя и с нижним порогом яркости $Y_0 = 80$ (центры с $Y < Y_0$ сливаются с фликкер-шумом) (Рис.4.49b). Результирующие координаты максимумов отображаются в виде черно-белой диаграммы.

Понятно, что слабым местом анализа эмиссионной картины свечения остаётся сильная зависимость картины от динамического диапазона яркости (255 градаций), проблемы насыщения (перегрузки) CMOS матрицы видеокамеры, а также проблема выбора подходящего светофильтра или его отсутствие.

Для регистрации картин свечения в установке используется длиннофокусный микроскоп eScope DP-M12 с разрешением 1920 на 1080 пикселей. Отличительной чертой данного микроскопа является устойчивая работа драйверов в условиях сильных вакуумных

пробоев и разрядов. Для обработки кадров под управлением LabVIEW используются библиотеки программного пакета NI-IMAQ. Каждый цветной кадр захватывается со скоростью ~10 кадров в секунду.

Картина свечения непрерывно меняется из-за адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности эмиттера. Поэтому, чтобы определить местонахождение каждого центра эмиссии, мы непрерывно складываем черно-белые диаграммы, пока общая площадь белых зон на суммарной диаграмме (Рис.4.49с) не достигает насыщения (это занимает несколько минут при уровне постоянного тока I_0). Затем рассчитываются геометрические центры отдельных белых зон и прямоугольные зоны, описывающие эти области (рис. 4.49d). Таким образом в результате накопления диаграмм расположения максимумов яркости, мы получили набор отдельных зон, в которых ожидается появление эмиссионных центров на экране. Далее производится слежение за этими зонами. Всего зон обычно ~500 (программа может следить в режиме онлайн и собирать данные с 1000 зон – всё зависит от мощности компьютера и разрешения микроскопа).



Рис.4.49. Пример обработки картины свечения: а) исходное изображение (зелёный сцинтиллятор); б) сглаженное изображение в серых тонах с отмеченными максимумами яркости (красные кружки); с) максимумы яркости, отображённые в виде белых пикселей на черно-белой диаграмме, собранной за несколько минут (белые области – результат флуктуации максимума одного эмиссионного центра на люминесцентном экране); d) картина свечения эмиттера с прямоугольными зонами, где ожидается наблюдение отдельных центров эмиссии (красные квадраты).

Отметим, что процедура выполняется для малых токов эмиссии (ниже 1 мА), потому что при высоких токах может произойти вакуумный разряд, который может радикально изменить поверхность эмиттера, к тому же изображения центров эмиссии на люминофорном экране при высоких токах невозможно различить из-за наложения отсветов (разлёт электронов, эффекты гало и т.д.).

Мы предположили, что уровень яркости каждого центра на картине свечения (пиковая яркость в соответствующем пятне на люминофоре) пропорционален локальному току эмиссии $I_{loc,i}$ этого центра в каждый момент времени. Таким образом, токовые нагрузки на центры эмиссии можно рассчитать по общему току I с использованием яркостей центров $Y_{es,i}$ в качестве весовых коэффициентов:

$$I_{loc,i} = Y_{es,i}C = Y_{es,i}I/\sum_{i}Y_{es,i}$$

$$(4.154)$$

Таким образом, слежение за уровнем пиковой яркости в каждой из найденных выше зон флуктуации позволяет строить зависимости уровня локального тока эмиссии *I*_{loc,i} соответствующих эмиссионных центров.

Плавное (или ступенчатое) изменение уровня напряжения одновременно с регистрацией локальных токов в режиме онлайн позволяет построить локальные ВАХ (locBAX). Из-за процессов адсорбции-десорбции многие центры демонстрируют неравномерное ВАХ с резкими скачками локального тока, однако существует достаточно большая доля центров (оценим её позже), которые дают относительно хорошие ВАХ. Типичная locBAX представлена на Рис.4.50.



Рис.4.50. Локальная ВАХ одного из зарегистрированных центров эмиссии и соответствующая ВАХ-ФН (на вставке)

Кривая locBAX-ФН намного более линейна, чем общая BAX-ФН. Оценка значения эффективного локального FEF по линии тренда (с заданной работой выхода 4,6 эВ)

составило ~ 875, что сопоставимо с данными других исследователей, которые измеряли нанотрубки отдельно [360]. На Рис.4.51 показаны временные зависимости общего напряжения и общего тока, (ступенчатое падение), а также соответствующие зависимости уровней полной яркости центров эмиссии Y_{Σ} и числа центров N_{Σ} , имеющих яркость $Y > Y_0$ = 80. Несмотря, на флуктуирующий характер показателей каждого центра, общая яркость и количество центров хорошо коррелируют с изменениями напряжения и тока.

Стоит отметить, что на каждой из ступеней напряжения наблюдается незначительное увеличение общего тока. Увеличение становится все менее сильным с падением напряжения. Этот эффект может быть объяснён феноменологической моделью адсорбциидесорбции, которую мы разработали ранее (см. параграф 4.3). Согласно этой модели, когда уровень напряжения снижается, общий ток эмиссии также уменьшается, и вместе с тем уменьшается поток молекул со стороны анода (люминофорного экрана). Уменьшение потока частиц позволяет центрам эмиссии с течением времени очищать свою поверхность от адсорбатов (таких, как CO₂), уменьшающих работу выхода, и увеличивать тем самым общий ток эмиссии. Это объяснение подтверждается синхронным увеличением количества центров с яркостью выше заданного уровня.



Рис.4.51. Зависимости от времени, записанные в ходе эксперимента: а) общее напряжение и общий ток, б) временные зависимости общего уровня яркости центров эмиссии и количества центров с яркостью $Y > Y_0 = 80$

На Рис.4.52 показаны временные зависимости уровней яркости некоторых центров эмиссии, зарегистрированных с использованием представленной методики. Некоторые зависимости коррелируют с изменением напряжения. Такие центры подходят для получения locBAX и расчёта локальных микроскопических характеристик. Тем не менее, значительное количество центров демонстрирует непредсказуемое поведение и должно быть исключено из вышеупомянутого анализа.



Рис.4.52. Зависимости яркости участков излучения, записанные в ходе эксперимента, от времени для ступенчатого снижения напряжения: а) участков, демонстрирующих корреляцию с общим током; б) центры, которые демонстрируют сложные характеристики без общей текущей корреляции.

Для определения максимальной эмиссионной способности набора зарегистрированных центров эмиссии, производится слежение за ними при постоянном уровне тока. Максимальные яркости определяются в режиме онлайн. Слежение ведётся до тех пор, пока зависимость суммы максимальных яркостей от времени не выйдет на относительно горизонтальный уровень.

Используя максимальные значения яркостей центров, полученные в итоге, (оптимальная яркость) строится распределение центров эмиссии по их оптимальной яркости $Y_{eso,i}$ и соответствующей оптимальной токовой нагрузке $I_{eso,i}$ (Рис.4.53). Было отмечено, что параметр пропорциональности между током и яркостью C со временем колеблется (в зависимости от яркости и общего тока), поэтому для расчёта оптимальных токов мы использовали значение C, усреднённое по времени:

$$Y_{eso,i} = \max_{t}(Y_{es,i})$$

$$I_{eso,i} = Y_{eso,i}\overline{C} = Y_{eso,i}\overline{(I/\sum_{i}Y_{es,i})}$$

$$(4.155)$$

$$(4.156)$$

Построенная гистограмма представляет активность излучения всех центров эмиссии без влияния адсорбатов (уменьшающих работу выхода). Два чётко выраженных максимума на гистограмме указывают на наличие как минимум двух наборов центров эмиссии с различными распределениями FEF. Связь между этим сложным распределением центров и криволинейностью всего BAX-ФН ранее была описана нами теоретически, а также в



Рис.4.53. Гистограмма распределения эмиссионных центров нанокопозита MWCNT-PS(Taunit-M) по оптимальной токовой нагрузке и по оптимальным уровням яркости при постоянном уровне эмиссионного тока 900 мкА

Найденные положения эмиссионных центров и их оптимальные токовые нагрузки позволяют построить «профиль эмиттера: распределения центров по уровню яркости, по расстоянию до середины эмиттера (в случае катода с неравномерным заполнением эмиссионными центрами определяется как геометрические среднее из всех их координат), по углу расположения относительно середины, а также по величине токовой нагрузки на сектор поверхности. Идеальный эмиттер, обладающий таким же количеством центров и средней яркостью, представлен на графиках в виде серых гистограмм и вертикальных линий.

Сравнение экспериментальных распределений с идеальными путём расчёта соответствующих коэффициентов, позволяет численно оценить степень качества реального эмиттера [51a].

Для распределения по радиусу это коэффициент корреляции Пирсона (в идеале его модуль должен стремиться к 1):

$$\rho_R = \frac{\operatorname{cov}(X,Y)}{\sigma_X \sigma_Y} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \overline{X})(Y_i - \overline{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \overline{X})^2 \sum_{j=1}^n (Y_i - \overline{Y})^2}}$$
(4.157)

где X_i и Y_i – множество парных значений двух случайных величин, cov(X,Y) – коэффициент ковариации величин реальной гистограммы X и идеальной Y, σ_X , σ_Y – средние квадратические отклонения радиального распределения для реального и идеального эмиттеров.

Для углового распределения это коэффициент вариации C_A – мера относительного разброса реальной гистограммы от уровня идеальной (в идеале должен стремиться к 0%, но может быть и больше 100%):

$$C_A = \sigma_A / \mu_A \tag{4.158}$$

Уровень идеальной гистограммы — это величина $2\pi / N$, где N – число интервалов; σ_A – среднее квадратическое отклонение, μ_A – среднее значение углов.

Для распределения эмиссионных центров по яркости это коэффициент вариации C_Y , который отличается от C_A тем, что разброс значений гистограммы рассчитывается относительно вертикального уровня, а не горизонтального (идеальному эмиттеру сопоставлена средняя яркость центров):

$$C_T = \sigma_Y / \mu_Y \tag{4.159}$$

где σ_Y и μ_Y – соответствующие среднее квадратическое отклонение и среднее значение яркости центров.

Можно ввести коэффициент идеальности эмиттера, который связан с другими коэффициентами:

$$C_{Ideal} = \rho_R \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{c_A}\right)\right) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{c_T}\right)\right)$$
(4.160)

Технологическое выравнивание поверхности эмиттера должно приводить к приближению *C_{Ideal}* к единице.

Для распределения сегментов эмиттера по токовой нагрузке (определена, как суммарная яркость центров в сегменте) это коэффициент вариации C_I , который аналогичен величине C_Y , так как разброс рассчитывается относительно вертикального уровня средней токовой нагрузки на сегменты

$$C_I = \sigma_I / \mu_I \tag{4.161}$$

где *σ^{<i>I*} и *μ^{<i>I*} – соответствующие среднее квадратическое отклонение и среднее значений токовой нагрузки на сегмент.

Хотя представленные оценки и являются относительными (предполагают сравнение двух и более эмиттеров), их величины показывают, насколько исследованный эмиттер далёк от идеального, а также указывают положение наименее стабильных сегментов поверхности. Методика может быть применена для технологической оптимизации процесса изготовления многоострийных эмиттеров. Причём, каждая из представленных оценок имеет свой приоритет в том или ином методе создания полевого катода.

На Рис. 4.54 представлен результат анализа поверхности эмиттера из CNT, выращенных на проводящей кремниевой подложке (без полимера). Коэффициенты корреляции распределений с идеалом равны: $\rho_R=2.3$ %, $C_A=76$ %, $C_T=25$ %, $C_T=134$ %. Коэффициент идеальности: $C_{Ideal} = 1.6$ %.

Схема метода построения locBAX и их анализа показана на Puc.4.55. Зная оптимальный локальный ток, значение приложенного напряжения, значение работы выхода ($\varphi = 4.6$) и площадь эмиссии одного центра, можно подобрать соответствующее значение локального усиления поля FEF. Здесь мы применим модифицированную формулу Элинсона-Шредника. Площадь эмиссии одного центра можно получить на основе значения эффективной площади эмиссии (I, Puc. 4.55), рассчитанной по общей ВАХ-ФН, поделив её на число зарегистрированных центров, или же исходя из геометрии изучаемых структур, включая оценки, полученные в результате компьютерного моделирования. Данным методом мы получаем гистограммы распределения FEF для каждого выбранного стабильного уровня эмиссионного тока. Это можно считать вторым методом построения локальных параметров LAFE (II, Puc. 4.55). Полученные таким образом коэффициенты усиления поля приведены на Puc.3.26, где показана трёхмерная визуализация их распределения по поверхности катодов разных типов.

У представленного второго метода оценки FEF есть преимущество перед оценкой FEF по locBAX: он позволяет оценить FEF всех эмиссионных центров, а не только тех, чья яркость хорошо коррелирует с изменениями приложенного напряжения. С другой стороны, второй метод использует единую работу выхода и единую локальную площадь эмиссии. Это вносит в его результаты некоторое искажение. Так что всё-таки прямым определением локальных FEF является получение полных BAX для каждого из эмиссионных центров, путём стандартного сканирования высоким напряжением (III, Рис. 4.55).

Гистограмму значений FEF, полученными по locBAX III методом, можно сравнить с характеристиками, полученными вторым методом с фиксированной площадью эмиссии, а также с гистограммами эффективных FEF, полученными на основе статистических данных о флуктуации макроскопической BAX первым методом.



Рис.4.54. Анализ поверхности эмиттера из CNT на кремнии методом компьютерной обработки картин свечения: (а) картина свечения, (b) расположение эмиссионных центров и выбор круговой зоны анализа, (c) распределение центров по оптимальным яркостям, (d) распределение токовой нагрузки по сегментам, далее гистограммы распределении центров по: (e) расстоянию, (f) углу, (g) яркости, (h) токовой нагрузке на сектор

На Рис.4.56 приведены характерные полные и локальные ВАХ для трёх образцов (MWCNT, выращенные на вольфраме, PS-SWCNT(Tuball) и композит с графеном PS-G). Довольно большой разброс по значениям локальных FEA вполне ожидаем: локальная FEF зависит только от наклона графика locBAX-ФН (причём, чем больше наклон в абсолютном значении, тем меньше будет FEF), но даже небольшие изменения в наклоне, приводят к довольно сильным изменениям в отсечке и, следовательно, в значении FEA. На этих графиках мы показали, что получаемые значения площади и локальных коэффициентов усиления поля имеют вполне разумные значения.



Рис.4.55. Схема обработки картин свечения для оценки локальных FEF и FEA по locBAX и оценки по оптимальным локальным токам при фиксированной площади эмиссии, а также сравнение этих оценок с эффективными FEF и FEA, полученными из макроскопической BAX.



Рис.4.56. Макроскопические и локальные ВАХ для образцов (a) MWCNT/W, (b) PS-SWCNT(Tuball), (c) PS-G(Tambov) с оценкой эффективных FEF (γ_{eff}) и FEA (A_{eff}), а также локальных FEF (γ_{loc}) и FEA (A_{loc}), N_{sites} – число центров эмиссии. Параметры экспериментов: MWCNT / W – I_m = 800 мкA, d_{sep} = 200 мкм; SWCNT / PS – I_m = 1500 мкA, d_{sep} = 350 мкм; G / PS – I_m = 800 мкA, d_{sep} = 250 мкм.

Данные сравнения микроскопических параметров, полученных разными методами сведены в Таблицу 4.3. Полученные локальные коэффициенты усиления поля *γeff-loc* достаточно хорошо коррелируют с макроскопическим эффективным значением *γeff*. Однако

у локальных эффективных площадей A_{eff-loc} разброс значений гораздо больше, чем у коэффициентов *γ*_{eff-loc}.

	Macroscopic	Microscopic local IVC parameters				
	IVC parameters	Emission site 1	Emission site 2	Emission site 3		
MWCNT/W	$\gamma_{eff} \sim 1150$	$\gamma_{loc} \sim 1207$	$\gamma_{loc} \sim 1196$	$\gamma_{loc} \sim 1142$		
	$A_{eff} \sim 75000 \ { m Hm}^2$	$A_{loc} \sim 94 \ \text{н}\text{M}^2$	$A_{loc} \sim 124$ н m^2	$A_{loc} \sim 164 \ {\rm HM}^2$		
	$N_{sites} \sim 572$					
	$A_{I} \sim 131 { m Hm}^{2}$					
SWCNT/PS	$\gamma_{eff} \sim 1700$	$\gamma_{loc} \sim 2106$	$\gamma_{loc} \sim 1944$	$\gamma_{loc} \sim 1680$		
	$A_{eff} \sim 30000 \text{ нм}^2$	$A_{loc} \sim 4 \ нm^2$	$A_{loc} \sim 15 \ нm^2$	$A_{loc} \sim 47 \ нm^2$		
	$N_{sites} \sim 1132$					
	$A_I \sim 27$ нм ²					
G/PS	$\gamma_{eff} \sim 450$	$\gamma_{loc} \sim 456$	$\gamma_{loc} \sim 432$	$\gamma_{loc} \sim 395$		
	$A_{eff} \sim 12000 \ { m Hm}^2$	$A_{loc} \sim 40 \ \text{н}\text{M}^2$	$A_{loc} \sim 57 \ нm^2$	$A_{loc} \sim 100 \ \text{н}\text{M}^2$		
	$N_{sites} \sim 138$					
	$A_{1} \sim 87 \mathrm{Hm}^{2}$					

Таблица 4.3. Макроскопические и локальные параметры ВАХ

Для образца с MWCNT значение эффективного FEF, полученное из полной BAX-ФH, составляет ~1150, что хорошо коррелирует со значениями, полученными по locBAX, в пределах 1100-1200. Эти значения существенно превышают оценки FEF по геометрическим параметрам CNT, однако как показывают данные сканирующей микроскопии, над поверхностью могут возвышаться отдельные довольно высокие трубки, длиной свыше 10 мкм. FEA, рассчитанные как по макроскопической BAX-ФH (формула (2.23)), так и по locBAX достаточно близки и составляют ~ 130 нм² и 90-170 нм² для locBAX. Эти FEA выглядят весьма правдоподобно, исходя из грубых оценок площади вершины полусферы CNT ~160 нм² для радиуса закругления 5 нм.

Для неориентированных одностенных нанотрубок в полимере (PS-SWCNT) были получены локальные значения FEF в широком диапазоне значений от 1600-2000 и выше. Эффективные значения FEF и FEA в пересчёте на одно острие составляют ~1700 и около 30 нм². Значения FEF, а также FEA, выглядят несколько завышенными. Однако SEM указывают на то, что это возможно. Мы наблюдаем на поверхности вытянутые структуры (светлая полоса на рисунке), а также большое число трубок, имеющих диаметр больше, чем указано в паспорте.

Что касается графеновых структур, то прогнозировать их FEF и FEA индивидуальных центров по картинам SEM не представляется убедительным. Тем не менее, мы получили значения FEF и FEA отдельных наноцентров на основании анализа эмиссионной картины.

Мы получили разумные значения локальных FEF ~ 400-450 и FEA ~50-100 нм², а также хорошее совпадение с эффективными значениями, полученными из полной BAX.

Отметим, что далеко не все эмиссионные центры дают возможность зарегистрировать их locBAX. Многие центры при варьировании уровня напряжения испытывают сильное влияние адсорбатов, которые резко меняют их работу выхода, так что уровень локального тока делает резкие скачки, искажая locBAX [60a][61a].

На Рис. 4.57 представлены диаграммы разброса значений локальных FEF и FEA для трёх исследованных образцов.



Рис.4.57. Диаграммы разброса значений локальных FEF и FEA для трёх исследованных образцов: (a) MWCNT/W, (b) PS-SWCNT, (c) PS-G.

Разработанная методика обработки картин свечения в режиме онлайн позволяет:

- обнаружение распределения локальных FEF на основе значения эффективной FEA. Данный метод позволяет строить эмиссионный профиль катода при заданном стабильном уровне эмиссионного тока, получать гистограммы распределения FEF и изучать изменение статистики распределения во времени.

- визуализировать распределение FEF в виде трёхмерного распределения по поверхности катода.

- строить локальные ВАХ каждого эмиссионного центра и оценивать по ним локальные FEF и FEA.

Показана самосогласованность значений FEF и FEA, рассчитанных различными способами. Это позволяет, наряду с прохождением экспериментальной BAX теста на полевую эмиссию, исключить проблемы, связанные с интерпретацией получаемых значений FEF и числа реально работающих эмиссионных центров.

Отметим, что в результате исследования эмиттера на основе графена получены локальные эмиссионные характеристики, которые были недоступны ранее в других методах исследования поверхности LAFE.

4.8. Степень k и новый критерий полевой эмиссии. Точные формулы. Координаты Мерфи-Гуда

Задача состоит в том, чтобы чётко определить расхождения между экспериментальными и теоретическими значениями степени предэкспоненциального множителя напряжения *k* в основной формуле полевой эмиссии.

Дискуссия о значении предэкспоненциального множителя напряжения *k* (*k*-power) ведётся достаточно давно. Как следует из базовых работ [6][7] для элементарного барьера (треугольной формы), значение *k* должно быть равно строго 2.

$$J = P_F a_{FN} (F^2 / \varphi) \exp(-b_{FN} \varphi^{3/2} / F)$$
(4.162)

где P_F – префактор туннелирования (the tunneling prefactor), который близок к 1. Здесь прослеживается явное влияние структуры формулы Ричардсона-Дешмана, содержащей экспоненциальный сомножитель и сомножитель в квадратичной форме (U^k , T^k , где k = 2).

Показатель степени *k* = 2 в структуре уравнения Murphy-Good полевой эмиссии легко видеть на основе подхода общего барьера (1.108).

Наиболее реалистичным является барьер, введённый Шоттки и использованный Нордгеймом в полевой эмиссионной теории. Вид уравнения полевой эмиссии в этом случае также имеет характерную квадратичную зависимость от поля в предэкспоненциальном множителе. Однако нелинейная зависимость формы барьера Шоттки-Нордгейма от поля приводит к тому, что BAX-ФН (построенная в стандартных квадратичных координатах FN) имеет небольшой загиб вниз с ростом напряжённости поля.

Широко используемые приближенные формулы для обработки экспериментальных данных в виде Элинсона-Шредника или Шпиндта, не содержат функциональных зависимостей поправочных коэффициентов от поля, принимая их за постоянные величины в широком диапазоне эмиссионных полей. В результате структура основной формулы полевой эмиссии оказывается близка к формуле треугольного барьера, так что ВАХ-ФН является строго линейной.

Несмотря на общепринятую практику описывать "эмиссионный характер" процессов по линейности ВАХ в координатах ФН, нет экспериментальных доказательств, что логарифмическое представление не скрывает истинную функциональную зависимость ВАХ. Ещё в ранних работах обсуждался вопрос о применимости k = 2 [55].

Однако существуют вопросы об определении фактического значения *k*. В течение многих лет периодически возникало обсуждение этого вопроса, который в итоге остался так и нерешённым.

Первоначальное экспериментальное открытие Лоуринценом того, что зависимость тока от напряжения в полулогарифмических координатах приближённо линейна [42], предполагало k = 0 (координаты МЛ: $\ln(I)$ vs 1/U).

Теория FN (1928 г.) определила k = 2. Однако анализ Эбботта и Хендерсона (1939 г.) для экспериментальных данных по вольфрамовому острию, дали значения $k \sim 4$ [364]. Авторы связывали это увеличение с зависимостью площади эмиссии от напряжения, что в принципе справедливо для эмиттера с реальной геометрией (рост интенсивности поля будет обеспечивать ощутимую эмиссию со всё больших участков поверхности, т.е. растёт площадь эмиссии).

Последние исследования показали, что прогнозируемое значение *k* может зависеть от типа предполагаемого уравнения полевой эмиссии [365], от формы эмиттера (например, [313]) и от диапазона рассматриваемых напряжений [82], а также влияния для LAFE эффекта экранировки [330].

В теоретических работах [366][367] были поставлены вопросы об экспериментальном определении степени *k*. Предлагаются несколько методов определения степени путём дифференцирования уравнения ФН.

Представим уравнение полевой эмиссии в виде:

$$I = CU^{k} \exp(-B/U) \tag{4.163}$$

$$\ln(I) = \ln(C) + k \ln(U) - B/U$$
(4.164)

Дифференцирование уравнения в виде (4.188) с учётом всех функциональных зависимостей от поля, довольно громоздко и трудно для графического анализа (построение линии тренда). Поэтому используется упрощение: предэкспоненциальные барьерные поправки принимаются за постоянные величины (входят в коэффициент *C*) и проводится дифференцирование по обратному напряжению:

$$d\ln(I)/d(1/U) = -kU - B$$
(4.165)

Здесь В не имеет функциональной зависимости, так как напряжение имеет степень *k*.

Первый метод заключается в определении степени из дифференциала уравнения в координатах: $d\ln(I/U^2)/d\ln(U)$ vs 1/U. Именно эта форма зависимости предлагается для построения и определения наклона прямой.

Другой формой уравнения, более удобной и чувствительной к изменению тока эмиссии, будет выражение:

$$(U^2/I)dI/dU = B + kU (4.166)$$

Однако практическая реализация этого уравнения сталкивается с трудностями, поскольку шумовая составляющая экспериментального сигнала оказывает сильное влияние на прямолинейность соответствующего графика. Согласно литературным данным, попытки определить *k* с помощью выражения (4.189) или (4.190), сделанные до настоящего времени, не дали надёжного результата. Так например, в работе [366] проводилась обработка известной ВАХ Дайк-Тролана "Х-89" ([19]).

Второй метод связан с обработкой экспериментальной ВАХ в координатах МЛ [367]. Из графика экспериментальной ВАХ в координатах МЛ можно определить средние значения $(I/U)_{av}$ и $(S_{U,0})_{av}$. (введена $S_{U,0} = d\ln(I)/d(1/U)$, где индекс 0 означает применение координат МЛ), тогда можно выразить *B*:

$$B \approx -(S_{U,0})_{av} - k(1/U)_{av} \tag{4.167}$$

С другой стороны, из обычного квадратичного графика ФН мы знаем, что

$$B = -(S_{U,2})_{av}/s_{av}B \approx -(S_{U,0})_{av} - k(1/U)_{av}$$
(4.168)

где введена $S_{U,2}$ — наклон ВАХ в координатах ФН.

Выразим $(S_{U,2})_{av}$ через $(S_{U,0})_{av}$:

 $S_{U,2} = d\ln(I/U^2)/d(1/U) = d\ln(I)/d(1/U) + 2d\ln(1/U)/d(1/U)$ (4.169)

В результате:

$$(S_{U,0})_{av} = (S_{U,2})_{av} - 2(1/U)_{av}$$
(4.170)

То есть получена связь между двумя наклонами.

В работе [367] обработка тех же данных [19] в координатах ML дала вполне разумные значения.

Еще один подход к оценке степени *k* был предложен в работе [368]. Для массива никелиевых наноострий была построена зависимость в координатах МЛ:

$$\lim_{1/U \to 0} \frac{\mathrm{dln}(I/U^2)}{\mathrm{dln}(U)} = k - 2 \tag{4.171}$$

Оценка степени по 5 экспериментальным точкам дала значение k = 1.82. По мнению авторов это значение близко к степени напряжения (правда, не уточняется к какой), как в и законе ФН, поэтому барьер считается Шоттки-Нордгейма. В работе также отмечается, что данные слишком шумные».

Видно, что реализация на практике предложенных методик обработки ВАХ (дифференцирования ВАХ) сильно затруднена из-за сильной шумовой составляющей ВАХ и малого числа экспериментальных точек.

Наша ранняя работа [27а] по обработке данных LAFE в предлагаемых дифференциальных координатах также не позволила получить однозначный результат изза небольшого количество экспериментальных точек.

Дальнейшее развитие технологии захвата и обработки ВАХ онлайн [26] позволило нам значительно улучшить характеристики шума и флуктуации полевого эмиттера:

- методика позволила работать с огромным количеством данных – в обработке могут участвовать несколько десятков тысяч ВАХ.

- плавность и гладкость ВАХ может быть достигнута путём увеличения количества точек за время реализации (в настоящее время используется АЦП с частотой 50 кГц на канал), а также путём накопления сигналов за заданное время.

Мы применили несколько вариантов усреднения и сглаживания ВАХ, чтобы найти коэффициент $dI/dU \approx \Delta I/\Delta U$. Для определения ΔU и ΔI использовался массив значений тока и напряжения, полученных в результате усреднения экспериментальных данных (скользящее среднее с фиксированным количеством точек или диапазоном напряжения в усреднении). К тому же исходный ВАХ может быть дополнительно сглажен с помощью функции сплайн. Наилучшие результаты были получены при использовании скользящего среднего с фиксированным количеством точек без использования интерполяции. Данный метод получил название *метода локального градинента* (LG – local-gradient method).

В качестве альтернативного способа определения степени напряжения k, мы разработали метод обработки ВАХ, получивший название метода минимального отклонения (LR – least-residual method). Метод восходит к способу обработки ВАХ, представленному в работе [364]. В методе LR ВАХ строится в координатах $Ln(I/U^k)$ vs I/U. Данная зависимость аппроксимируется линейным трендом. Далее рассчитывается величина отклонения линейного тренда от построенной зависимости:

$$Res = \left[\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\hat{y}_{i} - y_{i})^{2}\right] / \left[\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(y_{i} - \bar{y})^{2}\right]$$
(4.172)

где y_i – элемент массива экспериментальных значений Y, \hat{y}_i – элемент массива соответствующих значений линии тренда, \bar{y} – среднее арифметическое значений y_i .

В программе онлайн обработки данных задаётся диапазон перебора значений k (например, от -5 до 5). Выбирается такое значение k, при котором отклонение от линейного тренда будет иметь минимальные значения. Таким образом, обнаруживается значение степени напряжения, при которой зависимость становится максимально линейной и может быть описана уравнением (4.187) (степень k_o с минимальным *Res*).

Так как значение k_o оказывается достаточно сильно зависимым от флуктуационного искривления ВАХ-ФН, мы заложили в модуль возможность сбора значений k_o и построение статистики с определением наиболее вероятного $\langle k_o \rangle$. В результате строятся гистограммы значений k, учитывающие возможные шумовые отклонения.

Рассмотрим вопросы точности определения степени *k* различными методами для теоретических и экспериментальных ВАХ.

Анализ модельных ВАХ

Обработке экспериментальных характеристик предшествовало тестирование методов при помощи модельных (синтезированных) ВАХ, как в **плоском** случае, так и модельных ВАХ (моделирование эмиттера в форме **HCP**).

В плоском случае для тестирования методов обработки ВАХ мы использовали модельные ВАХ для шести различных уравнений полевой эмиссии: уравнение Элинсона-Шредника "MG0(ES,ES)", базовое уравнение с аппроксимирующими функциям Форбса "KernelSN(F06)", полное уравнение с аппроксимирующими функциям "MG0(F06,F06)", базовое уравнение высокой точности "KernelSN(HP)", полное уравнение высокой точности "MG0(HP,HP)", уравнение Мерфи-Гуда с температурной поправкой "MG300(F06,F06)" – здесь T = 300K.

Как видно из Рис.4.58 практически точные значения k = 2 были получены для формулы MG0(ES,ES) (2.23), так как в ней присутствует только квадратичная зависимость от *U* в предэкспоненциальном множителей.



Рис.4.58. Поиск степени *k* по модельной ВАХ с применением различных уравнений семейства ФН: (а) метода LR для плоского эмиттера и эмиттера в форме HCP, (b) метод LG для плоского эмиттера (1 – треугольный барьер, 2 – MG0 (ES, ES), 3 – KernelSN (F06), 4 – MG0 (F06, F06), 5 – KernelSN (HP), 6 – MG0 (HP, HP), 7 – MG300 (F06, F06)). На рисунках (с) и (d) представлены распределения FEF на поверхности модельных SWCNT и MWCNT

По методу тренда (LR) мы получили идеальное совпадение с теоретическими значениям k \approx 1.236 при φ = 4.6 эВ для формулы KernelSN(F06), единственное значение, которое можно получить аналитически. В то же время метод дифференцирования (LG) дал небольшое отклонение от этого значения k \approx 1.28.

Дополнительная функциональная зависимость от τ в формуле MG0(F06,F06) даёт значение степени k = 1.14 (метод LR).

Тестирование методов с помощью **HCP** модели проводилось с помощью BAX, сформированных на основе трёхмерного моделирования распределения электрических полей в программной среде COMSOL (см. Приложение N). Модельная BAX была получена путём численного моделирования полей и суммирования токов по небольшим участкам поверхности (интегрирование аналогично п.4.7). В расчётах применялись HCP модели углеродных нанотрубок, наиболее часто используемых нами в экспериментах: для SWCNT это диаметр 2 нм и длина 2.5 мкм, а для MWCNT это диаметр 8 нм и длина 5 мкм, соответственно.

Рассчитанные значения ВАХ были использованы для проверки метода дифференцирования по методу формулы (4.191). Результаты приближения линейных трендов показаны на Рис. 4.59, а результат анализа ВАХ методом LR представлен на Рис.4.59b.



Рис.4.59. Определение степени k методом LG модельных ВАХ для (a) MWCNT и (b) SWCNT (HCP модель), полученных по формулам MG0(ES,ES) и MG0(F06,F06)

Для SWCNT значения k хотя и близки к теоретическим, но довольно заметно отклоняются в сторону больших значений. Видно, что сам тип зависимости, особенно для MWCNT, имеет ярко выраженный изгиб. Это можно объяснить достаточно ощутимыми искажениями поля для более широкой поверхности в случае многостенной нанотрубки. В то же время в простейшем плоском случае мы получаем точные теоретические значения k = 2 (для формулы MG0(ES,ES)) и k = 1.236 (для формулы KernelSN(F06)).

Анализ экспериментальных BAX

Мы применили описанные выше методы обработки ВАХ к реальным эмиттерам, сформированным из SWCNT и MWCNT. Для определения степени k были отобраны образцы, демонстрирующие наиболее прямолинейные зависимости в координатах ФН. Как видно из Рис.4.60, экспериментальные ВАХ и ВАХ-ФН визуально выглядят гладкими и прямолинейными. Отметим, что метод LG более чувствителен к небольшим (незаметным глазу) искривлениям ВАХ-ФН.



Рис.4.60. Экспериментальный ВАХ (а) и ВАХ-ФН (b) LAFE из SWCNT (на вставке – соответствующая картина свечения)

Наилучшие (близкие к теоретическим) результаты были получены на узких участках напряжения для невысоких токов эмиссии (см. Рис.4.61a,b). Однако если взять полную ВАХ, то зависимость, показанная на Рис.4.62a, имеет сильный изгиб, и степень может достигать значений 10 и выше.

Чтобы найти объяснение столь высоким значениям k, мы используем представление о двухкомпонентном распределении FEF (см. параграф 4.5). ВАХ SWCNT имеет небольшой изгиб при больших токах. Подгонка с двумя ВАХ и использование метода LG привело к значению $k \approx 12$ (Рис.4.62b). Сравнение Рис.4.62a и Рис.4.62b показывает качественное (одинаковый изгиб дифференциальных кривых) и близкое количественное совпадение результатов.

Интерес представляет также применение предлагаемых методов обработки ВАХ, полученных для одноострийных структур. Мы проанализировали некоторые литературные данные для металлических и углеродных одинночных структур. Приведём пример обработки известных данных Dyke и Trolan X89 [19]. Данные были оцифрованы (Рис.4.63а) и аппроксимированы формулой MG0(F06,F06) (Рис.4.63а, вставка). Отметим, что отклонение экспериментальной ВАХ от линии тренда (Рис.4.63а) могут быть вызваны

увеличением работы выхода (в пределах 0.3 эВ). Это искривление может негативно сказаться на оценке степени *k*. Обработка методом LG не дала однозначного результата (Puc.4.63b). Основная причина – недостаточно большое количество экспериментальных точек.



Рис.4.61. Результаты применения метода LG к нанокомпозитам: анализ BAX в узком диапазоне напряжения для MWCNT-PS (а) и PS-SWCNT (b)



Рис.4.62. Анализ полной ВАХ для PS-SWCNT (a), анализ двухкомпонентной подгоночной ВАХ для PS-SWCNT (b). На вставках показаны соответствующие ВАХ-ФН

Сложность использования метода дифференцирования LG связана не только с сильным влиянием шумовой составляющей в ВАХ. Основная проблема, как следует из наших исследований, связана с сильной зависимостью значения k от кривизны ВАХ. Как показывает обработка ВАХ LAFE на основе SWCNT (Puc.4.63d) метод LG даёт сильно завышенные значения степени k. Таким образом, данный метод может быть использован в качестве критерия для определения однородности LAFE.



Рис.4.63. Применение метода LG к BAX образца X89 [19]: (а) оцифровка данных, (b) BAX с подгонкой по формуле MG0(F06,F06), (с) результат применения метода LG

Используя преимущества онлайн-обработки данных, мы применили статистический подход к накоплению значений степени k, полученных методом LR для образца [57а][63а]. Накопление значений k в течение нескольких минут (в результате онлайновой обработки нескольких тысяч ВАХ) даёт устойчивый минимум при k = 1.74 для MWCNT-PS и 1.65 для PS-SWCNT (Рис.4.64). Статистика имеет форму нормального распределения.

Метод LR зарекомендовал себя как наиболее устойчивый метод определения степени напряжения для экспериментальных ВАХ. Наличие минимума значения *k* может служить новым критерием соответствия ВАХ стандартной теории полевой эмиссии.

Применения метода LR можно расширить для обработки уравнений из семейства FNplot. В первую очередь, это касается уравнений, в которых невозможно определить эту степень аналитически. Вторым важным шагом, является определение изменения степени kпри переходе к более реальной форме эмиттера (например, HCP).





Рис.4.64. Применение метода LR к для онлайн анализа экпериментальных BAX нанокомпозитов: (a) зависимость Res(k) для одной BAX и (b) статистика минимумов k_0 для образца MWCNT-PS [57а], (c) BAX и зависимость Res(k) (см. вставку) для PS-SWCNT и его статистика минимумов k_0 (d) [63а]

Уравнение полевой эмиссии высокой точности

Как было показано в работе [369], специальные математические функции полевой эмиссии выражаются через переменную Гаусса *x* (т.е. независимую переменную в дифференциальном уравнении Гаусса). Было показано, что решением является точное разложение в виде ряда:

$$\mathbf{v}(x) = (1-x)(1+P(x)) + (x\ln x)Q(x) \tag{4.173}$$

где P (x) и Q (x) являются бесконечными степенными рядами без постоянного члена.

К набору уравнений, которые мы использовали в модельных расчётах для анализа влияния на степень *k* выбора типа аппроксимирующего уравнения, мы добавили так называемое уравнение полевой эмиссии высокой точности (НР или MG0 (НР, НР)) [369] [29p].

Специальные математические функции u(x) и t(x) выражаются через v(x):

$$\mathbf{u}(x) = -\mathrm{d}\mathbf{v}/\mathrm{d}x \tag{4.174}$$

$$t(x) = v(x) + x(4/3)u(x)$$
(4.175)

Приведём вид функций для НР формулы в форме суммы многочленов, удобной для математических расчётов:

$$\mathbf{v}(x) = (1-x)\sum_{i=0}^{5} p_i x^i + x \ln(x)\sum_{i=0}^{5} q_i x^i$$
(4.176)

$$u(x) = u_1 - (1 - x) \sum_{i=0}^5 s_i x^i - \ln(x) \sum_{i=0}^5 t_i x^i$$
(4.177)

где $u_1 = 3\pi/8\sqrt{2} \approx 0.8330405509$, остальные константы (p_i, q_i, s_i, t_i) представлены в Табл. 4.4.

На Рис.4.65 приведён результат определения значения k для плоского эмиттера с помощью методов LR и LG. Для расчёта модельных ВАХ использовались формулы семейства ФН приведённые в Табл. 4.5. Полученные значения k представлены в Табл. 4.6. Для повышения точности расчёта мы везде использовали диапазон, соответствующий значениям масштабированного поля $0.15 \le f \le 0.45$, который является условием прохождения теста на полевую эмиссию.

Все полученные степени оказались ниже 2, которая используется в широко известном типе уравнений (приближение Элинсона-Шредника) для обработки экспериментальных ВАХ. Отметим, что наименьшее значение *k* было получено для точной формулы полевой эмиссии HP, причём для обоих методов обработки.

i	p_i	q_i	Si	t_i
0	0	0	0.053 249 972 7	0.187 5
1	0.032 705 304 46	0.187 499 344 1	0.024 222 259 59	0.035 155 558 74
2	0.009 157 798 739	0.017 506 369 47	0.015 122 059 58	0.019 127 526 80
3	0.002 644 272 807	0.005 527 069 444	0.007 550 739 834	0.011 522 840 09
4	0.000 089 871 738 11	0.001 023 904 180	0.000 639 172 865 9	0.003 624 569 427
5	0	0	-0.000 048 819 745 89	0

Таблица 4.4. Коэффициенты степенного ряда для формулы НР

Таблица 4.5. Уравнения типа Фаулера-Нордхайма, используемые при моделировании плоского эмиттера

Номер	Тип уравнения	λ_1	λ_2
1	MG0 (ES,ES)	1/1.1	0.95–1.03 <i>f</i>
2	KernelSN (F06)	1	v _F (F06)
3	MG0 (F06,F06)	$t_{\rm F}^{-2}({\rm F06})$	$v_F(F06)$
4	KernelSN (HP)	1	v _F (HP)
5	MG0 (HP,HP)	$t_{\rm F}^{-2}({\rm HP})$	v _F (HP)
6	MG300 (F06,F06)	$\lambda_T \times t_F^{-2}(F06)$	$v_F(F06)$

Таблица 4.6. Значения степени *k* для различных уравений полевой эмиссии, полученные методами LR и LG (*q*=4.6 эВ) для плоского случая модельного эмиттера

Hower	THE VEODOLUUG		Выведенный k _t	Выведенный k _t
помер	тип уравения	предсказаный к	методом LR	методом LG
1	MG0 (ES, ES)	2.00000	2.00000	2.00
2	KernelSN (F06)	1.23564	1.23560	1.28
3	MG0 (F06, F06)	n/a	1.13519	1.17
4	KernelSN (HP)	n/a	1.21200	1.26
5	MG0 (HP, HP)	n/a	1.11320	1.15
6	MG300 (F06, F06)	n/a	1.21640	1.24

Рассмотрим применение методов LG и LR к модельным ВАХ, построенным для **HCP** модели CNT различных геометрических размеров (см. Приложение N).

Результаты исследования сведены в Таблице 4.6. Наиболее заметной особенностью этих результатов является то, что, за исключением приближения Элинсона-Шредника, все формулы дают очень похожие результаты для k, а именно, значения, близкие к 0.50. Величина Δk в таблице представляет собой отклонение полученного значения k от аналогичного значения, полученного для плоского эмиттера (с теми же FEF и φ). По результатам построены графики зависимости степени от FEF на вершине эмиттера $k(\gamma_{\rm C})$ и отклонения степени НСР от степени плоского случая $\Delta k(\gamma_{\rm C})$ – см. табл. 4.7.

Матал	Тип НСР	Уравнение	λ	VF	<i>k</i> из	Выведенный	Измене-
меюд					Табл. 4.6	k	ние, Δk
LR	SW	MG0 (ES)	1/1.1	0.95-1.03f	2.00	2.455	+0.455
LR	MW	MG0 (ES)	1/1.1	0.95-1.03f	2.00	2.463	+0.463
LR	SW	KernelSN	1	F06	1.236	1.731	+0.496
LR	MW	KernelSN	1	F06	1.236	1.740	+0.504
LR	SW	MG0	F06	F06	1.135	1.637	+0.502
LR	MW	MG0	F06	F06	1.135	1.646	+0.511
LR	SW	KernelSN	1	HP	1.212	1.707	+0.495
LR	MW	KernelSN	1	HP	1.212	1.716	+0.504
LR	SW	MG0	HP	HP	1.113	1.614	+0.501
LR	MW	MG0	HP	HP	1.113	1.624	+0.511
LR	SW	MG300	F06	F06	1.216	1.719	+0.503
LR	MW	MG300	F06	F06	1.216	1.728	+0.512
LG	SW	MG0 (ES)	1/1.1	0.95-1.03 <i>f</i>	2.00	2.451	+0.451
LG	MW	MG0 (ES)	1/1.1	0.95-1.03 <i>f</i>	2.00	2.464	+0.464
LG	SW	MG0	F06	F06	1.135	1.631	+0.496
LG	MW	MG0	F06	F06	1.135	1.645	+0.510
LG	SW	MG0	HP	HP	1.113	1.611	+0.498
LG	MW	MG0	HP	HP	1.113	1.625	+0.510

Таблица 4.7. Результаты расчёта степени к методами LG и LR для HCP моделей SWCNT и MWCNT с применением различных формул семейства ФН

В каждом случае результат для SWCNT немного меньше, чем для MWCNT, что позволяет предположить, что форма эмиттера HCP имеет небольшое влияние на значение степени. Сравнение показывает, что результаты при комнатной температуре лишь незначительно отличаются от результатов при нулевой температуре. Более того, методы LR и LG дают примерно одинаковые значения степени.

Мы получили с использованием точных формул значения k = 1.11 (формула HP) для плоского случая, а также $k \approx 1.65$ для неплоского случая HCP.

На основании проведённых исследований можно сделать вывод, что степень *k* может являться характеристикой поверхности эмиттера.



Рис.4.65. Зависимости от FEF на вершине эмиттера γ_c : (а) степени k и (b) отклонения степени HCP от степени плоского случая Δk .

Модифицированные координаты для анализа экспериментальной ВАХ

Аналитическое выражение для степени напряжения $k = 2 - \eta/6$ (≈ 1.236 для $\varphi = 4.6$ эВ) (см. параграф 4.6) позволяет убрать функциональную зависимость от поля в экспоненте для уравнения полевой эмиссии (формула полевой эмиссии KernelSN (F06)). Это даёт возможность ввести модифицированные координаты для обработки ВАХ ($X'_F = 1/U$ и $Y'_F = \ln(I / U^{\kappa})$. В работах [16][30р] они получили название "координаты Мерфи-Гуда" (MG-plot).

В работе [70а] мы применили новые координаты для расчёта безразмерного поля f для теста на полевую эмиссию, рассчитали модифицированные эффективные значения FEF и FEA в онлайн режиме при обработке BAX нанокомпозита PS-SWCNT.

В новых координатах поле *f* определяется для любого диапазона полей по формуле аналогичной формуле (4.55):

$$f = -U\eta/S'_{fit} = U\alpha_{eff}'/F_R \tag{4.178}$$

$$\alpha_{eff}' = -B'_{\varphi}/S'_{fit} \tag{4.179}$$

$$A_{eff}' = R'_{fit} / (A'_{\varphi} \alpha^{k}_{eff}')$$
(4.180)

где $A'_{\varphi} = 1.4 \varphi^{-1} \exp(9.84/\sqrt{\varphi}) F_R^{\eta/6}, B'_{\varphi} = 6.83 \cdot 10^9 \varphi^{3/2}, k \approx 1.236.$

Для сравнения, в стандартных квадратичных координатах:

$$\alpha_{eff} = -B_{\varphi}/S_{fit} \tag{4.181}$$

$$A_{eff} = R_{fit} \left(S_{fit} \right)^2 / (A_{\varphi} B_{\varphi}^2) \tag{4.182}$$

где $A_{\varphi} = 1.4 \varphi^{-1} \exp(10.17/\sqrt{\varphi})$ и $B_{\varphi} = 6.49 \cdot 10^9 \varphi^{3/2}$.

На Рис.4.66 представлена ВАХ-ФН в стантадртных (ФН) и модифицированных координатах (МГ) и соответствующие значения A_{eff} и γ_{eff} . Оценка f_1 и f_2 дала значения 0.30 и 0.39, которые находятся дальше от границ «зелёной» зоны (f = 0.45), чем оценка с применением приближения Элинсона-Шредника.



Рис.4.66. Экспериментальная ВАХ, построенная в обычных координатах Фаулера-Нордгейма и модифицированных координатах Мерфи-Гуда. Параметры эксперимента: площадь катода $A_M = 0.78 \text{ см}^2$, $d_{sep} = 450 \text{ мкм}$.

Кроме этой оценки параметров f_1 и f_2 (соответствуют границам диапазона напряжений U_1 и U_2), а также эффективных A_{eff} и γ_{eff} , возможна интервальная оценка, которая учитывает искривление ВАХ-ФН за счёт влияния различных эффектов. Такими эффектами могут быть кривизна поверхности катода [59а], наличие нескольких групп эмиссионных центров, отличающихся коэффициентом усиления поля [84], а также адсорбционные процессы, меняющие работу выхода эмиссионных центров при изменении уровня напряжения [161].

На Рис.4.67 показано изменение поля f, а также значений A_{eff} и γ_{eff} при изменении приложенного напряжения. Диапазон изменялся методом "скольжения" по экспериментальным данным небольшим отрезком 100 В. Из построенных зависимостей видно, что с ростом напряжения коэффициент усиления поля монотонно падает, а площадь эмиссии увеличивается. Это объясняется растущим относительным вкладом более низких эмиссионных центров, что было показано в работе [84]. При этом локальное поле fдемонстрирует перегиб, который обусловлен конкурирующими вкладами растущего напряжения и падающего эффективного коэффициента усиления поля.

Рис.4.68 показывает изменение эффективных параметров катода при переключении измерительной системы с онлайн анализа в координатах ФН на анализ ВАХ в координатах МГ при стабильной работе полевого катода CNT-PS [71a].



Рис.4.67. Изменение эффективных параметров катода при изменении диапазона приложенного напряжения: (а) поле на поверхности катода, (b) коэффициент усиления поля и площадь эмиссии. Параметры рассчитаны с применением стандартных (чёрные кривые) и модифицированных (серые кривые) координат Фаулера-Нордгейма. На оси абсцисс отложено среднее значение напряжений выборки в диапазоне 100 В



Рис.4.68. (а) Непрерывная регистрация параметров катода CNT-PS A_{eff} и γ_{eff} в режиме онлайн (резкое изменение уровня значений вызвано переключением измерительной системы с координат ФН на координаты МГ). (b) Гистограммы флуктуационного разброса FEF и FEA в режиме онлайн

Методика анализа степени основного уравнения полевой эмиссии и анализ экспериментальных ВАХ в модифицированных координатах МГ были представлены на ведущей конференции по вакуумной наноэлектронике IVNC'19 в США. Доклад был принят в качестве Приглашённого и был представлен ведущим теоретиком в области полевой эмиссии доктором Р. Форбсом. В заключение отметим, что применение разработанного метода вариации степени в координатах Фаулера-Нордгейма в перспективе позволит не только оценивать достоверность экспериментальных данных, но и выяснять уровень их отклонения от классической теории планарных катодов, то есть характеризовать форму реального эмиттера.

Основные результаты работы

Результаты первой главы:

Путём применения метода общего барьера, введения безразмерного поля f и общего барьерного фактора v^{GB} была получена серия уравнений для плотности эмиссионного тока для различного вида преставления полей (размерном, полуразмерном, безразмерном), в системе международных единиц, чётких по структуре и удобных для использования при обработке экспериментальных BAX, а также 3D моделирования эмиссионной способности эмиттеров различной формы.

В результате анализа предельных полей полевой эмиссии получены диапазоны напряжённостей полей, при которых теория Мерфи-Гуда является непротиворечивым описанием полевого эмиттера. За пределами этих границ эмиссия электронов должна обеспечиваться дополнительными условиями: в первую очередь высокой температурой или участием адсорбционных процессов.

Результаты второй главы:

Проведены исследования эмиссионных свойств LAFE эмиттеров разных типов: ЖМИ на основе трековых мембран, ЖМИ на основе пористого GaP, твердотельные многоострийные никелевые эмиттеры на основе трековых мембран, тонкоплёночные полимерные эмиттеры, плёночные нанокомпозиты на основе углеродных наночастиц и полимеров.

Разработаны методы создания многоострийного жидкометаллического эмиттера на основе трековых мембран, а на также на основе нанопористого кристалла GaP.

Созданы эффективные эмиттеры большой площади на основе нанокомпозитных материалов (полимер/углеродные нанотрубки, графен). Сравнительная оценка характеристик LAFE показала, что эти эмиттеры являются оптимальными для дальнейших фундаментальных исследований и разработки комплексной методики исследования.

Результаты третьей главы:

Разработана новая уникальная методика исследования многоострийных полевых эмиттеров, представляющая собой комплексную многоканальную систему сбора и обработки данных в режиме реального времени.

Созданы измерительные стенды обеспечивающие многократный анализ ВАХ методом сканирования высоким напряжением при номинальных эмиссионных токах до 10 мА и уровнях напряжения свыше 10 кВ в режиме медленного сканирования компьютерноуправляемыми импульсами произвольной формы, и до 100 мА при уровнях напряжения до 40 кВ в режиме быстрого сканирования импульсами синусоидальной формы.
Проведены масс-спектрометрические исследования нанокомпощзитных эмиттеров с CNT и различными полимерными матрицами. Изучены процессы «активизации» эмиттера, термодеструкции вещества эмиттера, переноса фрагментов композита на противоположный электрод.

Предложен методический подход определения температуры эмиссионных центров. Установлены корреляционные зависимости между током эмиссии, природой полимерной матрицы и температурой эмитирующих CNT.

Результаты четвёртой главы:

Разработан новый метод онлайн обработки ВАХ, основанный на анализе SKдиаграммы с построением градировочной сетки для эффективных микроскопических параметров: работы выхода и коэффициента усиления поля.

Изучены причины возникновения гистерезиса в ВАХ полевых эмиттеров. Обнаружены условия перехода от «обратного» гистерезиса к «прямому». На основании анализа ВАХ и масс-спектрометрических данных предложена феноменологическая модель процессов адсорбции-десорбции в полевой эмиссионной системе.

Проведено экспериментальное применение метода анализа полевых эмиттера на соответствие классической теории полевой эмиссии. Установлено, что значения f, полученные для нанокомпозитных эмиттеров находятся в пределах ожидаемого диапазона, и соответствуют классической теории полевой эмиссии.

На основе экспериментально полученных параметров и теоретической зависимости Фаулера-Нордгейма в онлайн режиме были аппроксимированы области изгиба ВАХ-ФН нанокомпозитных катодов с использованием формул Элинсона-Шредника и Форбса-Дина.

Экспериментально подтверждена двухкомпонентная модель распределения коэффициентов усиления поля (Т. De Assis). Дифференцирование ВАХ позволило выявить эмиссионные структуры с повышенным значением FEF.

Разработана методика построения эмиссионного профиля поверхности LAFE и анализа качества распределения эмиссионных центров путём накопления данных картин свечения.

Были получены локальные эмиссионные характеристики микроскопических участков излучения на поверхности LAFE путём онлайн анализа картин свечения и синхронной онлайн-обработки BAX.

Экспериментально применён метод оценки степени напряжения в уравнении Фаулера-Нордгейма, основанный на вариации степени напряжения в координатах $\ln(I/U^k)$ vs I/U. Метод является новым критерием соответствия режиму классической FE.

Экспериментально применена онлайн обработка ВАХ в координатах Мерфи-Гуда.

253

Список литературы

- Fursey G.N., Explosive Electron Emission of Carbon-Based Cathodes, and Applications, 529-546, (in Modern Developments in Vacuum Electron Sources, ed. G. Gaertner, W. Knapp, R.G. Forbes), Springer, Cham, Switzerland. – 2020, 597 p.
- [2] Фурсей Г.Н., Автоэлектронная эмиссия в вакуумной микроэлектронике, 162-189, (в книге Автоионная и автоэлектронная микроскопия и спектроскопия: история, достижения, современное состояние, перспективы, ред. А.Л. Суворова). – Москва, Академпринт. – 2003. 400 с.
- [3] Егоров Н.В., Шешин Е.П., Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. Долгопрудный, Интеллект. 2011. 703 с.
- [4] Cahay M., Zhu W., Jensen K.L., Forbes R.G., Fairchild S.B., Back T.C., Gruen G., Murray T., Harris J.R., Shiffler D.A.. A platform to optimize the field emission properties of carbonnanotube-based fibers //2016 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2016. – C. 37-38.
- [5] Cahay M., Zhu W., Ludwick J., Jensen K.L., Forbes R.G., Fairchild S.B., Back T.C., Murray P.T., Harrisk J.R., Shiffler D.A. Optimizing the field emission properties of carbon-nanotube-based fibers //Nanotube Superfiber Materials. William Andrew Publishing, 2019. C. 511-539. A volume in Micro and Nano Technologies, (ed. M.J. Schulz, V. Shanov, Z. Yin, M. Cahay), Elsevier Inc. 2019. 972 p.
- [6] Kopelvski M.M., Galeazzo E., Peres H.E.M., Ramirez-Fernandez F.J., Silva D.A.C., and Dantas M.O.S. Characterization system based on image mapping for field emission devices //Measurement. – 2016. – T. 93. – C. 208-214.
- [7] Kopelvski M.M., Ramirez-Fernandez F.J., Galeazzo E., Dantas M.O.S., and Peres H.E.M. Potentialities of a New Dedicated System for Real Time Field Emission Devices Characterization: A Case Study //2019 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT). – IEEE, 2019. – C. 1-5.
- [8] Dantas M.O.S., Criado D., Zúñiga A., Silva W.A.A., Galeazzo E., Peres H.E.M. and Kopelvski M.M. ZnO Nanowire-Based Field Emission Devices Through a Microelectronic Compatible Route //Journal of Integrated Circuits and Systems. 2020. T. 15. №. 1. C. 1-6.
- [9] Chubenko O., Baturin S.S., Kovi K.K., Sumant A.V., and Baryshev S.V. Locally resolved electron emission area and unified view of field emission from ultrananocrystalline diamond films //ACS applied materials & interfaces. – 2017. – T. 9. – №. 38. – C. 33229-33237.
- [10] Posos T.Y., Fairchild S.B., Park J., and Baryshev S.V. Field emission microscopy of carbon nanotube fibers: Evaluating and interpreting spatial emission //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2020. – T. 38. – №. 2. – C. 024006-1-9.
- [11] Wu L., Pei X., Cheng Y., Sun W., Wang Y., Dong M., Xi Z. and Sun J. A field emission performance test device for continuous adjustment of the electrode spacing in the vacuum system //Measurement Science and Technology. – 2018. – T. 30. – №. 1. – C. 015015 (7pp).
- [12] Kyritsakis A., Djurabekova F. A general computational method for electron emission and thermal effects in field emitting nanotips //Computational Materials Science. – 2017. – T. 128. – C. 15-21.
- [13] Zhang P., Park J., Fairchild S.B., Lockwood N.P., Lau Y.Y., Ferguson J. and Back T. Temperature comparison of looped and vertical carbon nanotube fibers during field emission //Applied Sciences. – 2018. – T. 8. – №. 7. – C. 1175-1-12.
- [14] Gadzuk J. W., Plummer E. W. Field emission energy distribution (FEED) //Reviews of Modern Physics. – 1973. – T. 45. – №. 3. – C. 487-598.
- [15] Forbes R. G. Field emission: New theory for the derivation of emission area from a Fowler– Nordheim plot //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and

Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1999. – T. 17. – №. 2. – C. 526-533.

- [16] Forbes R. G. Use of energy-space diagrams in free-electron models of field electron emission //Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 2004. – T. 36. – №. 5-6. – C. 395-401.
- [17] Liang S. D., Quantum tunneling and field electron emission theories. World Scientific. 2013. 387 p.
- [18] Forbes R. G., Deane J. H. B. Reformulation of the standard theory of Fowler–Nordheim tunnelling and cold field electron emission //Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2007. – T. 463. – №. 2087. – C. 2907-2927.
- [19] Forbes R. G. Field electron emission theory (October 2016) //2016 Young Researchers in Vacuum Micro/Nano Electronics (VMNE-YR). – IEEE, 2016. – C. 1-8.
- [20] Dyke W. P., Trolan J. K. Field emission: large current densities, space charge, and the vacuum arc //Physical Review. 1953. T. 89. №. 4. C. 799-808.
- [21] 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.
- [22] Martin E. E., Trolan J. K., Dyke W. P. Stable, high density field emission cold cathode //Journal of Applied Physics. – 1960. – T. 31. – №. 5. – C. 782-789.
- [23] Fursey G. N. Field emission in vacuum micro-electronics, Kluwer Academic Plenum Publishers. – 2005. 205 p.
- [24] Nordhiem L. W. The effect of the image force on the emission and reflexion of electrons by metals //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1928. – T. 121. – №. 788. – C. 626-639.
- [25] Murphy E. L., Good Jr R. H. Thermionic emission, field emission, and the transition region //Physical review. – 1956. – T. 102. – №. 6. – C. 1464-1473.
- [26] Burgess R. E., Kroemer H., Houston J. M. Corrected values of Fowler-Nordheim field emission functions v (y) and s (y) //Physical Review. 1953. T. 90. №. 4. C. 515.
- [27] Фурсей Г.Н., Автоэлектронная эмиссия // Соровский образовательный журнал, 6, 11, 2000, 96-103.
- [28] Фурсей Г.Н., Автоэлектронная эмиссия. СПб., Издательство «Лань». 2012. 320 с.
- [29] Поляков М. А., Фурсей Г. Н. Новый вид электронной эмиссии, стимулированной электрическим полем //Радиотехника и электроника. 2018. Т. 63. №. 3. С. 262-267.
- [30] Forbes R. G. Comments on the continuing widespread and unnecessary use of a defective emission equation in field emission related literature //Journal of Applied Physics. – 2019. – T. 126. – №. 21. – C. 210901.
- [31] 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. – №. 2158. – C. 20130271-1-14.
- [32] Lilienfeld J. E. A new instrument for measuring X-radiation //American Journal of Roentgenology. 1922. T. 9. C. 192.
- [33] Winkler J. H. Gedanken von den Eigenschaften, Wirkungen und Ursachen der Electricität: nebst einer Beschreibung zwo neuer electrischen Maschinen. – In Verlag Bernhard Christoph Breitkopfs, 1744.
- [34] Ломоносов М.В., Избранные произведения в 2-х томах. Москва, Наука. 1986. 493 с.
- [35] Priestley J. History and present state of electricity, with original experiments, printed for J. Dodsley, J. Johnson, B. Davenport, T. Cadell, London. – 1767. – C. 179.
- [36] Thomson W. (Kelvin) Extrait d'une Lettre de M. William Thomson à M. Liouville //Journal de mathématiques pures et appliquées. 1845. C. 364-367.

- [37] Schottky W. The influence of the structural effects, especially the Thomson graphic quality, on the electron emission of metals //Physikalische Zeitschrift. 1914. T. 15. C. 872.
- [38] Wood R. W. A new form of cathode discharge and the production of X-rays, together with some notes on diffraction. Preliminary communication //Physical Review (Series I). – 1897. – T. 5. – №. 1. – C. 1-10.
- [39] Richardson O. W. The emission of electrons from tungsten at high temperatures: an experimental proof that the electric current in metals is carried by electrons //Science. – 1913. – C. 57-61.
- [40] Sommerfeld A. Zur elektronentheorie der metalle //Naturwissenschaften. 1927. T. 15. №. 41. – C. 825-832.
- [41] Millikan R. A., Eyring C. F. Laws governing the pulling of electrons out of metals by intense electrical fields //Physical Review. 1926. T. 27. №. 1. C. 51.
- [42] Lauritsen C. C. Electron emission from metals in intense electron fields: дис. California Institute of Technology, 1929. 39 p.
- [43] Millikan R. A., Lauritsen C. C. Relations of field-currents to thermionic-currents //Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1928. – T. 14. – №. 1. – C. 45-49.
- [44] Forbes R. G., Deane J. H. B. Transmission coefficients for the exact triangular barrier: an exact general analytical theory that can replace Fowler & Nordheim's 1928 theory //Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2011. – T. 467. – №. 2134. – C. 2927-2947.
- [45] Müller E. W. Elektronenmikroskopische Beobachtungen von Feldkathoden //Zeitschrift für Physik. – 1937. – T. 106. – №. 9-10. – C. 541-550.
- [46] Müller E. W., Bahadur K. Field ionization of gases at a metal surface and the resolution of the field ion microscope //Physical Review. 1956. T. 102. №. 3. C. 624-631.
- [47] Dyke W. P., Dolan W. W. Field emission //Advances in electronics and electron physics. Academic Press, 1956. – T. 8. – C. 89-185.
- [48] Месяц Г.А., Эктоны: в 3 ч. Ч. 1: Взрывная эмиссия электронов. Екатеринбург, Наука: Уральская издательская фирма. – 1993. 183 с.
- [49] Fursey G. N. Field emission and vacuum breakdown //IEEE transactions on electrical insulation. 1985. №. 4. C. 659-670.
- [50] Сливков И.Н., Электроизоляция и разряд в вакууме. Москва, Атомиздат. 1972. 304 с.
- [51] Spindt C. A. A thin-film field-emission cathode //Journal of Applied Physics. 1968. T. 39.
 №. 7. C. 3504-3505.
- [52] Swanson L. W. Comparative study of the zirconiated and built-up W thermal-field cathode //Journal of Vacuum Science and Technology. – 1975. – T. 12. – №. 6. – C. 1228-1233.
- [53] Van Oostrom A. G. J. Validity of the Fowler-Nordheim model for field electron emission //Philips Research Reports. – 1966. – T. 1. – C. 1-162.
- [54] Spindt C. A. et al. Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones //Journal of Applied Physics. 1976. T. 47. №. 12. C. 5248-5263.
- [55] Stern T. E., Gossling B. S., Fowler R. H. Further studies in the emission of electrons from cold metals //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1929. – T. 124. – №. 795. – C. 699-723.
- [56] Gomer R., Field Emission and Field Ionization. Harvard University Press, Cambridge, MA. – 1961. 195 p.
- [57] Saito Y., Carbon nanotube and related field emitters: fundamentals and applications. John Wiley & Sons. – 2010. 504 p.
- [58] Modinos A., Field, thermionic, and secondary electron emission spectroscopy. Springer Science, Business Media, New York. – 1984. 375 p.
- [59] Фурсей Г. Н., Воронцов-Вельяминов П. Н. Качественная модель инициирования вакуумной дуги //ЖТФ. 1967. Т. 37. №. 10. С. 1870-1888.

- [60] Баскин Л.М., Глазанов Д.В., Фурсей Г.Н., Влияние термоупругих напряжений на процессы разрушения острийных автокатодов и переход к взрывной эмиссии // ЖТФ. Т.59(5). 1989. 130-133.
- [61] Müller E. W., Panitz J. A., McLane S. B. The atom-probe field ion microscope //Review of Scientific Instruments. 1968. T. 39. №. 1. C. 83-86.
- [62] Gault B., Moody M.P., Cairney J.M., Ringer S.P., Atom Probe Microscopy. Springer Science & Business Media. – 2012. 396 p.
- [63] Бернацкий Д. П., Павлов В. Г. Аномальная полевая десорбция цезия с квазисферической поверхности науглероженного кристалла рения //Письма в Журнал технической физики. 2019. Т. 45. №. 10. С. 46-48.
- [64] Голубев О.Л., Микроскопика поверхности проводящих кристаллов в сильном электрическом поле, диссертация на соискание степени д.ф.-м.н., Санкт-Петербург. 1999. 461 с.
- [65] Cole M.T., Collins C., Parmee R., Li C., and Milne W.I., Nanocarbon Electron Emitters Advances and Applications Matthew, Chapter 45 in Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications, ed. V.K. Thakur, M.K. Thakur. – CRC Press Taylor & Francis Group. – 2015. – C. 1060-1085.
- [66] Шешин Е.П., Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. Москва, Изд-во МФТИ: Физматкнига. 2001. 287 с.
- [67] Evtukh A., Hartnagel., Yilmazoglu O., Mimura H., Pavlidis D., Vacuum Nanoelectronic Devices: Novel Electron Sources and Applications. – John Wiley & Sons, Chichester. – 2016. – 472 p.
- [68] Demin G.D., Djuzhev N.A., Filippov N.A., Glagolev P.Y., Evsikov I.D., and Patyukov N.N. Comprehensive analysis of field-electron emission properties of nanosized silicon blade-type and needle-type field emitters //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2019. – T. 37. – №. 2. – C. 022903-1-6.
- [69] Karabutov A.V., Ralchenko V.G., Gordeev S.K., Belobrov P.I. Low-field electron emission of diamond/pyrocarbon composites //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2001. – T. 19. – №. 3. – C. 965-970.
- [70] Cole M. T., Parmee R. J., Milne W. I. Nanomaterial-based x-ray sources //Nanotechnology. - 2016. – T. 27. – №. 8. – C. 082501.
- [71] Широчин Л.А., Жидкая проводящая поверхность в сильных электрических полях и взрывные эмиссионные процессы. Дисс. док. ф.-м. н. 2004. 303 с.
- [72] Krasik Y. E., Dunaevsky A., Felsteiner J. Plasma sources for high-current electron beam generation //Physics of Plasmas. 2001. T. 8. №. 5. C. 2466-2472.
- [73] Коровин С.Д., Любутин С.К., Литвинов Е.А., Месяц Г.А., Мурзакаев А.М., Ростов В.В., Рукин С.Н., Словиковский Б.Г., Ульмаскулов М.Р., Шарыпов К.А., Шпак В.Г., Шунайлов С.А., Яландин М.И.. Регенерация графитового взрывоэмиссионного катода при больших частотах повторения наносекундных ускоряющих импульсов //Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – №. 11. С. 88-94.
- [74] Parmee R.J., Collins C.M., Milne W.I., and Cole M.T. X-ray generation using carbon nanotubes //Nano Convergence. 2015. T. 2. №. 1. C. 1-27.
- [75] Whaley D.R., Armstrong C.M., Holland C.E., Spindt C.A., and Schwoebel P.R. Cold cathode based microwave devices for current and future systems //2018 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2018. – C. 64-65.
- [76] Yilmazoglu O. THz technology with nanoelectronic and vacuum nanoelectronic devices, a tutorial //2017 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2017. – C. 8-9.

- [77] Cole M.T., Nakamoto M., and Milne W.I., Field Emission Displays (FEDs) and Surface-Conduction Electron-Emitter Displays (SEDs), Handbook of Digital Imaging, John Wiley & Sons, Ltd. – 2015. – C. 1-28.
- [78] Forati E., Dill T.J., Tao A.R., and Sievenpiper D. Photoemission-based microelectronic devices //Nature communications. 2016. T. 7. №. 1. C. 1-8.
- [79] Neidert R.E., Phillips P.M., Smith S.T., and Spindt C.A. Field emission triodes //IEEE transactions on electron devices. 1991. T. 38. №. 3. C. 661-665.
- [80] Forbes R. G. Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism //Solid-State Electronics. – 2001. – T. 45. – №. 6. – C. 779-808.
- [81] 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.
- [82] Jensen K.L., Introduction to the Physics of Electron Emission. Chichester. UK, Wiley. 2018, 672 p.
- [83] de Castro C. P. et al. Restoring observed classical behavior of the carbon nanotube field emission enhancement factor from the electronic structure //The Journal of Physical Chemistry C. - 2019. - T. 123. - №. 8. - C. 5144-5149.
- [84] de Assis T. A., Dall'Agnol F. F., Andrade R. F. S. The consequences of dependence between the formal area efficiency and the macroscopic electric field on linearity behavior in Fowler– Nordheim plots //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – T. 49. – №. 35. – C. 355301-1-11.
- [85] Kemble E.C., The fundamental principles of quantum mechanics: with elementary applications. McGraw-Hill, New York. 1937 (Repr. 1958). 611 p.
- [86] Фреман Н., Фреман П.У., ВКБ-приближение. Москва, Мир. 1967. 168 с.
- [87] Jensen K. L. A reformulated general thermal-field emission equation //Journal of Applied Physics. 2019. T. 126. №. 6. C. 065302-1-13.
- [88] Шредингер Э., Избранные труды по квантовой механике. Москва, «Наука». 1976. 422 с.
- [89] Gamow G. Zur quantentheorie des atomkernes //Zeitschrift f
 ür Physik. 1928. T. 51. №. 3-4. – C. 204-212.
- [90] Landau L.D. and Lifshitz E.M., Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory. Pergamon Press, Oxford. – 1958. 616 p.
- [91] Трубецков Д.И., Рожнев А.Г., Соколов Д.В., Лекции по сверхвысокочастотной вакуумной микроэлектронике. Саратов, Изд-во ГосУНЦ "Колледж". 1996. 238 с.
- [92] Forbes R.G., Deane J.H.B., Fischer A., Mousa M.S., Fowler-Nordheim plot analysis: a progress report //Jordan J. Phys. 8. 2015. C. 125-147.
- [93] Forbes R. G. Simple good approximations for the special elliptic functions in standard Fowler-Nordheim tunneling theory for a Schottky-Nordheim barrier //Applied physics letters. – 2006. – T. 89. – №. 11. – C. 113122.
- [94] Владимиров Г.Г. Физическая электроника. Часть І. Термоэлектронная эмиссия. СПбГУ, Санкт Петербург. 2007. 187 с.
- [95] Forbes R.G., Simple derivation of the formula for Sommerfeld supply density used in electron-emission physics and limitations on its use, J. Vac. Sci. Technol. B 28, 6, 2010, 1326-1329.
- [96] Swanson L. W., Bell A. E. Recent advances in field electron microscopy of metals //Advances in Electronics and Electron Physics. – Academic Press, 1973. – T. 32. – C. 193-309.
- [97] Елинсон М.И., Ненакаливаемые катоды. Москва, Сов. радио. 1974. 336 с.
- [98]Holgate J. T., Coppins M. Field-induced and thermal electron currents from earthed spherical emitters //Physical Review Applied. 2017. T. 7. №. 4. C. 044019-1-15.
- [99] Forbes R. G., Deane J. H. B. Comparison of approximations for the principal Schottky-Nordheim barrier function v (f), and comments on Fowler-Nordheim plots //Journal of

Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2010. – T. 28. – №. 2. – C. C2A33-C2A42.

- [100] Zhang Y., Hong T., Zhang W., Xu N., Chen J., and Deng S. Up to 200 mA Current Emits from an Aligned Carbon Nanotube Bundles // University of Cincinnati, 32sd IVNC & 12th IVESC. – 2019. – C. 59.
- [101] Fairchild S.B., Boeckl J., Back T.C., Ferguson J.B., Koerner H., Murray P.T., Maruyama B., Lange M.A., Cahay M.M., Behabtu N., Young C.C., Pasquali M., Lockwood N.P., Averett K.L., Gruen G., and Tsentalovich D.E. Morphology dependent field emission of acid-spun carbon nanotube fibers //Nanotechnology. 2015. T. 26. №. 10. C. 105706-1-9.
- [102] Harris J.R., Jensen K.L., Petillo J.J., Maestas S., Tang W., and Shiffler D.A. Practical considerations in the modeling of field emitter arrays with line charge distributions //Journal of Applied Physics. 2017. T. 121. №. 20. C. 203303-1-22.
- [103] Sheshin E.P., Kolodyazhnyj A.Y., Chadaev N.N., Getman A.O., Danilkin M.I., and Ozol D.I. Prototype of cathodoluminescent lamp for general lighting using carbon fiber field emission cathode //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. 2019. T. 37. №. 3. C. 031213-1-5.
- [104] Guerrera S. A., Akinwande A. I. Nanofabrication of arrays of silicon field emitters with vertical silicon nanowire current limiters and self-aligned gates //Nanotechnology. – 2016. – T. 27. – №. 29. – C. 295302-1-11.
- [105] Alekseyev A.V., Lebedev E.A., Gavrilin I.M., Kitsuk E.P., Ryazanov R.M., Dudin A.A., Polokhin, A.A. and Gromov D.G. Effect of the Plasma Functionalization of Carbon Nanotubes on the Formation of a Carbon Nanotube–Nickel Oxide Composite Electrode Material //Semiconductors. – 2018. – T. 52. – №. 15. – C. 1936-1941.
- [106] Lin P.-H., Sie C.-L., Chen C.-A., Chang H.-C., Shih Y.-T., Chang H.-Y., Su W.-J., and Lee K.-Y. Field emission characteristics of the structure of vertically aligned carbon nanotube bundles //Nanoscale research letters. 2015. T. 10. № 1. C. 297-1-6.
- [107] Sun Y., Jaffray D. A., Yeow J. T. W. The design and fabrication of carbon-nanotube-based field emission X-ray cathode with ballast resistor //IEEE transactions on electron devices. – 2012. – T. 60. – №. 1. – C. 464-470.
- [108] Connolly T., Smith R.C., Hernandez Y., Gun'ko Y., Coleman J.N., and Carey J.D. Carbonnanotube–polymer nanocomposites for field-emission cathodes //small. – 2009. – T. 5. – №. 7. – C. 826-831.
- [109] Chen L. et al. Graphene field emitters: A review of fabrication, characterization and properties //Materials Science and Engineering: B. 2017. T. 220. C. 44-58.
- [110] Sun Y., Yun K.N., Leti G., Lee S.H., Song Y.-H., and Lee C.J. High-performance field emission of carbon nanotube paste emitters fabricated using graphite nanopowder filler //Nanotechnology. – 2017. – T. 28. – №. 6. – C. 065201 (10pp).
- [111] Гуляев Ю. В. Углеродные нанотрубные структуры-новый материал для эмиссионой электроники //Вестник Российской академии наук. 2003. Т. 73. №. 5. С. 389-389.
- [112] Sun Y., Design and Fabrication of Carbon Nanotube Array based Field Emission Cathode for X-ray Tube. – A thesis Doctor of Philosophy, Waterloo, Ontario, Canada. – 2013. 139 p.
- [113] Nirantar Shruti, Ahmed Taimur, Bhaskaran Madhu, Han Jin-Woo, Walia Sumeet, Sriram an Sharath. Electron emission devices for energy-efficient systems //Advanced Intelligent Systems. – 2019. – T. 1. – №. 4. – C. 1900039 (1 of 18).
- [114] Kumar M., Kakamu K., Okazaki T., Ando Y. Field emission from camphor–pyrolyzed carbon nanotubes //Chemical Physics Letters. 2004. T. 385. №. 3-4. C. 161-165.
- [115] Jones A.C. and Hitchman M.L., Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications. Royal Society of Chemistry. 2009. 36 p.
- [116] Meshot E.R., Dynamics and Limiting Mechanisms of Self-Aligned Carbon Nanotube Growth. – A dissertation of Doctor of Philosophy, The University of Michigan. – 2012, 176 p.

- [117] Chiu C. C., Tsai T. Y., Tai N. H. Field emission properties of carbon nanotube arrays through the pattern transfer process //Nanotechnology. 2006. T. 17. №. 12. C. 2840–2844.
- [118] Wang T., Carlberg B., Jönsson M., Jeong G.-H., Campbell E. E. B., and Liu J. Low temperature transfer and formation of carbon nanotube arrays by imprinted conductive adhesive //Applied Physics Letters. 2007. T. 91. №. 9. C. 093123.
- [119] Chen Z., Bachmann P. K, den Engelsen D., Koehler I., Wiechert D. U. Fabrication and characterization of carbon nanotube arrays using sandwich catalyst stacks //Carbon. – 2006. – T. 44. – №. 2. – C. 225-230.
- [120] Wang T., Jiang D., Chen S., Jeppson K., Ye L., Liu J. Formation of three-dimensional carbon nanotube structures by controllable vapor densification //Materials Letters. – 2012. – T. 78. – C. 184-187.
- [121] Nakamoto M., Moon J. Stable, ruggedized, and nanometer-order size transfer mold field emitter array in harsh oxygen radical environment //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. 2015. T. 33. №. 3. C. 03C107.
- [122] Chkhalo N.I., Lopatin A.Y., Pestov A.E., Salashchenko N.N., Demin G.D., Dyuzhev N.A., and Makhiboroda M.A. Maskless nanolithography on the basis of microfocus x-ray tubes: conversion of electron energy into the BeKα line //International Conference on Micro-and Nano-Electronics 2018. – International Society for Optics and Photonics, 2019. – T. 11022. – C. 110221M.
- [123] Fleming J. G. et al. Fabrication and testing of vertical metal edge emitters with well defined gate to emitter separation //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1996. – T. 14. – №. 3. – C. 1958-1962.
- [124] Koike A., Tagami T., Takagi Y., Nagao M., Tomoya Y., Aoki T., Neo Y. and Mimura H. Emission and focusing characteristics of a quintuple-gated field emitter array //Applied physics express. – 2011. – T. 4. – №. 2. – C. 026701-1-9.
- [125] Zhao L., Chen Y., Zhang Z., Cao X., Zhang G., She J., Deng S., Xu N. & Chen J.. Coplanargate ZnO nanowire field emitter arrays with enhanced gate-control performance using a ringshaped cathode //Scientific reports. – 2018. – T. 8. – №. 1. – C. 12294-1-10.
- [126] Hung Y.-J., Huang Y.-J., Chang H.-C., Lee K.-Y. and Lee S.-L. Patterned growth of carbon nanotubes over vertically aligned silicon nanowire bundles for achieving uniform field emission //Nanoscale research letters. – 2014. – T. 9. – № 1. – C. 1-7.
- [127] Sunden E., Moon J.K., Wong C.P., King W.P., and Samuel G. Microwave assisted patterning of vertically aligned carbon nanotubes onto polymer substrates //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2006. – T. 24. – №. 4. – C. 1947-1950.
- [128] Гусинский Г.М., Барышев С.В., Нащекин А.В., Саксеев Д.А., Найденов В.О., Конников С.Г., Использование трековой технологии для создания массивов микроигл, микродюз и микротрубок из никеля //Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т. 35. – №. 14. – С. 84-87.
- [129] Serbun P., Jordan F., Navitski A., Müller G., Alber I., Toimil-Molares M.E. and Trautmann C. Copper nanocones grown in polymer ion-track membranes as field emitters //The European Physical Journal Applied Physics. – 2012. – T. 58. – №. 1. – C. 10402-p1-p5.
- [130] Улин В. П., Конников С. Г. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах АЗВ5 (Часть I) //Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – №. 7. – С. 854-867.
- [131] Atrashchenko A., Arlauskas A., Adomavičius R., Korotchenkov A., Ulin V.P., Belov P., Krotkus A., Evtikhiev V.P. Giant enhancement of terahertz emission from nanoporous GaP //Applied Physics Letters. – 2014. – T. 105. – №. 19. – C. 191905-1-3.
- [132] Chernozatonskii L.A., Kosakovskaya Z.Y, Gulyaev Y.V., Sinitsyn N.I., Torgashov G.V., Zakharchenko Y.F. Influence of external factors on electron field emission from thin- film

nanofilament carbon structures //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1996. – T. 14. – No. 3. – C. 2080-2082.

- [133] Jung H., An S.Y., Jang D. M., Kim J. M., Park J. Y., and Kim D. A multi-wall carbon nanotube/polymethyl methacrylate composite for use in field emitters on flexible substrates //Carbon. – 2012. – T. 50. – №. 3. – C. 987-993.
- [134] Bonard J.-M., Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes //Ultramicroscopy. - 1998. - T. 73. - №. 1-4. - C. 7-15.
- [135] Orlanducci S., Sessa V., Terranova M.L., Rossi M., Manno D. Aligned arrays of carbon nanotubes: modulation of orientation and selected-area growth //Chemical physics letters. – 2003. – T. 367. – №. 1-2. – C. 109-115.
- [136] Zhao Q., Zhang H.Z., Zhu Y.W., Feng S.Q., Sun X.C., J. Xu, and Yu D.P. Morphological effects on the field emission of ZnO nanorod arrays //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 86. – №. 20. – C. 203115-1-3.
- [137] Zhang Z., Song X., Chen Y., She J., Deng S., Xu N., Chen J. Controllable preparation of 1-D and dendritic ZnO nanowires and their large area field-emission properties //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – T. 690. – C. 304-314.
- [138] Zhao W.J., Kawakami N., Sawada A., and Takai M. Field emission from screen-printed carbon nanotubes irradiated by tunable ultraviolet laser in different atmospheres //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2003. – T. 21. – №. 4. – C. 1734-1737.
- [139] Huang B.-R., Lin T.-C., Yang Y.-K., Tzeng S.-D. The stability of the CNT/Ni field emission cathode fabricated by the composite plating method //Diamond and related materials. – 2010. – T. 19. – №. 2-3. – C. 158-161.
- [140] Uh H. S., Park S., Kim B. Enhanced field emission properties from titanium-coated carbon nanotubes //Diamond and related materials. 2010. T. 19. №. 5-6. C. 586-589.
- [141] Lyth S. M., Silva S. R. P. Electron field emission from water-based carbon nanotube inks //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2015. – T. 4. – №. 4. – C. P3034-P3043.
- [142] Di Y., Cui Y., Wanga Q., Lei W., Zhang X., den Engelsen D. Field emission from carbon nanotube and tetrapod-like ZnO compound cathode fabricated by spin-coating method //Applied Surface Science. – 2009. – T. 255. – №. 8. – C. 4636-4639.
- [143] Tsai T.Y., Lee C.Y., Tai N.H., and Tuan W.H. Transfer of patterned vertically aligned carbon nanotubes onto plastic substrates for flexible electronics and field emission devices //Applied physics letters. – 2009. – T. 95. – №. 1. – C. 013107-1-3.
- [144] Shin D. H., Jung S. I., Yun K. N., Chen G., Song Y.-H., Saito Y., Milne W. I., and Lee C. J. Field emission properties from flexible field emitters using carbon nanotube film //Applied Physics Letters. – 2014. – T. 105. – No. 3. – C. 033110-1-5.
- [145] Крель С.И. Автоэлектронная эмиссия из безострийных наноструктур, Диссертация кандидата физико-математических наук. СПб. 2015. 118 с.
- [146] Сомнинский Г.Г., Сезонов В.Е., Тарадаев Е.П., Тумарева Т.А., Тарадаев С.П., Рукавицына А.А., Гиваргизов М.Е., Степанова А.Н. Соминский Г. Г. и др. Полевые эмиттеры для высоковольтных миниатюрных электронных устройств, работающих в техническом вакууме //Известия высших учебных заведений. Радиофизика. – 2019. – Т. 62. – №. 7-8. – С. 603-612.
- [147] Брязгин А. А., Куксанов Н. К., Салимов Р. А. Ускорители электронов для промышленного применения, разработанные в ИЯФ им. ГИ Будкера СО РАН //Успехи физических наук. 2018. Т. 188. №. 6. С. 672-685.
- [148] Коробейников М. В. Комплекс электронно-лучевой обработки на основе модернизированного ускорителя ИЛУ-6 и технологии облучения медицинской продукции : дис. Институт ядерной физики им. ГИ Будкера, 2010. 107 с.

- [149] Черняев А.П., Лыкова Е.Н., Поподько А.И., Медицинское оборудование в современной лучевой терапии. Москва, ООП физического факультета МГУ. 2019. 101 с.
- [150] Fursey G. N., Shirochin L. A., Baskin L. M. Field-emission processes from a liquid-metal surface //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 1997. – T. 15. – No. 2. – C. 410-421.
- [151] Толстогузов А.Б., Белых С.Ф., Гуров В.С., Лозован А.А., Таганов А.И., Теоdoro О. М. N. D., Трубицын А.А., Ченакин С.П. Источники ионов на основе низкотемпературных ионных жидкостей для аэрокосмического применения, нанотехнологии и микрозондового анализа (обзор) //Приборы и техника эксперимента. 2015. №. 1. С. 5-20.
- [152] Зубарев Н. М. Нелинейная динамика свободной поверхности проводящей жидкости в электрическом поле //Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. №. 12. С. 25-29.
- [153] Baskin L. M. Development of aperiodic instability on liquid metal surface perturbed by thermal fluctuations //IEEE transactions on electrical insulation. – 1989. – T. 24. – №. 6. – C. 929-931.
- [154] Батраков А.В., Попов С.А., Проскуровский Д.И. Исследование инерционности жидкометаллического катода // Письма в ЖТФ. Т. 19. В. 19. 1993. С. 71–74.
- [155] Фурсей Г.Н., Жуков В.М. Эмиссионные характеристики взрывного галлиевого катода // ЖТФ. – Т. 44. – В 6. – 1974. – С. 1280-1286.
- [156] Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Апель П.Ю. Полипропиленовые трековые мембраны для микро и ультрафильтрации химически агрессивных сред. І. Травление треков высокоэнергетичных ионов в полипропилене // Информационно-аналитический журнал «Мембраны». – №7. – 2000.
- [157] Кудояров М.Ф., Вишневский Б.И., Маничева О.А., Мякотина Е.Н., Мухин С.А., Патрова М.Я., Ведмецкий Ю.В. О некоторых возможностях стерилизации при помощи трековых мембран //Письма в Журнал технической физики. 2011. Т. 37. №. 18. С. 81-86.
- [158] Кудояров М. Ф., Возняковский А. П., Басин Б. Я. Трековые мембраны: получение, применение в медицине и биолгии и перспективы //Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №. 9-10. – С. 90-95.
- [159] Price P.B. and Walker R.M. Molecular Sieves and Methods for Producing Same //United States Patent Office, No. 3303085, Feb. – 1967.
- [160] Zhang Y., Deng S., Du J., Lai X., Chen J., and Xu N. Effects of pulsewidth and area of carbon nanotube films on their pulsed field emission characteristics //IEEE transactions on electron devices. – 2013. – T. 60. – №. 8. – C. 2677-2681.
- [161] Chen J., Yang J. Li, J., Yan X., Tay B.K., Xue Q. The hysteresis phenomenon of the field emission from the graphene film //Applied Physics Letters. – 2011. – T. 99. – №. 17. – C. 173104-1-3.
- [162] Tzeng Y., Liu C., Chen Y., Tzeng Y., Liu C., Chen Y. Carbon-nanotube coated cold cathodes for applications to power modulators //Conference Record of the Twenty-Sixth International Power Modulator Symposium, 2004 and 2004 High-Voltage Workshop. – IEEE, 2004. – C. 399-402.
- [163] Zuo Y., Ren Y., Wang Z., Han X., Xi L. Enhanced field emission and hysteresis characteristics of aligned carbon nanotubes with Ti decoration //Organic Electronics. – 2013. – T. 14. – № 9. – C. 2306-2314.
- [164] Chen Y., Liu C., Tzeng Y. Carbon-nanotube cold cathodes as non-contact electrical couplers //Diamond and related materials. – 2003. – T. 12. – №. 10-11. – C. 1723-1728.
- [165] Seelaboyina R., Lahiri I., Choi W. Carbon-nanotube-embedded novel three-dimensional alumina microchannel cold cathodes for high electron emission //Nanotechnology. – 2010. – T. 21. – №. 14. – C. 145206 (7pp).

- [166] Ma H. L. et al. Influence of Different Buffer Layer on Intense Pulsed Field Emission of Carbon Nanotubes //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2012. – T. 586. – C. 130-134.
- [167] Kawasaki M., He Z., Gotoh Y., Tsuji H., Ishikawa J. Development of in situ analyzer of field-emission devices //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2010. – T. 28. – №. 2. – C. C2A77-C2A82.
- [168] Попов С.О., Разработка программно-аппаратных средств записи и обработки эмиссионных характеристик полевых эмиттеров, Дипломная работа. С.-Петербург, Политех. ун-т. 2000. 134 с.
- [169] Herring C. Structure and properties of solid surface. Ed. by R. Gomer and C.S. Smith, Chicago, Univ. Chicago Press. 1953, 72 p.
- [170] Химическая энциклопедия. (под ред. И.Л. Кнунянц). Изд-во «Советская энциклопедия». т.2. 1988. 479 с.
- [171] Соминский Г. Г., Тарадаев Е. П. Оптимизация многоострийных полевых эмиттеров с двуслойными защитными покрытиями //Журнал технической физики. 2017. Т. 87. №. 6. С. 930-934.
- [172] Долгов С. Л. Математическое моделирование эмиссионных систем на основе полевых катодов : дис. Санкт-Петербургский государственный университет, 2007. 88 с.
- [173] Гасанов И.С., Электрогидродинамический источник ионов и микрокапель //Прикладная физика. вып.3. 1999. С.108-111.
- [174] Носов А.А. Исследование возможности создания автоэлектронных катодов на основе нитевидных монокристаллов и разработка технологии их изготовления. Дис. ктн. Рязан. радиотехн. ин-т. 1971. 185 с.
- [175] Wagner R. S., Ellis W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth //Applied physics letters. – 1964. – T. 4. – №. 5. – C. 89-90.
- [176] Гиваргизов Е. И. Кристаллические вискеры и наноострия //Природа. 2003. №. 11. С. 20-25.
- [177] Atrashchenko A., Nashchekin A., Mitrofanov M., Ulin V.P., Evtikhiev V.P. Wire metamaterial based on semiconductor matrices //physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters. – 2014. – T. 8. – №. 4. – C. 325-327.
- [178] Ginzburg P., Rodriguez-Fortuno F.J., Wurtz G.A., Dickson W., Murphy A.P., Morgan F., Pollard R.J., Iorsh I.V., Atrashchenko A.V., Belov P.A., Kivshar Y.S., Nevet A., Ankonina G., Orenstein M., Zayats A.V. Manipulating polarization of light with ultrathin epsilon-near-zero metamaterials //Optics express. – 2013. – T. 21. – №. 12. – C. 14907-14917.
- [179] Месяц Г. А. Эктоны в электрических разрядах //Письма в журн. эксперим. и теор. физики. – 1993. – Т. 57. – №. 2. – С. 88-90.
- [180] Vetter J., Spohr R. Application of ion track membranes for preparation of metallic microstructures //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1993. – T. 79. – №. 1-4. – C. 691-694..
- [181] Duan J. L., Lei D. Y., Chen F., Lau S. P., Milne W. I., Toimil-Molares M. E., Trautmann C., Liu J. Vertically-aligned single-crystal nanocone arrays: Controlled fabrication and enhanced field emission //ACS applied materials & interfaces. 2016. T. 8. №. 1. C. 472-479.
- [182] Molares M. E., Buschmann V., Dobrev D., Neumann R., Scholz R., Schuchert I. U., Vetter J. Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes //Advanced Materials. – 2001. – T. 13. – №. 1. – C. 62-65.
- [183] Molares M.E., Hohberger E. M., Schaeflein C., Blick R.H., Neumann R. and Trautmann C. Electrical characterization of electrochemically grown single copper nanowires //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 82. – №. 13. – C. 2139-2141.
- [184] Legagneux P., Teo K., Vila L., Groening O. Carbon Nanotubes/Nanofibers and Metallic Nanowires for field emission applications // NANOTUBE'04 Conference. – 2003. – C. 218.

- [185] Иванов М.А., Лемберг И.Х., Мишин А.С. Плунжерная камера для измерения времени жизни возбужденных состояний ядер // Приборы техника эксперимента. 1974. N3. С. 53-56.
- [186] Musa I., Munindrasdasa D.A.I., Amaratunga G.A.J., Eccleston W. Ultra-low-threshold field emission from conjugated polymers //Nature. 1998. T. 395. №. 6700. C. 362-365.
- [187] Li B., Yao N., Zhao G., He J., Zhang B., Gong Z. Electron field emission resulting from high-density breakdown sites on amorphous carbon-polyimide composite films //Japanese journal of applied physics. – 1998. – T. 37. – №. 5A. – C. L547-L549.
- [188] Baba A., Higa K., Asano T. Field emission from an ion-beam-modified polyimide film //Japanese journal of applied physics. – 1999. – T. 38. – №. 3A. – C. L261-L263.
- [189] Ionov A.N., Zakrevskii V.A., Svetlichnyi V.M., R.Rentzsch. Super high conductivity effect in metal-polymer-metal structures //10th International Symposium on Nanostructures: Physics and Technology. – International Society for Optics and Photonics, 2003. – T. 5023. – C. 475-477.
- [190] Ionov A. N., Svetlichnyi V. M., Rentzsch R. High conductivity of defect doped polymers in metal–polymer–metal systems //physica status solidi (c). 2004. T. 1. №. 1. C. 156-159.
- [191] Kochervinskii V.V., Chubunova E.V., Lebedinskii Y.Y., Pavlov A.S. and Pakuro N.I. Influense of the high-voltage conductivity on peculiarity of polarization ferroelectric polymer on based vinylidenefluoride //Advances in materials Research. – 2015. – T. 4. – №. 2. – C. 113-132.
- [192] Юмагузин Ю. М., Корнилов В. М., Лачинов А. Н. Энергетические распределения электронов в системе металл-полимер-вакуум //Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2006. Т. 130. №. 2. С. 303-309.
- [193] Yilgor I., McGrath J. E. Advances in Organosiloxane Copolymers //Advances in Polymer Science. – 1988. – T. 89. – №. 1. – C. 1-86.
- [194] Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В. Н., Кольцов А.И., Копылов В.М., Рейхсфельд В.О., Светличная В.М. Исследование реакций синтеза растворимых полиимидов, содержащих олигодиметил-силоксановые фрагменты // Высокомолек. соед. 1990. Т.АЗ2. №10. С.2075-2080.
- [195] Gau C., Chen S.-Y., Tsai H.-L., Jenq S.-T., Lee C.-C., Chen Y.-D. and Chien T.-H. Synthesis of functionalized carbon nanotubes/phenolic nanocomposites and its electrical and thermal conductivity measurements //Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – T. 48. – №. 6S. – C. 06FF10-1-4.
- [196] Paul C.P., Watts P.C.P., Stephen M.L., Ernest M., Silva S.R.P. Polymer supported carbon nanotube arrays for field emission and sensor devices //Applied physics letters. – 2006. – T. 89. – №. 10. – C. 103113-1-3.
- [197] Milne W.I., Teo K.B.K., Chhowalla M. Electrical and field emission investigation of individual carbon nanotubes from plasma enhanced chemical vapour deposition //Diamond and Related Materials. – 2003. – T. 12. – №. 3-7. – C. 422-428.
- [198] Minoux E., Groening O., Teo K.B.K., Dalal S.H., Gangloff L., Schnell J.-P., Hudanski L., Bu I.Y.Y., Vincent P., Legagneux P., Amaratunga G.A.J., Milne W.I. Achieving high-current carbon nanotube emitters //Nano Letters. – 2005. – T. 5. – №. 11. – C. 2135-2138.
- [199] Teo K.B.K., Minoux E., Hudanski L., Peauger F., Schnell J.-P., Gangloff L., Legagneux P., Dieumgard D., Amaratunga G.A.J., Milne W.I. Carbon nanotubes as cold cathodes //Nature. – 2005. – T. 437. – №. 7061. – C. 968-968.
- [200] Milne W.I., Teo K.B.K., Minoux E., Groening O., Gangloff L., Hudanski L., Schnell J.-P., Dieumegard D., Peauger F., Bu I.Y.Y., Bell M.S., Legagneux P., Hasko G., and Amaratunga G.A.J. Aligned carbon nanotubes/fibers for applications in vacuum microwave amplifiers //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2006. – T. 24. – №. 1. – C. 345-348.
- [201] Jung Y.J., Kar S., Talapatra S., Soldano C., Viswanathan G., Li X., Yao Z., Ou F.S., Avadhanula A., Vajtai R., Curran S., Nalamasu O., and Ajayan P.M. Aligned carbon

nanotube- polymer hybrid architectures for diverse flexible electronic applications //Nano letters. $-2006. - T. 6. - N_{\odot}. 3. - C. 413-418.$

- [202] Velasco-Santos C., Martinez-Hernández A. L., Castaño V. M. Carbon nanotube-polymer nanocomposites: principles and applications //Focus on nanotube research. – 2006. – T. 1. – C. 97-126.
- [203] Du F., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K.I. Nanotube networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity //Macromolecules. – 2004. – T. 37. – № 24. – C. 9048-9055.
- [204] Kota A.K., Cipriano B.H., Duesterberg M.K., Gershon A.L., Powell D., Raghavan S.R., Bruck H.A. Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites //Macromolecules. – 2007. – T. 40. – №. 20. – C. 7400-7406.
- [205] Coleman J.N., Cadek M., Ryan K.P., Fonseca A., Nagy J.B., Blau W.J., Ferreira M.S. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling //Polymer. – 2006. – T. 47. – №. 26. – C. 8556-8561.
- [206] Itoh S., Tanaka M., Tonegwa T., Taniguchi M., Otsu K., Niiyama T., Tamura K., Namikawa M., Naito Y., Obara Y., Toriumi M., Kitada M., Takeya Y., Deguchi K., Kawata S., Sato Y., Kataoka F., Toki H., Sakurada K., Yamaura T. Development of field-emission displays //Journal of the Society for Information Display. 2007. T. 15. №. 12. C. 1057-1064.
- [207] Lee S.H., Han J.S., Go H.B., Jeon J., Yang J.H., Kim P., and Lee C.J. High performance xray source using point-typed CNT field emitter //2018 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2018. – C. 86-87.
- [208] Basu A., Swanwick M.E., Fomani A.A., Velasquez-García L.F. A portable x-ray source with a nanostructured Pt-coated silicon field emission cathode for absorption imaging of low-Z materials //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2015. – T. 48. – №. 22. – C. 225501-1-10.
- [209] Fursey G.N., Polyakov M.A., Begidov A.A., Zakirov I.I., Podymsky A.A., Yakub A.A. A new class of portable X-ray apparatuses based on carbon nanocluster cathodes //Journal of Communications Technology and Electronics. – 2017. – T. 62. – №. 8. – C. 882-885.
- [210] Фурсей Г.Н., Поляков М.А., Баграев Н.Т., Закиров И.И., Нащекин А.В., Бочаров В.Н. Низкопороговая полевая эмиссия из углеродных структур //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – №. 9. – С. 28-39.
- [211] Moody N.A., Jensen K.L., Shabaev A., Lambrakos S.G., Smedley J., Finkenstadt D., Pietryga J.M., Anisimov P.M., Pavlenko V., Batista E.R., Lewellen J.W., Liu F., Gupta G., Mohite A., Yamaguchi H., Hoffbauer M.A., and Robel I. Perspectives on designer photocathodes for x-ray free-electron lasers: Influencing emission properties with heterostructures and nanoengineered electronic states //Physical Review Applied. – 2018. – T. 10. – № 4. – C. 047002-1-22.
- [212] Gidcumb E., Gao B., Shan J., Inscoe C., Lu J., and Zhou O. Carbon nanotube electron field emitters for x-ray imaging of human breast cancer //Nanotechnology. – 2014. – T. 25. – №. 24. – C. 245704-1-10.
- [213] Puett C., Inscoe C., Hartman A., Calliste J., Franceschi D.K., Lu J., Zhou O., and Lee Y.Z. An update on carbon nanotube- enabled X- ray sources for biomedical imaging //Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. – 2018. – T. 10. – №. 1. – C. e1475-1-11.
- [214] Cao X., Yin J., Zheng K., Wang L., Deng S., She J., Xu N., and Chen J. Addressable ZnO Nanowire Field Emitter Arrays with Co-Planar Focus Electrode Structure // University of Cincinnati, 32sd IVNC & 12th IVESC. – 2019. – C. 77.
- [215] Park S., Kang J.-T., Jeong J.-W., Kim J.-W., Yun K.N., Jeon H., Go E., Lee J.-W., Ahn Y., Yeon J.-H., Kim S., and Song Y.-H. A fully closed nano-focus X-ray source with carbon nanotube field emitters //IEEE Electron Device Letters. – 2018. – T. 39. – №. 12. – C. 1936-1939.

- [216] Chen D., Xu Y., Zhang G., Zhang Z., She J., Deng S., Xu N., Chen J. A double-sided radiating flat-panel X-ray source using ZnO nanowire field emitters //Vacuum. – 2017. – T. 144. – C. 266-271.
- [217] Wang R., Yuan X., Li H., Wang B., Yin Y., Yan Y., Theoretical research on a Ka-Band TWT based onCNT cold cathode electron gun // University of Cincinnati, 32sd IVNC & 12th IVESC. – 2019. – C. 124.
- [218] Shin Y.-M., Fagerberg G., Figora M., Green A. Construction Status of a RF-Injector with a CNT-Tip Cathode for High Brightness Field-Emission Tests //North American Particle Accelerator Conf.(NAPAC'16), Chicago, IL, USA, October 9-14, 2016. – JACOW, Geneva, Switzerland, 2017. – C. 785-788.
- [219] Browning J., Fernandez-Gutierrez S., Lin M.C., Smithe D.N., and Watrous J. Phase control and fast start-up of a magnetron using modulation of an addressable faceted cathode //Applied Physics Letters. 2014. T. 104. №. 23. C. 233507.-1-4.
- [220] Szyszka P., Grzebyk T., Krysztof M., Gorecka-Drzazga A., and Dziuban J.A. Miniature mass spectrometer integrated on a chip //2017 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2017. – C. 186-187.
- [221] Yang C., Velásquez-García L. F. Low-cost, additively manufactured electron impact gas ionizer with carbon nanotube field emission cathode for compact mass spectrometry //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2018. – T. 52. – №. 7. – C. 075301-1-9.
- [222] Hansel G. J. Power conversion and scaling for vanishingly small satellites with electric propulsion: дис. Massachusetts Institute of Technology, 2014. 53p.
- [223] Lozano P. Microfabricated electrospray propulsion for small satellites //2018 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). IEEE, 2018. C. 34-35.
- [224] Laufer P., Bock D., and Tajmar M., CNT cold electron emitters for space applications //2018
 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). IEEE, 2018. C. 42-43.
- [225] Lev D.R., Mikellides I.G., Pedrini D., Goebel D.M., Jorns B.A., and McDonald M.S. Recent progress in research and development of hollow cathodes for electric propulsion //Reviews of Modern Plasma Physics. – 2019. – T. 3. – №. 1. – C. 6.
- [226] Ohkawa Y., Okumura T., Iki K., Okamoto H., and Kawamoto S. Operation of a carbon nanotube field-emission cathode in low Earth orbit //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2019. – T. 37. – №. 2. – C. 022203.
- [227] Yamamoto N., Morita T., Ohkawa Y., Nakano M., and Funaki I. Ion thruster operation with carbon nanotube field emission cathode //Journal of Propulsion and Power. – 2019. – T. 35. – №. 2. – C. 490-493.
- [228] Han J.-W., Oh J.S., and Meyyappan M. Vacuum nanoelectronics: Back to the future?—Gate insulated nanoscale vacuum channel transistor //Applied Physics Letters. – 2012. – T. 100. – №. 21. – C. 213505-1-3.
- [229] Yuan X., Zhu W., Zhang Y., Xu N., Yan Y., Wu J., Shen Y., Chen J., She J., and Deng S. A fully-sealed carbon-nanotube cold-cathode terahertz gyrotron //Scientific reports. – 2016. – T. 6. – C. 32936-1-9.
- [230] Ehberger D., Hammer J., Eisele M., Kruger M., Noe J., Hogele A., and Hommelhoff P. Highly coherent electron beam from a laser-triggered tungsten needle tip //Physical review letters. – 2015. – T. 114. – №. 22. – C. 227601-1-5.
- [231] Green M.E., Bas D., Yao H.Y., Gengler J.J., Headrick R.J., Back T.C., Urbas A.M., Pasquali M., Kono J., and Her T.-H. Bright and Ultrafast Photoelectron Emission from Aligned Single-Wall Carbon Nanotubes through Multiphoton Exciton Resonance //Nano Letters. 2018. T. 19. №. 1. C. 158-164.
- [232] Yoo S.T., So B., Lee H.I., Nam O., and Park K.C. Large area deep ultraviolet light of Al0. 47Ga0. 53N/Al0. 56Ga0. 44N multi quantum well with carbon nanotube electron beam pumping //AIP Advances. – 2019. – T. 9. – №. 7. – C. 075104-1-5.

- [233] Li D., Jiang K., Sun X., and Guo C. AlGaN photonics: recent advances in materials and ultraviolet devices //Advances in Optics and Photonics. 2018. T. 10. №. 1. C. 43-110.
- [234] Li Y., Sun Y., Yeow J. T. W. Nanotube field electron emission: principles, development, and applications //Nanotechnology. 2015. T. 26. №. 24. C. 242001 (23pp).
- [235] Zhirnov V.V., Lizzul-Rinne C., Wojak G.J., Sanwald R.C., Hren J.J. "Standardization" of field emission measurements //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2001. – T. 19. – №. 1. – C. 87-93.
- [236] Li C., Zhang Y., Mann M., Hasko D., Lei W., Wang B., Chu D., Pribat D., Amaratunga G.A.J., Milne W.I. High emission current density, vertically aligned carbon nanotube mesh, field emitter array //Applied Physics Letters. 2010. T. 97. №. 11. C. 113107-1-3.
- [237] Deng J., Yang Y., Zheng R., Cheng G. Temperature dependent field emission performances of carbon nanotube arrays: Speculation on oxygen desorption and defect annealing //Applied surface science. – 2012. – T. 258. – №. 18. – C. 7094-7098.
- [238] He K., Su J., Guo D., Xing Y., Zhang G. Mechanical fabrication of carbon nanotube/TiO2 nanoparticle composite films and their field- emission properties //physica status solidi (a). – 2011. – T. 208. – №. 10. – C. 2388-2391.
- [239] Fairchild S.B., Bulmer J.S., Sparkes M., Boeckl J., Cahay M., Back T., Murray P.T., Gruen G., Lange M., Lockwood N.P., Orozco F., O'Neill W., Paukner C., Koziol K.K.K. Field emission from laser cut CNT fibers and films //Journal of Materials Research. 2014. T. 29. №. 3. C. 392-402.
- [240] Murray P.T., Back T.C., Cahay M.M., Fairchild S.B., Maruyama B., Lockwood N.P., Pasquali M. Evidence for adsorbate-enhanced field emission from carbon nanotube fibers //Applied Physics Letters. – 2013. – T. 103. – № 5. – C. 053113-1-4.
- [241] Bagge H.M., Outlaw R.A., Zhu M.Y., Chen H.J., Manos D.M. Hyperthermal atomic hydrogen and oxygen etching of vertically oriented graphene sheets //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2009. – T. 27. – №. 6. – C. 2413-2419.
- [242] Gross J. H. Mass spectrometry: a textbook. Springer Science & Business Media, 2006. 518 p.
- [243] Pozdnyakov A.O. Mass spectrometric research of polymer-fullerene composites, Chapter 4 //Fullerene Research Advances. (Nova Science). 2007. C. 89-105.
- [244] Wang M.W., Hsu T.C., Weng C.H. Alignment of MWCNTs in polymer composites by dielectrophoresis //The European Physical Journal Applied Physics. – 2008. – T. 42. – №. 3. – C. 241-246.
- [245] Sung J., Zhang W., Ajajan P., Koractar A. Temperature-activated interfacial friction damping in carbon nanotube polymer composites //Nano letters. – 2006. – T. 6. – №. 2. – C. 219-223.
- [246] Lou L., Nordlander P., Smalley R.E. Fullerene nanotubes in electric fields //Physical Review B. – 1995. – T. 52. – №. 3. – C. 1429-1432.
- [247] Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. Nanocomposite science and technology. John Wiley & Sons, 2006. 823 p.
- [248] Park C. Anderson P.E., Chambers A., Tan C.D., Hidalgo R., and Rodriguez N.M. Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers //The journal of physical chemistry B. – 1999. – T. 103. – №. 48. – C. 10572-10581.
- [249] Андриевский Р. А. Водород в наноструктурах //Успехи физических наук. 2007. Т. 177. №. 7. С. 721-735.
- [250] Дьячков П.Н., Углеродные нанотрубки. Москва, Бином. Лаборатория знаний. 2006. 293 с.
- [251] Wei W., Liu Y., Wei Y., Jiang, Peng L-M., Fan S. Tip cooling effect and failure mechanism of field-emitting carbon nanotubes //Nano Letters. 2007. T. 7. №. 1. C. 64-68.
- [252] Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Москва, Химия. 1978. 168 с.

- [253] Мадорский С.Л., Вальковский Д.Г., Выгодский Я.С., Круковский С.П. Термическое разложение органических полимеров. Мир. 1967. 328 с.
- [254] Pozdnyakov A.O., Brzhezinskaya M.M., Vinogradov A.S., Friedrich K. NEXAFS Spectra of Polymer- nanocarbon Composites //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2008. – T. 16. – №. 5-6. – C. 471-474.
- [255] Корнилова Г.Е., Лурье Б.А., Светлов Б.С. О термическом разложении нитратов целлюлозы // Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. 1969. Вып. 62. С. 62-66.
- [256] Luong M., Bonin B., Long H., Safa H. Role of adsorbates on current fluctuations in dc field emission //Proc. 7th Workshop on RF Superconductivity, France). – 1996. – C. 509-511.
- [257] Rupesinghe N.L., Chhowalla M., Teo K.B.K., Amaratunga G.A.J. Field emission vacuum power switch using vertically aligned carbon nanotubes //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2003. – T. 21. – №. 1. – C. 338-343.
- [258] Sosa E. D., Abbott P., Golden D. E. Dynamic stability of field emission from molybdenum microtips exposed to oxygen //Applied Physics Letters. – 2001. – T. 78. – №. 24. – C. 3899-3901.
- [259] Smith R. C., Cox D. C., Silva S. R. P. Electron field emission from a single carbon nanotube: Effects of anode location //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 87. – №. 10. – C. 103112.
- [260] Jin F., Liu Y., Day C.M., Little S. Enhanced field emission from carbon nanotubes with a thin layer of low work function barium strontium oxide surface coating //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2007. – T. 25. – №. 6. – C. 1785-1788.
- [261] Peng R., Zhangb J., Calderon-Colona X., Wang S., Sultana S., Chang S., Lua J.P. and Zhou O. Stationary micro-CT scanner using a distributed multi-beam field emission x-ray source: a feasibility study //Medical Imaging 2009: Physics of Medical Imaging. International Society for Optics and Photonics, 2009. T. 7258. C. 725847-1-9.
- [262] Aplin K.L., Kent B.J., Song W., Castelli C. Field emission performance of multiwalled carbon nanotubes for a low-power spacecraft neutraliser //Acta Astronautica. – 2009. – T. 64. – №. 9-10. – C. 875-881.
- [263] Bormashov V.S., Nikolski K.N., Baturin A.S., Sheshin E.P. Prediction of field emitter cathode lifetime based on measurement of I–V curves //Applied surface science. – 2003. – T. 215. – №. 1-4. – C. 178-184.
- [264] Bormashov V.S., Baturin A.S. // 1st International Scientifically-practical Conference "Educational, scientific and engineering application in the environment of LabVIEW and technologies National Instruments". – Moscow. – 2003. – C. 130.
- [265] Egorov N.V., Sheshin E.P., Field emission. Principles and devises, Springer Series in Advanced Microelectronics. 2011. 704 p.
- [266] Bormashov, V.S., Sheshin, E.P., Al'shevskii, Yu. L., Batov, D.V., Blank, V.D., Buga, S.G. Novel method of flat cold cathode formation from carbon-nitrogen nanofibers //Ultramicroscopy. - 2007. - T. 107. - №. 9. - C. 857-860.
- [267] Gao R., Pan Z., Wang Z. L. Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes //Applied Physics Letters. – 2001. – T. 78. – №. 12. – C. 1757-1759.
- [268] M.M. Kopelvski, Desenvolvimento de um sistema de caracterização de emissores de elétrons baseado no mapeamento de corrente por imagem: дис. Doctoral thesis presented at Universidade de São Paulo, 2018, 131p. (in Portuguese).
- [269] Bormashov V.S., Sheshin E.P., Al'shevskii Yu.L., Batov D.V., Blank V.D., Buga S.G. //Proceedings of the 19th Int. Vacuum Nanoelectronics Conference & 50th International Field Emission Symposium (July 17–20, 2006, Guilin, China). – 2007. – C. 293.
- [270] Smith R. C., Silva S. R. P. Interpretation of the field enhancement factor for electron emission from carbon nanotubes //Journal of Applied Physics. – 2009. – T. 106. – №. 1. – C. 014314.

- [271] Liu H., Kato S., Saito Y. Emission site density depending on surface area and morphology of nanotube film emitters //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2009. – T. 27. – №. 6. – C. 2435-2438.
- [272] Liu H., Kato S., Saito Y. Empirical expression for the emission site density of nanotube film emitters //Nanotechnology. 2009. T. 20. №. 27. C. 275206.
- [273] Бочаров Г. С., Елецкий А. В. Влияние экранировки на эмиссионные характеристики холодных полевых катодов на основе углеродных нанотрубок //Журнал технической физики. 2005. Т. 75. №. 7. С. 126-130.
- [274] Васильева Е. А., Клещ В. И., Образцов А. Н. Влияние уровня вакуума на автоэлектронную эмиссию из нанографитных пленок //Журнал технической физики. 2012. Т. 82. №. 7. С. 107-111.
- [275] Zhang Y., Liao M.X., Deng S.Z., Chen J., Xu N.S. In situ oxygen-assisted field emission treatment for improving the uniformity of carbon nanotube pixel arrays and the underlying mechanism //Carbon. – 2011. – T. 49. – №. 10. – C. 3299-3306.
- [276] Kim J. H., Kang J. S., Park K. C. Fabrication of Stable Carbon Nanotube Cold Cathode Electron Emitters with Post-Growth Electrical Aging //Micromachines. – 2018. – T. 9. – №. 12. – C. 648.
- [277] Елецкий А. В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок //Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. – №. 9. – С. 897-930.
- [278] Бельский М. Д. и др. Усиление электрического поля в холодных полевых катодах на основе углеродных нанотрубок //Журнал технической физики. 2010. Т. 80. №. 2. С. 130-137.
- [279] Persaud A. Analysis of slope-intercept plots for arrays of electron field emitters //Journal of Applied Physics. 2013. T. 114. №. 15. C. 154301.
- [280] Lupehin S.M., Ibragimov A.A. Field emission of composite cathodes with nanostructurad emitting surface // Proceedings of IVESC-ICEE-2014. 2014. C. 163.
- [281] Лупехин С. М. Полевая электронная эмиссия композитных катодов с наноструктурной поверхностью //Журнал технической физики. 2015. Т. 85. №. 8. С. 132-135.
- [282] Васильева Е. А., Клещ В. И., Образцов А. Н. Влияние уровня вакуума на автоэлектронную эмиссию из нанографитных пленок //Журнал технической физики. 2012. Т. 82. №. 7. С. 107-111.
- [283] Yue S.L., Gu C.Z., Shi C.Y., Zhi C.Y. Field emission characteristics of oriented-AlN thin film on tungsten tip //Applied surface science. 2005. T. 251. №. 1-4. C. 215-219.
- [284] Ishikawa J., Tsuji H., Gotoh Y., Inoue K., Nagao M., Sasaki T., Kaneko T. J. Ishikawa J. et al. Estimation of metal-deposited field emitters for the micro vacuum tube //Japanese journal of applied physics. – 1993. – T. 32. – №. 3A. – C. L342.
- [285] Gotoh Y., Nagao M., Matsubara M., Inoue K., Tsuji H., Ishikawa J. Relationship between effective work functions and noise powers of emission currents in nickel-deposited field emitters //Japanese journal of applied physics. – 1996. – T. 35. – №. 10A. – C. L1297 -L1300.
- [286] Nagao, M., Kondo, T., Gotoh, Y., Tsuji, H., Ishikawa, J., Miyata, K., Kobashi, K. Stability of field emission current from boron-doped diamond thin films terminated with hydrogen and oxygen //Japanese journal of applied physics. – 1997. – T. 36. – №. 9A. – C. L1250.
- [287] Gotoh Y., Tsuji H., Ishikawa J. Relationship between work function and current fluctuation of field emitters: Use of SK chart for evaluation of work function //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2001. – T. 19. – №. 3. – C. 992-994.
- [288] Gotoh Y., Nagao M., Nozaki D., Utsumi K., Inoue K., Nakatani T. Electron emission properties of Spindt-type platinum field emission cathodes //Journal of applied physics. – 2004. – T. 95. – №. 3. – C. 1537-1549.

- [289] Gotoh Y., Mukai K., Kawamura Y., Tsuji H., Ishikawa J. Work function of low index crystal facet of tungsten evaluated by the Seppen-Katamuki analysis //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2007. – T. 25. – №. 2. – C. 508-512.
- [290] Baik C.W., Lee J., Choi J.H., Jung I., Choi H.R., Jin Y.W. Structural degradation mechanism of multiwalled carbon nanotubes in electrically treated field emission //Applied Physics Letters. 2010. T. 96. №. 2. C. 023105.
- [291] Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. Москва, «Гостехиздат». 1958. 272 с.
- [292] Li, J., Yan, X., Gou, G., Wang, Z., Chen J. Engineering the field emission properties of graphene film by gas adsorbates //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – T. 16. – №. 5. – C. 1850-1855.
- [293] Архипов А.В., Мишин М.В., Соминский Г.Г., Парыгин И.В. Гистерезис импульсных характеристик автоэлектронной эмиссии с наноуглеродных пленок //Журнал технической физики. 2005. Т. 75. №. 10. С. 104-110.
- [294] M. Cahay, W. Zhu, S. Fairchild, P.T. Murray, T.C. Back, G. Gruen. Multiscale model of heat dissipation mechanisms during field emission from carbon nanotube fibers //Applied Physics Letters. – 2016. – T. 108. – №. 3. – C. 033110-1-6.
- [295] Kleshch, V. I., Bandurin, D. A., Orekhov, A. S., Purcell, S. T., Obraztsov, A. N. Edge field emission of large-area single layer graphene //Applied Surface Science. – 2015. – T. 357. – C. 1967-1974.
- [296] Gorodetskiy D.V., Guselnikov A.V., Shevchenko S.N., Kanygin M.A., Okotrub A.V., Pershin Y.V. Memristive model of hysteretic field emission from carbon nanotube arrays //Journal of Nanophotonics. – 2016. – T. 10. – № 1. – C. 012524-6.
- [297] Cahay M., Murray P.T., Back T.C., Fairchild S., Boeckl J., Bulmer J., Koziol K.K.K., Gruen G., Sparkes M., Orozco F., O'Neill W. Hysteresis during field emission from chemical vapor deposition synthesized carbon nanotube fibers //Applied physics letters. 2014. T. 105. №. 17. C. 173107-1-5.
- [298] Park K.H., Lee S., Koh K.H. Growth and high current field emission of carbon nanofiber films with electroplated Ni catalyst //Diamond and related materials. – 2005. – T. 14. – №. 11-12. – C. 2094-2098.
- [299] Dean K. A., Chalamala B. R. Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters //Applied Physics Letters. 2000. T. 76. №. 3. C. 375-377.
- [300] Hallam, T., Cole, M. T., Milne, W. I., & Duesberg, G. S. Field emission characteristics of contact printed graphene fins //Small. 2014. T. 10. №. 1. C. 95-99.
- [301] Wang Z., Zuo Y., Han X., An Y., Li Y., Guo X., Wang J., Xi L. Enhanced field emission of amorphous Alq3 submicrometre thorns //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – T. 46. – №. 45. – C. 455104 (8pp).
- [302] Jin C., Wang J., Wang M., Su J., Peng L.M. In-situ studies of electron field emission of single carbon nanotubes inside the TEM //Carbon. 2005. T. 43. №. 5. C. 1026-1031.
- [303] Silan J.L., Niemann D.L., Ribaya B.P., Rahman M., Meyyappan M., Nguyen C.V. Novel geometry of carbon nanotube field emitter to achieve high current densities //2009 International Semiconductor Device Research Symposium. – IEEE, 2009. – C. 1-2.
- [304] Zhang H.Z., Wang R.M., Zhu Y.W. Effect of adsorbates on field-electron emission from ZnO nanoneedle arrays //Journal of applied physics. 2004. T. 96. №. 1. C. 624-628.
- [305] Li C., Fang G.J., Yang X.X., Liu N.H., Liu Y.P., Zhao X.Z. Effect of adsorbates on field emission from flame-synthesized carbon nanotubes //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – T. 41. – №. 19. – C. 195401.
- [306] Wang Z., Zuo Y., Li Y., Han X., Guo X., Wang J., Cao B., Xi L., Xue D. Improved field emission properties of carbon nanotubes decorated with Ta layer //Carbon. 2014. T. 73. C. 114-124.

- [307] Okotrub A.V., Kurenya A.G., Gusel'nikov A.V., Kudashov A.G., Bulusheva L.G., Berdinskii A.S., Ivanova Y.A., Ivanov D.K., Strel'tsov E.A., Fink D., Petrov A.V., Belonogov E.K. The field emission properties of carbon nanotubes and SiC whiskers synthesized over Ni particles deposited in ion tracks in SiO2 //Nanotechnologies in Russia. – 2009. – T. 4. – №. 9-10. – C. 627-633.
- [308] Pandey A., Prasad A., Moscatello J.P., Engelhard M., Wang C., Yap Y.K. Very stable electron field emission from strontium titanate coated carbon nanotube matrices with low emission thresholds //ACS nano. 2013. T. 7. №. 1. C. 117-125.
- [309] Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene //Nature nanotechnology. 2013. T. 8. №. 4. C. 235-246.
- [310] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes //Physics reports. 2005. T. 409. №. 2. C. 47-99.
- [311] Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Krasnikov D.V., Kazakova M.A., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Obraztsova E.D. Raman spectra for characterization of defective CVD multi-walled carbon nanotubes //physica status solidi (b). – 2014. – T. 251. – №. 12. – C. 2444-2450.
- [312] Biswas D. Field-emission from parabolic tips: Current distributions, the net current, and effective emission area //Physics of Plasmas. 2018. T. 25. №. 4. C. 043105.
- [313] Biswas D., Ramachandran R. Curvature correction to the field emission current //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2019. – T. 37. – № 2. – C. 021801.
- [314] Eletskii A. V. Electron field emitters based on carbon nanotubes //Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 2010. T. 180. №. 9. C. 897-930.
- [315] Nicolaescu D., Filip V., Takaoka G H., Gotoh Y., Ishikawa J., Analytical modeling for the electron emission properties of carbon nanotube arrays. 2006 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference, p.7-8. DOI: 10.1109/IVNC.2006.335307
- [316] Nikiforov K.A., Egorov N.V., Shen C.C. Surface reconstruction of a field electron emitter //Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2009. – T. 3. – №. 5. – C. 833-839.
- [317] Виноградова Е.М., Математическое моделирование систем формирования и транспортировки пучков заряженных частиц на основе полевых катодов: дис. СПбГУ. 2011, 277 с.
- [318] Cabrera H., Zanin D.A., De Pietro L., Ramsperger U., Vindigni A., Pescia D., Kyritsakis A., Xanthakis J.P., Li F., Abanov A., Cabrera H. et al. Scale invariance of a diodelike tunnel junction //Physical Review B. – 2013. – T. 87. – №. 11. – C. 115436 (6).
- [319] Michaels T., Cabrera H., Zanin D.A., De Pietro L, Ramsperger U, Vindigni A, Pescia D. Scaling theory of electric-field-assisted tunnelling //Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2014. – T. 470. – №. 2167. – C. 20140014-1-26.
- [320] Edgcombe C. J., Valdre U. Microscopy and computational modelling to elucidate the enhancement factor for field electron emitters //Journal of Microscopy. – 2001. – T. 203. – №. 2. – C. 188-194.
- [321] Forbes R.G. Improved methods of extracting area-like information from CFE currentvoltage data //2015 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2015. – C. 70-71.
- [322] Luginsland J. W., Valfells A., Lau Y. Y. Effects of a series resistor on electron emission from a field emitter //Applied physics letters. 1996. T. 69. №. 18. C. 2770-2772.
- [323] Lau Y. Y., Liu Y., Parker R. K. Electron emission: From the Fowler–Nordheim relation to the Child–Langmuir law //Physics of Plasmas. 1994. T. 1. №. 6. C. 2082-2085.
- [324] Feng Y., Verboncoeur J. P. Transition from Fowler-Nordheim field emission to space charge limited current density //Physics of plasmas. 2006. T. 13. №. 7. C. 073105.

- [325] He J., Cutler P. H., Miskovsky N. M. Generalization of Fowler–Nordheim field emission theory for nonplanar metal emitters //Applied physics letters. – 1991. – T. 59. – №. 13. – C. 1644-1646.
- [326] Forbes R. G. The theoretical link between voltage loss, reduction in field enhancement factor, and Fowler-Nordheim-plot saturation //Applied Physics Letters. 2017. T. 110. №. 13. C. 133109.
- [327] Daradkeh S. I., Mousa M. S., Forbes R. G. Fowler-Nordheim-plot shape associated with large series resistance //2018 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). - IEEE, 2018. - C. 122-123.
- [328] Cole M.T., Mann M., Teo K.B., Milne W.I. Engineered carbon nanotube field emission devices //Emerging Nanotechnologies for Manufacturing. – William Andrew Publishing, 2015. – C. 125-186.
- [329] de Assis T. A., Dall'Agnol F. F. Derivation of a current-voltage-type plot beyond the Fowler-Nordheim one: The role of the voltage-dependency on the emission area //Journal of Applied Physics. – 2019. – T. 126. – №. 7. – C. 075302.
- [330] Amorim M.V., Dall'Agnol F.F., Engelsen D., de Assis T.A. and Baranauskas V. Numerical analysis of the notional area in cold field electron emission from arrays //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2018. – T. 30. – №. 38. – C. 385303.
- [331] Lu X., Yang Q., Xiao C. and Hirose A. Nonlinear Fowler–Nordheim plots of the field electron emission from graphitic nanocones: influence of non-uniform field enhancement factors //Journal of Physics D: Applied Physics. 2006. T. 39. №. 15. C. 3375-3379.
- [332] Bonard J.-M., Dean K.A., Coll B.F., Klinke C. Field emission of individual carbon nanotubes in the scanning electron microscope //Physical review letters. – 2002. – T. 89. – №. 19. – C. 197602.
- [333] Forbes R. G. Extraction of emission parameters for large-area field emitters, using a technically complete Fowler–Nordheim-type equation //Nanotechnology. – 2012. – T. 23. – №. 9. – C. 095706.
- [334] De Assis T. A. The role of Hurst exponent on cold field electron emission from conducting materials: from electric field distribution to Fowler-Nordheim plots //Scientific reports. – 2015. – T. 5. – C. 10175.
- [335] de Assis T. A. Improving the extraction of characteristic field enhancement factors from nonlinear Fowler–Nordheim plots: Call for experimental tests //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2015. – T. 33. – №. 5. – C. 052201.
- [336] de Assis T. A., P. de Castro C. Extracting scaled barrier field from experiments with conducting large-area field emitters: Considerations by inclusion of the dependence between area of emission and the applied field //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. - 2017. - T. 35. - №. 5. - C. 052201-1-7.
- [337] Kyritsakis A., Xanthakis J. P. Derivation of a Fowler-Nordheim type equation for highly curved field-emitters //2014 27th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2014. – C. 118-119.
- [338] Jensen K.L., Shiffler D.A., Petillo J.J., Pan Z. and Luginsland J.W. Emittance, surface structure, and electron emission //Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams. – 2014. – T. 17. – №. 4. – C. 043402.
- [339] Patra R., Singh A., Vankar V.D., Ghosh S., Field emission image analysis: Precise determination of emission site density and other parameters // Adv. Mater. Lett. - 2016. - Vol. 7. - No. 10. - C. 771-776.
- [340] Navitski A. Scanning field emission investigations of structured CNT and MNW cathodes, niobium surfaces and photocathodes. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades. University of Wuppertal, Germany. 2010. 133 p.

- [341] Bandurin D.A., Kleshch V.I., Smolnikova E.A., Obronov I.V., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I., and A.N. Obraztsov. Scanning anode field emission microscopy of nanocarbons //Journal of nanoelectronics and optoelectronics. 2013. T. 8. №. 1. C. 114-118.
- [342] Никифоров К. А., Егоров Н. В. Моделирование структуры поверхности и численный расчет плотности тока полевого эмиссионного металлического катода //Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2006. №. 2. С. 39–45.
- [343] Podenok S., Sveningsson M., Hansen K., Campbell E.E.B. Electric field enhancement factors around a metallic, end-capped cylinder //Nano. 2006. T. 1. №. 01. C. 87-93.
- [344] Бурцев А.А. Матричные автоэмиссионные катоды из монолитных углеродных материалов для приборов вакуумной электроники: дисс. канд. техн. наук, Саратов. 2011. 126 с.
- [345] Berdinsky A.S., Shaporin A.V., Yoo J.-B., Park J.-H., Alegaonkar P.S., Han J.-H., Son G.-H. Field enhancement factor for an array of MWNTs in CNT paste //Applied Physics A. – 2006. – T. 83. – №. 3. – C. 377-383.
- [346] Zhu C., Lou C., Lei W., Zhang X. Fabrication and characterization of high-current-density carbon-nanotube cold cathodes //Applied surface science. 2005. T. 251. №. 1-4. C. 249-253.
- [347] Eletskii A. V., Bocharov G. S. Emission properties of carbon nanotubes and cathodes on their basis //Plasma Sources Science and Technology. – 2009. – T. 18. – №. 3. – C. 034013-1-8.
- [348] Ravi M., Bhat K. S., M. Khaneja, Chaudhury P. K., Harsh. Effective emission area calculation for single tip CNT cathode //2011 IEEE International Vacuum Electronics Conference (IVEC). – IEEE, 2011. – C. 189-190.
- [349] Lepetit B. Electronic field emission models beyond the Fowler-Nordheim one //Journal of Applied Physics. 2017. T. 122. №. 21. C. 215105.
- [350] Forbes R.G. Comparison of the Lepetit Field emission currentdensity calculations with the Modinos-Forbes uncertainty limits //2018 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2018. – C. 126–127.
- [351] Tang W.W., Shiffler D.A., Harris J.R., Jensen K.L., Golby K., LaCour M., and Knowles T. Field emission characteristics of a small number of carbon fiber emitters //AIP Advances. – 2016. – T. 6. – №. 9. – C. 095007-1-9.
- [352] Forbes R. G. The electrical surface as centroid of the surface-induced charge //Ultramicroscopy. – 1999. – T. 79. – №. 1-4. – C. 25-34.
- [353] Shiroishi T., Hosono A., Sono A., Nishimura K., Suzuki Y., Nakata S., and Okuda S. Improvement of emission characteristics uniformity of carbon nanotube field emission display by surface treatment //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2006. – T. 24. – №. 2. – C. 979-982.
- [354] Thomas J.P., Chen H.-C., Tseng S.-H., Wu H.-C., Lee C.-Y., Cheng H. F., Tai N.-H., and Lin I.-N. Preferentially Grown Ultranano c-Diamond and n-Diamond Grains on Silicon Nanoneedles from Energetic Species with Enhanced Field-Emission Properties //ACS applied materials & interfaces. – 2012. – T. 4. – №. 10. – C. 5103-5108.
- [355] Nilsson L., Groening O., Groening P., Kuettel O., and Schlapbach L., Nilsson L. Characterization of thin film electron emitters by scanning anode field emission microscopy //Journal of Applied Physics. – 2001. – T. 90. – №. 2. – C. 768-780.
- [356] Cole M.T., Teo K.B., Groening O., Gangloff L., Legagneux P., and Milne W.I. Deterministic cold cathode electron emission from carbon nanofibre arrays //Scientific Reports. – 2014. – T. 4. – C. 4840.
- [357] Fedoseeva Y.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kanygin M.A., Gorodetskiy D.V., Asanov I.P., Vyalikh D.V., Puzyr A.P., and Bondar V.S. Field emission luminescence of nanodiamonds

deposited on the aligned carbon nanotube array //Scientific reports. $-2015. - T. 5. - N_{\odot}. 1. - C. 9379$ (7pp).

- [358] Lysenkov D., Abbas H., Müller G., Engstler J., Budna K.P., Schneider J.J. Electron field emission from carbon nanotubes on porous alumina //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2005. – T. 23. – №. 2. – C. 809-813.
- [359] Xiao X., Ye Y., Zheng L., Guo T. Xiao X. et al. Improved field emission properties of carbon nanotube cathodes by nickel electroplating and corrosion //Journal of Semiconductors. – 2012. – T. 33. – №. 5. – C. 053004-1-6.
- [360] Kuznetzov A.A., Lee S.B., Zhang M. Baughman R.H., Zakhidov A.A. Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays //Carbon. – 2010. – T. 48. – №. 1. – C. 41-46.
- [361] Liu W., Zeng F., Xin L., Zhu C., and He Y. Turn-on field distribution of field-emitting sites in carbon nanotube film: study with luminescent image //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2008. – T. 26. – №. 1. – C. 32-35.
- [362] Kopelvski M.M., Ramirez-Fernandez F.J., Galeazzo E., Dantas M.O.S., and Peres H.E.M. Potentialities of a New Dedicated System for Real Time Field Emission Devices Characterization: A Case Study //2019 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT). – IEEE, 2019. – C. 1-5.
- [363] Kopelvski M.M., Galeazzo E., Peres H.E.M., Dantas M.O.S., Fernandez F.J.R. Field Emission Devices Characterization System based on Image Mapping // XXXVI Congresso Brasileiro De Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, Vitória. – 2015. (in Portuguese).
- [364] Abbott F. R., Henderson J. E. The range and validity of the field current equation //Physical Review. – 1939. – T. 56. – №. 1. – C. 113-118.
- [365] Forbes R. G. Call for experimental test of a revised mathematical form for empirical field emission current-voltage characteristics //Applied Physics Letters. – 2008. – T. 92. – №. 19. – C. 193105.
- [366] Forbes R. G. Use of Millikan–Lauritsen plots, rather than Fowler–Nordheim plots, to analyze field emission current-voltage data //Journal of Applied Physics. – 2009. – T. 105. – №. 11. – C. 114313.
- [367] Feizi E., Scott K., Baxendale M., Pal C., Ray A.K., Wang W., Pang Y., Hodgson S.N.B., Feizi E. Synthesis and characterisation of nickel nanorods for cold cathode fluorescent lamps //Materials Chemistry and Physics. – 2012. – T. 135. – №. 2-3. – C. 832-836.
- [368] Zubair M., Ang Y. S., Ang L. K. Fractional Fowler–Nordheim law for field emission from rough surface with nonparabolic energy dispersion //IEEE Transactions on Electron Devices. - 2018. - T. 65. - №. 6. - C. 2089-2095.
- [369] Deane J.H.B., Forbes R.G. The formal derivation of an exact series expansion for the principal Schottky–Nordheim barrier function v, using the Gauss hypergeometric differential equation //Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. 2008. T. 41. №. 39. C. 395301.
- [370] de Assis T. A., Dall'Agnol F. F. Minimal domain size necessary to simulate the field enhancement factor numerically with specified precision //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2019. – T. 37. – №. 2. – C. 022902.

Список авторских публикаций (хронологический порядок)

- [П] Каратецкий С.С., Шредник В.Н., Попов Е.О., Коровин О.П., Эмиттер заряженных частиц//Патент Российской Федерации №2143766. Приоритет от 8.02.99, Бюллетень изобретений №36 (Karatetskii S.S., Shrednik V.N., Popov E.O., Korovin O.P. Emitter of charged particles. Patent of RF №2143766// Bull. Izobr., N36, 1999)
- [1а] Коровин О.П., Попов Е.О., Шредник В.Н., Каратецкий С.С., Многоострийный жидкометаллический автоэлектронный эмиттер, Письма в журнал технической физики, 1999, вып. 8, с. 39-44. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/36377 [перевод] Korovin O.P., Popov E.O., Shrednik V.N. Karatetskii S.S., Multiple-tip liquid-metal field emitter, Tech. Phys. Lett., 25, 1999, p. 310–312. https://doi.org/10.1134/1.1262462. WoS_ID WOS:000079872300022. Sco_ID 2-s2.0-0033246552. ISSN: 10637850. ISSN: 10637850.
- [2a] Коровин О.П., **Попов Е.О.**, Каратецкий С.С., Шредник В.Н., Стабильность электронной эмиссии жидкометаллического многоострийного катода, Письма ЖТФ, т.26, 9, 2000, с. 75-80. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/37771 [перевод] Korovin O.P., **Popov E.O.**, Karatetskii S.S., Shrednik V.N., Stable electron emission from multipoint liquid-metal cathode, Tech. Phys. Lett., v.26, 5, 2000, p. 394-396. DOI: http://dx.doi.Org/10.1134/l.1262855. WoSJD WOS:000087455600014. Sco_ID 2-s2.0-0034338565.
- [3а] Коровин О.П., Каратецкий С.С., Попов Е.О., Шредник В.Н., Особенности взрывной эмиссии многоострийного жидкометаллического эмиттера, Письма ЖТФ, т.27, 10, 2001, с. 16-19. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/39109 [перевод] Korovin O.P., Karatetskii S.S., Popov E.O., Shrednik V.N., Features of explosive electron emission from a multipoint liquid-metal emitter, Tech. Phys. Lett., v.27, 5, 2001, p. 401-402. DOI: http://dx.doi.Org/10.1134/1.1376764. WoS_ID WOS:000168753500017. Sco_ID 2-s2.0-0035534747.
- [4a] Korovin O.P., Karatestskii S.S., Popov E.O., Shrednik V.N., Multiple-tip liquid-metal held emitter in the explosive mode of operation, IEEE, 14th International Vacuum Microelectronices Conference, IVMC 2001, p. 229-230. DOI: 10.1109/IVMC.2001.939737. WoS ID — WOS:000172068300115. Sco ID — 2-s2.0-0035784353. ISBN: 0-7803-7197-6.
- [5a] Popov E.O., Korovin O.P., Karatetskii S.S., Shrednik V.N., Emitter of electrons and ions for industrial and research accelerators, IEEE, Particle Accelerator Conference, PAC2001 Proceedings, v.3, p. 2412-2414. DOI: 10.1109/PAC.2001.987400. Sco_ID — 2-s2.0-0035569340. ISBN: 0-7803-7191-7.
- [6a] Popov E.O., Popov S.O., Liquid metal multiple tip field emitter of large area, Conference Proceedings of 22-nd International Display Research Conference (Eurodisplay 2002), Nice, France, October 1-4,2002, SID Conf. Rec. Int. Display Res. Conf., p. 759-760. Sco_ID — 2s2.0-0036459708. ISSN: 1083-1312. ISBN: 2950780431.
- [7a] Ionov A.N., Popov E.O., Pashkevich A.A., Svetlichnyi V.M., Nikolaeva M.N., Field emission from polymer films, IEEE, 17th International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC 2004, 11-16 July 2004, p. 276-277. DOI: 10.1109/IVNC.2004.1355013. WoS_ID — WOS:000224760000122. Sco ID — 2-s2.0-13644259831. ISBN: 0-7803-8397-4.
- [8a] Ionov A.N., Popov E.O., Pashkevich A.A., Svetlichnyi V.M., Nikolaeva M.N., Field emission from metal covered by film of polymer insulator, IEEE, 5th International Vacuum Electron Sources Conference, Proceedings IVESC 2004, 6-10 September 2004, Beijing, China, p. 84. DOI: 10.1109/IVESC.2004.1414142. WoS_ID WOS:000227005000022. Sco_ID 2-s2.0-20444371984. ISBN: 0-7803-8437-7.
- [9а] Ионов А.Н., Попов Е.О., Светличный В.М., Пашкевич А.А., Влияние тонкого полимерного покрытия на автоэмиссионные свойства плоских металлических катодов, Письма ЖТФ, т.30, 13, 2004, с. 77-82. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/13094

[перевод] Ionov A.N., **Popov E.O.**, Svetlichnyi V.M., Pashkevich A.A., Field electron emission from flat metal cathodes covered by thin polymer films, Tech. Phys. Lett., v.30, 7, 2004, p. 566-568. DOI: http://dx.doi.Org/10.1134/l.1783403. WoS_ID — WOS:000223054700013. Sco ID — 2-s2.0-4444328519

- [10a] Popov E.O., Pashkevich A.A., Vitugov A.V. The first indicator based on liquid metal multiple tip field emitter, IEEE, 5th International Vacuum Electron Sources Conference, Proceedings IVESC 2004, 6-10 September 2004, Beijing, China, p. 296. DOI: 10.1109/IVESC.2004.1414244. WoS_ID WOS:000227005000116. Sco_ID 2-s2.0-20444404670. ISBN: 0-7803-8437-7.
- [11a] Ionov A.N., Popov E.O., Pashkevich A.A., Nikolaeva M.N., Svetlichnyi V.M., Field emitter polymer arrays technology for vacuum electronics, IEEE, 18th International vacuum nanoelectronics conference, IVNC'2005, p. 196-197. DOI: 10.1109/IVNC.2005.1619553. Sco ID — 2-s2.0-33947241290. ISBN: 0-7803-8397-4. ISBN: 0-7803-9384-8
- [12a] Popov E.O., Pashkevich A.A., Nikolaeva M.N., Svetlichnyi V.M., The field emission electron source in bipolar power supply, IEEE, 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference and 50th International Field Emission Symposium, IVNC/IFES 2006, 17-20 July 2006, Guilin, China, p. 77. DOI: 10.1109/IVNC.2006.335365. Sco_ID — 2-s2.0-48649090725. ISBN: 1-4244-0401-0.
- [13a] Ionov A.N., Popov E.O., Svetlichnyi V.M., Nikolaeva M.N., Pashkevich A.A., Field emission from metal/polymer construction, Surf. Interface Anal., v.39, 2-3, 2007, p. 159-160. DOI: http://dx.doi.org/10.1002/sia.2481. WoS_ID — WOS:000244295600016. Sco_ID — 2s2.0-33847073720.
- [14a] Popov E.O., Pashkevich A.A., Pozdnyakov A.O., Pozdnyakov O.F., MWNT-polymer composite degradation under high emission current regime as revealed by mass spectrometry, IEEE, 20th International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC07, 2007, p. 27-28. DOI: 10.1109/IVNC.2007.4480919. WoS_ID WOS:000258094500014. Sco_ID 2-s2.0-50249159051. ISBN: 978-1-4244-1133-7.
- [15a] Popov E.O., Pashkevich A.A., The field emission in the alternative electric fields, Ultramicroscopy, v.107, 9, 2007, p. 838-843. DOI: http://dx.doi.Org/10.1016/j.ultramic.2007.02.016. WoS_ID — WOS:000247770100025. Sco_ID — 2-s2.0-34248996877.
- [16a] Popov E.O., Pashkevich A.A., Pozdnyakov A.O., Pozdnyakov O.F., Multi-walled nanotube polymer composite degradation under high emission current regime as revealed by mass spectrometry, J. Vac. Sci. Technol. B, v.26, 2, 2008, p. 745-750. DOI: http://dx.doi.Org/10.1116/1.2894895. WoS_ID — WOS:000254600600052. Sco_ID — 2s2.0-41549107987.
- [17a] Popov E.O., Pashkevich A.A., Pozdnyakov O.F., Latypov Z.Z., Some peculiarities of high emission current from CNT-polymer composite, Proceedings of the 17th international vacuum congress/13th international conference on surface science/international conference, J. Phys.: Conf. Ser., v.100, 2008, p. 052090-1-5. DOI: 10.1088/1742-6596/100/5/052090. WoS_ID WOS:000275655200186. Sco ID 2-s2.0-77954347084. ISSN: 1742-6588.
- [18a] Popov E.O., Pozdnyakov A.O., Pozdnyakov O.F., Latypov Z.Z., Polymer-CNT composites emitting point temperature evaluation, IEEE, IVNC2009, p. 75-76. DOI: 10.1109/IVNC.2009.5271833. Sco_ID — 2-s2.0-70449906637. ISBN: 978-1-4244-3587-6.
- [19а] Поздняков О.Ф., Попов **E.O.**, Латыпов 3.3., Поздняков A.O., Maccспектрометрическая диагностика работы пленочного автоэлектронного эмиттера, изготовленного из композиции "полимер-углеродные нанотрубки", Письма ЖТФ, т.35, 15, 2009, с. 16-24. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/13933 [перевод] Pozdnyakov O.F., Popov E.O., Latypov Z.Z., Pozdnyakov A.O., Mass-spectrometric diagnostics of operation of a thin-film field-electron emitter based on a polymer-carbon nanotube composition, Tech. Phys. Lett., v.35, 8, 2009, p. 691-695. DOI:

http://dx.doi.org/10.1134/S1063785009080033. WoS_ID — WOS:000269660100003. Sco ID — 2-s2.0-70350180257.

- [20a] Popov E.O., Pozdnyakov A.O., Pozdnyakov O.F., Latypov Z.Z., Temperature evaluation of field emitting points for polymer-carbon nanotube composite using time-of-flight mass spectrometry, J. Vac. Sci. Technol. B, v.28, 2, 2010, p. C2A28-C2A32. DOI: http://dx.doi.Org/10.1116/l.3299063. WoS_ID — WOS:000276275100036. Sco_ID — 2s2.0-77950557792.
- [21а] Латыпов З.З., Поздняков О.Ф., **Попов Е.О.**, Структурно организованные полимерные нанокомпозиты, включающие многослойные углеродные нанотрубки, Научное приоборостроение, 2011, том 21, № 3, с. 30–34. http://iairas.ru/mag/2011/full3/Art4.pdf
- [22а] Поздняков А.О., Возняковский А.П., Попов Е.О., Поздняков О.Ф., Тонкая структура термодеструкционной кинетики полиметилметакрилата, наполненного детонационными наноалмазами, ФТТ, 2011, том 53, выпуск 11, с. 2246-2250. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1638 [перевод] Pozdnyakov A.O., Voznyakovskii A.P., **Popov E.O.**, Pozdnyakov O.F., Fine structure of the thermal decomposition kinetics of polymethylmethacrylate filled with detonation nanodiamonds, Phys. Solid State, v.53, 11, 2011, p. 2365-2369. DOI: http://dx.doi.org/10.1134/S1063783411110254. WoS_ID WOS:000297854200028. Sco ID 2-s2.0-80855124848.
- [23а] Поздняков О.Ф., Попов Е.О., Поздняков А.О., Сопоставление эффективности работы автоэлектронных пленочных эмиттеров, изготовленных из полимерных композитов с различными матрицами, наполненными углеродными нанотрубками, ПЖТФ, 2011, том 37, выпуск 5, с. 49-56. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/12495 [перевод] Pozdnyakov O.F., Popov E.O., Pozdnyakov A.O., Comparative analysis of operation efficiency of thin-film composite field-electron emitters based on various polymer matrices filed with carbon nanotubes, Tech. Phys. Lett., v.37, 3, 2011, p. 216-219. DOI: http://dx.doi.org/10.1134/S1063785011030114. WoS_ID WOS:000289735600008. Sco ID 2-s2.0-79955085905.
- [24а] Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Лишевич И.В., **Попов Е.О.**, Поздняков О.Ф., Массспектрометрические исследования трения полимеров, 2012, Вопросы материаловедения, т.4 с. 265-274. http://elibrary.ru/item.asp?id=18329599. ISSN: 1994-6716. УДК: 678.7:621.891:543.42,
- [25а] Поздняков О.Ф., **Попов Е.О.**, Поздняков А.О., Фотостабильность композиции "полиметилметакрилат-C6O" в ультрафиолетовой области, Письма ЖТФ, т.38, 23, 2012, c. 19-24. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/14523 [перевод] Pozdnyakov O.F., **Ророv E.O.**, Pozdnyakov A.O., UV photostability of PMMA-C-6O fullerene composition, Tech. Phys. Lett., v.38, 12, 2012, p. 1053-1055. DOI: http://dx.doi.org/10.1134/S1063785012120097. WoS_ID — WOS:000313096200002. Sco ID — 2-s2.0-84872155178.
- [26a] Popov E.O., Kolosko A.G., Field emission and gases desorbtion of MWCNT emitters, IEEE, 25th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), IVNC2012, July 9-13, 2012, Jeju Island, Korea, 2012, p. 308-309. DOI: 10.1109/IVNC.2012.6316947. WoS_ID WOS:000312875600116. Sco_ID 2-s2.0-84869012898. ISSN: 2164-2370. ISBN: 978-146731981-2
- [27a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Ershov M.V., Research of the polymer-MWCNT emitters in AC power supply, IEEE, 25th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), IVNC2012, July 9-13, 2012, Jeju Island, Korea, 2012, p. 310-311. DOI: 10.1109/IVNC.2012.6316948. WoSJD WOS:000312875600117. Sco_ID 2-s2.0-84869050717. ISSN: 2164-2370. ISBN: 978-146731981-2
- [28a] **Popov E.O.**, Kolosko A.G., Filippov S.V., Ershov M.V., Development of on-line emission parameters processing research technique of polymer-MWCNT emitters, IEEE, 25th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), IVNC2012, July 9-13, 2012, Jeju Island, Korea, 2012, p. 306-307. DOI: 10.1109/IVNC.2012.6316946. WoS_ID —

WOS:000312875600115. Sco_ID — 2-s2.0-84869053190. ISSN: 2164-2370. ISBN: 978-146731981-2

- [29а] Колосько А.Г., Ершов М.В., Филиппов С.В., Попов Е.О., Эволюция характеристик полевого эмиттера на основе композита нитроцеллюлоза-углеродные нанотрубки, 10, 2013. 72-80. ISSN:1063-7850. ПЖТФ. том 39. вып. С. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/27422 [перевод] Kolos'ko A.G., Ershov M.V., Filippov S.V., Popov E.O., Evolution of the characteristics of a field-electron emitter based on nitrocellulose-carbon nanotube composite, Tech. Phys. Lett., v.39, 2013, p. 484-487. DOI: WoS ID http://dx.doi.org/10.1134/S1063785013050222. WOS:000320473700023. ____ Sco ID — 2-s2.0-84879137492.
- [30a] Pozdnyakov A.O., Pushkarchuk V.A., Popov E.O., Khrutchinsky A.A., Kuten S.A., Fedichkin I.L., Hydrogenation of carbon nanotubes, Proceedings of international conference nanomeeting 2013: physics, chemistry and applications of nanostructures – reviews and short notes, International Conference on Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures (NANOMEETING), Minsk, Byelarus, May 28-31, 2013, c. 495-498. https://doi.org/10.1142/9789814460187_0121. WoS_ID — WOS:000337564500121. World scientific ISBN: 978-981-4460-17-0
- [31a] Kolosko A.G., Popov E.O., Filippov S.V., Fedichkin I.L., Romanov P.A., Statistical Dependence of Nanocomposite Emission Parameters. Proceedings of IVESC-ICEE-2014, Saint-Petersburg, Russia, June 30 July 04, 2014, pp. 135-136. DOI: 10.1109/IVESC.2014.6892010. WoS_ID WOS:000366469900081. Sco_ID 2-s2.0-84908625985. ISBN: 978-1-4799-5770-5.
- [32a] Kolosko A.G., Popov E.O., Filippov S.V., Romanov P.A., Statistical dependence of nanocomposite emission parameters, IEEE, 27th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 6-10 July, 2014 Engelberg, Switzerland, p. 186-187. DOI: 10.1109/IVNC.2014.6894803. WoS_ID WOS:000352795700078. Sco_ID 2-s2.0-84908603980. ISSN: 2164-2370 ISBN: 978-1-4799-5306-6.
- [33a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Fedichkin I.L., Romanov P.A., Mass-spectrum investigation of the phenomena accompanying the field electron emission, IEEE, 27th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 6-10 July, 2014, Engelberg, Switzerland, p. 125-126. DOI: 10.1109/IVNC.2014.6894784. WoS_ID – WOS:000352795700053. Sco_ID – 2-s2.0-84908602544. ISSN: 2164-2370 ISBN: 978-1-4799-5306-6.
- [34а] Колосько А.Г., Попов Е.О., Филиппов С.В., Романов П.А., Исследование статистического разброса автоэмиссионных параметров многоострийных катодов на основе композита полимер-углеродные нанотрубки, ПЖТФ, 2014, том 40, вып. 10. с. 65-72. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/27422 [перевод] Kolosko A.G., **Ророу Е.О.**, Filippov S.V., Romanov P.A., Statistical dispersion of the field emission parameters of multipoint cathodes based on a polymer-carbon nanotube composite, Tech. Phys. Lett., v.40, 5, 2014, p. 438-441. DOI: http://dx.doi.org/10.1134/S1063785014050198. WoS_ID WOS:000338231400022. Sco ID 2-s2.0-84923692801. ISSN: 0320-0116.
- [35a] Filippov S.V., Popov E.O., Kolosko A.G., Romanov P.A., Hysteresis phenomenon of the field emission from carbon nanotube/polymer nanocomposite, Journal of Physics: Conference Series, 643, 2015, p. 012101-1-6. doi:10.1088/1742-6596/643/1/012101. WoS_ID – WOS:000365252300100. Sco_ID – 2-s2.0-84952950140. ISSN: 1742-6588.
- [36a] Kolosko A.G., Popov E.O., Filippov S.V., Romanov P.A., Statistical dispersion of nanocomposite emission parameters, Journal of Vacuum Science & Technology B, 33, 2015, p. 03C104-1-6. http://dx.doi.org/10.1116/1.4904738. WoS_ID – WOS:000355011700004. ISSN: 2166-2746.
- [37a] Kolosko A.G., **Popov E.O.**, Filippov S.V., Romanov P.A., Terukov E.I., Further investigation of statistical parameters of nanocomposite multi-tip emitters, IEEE, 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 2015, p. 40-41. DOI:

10.1109/IVNC.2015.7225523. WoS_ID — WOS:000380410500018. Sco_ID - 2-s2.0-84954159352. ISSN: 2164-2370 ISBN: 978-14673-9357-7.

- [38a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Romanov P.A., Fedichkin I.L., Comparison of the data about thin IVC structure of multi-tip field emitters using a high voltage scanning method in different power supply mode and the data of the mass spectrometer analysis. IEEE, 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 2015, p. 18-19. DOI: 10.1109/IVNC.2015.7225513. WoS_ID WOS:000380410500008. Sco_ID 2-s2.0-84954096993. ISSN: 2164-2370. ISBN: 978-14673-9357-7.
- [39a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Romanov P.A., Forbes R.G., Real-time verification of current-voltage characteristics conformity to the classical field emission theory by 'orthodoxy' test. IEEE, 28th International Vacuum Nanoelectronics Conference, 2015, p. 44-45. DOI: 10.1109/IVNC.2015.7225524. WoS_ID WOS:000380410500019. Sco_ID 2-s2.0-84954127709. ISSN: 2164-2370. ISBN: 978-14673-9357-7.
- [40a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Fedichkin I.L., Romanov P.A., Mass-spectrum investigation of the phenomena accompanying field electron emission, Journal of Vacuum Science & Technology B, v.33, 2015, p. 03C109-1 – 03C109-15. http://dx.doi.org/10.1116/1.4906161. WoS_ID — WOS:000355011700009. Sco_ID — 2s2.0-84923668832. ISSN: 2166-2746.
- [41a] 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, IEEE, 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 2016, p. 177-178. DOI: 10.1109/IVNC.2016.7551514. WoS_ID WOS:000389543500071. Sco_ID 2-s2.0-84988376966. ISBN: 978-1-5090-2419-3. ISSN: 2164-2370.
- [42a] Kolosko A.G., Popov E.O., Filippov S.V., Smirnov I.U., Gotoh Y., The technique of online analysis of the current voltage characteristics of nanocomposite field emitters using the SKcharts, IEEE, 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 2016, p. 179-180. DOI: 10.1109/IVNC.2016.7551515. WoS_ID — WOS:000389543500072. Sco_ID – 2s2.0-84988329733. ISBN: 978-1-5090-2419-3. ISSN: 2164-2370.
- [43а] Масалов С.А., Атращенко А.В., Улин В.П., Попов Е.О., Колосько А.Г., Филиппов С.В., Исследование электрофизических свойств поверхности пористого GaP(111). ЖТФ, 2016, том 42, вып. 22, c. 39-48. ISSN:1063-7850. Письма В https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43937 [перевод] Masalov S.A., Atrashchenko A.V., Ulin V.P., Popov E.O., Kolos' ko A.G., Filippov S.V., A study of the electrical properties of the porous GaP (111) surface, Tech. Phys. Lett., v.42, 11, 2016, p. 1118-1121. DOI: http://dx.doi.org/10.1134/S1063785016110183. WoS ID WOS:000389917100016. ____ Sco ID — 2-s2.0-85000643998.
- [44a] Kolosko A.G., Filippov S.V., Romanov P.A., Popov E.O., Forbes R.G., Real-time implementation of the "orthodoxy test" for conformity of current-voltage characteristics with classical field electron emission theory, Journal of Vacuum Science and Technology B, vol.34, issue 4, 2016, p. 041802-1-7. DOI: 10.1116/1.4946834. WoS_ID — WOS:000382207700054. Sco ID — 2-s2.0-84967105796. ISSN:2166-2746. E-ISSN: 2166-2754.
- [45а] Федичкин И.Л., Попов Е.О., Тюкальцев Р.В., Романов П.А., Филиппов С.В., Колосько А.Г., Новый подход к масс-спектрометрическому исследованию качества материалов, применяемых в микроэлектронике. Известия ЮФУ. Технические науки, 4 (177), 2016. с. 5-15. ISSN 2311-3103 (Online), ISSN 1999-9429. http://old.izv-tn.tti.sfedu.ru/wpcontent/uploads/2016/4/1.pdf
- [46а] **Попов Е.О.**, Колосько А.Г., Филиппов С.В., Романов П.А., Федичкин И.Л., Массспектрометрическая комплексная методика исследования полевых и термических свойств нанокомпозиционных материалов, Наноматериалы и наноструктуры – XXI век, т.7, 1, 2016, с. 14-26. http://elibrary.ru/item.asp?id=25863584. ISSN 2225-0999.

- [47a] Smirnov I.U., Kolosko A.G., Filippov S.V., Yudkina N.A., Popov E.O., Application of slope-intercept diagram to determine the parameters of the nanocomposite field emitters insitu. Journal of Physics: Conference Series, Volume 741, Number 1, 2016, p. 012031-1-6. doi:10.1088/1742-6596/741/1/012031. WoS_ID — WOS:000402314100031. Sco_ID — 2s2.0-84989322136. ISSN: 1742-6588.
- [48a] Масалов С.А., **Попов Е.О.**, КолоськоА.Г., Филиппов С.В., Улин В.П., Евтихиев В.П., Атращенко А.В., Жидкометаллический полевой источник электронов на основе пористого GaP2017. ЖТФ, 2017, т.87, с. 1416-1422. ISSN: 0044-4642. [перевод] Masalov S.A., **Popov E.O.**, Kolos'ko A.G., Filippov S.V., Ulin V.P., Evtikhiev V.P., Atrashchenko A.V., Liquid-metal field electron source based on porous GaP. Technical Physics, Volume 62, Issue 9, 2017, p. 1424–1430. DOI: http://dx.doi.org/10.1134/S1063784217090171. WoS_ID – WOS:000411117300024. Sco_ID – 2-s2.0-85029624035. ISSN: 1063-7842. Q4
- [49a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Terukov E.I., Estimation and analysis of local current-voltage characteristics based on processing of field emission images of large area field emitters. IEEE, 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 2017, p. 280-281. DOI: 10.1109/IVNC.2017.8051645. WoS_ID WOS:000426983800106, Sco_ID 2-s2.0-85027278968. ISSN: 2380-6311. ISBN: 978-1-5090-3975-3.
- [50a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., FEF distribution influence on linearity of Fowler-Nordheim plots: Modeling and experiment. IEEE, 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 2017, p. 50-51. DOI: 10.1109/IVNC.2017.8051545. WoS_ID WOS:000426983800019, Sco_ID 2-s2.0-85032784392. ISSN: 2380-6311. ISBN: 978-1-5090-3975-3.
- [51a] Filippov S.V., Popov E.O., Kolosko A.G., Vinnichek R.N., Evaluation of numerical characteristics of the current load distribution on the surface of multi-tip field emitters. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, v.917, 2017, p. 092022-1-6. DOI: 10.1088/1742-6596/917/9/092022. WoS_ID — WOS:000423729100216, Sco_ID – 2-s2.0-85036467283. ISSN: 1742-6588.
- [52а] Попов Е.О., Колосько А.Г., Филиппов С.В., Смирнов И.Ю., Исследование с применением SK-анализа вольтамперных характеристик нанокомпозитных полевых ЖТФ, эмиттеров на основе графена. 2017, т.87, 1082-1088. c. http://dx.doi.org/10.21883/JTF.2017.07.44683.1952. ISSN: 0044-4642. [перевод] Ророу E.O., Kolos'ko A.G., Filippov S.V., Smirnov I.Y., SK analysis of the volt-ampere characteristics in graphene-based nanocomposite field emitters. Technical Physics, July 2017, Volume 62, Issue 7, p. 1097-1103. DOI: http://dx.doi.org/10.1134/S1063784217090171. WoS ID - WOS: 000406157900021. Sco ID - 2-s2.0-85025704775. ISSN: 1063-7842.
- [53a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Romanov P.A., Terukov E.I., Shchegolkov A.V., Tkachev A.G., Current-voltage characteristics of carbon nanostructured field emitters in different power supply modes. Appl. Surf. Sci., 2017, v.424, p. 239-244. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.120. WoS_ID — WOS:000413651400016, Sco ID — 2-s2.0-85018910734. ISSN: 0169-4332. Q1.
- [54a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Terukov E.I., Local current–voltage estimation and characteristization based on field emission image processing of large-area field emitters. Journal of Vacuum Science and Technology B, vol. 36(2), Mar/Apr 2018, p. 02C106-1-5. DOI: http://dx.doi.org/10.1116/1.5007006. WoS_ID — WOS:000428280500006. Sco_ID — 2s2.0-85040460005. Q3
- [55a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Romanov P.A., Multichannel registration of field emission and accompanying processes of nanomaterials with on-line modeling. Materials Today: Proceedings, 5, 2018, p. 13800-13806. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.021. WoS_ID: WOS:000435156700017. ISSN: 2214-7853.
- [56a] Popov E.O., Filippov S.V., Kolosko A.G., Romanov P.A., Comparison of experimental and theoretical methods for determining the emission area of multi-tip field cathodes. IEEE, 2018 31th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 9-13 July 2018, Kyoto,

Japan, p. 256-257. DOI: 10.1109/IVNC.2018.8520203. WoS_ID — WOS:000454819000096, Sco ID 2-s2.0-85057466290. ISSN: 2164-2370. ISBN: 978-1-5386-5717-1.

- [57a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Experimental definition of k-power of preexponential voltage factor for LAFE. IEEE, 2018 31th International Vacuum Nanoelectronics July 2018, Conference (IVNC), 9-13 Kyoto, Japan, p. 254-255. DOI: 10.1109/IVNC.2018.8520240. WoS ID WOS:000454819000112. Sco ID 2-s2.0-85057481569. ISSN: 2164-2370. ISBN: 978-1-5386-5717-1.
- [58a] Chumak M.A., Filippov S.V., Kolosko A.G., Popov E.O., Simulation of nanocomposite field emitters in COMSOL Multiphysics using field emission projector data, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, 1135, p. 012028-1–6, 2018. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1135/1/012028, WoS_ID — WOS:000467857100028. Sco_ID — 2-s2.0-85059395621. ISSN: 1742-6588.
- [59а] Попов Е.О., Колосько А.Г., Чумак М.А., Филиппов С.В., Десять способов определения площади полевой эмиссии, ЖТФ, т.89, С. 1615-1625, 2019. DOI: http://dx.doi.org/10.21883/JTF.2019.10.48182.2624. [перевод] Popov, E.O., Kolosko, A.G., Chumak, M.A., Filippov, S.V., Ten Approaches to Define the Field Emission Area, Tech. Phys., v.64, 10, p. 1530-1540, 2019. DOI: http://dx.doi.org/10.1134/S1063784219100177. WoS ID — WOS:000490006800023. Sco ID — 2-s2.0-85073570983.
- [60a] Kolosko A.G., Popov E.O., Filippov S.V., Gotoh Y., Fluctuations of the emission characteristics of multi-tip field cathodes, Y., J. Vac. Sci. Technol. B, v.37, 3, p. 031803-1-5, 2019. DOI: http://dx.doi.org/10.1116/1.5090461. WoS_ID — WOS:000496258500025. Sco_ID — 2-s2.0-85065821266.
- [61а] Колосько А.Г., **Попов Е.О.**, Филиппов С.В., Анализ поведения индивидуальных эмиссионных центров на поверхности многоострийного полевого катода, ПЖТФ, том 45, вып. 6, С. 59–62, 2019. DOI: http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2019.06.47504.17643. [перевод] Kolosko, A.G., **Popov, E.O.**, Filippov, S.V., Analysis of the Behavior of Individual Emission Sites on the Surface of a Multi-Tip Field Cathode, Tech. Phys. Lett., V. 45, No. 3, 2019, p. 304–307. DOI: http://dx.doi.org/10.1134/S1063785019030283. WoS_ID WOS:000467178700035. Sco ID 2-s2.0-85065423421.
- [62a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Ponyaev S.A., Theoretical methods for definition of the emission area of multi-tip cathodes and their experimental validation, J. Phys.: Conf. Ser. 1400, 2019, 077059-1-6. doi:10.1088/1742-6596/1400/7/077059. WoS_ID — WOS:000562316200289. Sco ID — 2-s2.0-85077700571. ISSN: 1742-6588.
- [63а] Попов Е.О., Колосько А.Г., Филиппов С.В., Проверка применимости закона полевой эмиссии к исследованию многоострийных полевых эмиттеров методом анализа степени предэкспоненциального множителя напряжения, ПЖТФ, том 45, вып. 18, С. 13–16, 2019. DOI: http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2019.18.48230.17898. [перевод] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., A Test for the Applicability of the Field Emission Law to Studying Multitip Field Emitters by Analysis of the Power Index of the Preexponential Voltage Factor, Tech. Phys. Lett., 2019, 916-919. DOI: v.45, p. http://dx.doi.org/10.1134/S106378501909027X. WoS ID WOS:000505156600017, Sco ID - 2-s2.0-85073261691.
- [64a] Popov E.O., Filippov S.V., Kolosko A.G., De Assis T.A., Experimental confirmation of the nearly power-law relation between macroscopic current and characteristic current density in carbon nanotube-based large-area field emitters, J. Appl. Phys., v.126, 2019, p. 044304-1-7. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.5097219. WoS_ID — WOS:000478840600028. Sco_ID — 2-s2.0-85070079038.
- [65a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Electrical field admissible values for the classical field emitter regime in the study of large area emitters, AIP Advances, v.9, 1, 2019, p. 015129-1–10. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.5080439. WoS_ID WOS:000457407600059. Sco ID 2-s2.0-85060657333.

- [66a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., de Assis T.A. Influence of the distribution of local field enhancement factors on the shape of the current-voltage characteristics of carbonnanotube-based large-area emitters, Vacuum, 173, 2020, p. 109159-1-7. DOI: http://dx.doi.Org/10.1016/j.vacuum.2019.109159, WoS_ID — WOS:000518672200040, Sco ID — 2-s2.0-85077304776.
- [67a] Popov E.O., Filippov S.V., Kolosko A.G., Complex methodology for studying the emission properties of multi-tip field cathodes with online data processing, 19th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications, PowerMEMs 2019, Krakow, Poland, 2-6 December 2019, 1-3, 2020. ArtNo: #9080251, DOI: 10.1109/PowerMEMS49317.2019.20515807866. 2020 IEEE ISBN: 978-1-7281-5638-5, WoS_ID — WOS:000576757900004. Sco_ID — 2-s2.0-85085203260.
- [68a] Evsikov I.D., Demin G.D., Glagolev P.Y., Djuzhev N.A., Makhiboroda M.A., Chkhalo N.I., Salashchenko N.N., Kolosko A.G., **Popov E.O.**, Formation of a field emission array for the efficient conversion of electron energy into X-ray radiation for the maskless X-ray lithography, 19th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications, PowerMEMs 2019, Krakow, Poland, 2-6 December 2019, 1-4, 2020. IEEE ISBN: 978-1-7281-5638-5. DOI 10.1109/PowerMEMS49317.2019.20515806524. WoS ID WOS:000576757900084.
- [69a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Terukov E.I., Ryazanov R.M., Kitsyuk E.P., Comparison of macroscopic and microscopic emission characteristics of large area field emitters based on carbon nanotubes and graphene, 2020, J. Vac. Sci. Technol. B, v.38, 4, 043203-1-10. ArtNo: #043203. DOI: https://doi.org/10.1116/6.0000072. WoS_ID — WOS:000569109900006. Sco_ID — 2-s2.0-85089774716.
- [70а] Попов Е.О., Колосько А.Г., Филиппов С.В. Тест на соответствие режиму холодной полевой эмиссии с применением приближений Элинсона-Шредника и Форбса-Дина (координаты Мерфи-Гуда), 2020, Письма ЖТФ, т.46, 17, 6-9, DOI: http://dx.doi.org/10.21883/PJTF.2020.17.49884.18373. [перевод] Ророу Е.О., Kolosko A.G., and Filippov S.V., Test for Compliance with the Cold Field Emission Regime Using the Elinson-Schrednik and Forbes-Deane Approximations (Murphy-Good Plot), Technical Physics Letters, 2020, Vol. 46, No. 9, pp. 838-842. DOI: 10.1134/S1063785020090096. WoS ID - WOS:000576572100002. Sco ID - 2-s2.0-85092402004.
- [71a] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Test of field emission data using Murphy-Good coordinates for emitters based on carbon nanotubes, IEEE, 33rd International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), July 6-7, 2020. Lyon, France, EA 1, 109-110. ISBN: 978-1-7281-9454-7. Sco_ID 2-s2.0-85092689118.

Список публикаций в материалах конференций (тезисы докладов конференций)

- [1p] Popov E.O., Popov S.O., Korovin O.P., The software for field emission investigation // (The 5th International Conference on Computational Physics, ICCP5, October 11-13, 1999, Kanazawa, Japan, P1-04). https://academic.oup.com/ptps/article/doi/10.1093/ptpsupp.138.xxv/1883614. Poster Presentations Progress of Theoretical Physics Supplement, Volume 138, April 2000, Pages xxv–xxxv, https://doi.org/10.1093/ptpsupp.138.xxv.
- [2p] Korovin O.P., Popov E.O., Shrednik V.N., Karatetskiy S.S., Multitipped liquid metal field emitter, Technical Digest, 12th International Vacuum Microelectronics Conference, IMVC'99, 6-9 July 1999, Darmstadt, Germany, p.172-173.
- [3p] Popov E.O., Korovin O.P., Karatetskii S.S, Shrednik V.N., The problem of stable field electron emission of the multiple tip liquid metal cathode, 46th International Field Emission Symposium, IFES 2000, July 23-28 2000, University of Pittsburgh, Pittsburgh, USA, Poster P43.

- [4p] Popov E.O., Korovin O.P., Karatetskii S.S., Shrednik V.N., Emitter of Electrons and Ions for Industrial and Research Accelerators, Abstract Digest 2001, Particle Accelerator Conference Chicago, USA, June 18-22, 2001, p.305-306.
- [5p] Korovin O.P., Karatestskii S.S., Popov E.O., Shrednik V.N., Explosive emission of multi tip liquid metal emitter// Abstract, 47th International Field Emission Symposium, IFES2001, Berlin, Germany, July 29 – August 3, 2001 MA10.
- [6p]**Popov E.O.**, Popov S.O., Voltage current characteristics of the field multiple tip gallium cathode, The Joint 15th International Vacuum Microelectronics Conference and 48th International Field Emission Symposium (IFES), IVMC&IFES 2002, France, Lyon, July 7-11, 2002, PM.12.
- [7p] Popov E.O., Popov S.O., Liquid Metal Multiple Tip Field Emitter of Large Area, The 22nd International Display Research Conference, Eurodisplay 2002, Nice, France, October 1-4, 2002, P-97.
- [8p] Bobashev S.V., Popov E.O., Naidenov V.O., Pashkevich A.A., Popov S.O., Shrednik V.N., Tumakaev G.K., Vitugov A.V., The investigation of electron emission properties of liquid metal multiple tip field emitter at the poor vacuum conditions: from technical vacuum to forvacuum, Poster: III Workshop, Thermochemical processes in plasma aerodynamics, St.Petersburg, HC "Leninets", July 28-31, 2003.
- [9p] Ionov A.N., Popov E.O., Svetlichnyi V.M., Nikolaeva M.N., Pashkevich A.A., Field emission from polished cathode covered by non-conjugated polymers// Book 1. Plenary and parallel session, International Vacuum Congress IVC-16/ICSS-12/NANO-8/AIV-17, June 28 – July 2, 2004, Italy, Venice, EA-MoA5, p. 91[859].
- [10p] Popov E.O., Popov S.O., The first indicator based on liquid metal multiple tip field emitter// Book 2. Poster session, International Vacuum Congress IVC-16/ICSS-12/NANO-8/AIV-17, June 28 – July 2, 2004, Italy, Venice, NS5-TuP385, p. 534[881].
- [11p] Popov E.O., Pashkevich A.A., Popov S.O., Vitugov A.V., Charge Particle Source for Industrial and Research Accelerators operating at the poor vacuum conditions//EPAC'04 Proceedings, 9th European Particle Accelerator Conference, EPAC2004, 5-9 July 2004, Switzerland, Lucerne, pp.2146-2148.

http://accelconf.web.cern.ch/AccelConf/e04/PAPERS/WEPLT128.PDF

- [12p] Ionov A.N., Popov E.O., Svetlichnyi V.M., Rentzsch R., Conductivity in Metal-Polymer-Metal Systems and Field Emission from Non-conjugated Polymer// MACRO 2004 – 40th IUPAC World Polymer Congress, P5.1-39, Paris, France, July 4-9, 2004.
- [13p] Ionov A.N., Popov E.O., Pashkevich A.A., Svetlichnyi V.M., Nikolaeva M.N., Field emission from metal/polymer construction// Program and Abstracts, International Field Emission Symposium IFES'2004, July 12-15, 2004, Austria, Graz, p.92.
- [14p] Gusinskii G.M., Golovko E.P., Popov E.O., Pashkevich A.A., Naidenov V.O., Lvova T.V., The multiple tip nickel cathode emission characteristics investigation// Program and Abstracts, International Field Emission Symposium IFES'2004, July 12-15, 2004, Austria, Graz, p.116.
- [15p] Popov E.O., Pashkevich A.A., Vitugov A.V., The first simplest indicator based on LMMT field emitter, Program and Abstracts, International Field Emission Symposium IFES'2004, July 12-15, 2004, Austria, Graz, p.123.
- [16p] Ionov A.N., Popov E.O., Svetlichnyi V.M., Nikolaeva M.N., Pashkevish A.A., Field Emission from Non-Conjugated Polymers, Asia Display/IMID'04, August 23-27, 2004, Daegu, Korea, 30.4, p. 69.
- [17р] Николаева М.Н., Светличный В.М., Попов Е.О., Пашкевич А.А., Ионов А.Н., Автоэлектронная эмиссия из тонких полимерных пленок// Сборник докладов конференции «Современные проблемы науки о полимерах», СПб, 1-3 февраля 2005 г., с.88.
- [18р] Попов Е.О., Пашкевич А.А., Создание и исследование наноструктур и плоских полевых многоострийных эмиттеров на их основе, Сборник материалов конференции «60 лет научных исследований на циклотроне ФТИ», СПб, Изд. ООО «КОПИ-Р», 2006,

c.75-84. (Popov E.O., Pashkevich A.A., Multiple tip field emitter based on nanostructures creation and investigation, Digest of "60-years anniversary of scientific research on PTI Cyclotron" Conference, St. Petersburg, "Copy-P" Ltd, 2006, c.75-84.).

- [19p] Popov E.O., Pozdnyakov A.O., Pashkevich A.A., Pozdnyakov O.F., Latypov Z.Z., Application of mass spectrometry to the field emission property investigation for polymercarbon nanoparticles composite films // Program and abstracts, 51st International Field Emission Symposium, IFES'08, Rouen, France, June 29 – July 4, 2008, TU-HFN1, p.45-46.
- [20p] **Popov E.O.**, TOF mass spectrometry exploitation characterization of polymer-MWCNT emitters, Program and abstract, IFES2010, Sydney, Australia, 5-8 July 2010, p.54.
- [21р] Попов Е.О., Автоэмиссионные свойства нанокомпозиционных материалов «полимеруглеродные нанотрубки»/ Сборник материалов российско-украинского семинара Санкт-Петербург "Композиционные системы полимер-наноуглерод и различные физикохимические подходы к их исследованию", 2011, с. 37-40. ISBN 978-5-905283-10-9.
- [22p] Popov E.O., Ershov M.V., Peculiarities of I-V characteristics of polymer-MWCNT composite emitters, IEEE, 24th International Vacuum Nanoelectronics Conference, Wuppertal, 201, P2-10. ISBN 1457712431.
- [23p] Popov E.O., Kolosko A.G., Ershov M.V., Filippov S.V., Field Emission Dynamic Investigation of the Polymer-MWCNT Composite Films Depending from Vacuum Conditions, Program Book, AVS 59th International Symposium & Exhibition, Tampa, USA October 28-November 2, 2012, SE+NS-MoA7, pp. 50-51.
- [24p] Ershov M.V., Filippov S.V., Kolosko A.G., Popov E.O., Progress in the computer controlled method of emission characteristics investigation for the polymer-MWNT nanocomposite materials, 53rd International Field Emission Symposium, IFES 2012, Program and abstracts, High field science and sources, Alabama, USA, May 21-25, 2012.
- [25р] Черярина А.С., Романов П.А., Филиппов С.В., Колосько А.Г., Попов Е.О., Исследование нанокомпозитных полевых эмиттеров методом сканирования высоким напряжением. Сборник докладов молодежной научно-практической конференции в рамках Недели науки СПбПУ, Институт металлургии, машиностроения и транспорта Ч. 1. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та (2014). с. 85 – 88. ISBN 978-5-7422-4719-7.
- [26р] Юдкина Н.А., Колосько А.Г., Филиппов С.В., **Попов Е.О.**, Компьютеризированное изучение однородности эмиссионных центров полевых нанокомпозитных катодов с помощью автоэмиссионного микроскопа. Неделя науки СПбПУ: материалы научного форума с международным участием. Институт металлургии, машиностроения и транспорта Институт металлургии, машиностроения и транспорта Ч. 1. СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 30 ноября 5 декабря 2015 года, (2015). с. 200 202. ISBN 978-5-7422-5080-7 ISBN 978-5-7422-5079-1.
- [27p] Popov E.O., Masalov S.A., Kolosko A.G., Filippov S.V., Atrashchenko A.V., Creating a liquid-metal field emission cathode on the basis of porous GaP. Proceedings of the 18th IEEE International Vacuum Electronic Conference (IVEC-2017), London, 2017, 1.57, 2 p. ISBN: 978-1-5090-5915-7/978-1-5090-5916-4/17.
- [28р]Буров А.Н., Колосько А.Г., Попов Е.О., Филиппов С.В., Моделирование эффекта гистерезиса вольт-амперных характеристик полевых электронных эмиттеров. 71-я региональная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Студенческая весна 2017», СПб.: СПбГУТ, 2017, с. 20-26. УДК 061.3(082). ББК 74.58.
- [29p] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Forbes R.G., Emission area extraction for needleshaped and post-shaped field electron emitters, University of Cincinnati, 32sd IVNC & 12th IVESC, p. 96, 2019, DOI:10.13140/RG.2.2.35337.19041.
- [30p] Forbes R.G., Kolosko A.G., Filippov S.V., Popov E.O., (Invited) Reinvigorating our approach to field emission area extraction (because Murphy-Good plots are better than Fowler-Nordheim plots), University of Cincinnati, 32sd IVNC & 12th IVESC, p. 23, 2019, DOI:10.13140/RG.2.2.32112.81927.

Приложения

Приложение А

Вывод уравнения Шрёдингера для стационарного состояния электрона во внешнем электрическом поле.

В квантовой механике каждой физической величине можно сопоставить эрмитовый, самосопряженный линейный оператор:

$$\hat{L}\Psi = \lambda\Psi \tag{A.1}$$

Например, в качестве оператора возьмём выражение (по каждой координате):

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$
 (A.2)

Найдём плотность потока вероятности:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V} |\Psi|^{2} dV = \int_{V} \frac{\partial (\Psi \Psi^{*})}{\partial t} dV = \int_{V} \left(\Psi \frac{\partial \Psi^{*}}{\partial t} + \Psi^{*} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) dV$$
(A.3)

Составим операторные уравнения:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\hat{L}\Psi \tag{A.4}$$

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = (-i\hat{L}\Psi)^* = i\hat{L}^*\Psi^* \tag{A.5}$$

Тогда

$$\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \Psi i \hat{L}^* \Psi^* - \Psi^* i \hat{L} \Psi$$
(A.6)

Составим оператор Гамильтона для полной энергии:

$$\widehat{H} = \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} + U = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U$$
(A.7)

С другой стороны, оператор полной энергии записывается как:

$$\hat{E} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{A.8}$$

Составим уравнения с данными операторами – это будет запись уравнения Шредингера в общем виде:

$$\widehat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{A.9}$$

где гамильтониан, зависящий от времени выглядит, как:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}, t) \tag{A.10}$$

Применим оператор и запишем уравнение Шредингера в следующем виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U(\vec{r},t)\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$
(A.11)

По аналогии с (А.4) и (А.5) запишем:

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}\widehat{H}\Psi \tag{A.12}$$

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} \widehat{H}^* \Psi^* \tag{A.13}$$

$$\Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \Psi \frac{i}{\hbar} \widehat{H}^* \Psi^* - \Psi^* \frac{i}{\hbar} \widehat{H} \Psi$$
(A.14)

Теперь запишем уравнение (А.3) с учётом (А.12) и (А.13) в виде ($\hat{H}^* = \hat{H}$):

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V} |\Psi|^{2} dV = \frac{i}{\hbar} \int_{V} \left(\Psi \widehat{H}^{*} \Psi^{*} - \Psi^{*} \widehat{H} \Psi \right) dV =$$
$$= \frac{i}{\hbar} \int_{V} \left(-\frac{\hbar^{2}}{2m} \right) (\Psi \Delta \Psi^{*} - \Psi^{*} \Delta \Psi) dV = -\frac{i\hbar}{2m} \int_{V} (\Psi \Delta \Psi^{*} - \Psi^{*} \Delta \Psi) dV \qquad (A.15)$$

Введём понятие плотности потока вероятности *j*:

$$\dot{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \tag{A.16}$$

В результате получим:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V} |\Psi|^{2} dV = -\int_{V} \operatorname{div}_{\mathcal{J}} dV \tag{A.17}$$

По теореме Гаусса:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V} |\Psi|^{2} dV = -\int_{S} j dS \tag{A.18}$$

Уравнение (А.19) имеет смысл закона сохранения числа частиц:

$$\frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} = -divj \tag{A.19}$$

Кроме того, Кэмбл [85] вводит плотность потока масс:

$$\mathcal{J} = \frac{h}{4\pi i} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) = \frac{i\hbar}{2} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) = mj$$
(A.20)

Если поле $U(\vec{r},t)$ в уравнении Шредингера не зависит от времени, то уравнение называется стационарным для $U(\vec{r})$. Получим данное уравнение в векторном виде. Решение управления ищем в виде волновой функции:

$$\Psi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} \tag{A.21}$$

Здесь Е – полная энергия частицы. Подставим (А.21) в (А.11):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(\vec{r})\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$
(A.22)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta[\Psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}] + U(\vec{r})\Psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar} = i\hbar\frac{\partial(\Psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar})}{\partial t}$$
(A.23)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta[\Psi(\vec{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}}] + U(\vec{r})\Psi(\vec{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = i\hbar(-i\frac{E}{\hbar})\Psi(\vec{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$
(A.24)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta[\Psi(\vec{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}}] + U(\vec{r})\Psi(\vec{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}} = E\Psi(\vec{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$
(A.25)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r}) + \Psi(\vec{r})(U(\vec{r}) - E) = 0$$
 (A.26)

Это и есть запись уравнения Шредингера в стационарном виде. Существует и похожая запись:

$$\Delta \Psi(\vec{r}) - \frac{2m}{\hbar^2} \Psi(\vec{r}) (U(\vec{r}) - E) = 0 \tag{A.27}$$

Получение интеграла Гамова методом JWKB.

Разложим волновую функцию в виде $\Psi = e^{i\frac{S}{\hbar}}$ в ряд по малому параметру \hbar :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{d}{dz} \left(\frac{d}{dz} e^{-i\frac{S}{\hbar}} \right) = \frac{d}{dz} \left(\frac{i}{\hbar} e^{i\frac{S}{\hbar}} \frac{dS}{dz} \right) = \frac{i}{\hbar} \left(e^{i\frac{S}{\hbar}} \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{dS}{dz} e^{i\frac{S}{\hbar}} \frac{dS}{dz} \right) =$$
$$= \frac{i}{\hbar} e^{i\frac{S}{\hbar}} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{\hbar^2} e^{i\frac{S}{\hbar}} \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 = \frac{1}{\hbar^2} e^{i\frac{S}{\hbar}} [-S'^2 + i\hbar S'']$$
(B.1)

Подставим полученное выражение в уравнение Шредингера:

$$-S'^{2} + i\hbar S'' + 2m(E - U) = 0$$
(B.2)

Будем искать решение в виде:

$$S \approx S_0 + \hbar S_1 \tag{B.3}$$

Тогда:

$$S' = S'_0 + \hbar S'_1$$
 (B.4)

$$S'' = S_0'' + \hbar S_1'' \tag{B.6}$$

Подставим в уравнение (22b):

$$i\hbar S_0'' + i\hbar^2 S_1'' - S_0'^2 - \hbar^2 S_1'^2 - 2\hbar S_0' S_1' + 2m(E - U) = 0$$
(B.7)

Объединим слагаемые по малости:

$$2m(E - U) + \hbar(iS_0'' - 2S_0'S_1') + \hbar^2(iS_1'' - S_1'^2) - S_0'^2 = 0$$
(B.8)

Отбросим малые члены. Оставшееся выражение может быть нулем, если:

$$2m(E-U) - S_0^{\prime 2} = 0 \tag{B.9}$$

$$iS_0'' - 2S_0'S_1' = 0 (B.10)$$

Отсюда можно найти:

$$S'_0 = \pm \sqrt{2m(E-U)} \equiv p \tag{B.11}$$

$$S_0 = \pm \int_{z_1}^{z_2} p dx$$
(B.12)

Далее:

$$S_1' = \frac{iS_0''}{2S_0'} = i\frac{d}{dz}\ln S_0' \tag{B.13}$$

$$S_1 = \frac{i}{2} \ln S_0' = \frac{i}{2} \ln p \tag{B.14}$$

Итак,

$$S = \pm \int_{z_1}^{z_2} p dx + \hbar \frac{i}{2} \ln p = \pm \int_{z_1}^{z_2} p dx + i\hbar \ln \sqrt{p}$$
(B.15)

Приложение С

Вывод константы Зоммерфельда.

В 6-мерном пространстве каждый электрон согласно принципу Паули, занимает некоторый конечный объем с заданным направлением спина. Размеры, занимаемые такой ячейкой в пространстве импульсов, могут быть определены следующим образом. Уравнение Шредингера для свободной частицы в трёхмерном случае записывается в виде:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi_k(\vec{r}) = E_k\Psi_k(\vec{r}),\tag{D.1}$$

где было принято, что потенциальная энергия электрона равна нулю. Искомые волновые функции ψ_k должны удовлетворять периодическим граничным условиям Кармана–Борна:

$$\Psi_k(x, y, z) = \Psi_k(x + L_x, y + L_y, z + L_z)$$
(D.2)

где L_i – размер кристалла вдоль соответствующей координаты i=(x,y,z). Решением этого уравнения будут хорошо известные бегущие плоские волны $\Psi_k = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}$, где k – волновое число.

Если ψ_k подставить в уравнение Шредингера, то получаем собственные значения энергии:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$
(D.3)

Чтобы удовлетворять граничным условиям, значения составляющих волнового вектора *k* должны принимать значения:

$$k_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L_i}, \pm \frac{4\pi}{L_i}, \dots \pm \frac{2\pi N_i}{L_i}, \dots$$
 (D.4)

где N_i –целые числа.

Итак,
$$k = \frac{2\pi N_z}{L_z}$$
. Зная, что $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{mv}{\hbar} = \frac{p}{\hbar}$, запишем очевидные соотношения:
 $N_z = \frac{L_z}{\hbar} p_z$ (D.5)

Здесь мы перешли в пространство импульсов, где для малого приращения импульса dp_z в диапазоне p_z , p_z+dp_z , число состояний изменится на величину:

$$dN_z = \frac{L_z}{h} dp_z. \tag{D.6}$$

Аналогично, в полном трёхмерном случае и с учётом спина частицы, запишем:

$$d^{3}N = dN_{x}dN_{y}dN_{z} = 2\frac{L_{x}L_{y}L_{z}}{h}dp_{x}dp_{y}dp_{z} = 2(V/h^{3})dp_{x}dp_{y}dp_{z}$$
(D.7)

Предполагая, что рассматриваемый объем достаточно большой, удобно перейти в цилиндрические координаты:

$$d^3N = 2(V/h^3)p_r dp_r d\theta dp_z \tag{D.8}$$
Проинтегрируем по угловой координате, в результате останется элемент d^2N в плоскости $dp_r dp_z$:

$$d^{2}N = \int d^{3}N = \int_{0}^{2\pi} 2(V/h^{3})dp_{r}dp_{z}p_{r}d\theta = 4\pi(V/h^{3})p_{r}dp_{r}dp_{z}$$
(D.9)

Но, нас интересуют энергетическая плоскость [95], поэтому $dE_z = (p_z/m)dp_z = v_z dp_z$, $dE_r = (p_r/m)dp_r$:

$$d^{2}N = 4\pi (V/h^{3})p_{r}(dE_{z}/v_{z})(mdE_{r}/p_{r}) = 4\pi m(V/h^{3})v_{z}^{-1}dE_{r}dE_{z}$$
(D.10)

$$d^2N = 4\pi m (V/h^3) v_z^{-1} dE_p dE_n.$$
(D.11)

В (D.11) мы заменили координаты на нормальную и параллельную составляющие энергетической плоскости.

Пусть все состояния в элементе энергии $dE_p dE_n$ полностью заняты, то есть вероятность f заполнения энергетические состояния в статистики Ферми-Дирака равно 1. Эти состояния вносят вклад $d^2J_z|_{f=1}$ в общую плотность электронного тока J_z , приближающихся к поверхности, где:

$$d^{2}J_{z}|_{f=1} = \frac{e}{At}d^{2}N = \frac{ev_{z}}{V}d^{2}N = (4\pi em/h^{3})dE_{p}dE_{n} = z_{S}dE_{n}dE_{p},$$
 (D12)

где $z_S = 4\pi em/h^3 = em/(2\pi^2\hbar^3)$ [$\cong 1.618311 \cdot 10^{14}$ Am⁻²eV⁻²] – константа Зоммердфельда, которая представляет собой плотность туннельного тока из элементарного объёма в пространстве энергий $dE_n dE_p$ на уровне Ферми.

Приложение D

Интегрирование распределения Ферми-Дирака по тангенциальной составляющей полной энергии электронов.

$$N(\varepsilon_n) = z_s \int f_{FD}(\varepsilon_n, \varepsilon_p) d\varepsilon_p = z_s \int (1 + \exp[(\varepsilon_n + \varepsilon_p)/k_B T)])^{-1} d\varepsilon_p =$$

= $z_s \int (1 + \exp[(\varepsilon_n + \varepsilon_p)/k_B T)])^{-1} d\varepsilon_p =$
= $z_s \int_0^{+\infty} (1 + \exp[(\varepsilon_n + \varepsilon_p)/k_B T)])^{-1} d\varepsilon_p$ (C.1)

Введем обозначения:

$$x = \left(\varepsilon_n + \varepsilon_p\right)/k_B T \tag{C.2}$$

$$z = 1 + \exp(-x) \tag{C.3}$$

$$dz = d\varepsilon_p \exp(-\mathbf{x})/k_B T \tag{C.4}$$

$$dx = -eFdz \tag{C.5}$$

Получим:

$$N(\varepsilon_n) = z_s k_B T \int_0^{+\infty} z^{-1} dz = z_s k_B T ln [1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n + \varepsilon_p}{k_B T}\right)] |_0^{+\infty} =$$
$$= z_s k_B T ln [1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)]$$
(C.7)

Приложение Е

Приведение интеграла плотности тока к табличному виду.

$$\int u dv = uv - \int v du \tag{E.1}$$

$$\int uv' d\varepsilon_n = [uv] - \int u' v d\varepsilon_n \tag{E.2}$$

$$v' = z_s D_F \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{\delta_F}\right) d\varepsilon_n \tag{E.3}$$

$$u = k_B T \ln[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)]$$
(E.4)

$$v = \int z_s D_F \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{\delta_F}\right) d\varepsilon_n = z_s D_F \,\delta_F \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{\delta_F}\right) \tag{E.5}$$

$$u' = k_B T \left[\left(1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) \right]^{-1} \left(-\frac{1}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) = -\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)\right]^{-1} - \int u' v d\varepsilon_n = z_s D_F \delta_F \int \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{\delta_F}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)\right]^{-1} d\varepsilon_n$$
(E.6)

$$[uv]|_{-\infty}^{+\infty} = z_s D_F \,\delta_F \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{\delta_F}\right) k_B T \ln[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)]|_{-\infty}^{+\infty} \tag{E.7}$$

Пусть $\varepsilon_n \to -\infty$

$$\ln\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)\right] \approx -\frac{\varepsilon_n}{k_B T} = -\frac{d_F}{k_B T} \frac{\varepsilon_n}{\delta_F}$$
(E.8)

Заметим, что $\exp\left(\frac{\varepsilon_n}{\delta_F}\right)$ стремится к нулю быстрее чем $\frac{\varepsilon_n}{\delta_F}$.

Пусть $\varepsilon_n \to +\infty$, $\ln(1+x) \approx x$

$$\ln\left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)\right] \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{\delta_F}\right) \approx \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{\delta_F}\right)$$
(E.9)

Это выражение стремится к нулю, если будет выполняться неравенство $\frac{1}{k_BT} > \frac{1}{\delta_F}$. Пусть предположим $p = k_BT/d_F < 1$. При комнатной температуре $\delta_F \sim 0.2$ -0.3 эВ. В тоже время $k_BT \sim 0.025$ эВ. Видно, что неравенство выполняется. В результате имеем, что $[uv]|_{-\infty}^{+\infty} \rightarrow 0$.

В результате остаётся интеграл $z_s D_F \delta_F \int \exp\left(\frac{\varepsilon_n}{\delta_F}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)\right]^{-1} d\varepsilon_n$.

Приложение F

Экспериментальная установка по исследованию многоострийных жидкометаллических эмиттеров (Puc.F1).

Пластинчато-роторный насос 1 служит для создания форвакуума в турбомолекулярном насосе 3. Насосы 1 и 3 соединены между собой проходным вентилем 2. Давление в соединительном тройнике 7, камерах 9, 10 определяет ионизационнотермопарные вакуумметры ВИТ-2, состоящий из термопарного и ионизационного преобразователя (5 и 6 соответственно). Пластинчато-роторный насосы 1 обеспечивает байпасную откачку вакуумных камер 9. Магниторазрядный насос 8 соединён с тройником 7 ручным вакуумным вентилем 4.



Рис.F1. (а) схема вакуумной части установки (описание в тексте), (b) внешний вид установки

Приложение G

Создание системы сбора данных.

На основании анализа потребностей экспериментальной методики и литературных данных были сформулированы основные условия к системе сбора эмиссионных данных:

- двухканальная система записи без мультиплексирования;

- выполнение изделия в виде платы расширения персонального компьютера;

- разрядность АЦП не ниже 10 бит с открытым входом (для измерения постоянной составляющей);

- обеспечение длительной записи временных реализаций по каждому каналу АЦП (до десятков тысяч экспериментальных точек);

- производить запись в режиме работы экспериментальной установки от сети 50 и 440 Гц, то есть с частой дискретизации от 25 кГц и выше;

- использовать преимущества OC Windows в разработке программного обеспечения, онлайн обработки сигналов и визуализации результатов.

На основании всех приведённых выше требований, были разработаны схемы плат сбора данных компьютера (Рис.G1).

Двухканальная плата сбора данных со скоростью 35К выборок в секунду на каждый канал и разрядностью 10 бит (К1113ПВ1А или AD571). Аналоговые входы – двуполярные или однополярные;

Двухканальная плата сбора данных со скоростью 100К выборок в секунду на каждый канал и разрядностью 16 бит (LTC1605). Аналоговые входы – двуполярные;

Двухканальная плата сбора данных со скоростью 500К выборок в секунду на каждый канал, разрядностью 12 бит и буферной памятью по 64К и более, в зависимости от типа установленных микросхем памяти и/или их количества, без каких-либо существенных изменений в схемотехническом решении (MAX120 с FIFO).



Рис.G1. Общая блок-схема платы АЦП с программным опросом и без внутренней памяти. Двухканальная плата сбора данных 2х35 ksps

Приложение Н

Конструктивные особенности вакуумной установки по исследованию автоэмиссионных свойств многоострийных полевых катодов.

В основе проектирования вакуумной камеры лежали следующие условия и требования к экспериментальной установке:

1. Возможность подключения к существующей вакуумной установке – высоковакуумному объёму.

2. Простота изготовления и взаимозаменяемость деталей.

3. Рабочий вакуум от 10⁻⁷ Тогг при откачке ТМН-200. Регулируемое давление внутри камеры от 10⁻⁷ Тогг до атмосферы.

4. Условия радиационной защиты: использование нержавеющей стали с толщиной стенок не менее 5 мм.

5. Обеспечение условий транспортировки вакуумной камеры в откаченном форвакуумным насосом состоянии.

В результате проведённых механических работ были изготовлены две вакуумные камеры: основная и упрощённая (Рис.Н1).

Упрощённая камера представляет собой также законченную измерительную систему для снятия вольт-амперных характеристик полевого галлиевого эмиттера в условиях технического вакуума. Система была поставлена заказчику в собранном, вакуумированном форвакуумным насосом виде. Общий вес около 7 кг. Габаритные размеры 300х300х110 мм.

Камеры подстыковываются к существующей высоковакуумной камере через специальный переходной фланец, который одновременно служит местом крепления разделительной фольги.

Существующая камера служит для монтажа высоковольтной ножки полевого эмиттера и электронно-оптической системы транспортировки пучка электронов до фольги (Рис.Н1). Подключаемые камеры служат для проведения экспериментов по ионизации воздуха [8p].

Основная камера укомплектована клапаном форвакуумной откачки и переходным фланцем для высоковакуумной откачки, вентилем дозированного напуска исследуемых газов. Для измерения давления используются лампа ПТИ-2 (термопарная) и ПМИ-10-2 (ионизационная). Состав основной камеры: переходный фланец, крепление фольги, фланец для подключения к ТМН, фланец для вакуумного окна, боковые фланцы для подключения форвакуумного вентиля и вентиля дозированного напуска газов, фланец для изменения давления в камере.





Рис.Н1. Чертёж и фотографиии основной (слева) и дополнительной (справа) камеры. На чертеже: 1- высоковольтный ввод (катод), 2 – измерительные вводы, 3 – эмиттер, 4 – переходный фланец, 5 – крепление фольги, 6 – низковакуумный объем (боковые фланцы для подключения форвакуумного вентиля, изменения давления в камере и вентиля дозированного напуска газов)

Упрощённая вакуумная камера предназначена для транспортировки галлиевого эмиттера в вакуумированном состоянии (для выполнения гранта CRDF). В своём составе камера имеет высоковольтную катодную ножку с размещённой на ней анодной системой, а также измерительные вводы, вакуумное окно, крепление анодной системы, фланецзаглушку (место возможной откачки турбомолекулярным насосом), форвакуумный клапан. Анодная система содержит ускоряющую сетку, люминесцентный экран в качестве цилиндра Фарадея. Вакуумное окно из толстого стекла, уплотнение – витон.

Вакуумная система представлена на Рис.Н2. Пластинчато-роторный насос 1 служит для создания форвакуума (~ 10^{-2} Torr) на выходе турбомолекулярного насоса 3 (до 10^{-7} Topp). Насосы 1 и 3 соединены между собой проходным вентилем 2. Входной фланец ТМН отсекается от измерительной камеры *C* высоковакуумным вентилем 4. Давление в камере *C* измеряется ионизационно-термопарные вакуумметры ВИТ-2 с помощью термопарных (5, 8) и ионизационного (6) преобразователей. Пластинчато-роторный насос 11 обеспечивает байпасную откачку вакуумной камеры *C* (форвакумный вентиль 7), а также через вентиль 10 дифференциальную откачку низковакуумного объема *S*. Игольчатый натекатель 9 обеспечивает напуск газов (в основном воздуха) в вакуумную камеру S.



Рис.Н2. Экспериментальная установка для исследования полевых эмиттеров: (а) места возможного подключения дополнительных камер, (b) высоковольтный ввод катодной ножки

На Рис.Н3 показан расчёт полей между электродами, где катод имеет крышечку, которая удерживает подложку с жидким галлием, накрытым лавсановой мембраной. Анод представлен в виде мелкозернистой сетки. Как показало моделирование, используемая в анодной системе сетка на межэлектродном расстоянии 2 мм не вносит существенного вклада в распределение полей. Расчеты полей на катоде выявили места наиболее опасные с точки зрения вакуумных пробоев.

С помощью программы был проведён расчёт для других типов полевых эмиттеров. Было найдено распределение полей для уменьшенного цилиндрического полевого эмиттера.



Рис.НЗ. Распределение полей между электродами, катод имеет диметр 2 см: (а) катод имеет крышечку и анод в виде мелкозернистой сетки 400 мкм; (b) то же в увеличенном виде; (c) поля армирующей сетки вблизи поверхности эмиттера с разным шагом 4, 3, 2, 1 мкм; (d) то же в увеличенном виде

Приложение I

Схема модернизации РЭМ.

С точки зрения подключения растровые электронные микроскопы можно разделить на три группы. К первой группе относятся приборы, имеющие в блоке развёрток сигналы вертикальной и горизонтальной синхронизации, видеовыход, совместимые с стандартными телевизионными сигналами. Подключение к ним осуществляется наиболее просто при помощи обычной мультимедийной платы видеозахвата изображения – TV- тюнера. Ко второй, наиболее многочисленной, группе относятся приборы, имеющие режим медленного сканирования и допускающие возможность подключения внешнего управления развёрткой. Система сбора информации подключается к микроскопу после небольшой доработки последнего. Существует третья небольшая группа приборов – РЭМ, не допускают внешнего управления развёрткой. К таким относится и микроскоп МРЭМ-200. Считается, что подключение к ним такой системе невозможно.

Для подключения МРЭМ-200 к компьютеру была спроектирована и изготовлена плата видеозахвата изображения для стандартного слота расширения персонального компьютера. Для оцифровки видеосигнала микроскопа был использован 12-битный аналого-цифровой преобразователь.

Структурная схема платы расширения представлена на Рис.2D.1.



Рис. ІІ. Блок-схема платы видеозахвата сигнала с микроскопа

Управляющими сигналами служат вертикальная и горизонтальная развертки микроскопа, представляющие собой прямоугольные импульсы. Для управления платой оцифровки видеосигнала микроскопа была разработана программа отображения развертки МРЭМ-200 на персональном компьютере. Программа состоит из двух модулей: сканирующего модуля и программы визуализации развертки микроскопа.

Сканирующий модуль служит для опроса платы захвата управляющих сигналов и видеосигнала с микроскопа. Модуль использует пять адресов для управления платой захвата видеосигнала: два для опроса управляющих сигналов, один адрес для запуска аналого-цифрового преобразования сигнала, один адрес для опроса занятости микросхемы АЦП и адрес для опроса значений АЦП.

Перед началом опроса платы видеозахвата изображения в сканирующем модуле выставляется наивысший приоритет работы программы в режиме реального времени. В сканирующем модуле программы применяется прямой опрос портов ввода-вывода с помощью несложных ассемблерных вставок. Программа визуализации изображения служит для обработки изображения и содержит следующие функции: преобразование изображения из черно-белого в цветное с 2048 уровнями градаций цвета, установление профиля поверхности по вертикали и горизонтали, сохранение картинки в графическом формате bmp, и другие функции (Рис.2D).



Рис.I2. Интерфейс программы визуализации развертки микроскопа и сканирующего модуля. Пример кадра, захваченного с микроскопа: сетка с ячейками 30 мкм.

Разработанная аппартно-программная система подключения МРЭМ-200 к ПК использовалась для исследования никелиевых многоострийных автоэмиссионных катодов. Качество получаемых изображений значительно превышает получаемых ранее с помощью фотоаппарата с экрана микроскопа. Работа проводилась при поддержке гранта «Фуллерены и ультрананодисперсные алмазы».

Приложение J

Разработка выоковольтного блока питания на базе высоковольтных ключей, генерирующего прямоугольные высокоольтные импульсы.

В качестве схемы управления было решено использовать структуру на логических элементах с возможностью изменения скважности и частоты повторения импульсов. С входной схемы снимается сигнал уровня TTL. Выходная схема включает в себя высоковольтный IGBT транзистор и драйвер управления транзистором. Драйвер служит для гальванической развязки по напряжению между входной и выходной схемами, согласованию уровня сигнала управления, а также для аварийного отключения в случае превышения напряжения насыщения на транзисторе. Структурно схему управления можно разделить на три части: первая – задающий генератор; вторая – делитель частоты; третья – ждущий мультивибратор.

При разработке схемы управления основными требованиями к ее параметрам являлись условия крутизны спада фронта импульсов и возможность регулировки скважности и частоты их повторения. Этого удалось добиться, используя в качестве задающего генератора схему на логических элементах с тремя инверторами. Вторая часть состоит из двух четырёхразрядных двоичных счётчиков, включённых последовательно. Использование счётчиков в качестве делителя частоты позволяет использовать задающий генератор, настроенный на максимальную частоту, тем самым добиться высокой стабильности работы генератора и избежать лишних элементов во его времязадающей цепочке. Ждущий мультивибратор выполняет функцию регулятора скважности, срабатывая по переднему фронту импульса и выключаясь в соответствии выбранным параметров его времязадающей цепочки.

Выходная схема содержит драйвер мощного IGBT транзистора, схему согласования и высоковольтный транзистор. Для управления транзистором применяется специальная схема согласования – модуль драйвера IGBT транзистора. Драйвер включает в себя преобразователь уровня напряжения TTL логики в уровень необходимый для управления транзистором, устройство аварийной защиты при превышении напряжения насыщения и гальваническую развязку по напряжению между входной и выходной частями. В выходной схеме использовался модуль драйвера – гибридная интегральная схема для управления «Электрум AB» г. Орел. Модуль драйвера – гибридная интегральная схема для управления IGBT и мощными полевыми транзисторами по двум каналам, как независимо, так и в полумостовом включении, в т.ч. при параллельном включении транзисторов. Драйвер обеспечивает согласование по уровням токов и напряжений с большинством IGBT и мощных полевых транзисторов с предельно допустимыми напряжениями до 3300В.

Электрическая изоляция между входной и выходной частью драйвера на этих выводах осуществляется с помощью оптронов. Благодаря их применению исключается возможность воздействия переходных процессов, возникающих на силовом транзисторе в схему управления, а также позволяет развязать по напряжению высоковольтную и низковольтную части схемы. В данной схеме решено использовать IGBT транзистор BUP309 фирмы Siemens, рассчитанный на напряжение коллектор-эмиттер 1.7 кВ. Время включения 50 нс, время выключения 150 нс). Для получения высокого напряжения используется трансформатор, дающий напряжение до 4 кВ при токе 300 mA. Для плавной регулировки высокого напряжения, на его вход подаётся напряжение с ЛАТра (на схеме не показан). С выхода трансформатора напряжение подаётся на диодный мост для получения постоянного напряжения, для чего дополнительно установлен сглаживающий конденсатор С4 емкостью 1 мкФ. В качестве выпрямительного моста применяются высоковольтные диодные столбы КЦ109А, рассчитанные на напряжение 6 кВ при токе 300 mA. Схема высоковольтной части источника представлена на Рис.J1.



Рис.J1. Схема высоковольтного питания на базе IGBT

R2 – ограничительный резистор. Ограничивает пиковый ток через затвор. При его увеличении происходит затягивание фронтов управляющих импульсов на базе транзистора. Значение R2 выбирается согласно рекомендациям производителя транзистора и составляет 240 От. C1, C2 – фильтрующие ёмкости 470 µF. C3 задаёт задержку для срабатывания защиты по превышению напряжения насыщения на ключе. Максимальное напряжение насыщения на коллекторе управляемого транзистора, при превышении которого срабатывает защита, составляет 5V. Импульсы напряжения измеряются осциллографом, который подключён через делитель напряжения R3, R4. Так же напряжение измеряется статическим вольтметром, который подключён непосредственно к высоковольтному вводу. Для измерения тока используется второй канал осциллографа, на который подаётся напряжение с резистора R5.

Состав Идеальной Платформы (WPAB, США, 2016 г.) [4]:

1. Доступ к информации и влияние на условия роста, обработке, и фукнционализации нанотрубок.

2. Использование различных методов постобработки, которые оказывает сильное влияние на морфологию, механические, электрические и тепловые свойства CNFs.

3. Полная характеристика используемых CNTs, изготовленных либо самостоятельно, либо приобретенных у различных производителей (SWCNT, MWCNT, их длины, распределение радиусов, зависимость электропроводности и теплопроводности от температуры).

4. В случае изготовления эмиттера из пучка CNTs – поиск оптимального метода отрезания кончика волокна и формирование его торцевой поверхности (отрезание острым лезвием, либо наносекундным или фемтосекундным лазерами).

5. Глубокая диагностика состава и морфологии волокна. Сюда относятся:

- исследования степени выравнивания нанотрубок методом Рамановской спектроскопии (Raman spectroscopy, метод отношения пиков D/G);

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy);

- Оже-спектроскопия (Auger electron spectroscopy (AES);

- ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (ultra-violet photoelectron spectroscopy, UPS);

- спектроскопия потерь энергии электров (electron energy loss spectroscopy (EELS).

6. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) кончика и боковой поверхности волокна может показать важную информацию о повреждении поверхности в результате ионной бомбардировки и эффектов самонагревания во время полевой эмиссии.

7. Выравнивание волокна следует изучать методом рентгеновской угловой дифракции (WAXD). К более сложным новым методам с наноразмерным разрешением, можно отнести рентгеновскую компьютерную томографию (X-ray CT).

8. Измерения электрической и теплопроводности от температуры.

9. Полная диагностика полевой эмиссии: система исследования полевой эмиссии должна включать одновременную регистрацию эмиссионных данных (регистрация особенностей I-V) и данные по составу остаточных газов в вакуумной камере (массспектрометрические методы для проведения анализа остаточных газов, RGA анализ). Эти данные надо получать как для прямой, так и обратной ветви приложенного напряжения. Система по исследованию ВАХ должна иметь управляемый мотором анод для установки межэлектродного расстояния с точностью 2.5 мкм. Экспериментальная установка включает измерения ВАХ, давления, захват IR изображений.

Автоматизация эксперимента осуществляется под управлением программной среды LabVIEW.

10. Тепловое отображение УНВ во время полевой эмиссии (для прямой и обратной ветви приложенного напряжения между анодом и катодом), захваченное инфракрасной камерой с высоким разрешением (IR camera).

В результате будут определяться главные эмиссионный характеристики катодного материала и покрытий при помощи измерений тока в вакууме (RGA, IR Camera).

11. Исследование динамики полевой эмиссии. В идеале, полное исследование полевых эмиссионных свойств CNFs должно включать определение кинетической энергии и пространственное распределение области испускания электроны, а также природу и кинетическое распределение энергии электронов, выделенных от областей катода и анода во время эмиссии.

12. Использование компьютерных расчетов методом Монте-Карло для моделирования полевых эмиссионных процессов, с учетом электро- и термопроводности эмиттеров.

Базовая Платформа для исследования полевой эмиссии включает:

1. Детали производства нанотрубок и УНВ (влияние способа отрезания острым лезвием, различными лазерными импульсоми).

2. SEM изображения кончика и боковые стен CNF до и после полевого эмиссионного эксперимента.

3. Измерения электрической и теплопроводности от температуры наноструктур до и после эмиссионного эксперимента.

4. Полевой эмиссионный эксперимент: одновременная регистрация ВАХ (особенностей ВАХ) и данных RGA анализа при повышении и снижении прикладываего напряжения, с постепенным увеличением максимально прикладываемого напряжения.

5. Тепловое отображение УНВ во время полевой эмиссии (для полной развертки приложенного потенциала между анодом и катодом), захваченного с IR камеры.

6. Моделирование полевых эмиттеров с учетом электропроводности и теплопроводности (использование масштабирования числа эмиттеров, использование расчетов методом Монте-Карло).

7. Поиск компромиссов: насколько CNTs могут быть плотно упакованы, чтобы увеличить электрические и тепловые проводимости CNFs.

Приложение L

Задачи,	п/п	Вопросы (по данным [4])	Важ-	WAFB	ФТИ	Примечание	
постав- ленные в [4]			ность (0-5)	(USA)			
1. Плот- ность полевых эмит- теров	1	 1.1. Сколько углеродных нанотрубок или волокон участвует в полевой эмиссии? 	5	0	1	Онлайн расчет параметров наноструктур реализован в методике ФТИ	
	2	1.2. Каков вклад в полевую эмиссию от боковых стенок и кончиков нанотрубок и волокон?	1	1	0	В WAFB – есть публикация	
	3	1.3. Каково пространственное распределение полевых эмиттеров?	5	0	1	Разработана методика визуализации и обработки эмиссионной картины (ФТИ)	
	4	1.4. Как изменяется число центров эмиссии – наиболее ярких горячих пятен (CNT с наибольшим аспектным отношением – наиболее длинных) в зависимости от приложенного напряжения?	4	0	1	Впервые построены ВАХ локальных эмиссионных центров (ФТИ)	
2. Меха- низмы полевой эмиссии	5	2.1. Когда классическое туннелирование по закону Фаулера-Нордгейма превалируют в зависимости от диапазона приложенного напряжения?	5	0	1	Впервые экспериментально реализовано в ФТИ	
	6	2.3. Насколько важным является эффекты Кулоновского расталкивания в пространственного заряда, насколько они заметно на ВАХ полевого эмиттера (есть ли область полевой эмиссии, которая подчиняется закону Чайлда -Ленгмюра)?	0	0	0	Не представляется важным направлением. Допустимый диапазон по эмиссионным полям находится ниже действия закона ЧЛ.	
	7	2.4. Насколько эффекты пространственного заряда влияют на форму ВАХ и зависят от морфологии образца, плотности потенциальных эмиссионных центров?	2	0	1	Проведены расчеты на COMSOL	
	8	2.6. Какой реальный диапазон классического поведения эмиттера согласно закону Фаулера-Нордгейма?	5	0	1	Впервые экспериментально реализовано в ФТИ	

Таблица L1. Сравнение комплексных методик исследования полевых эмиттеров

3. Условия создания нано- мате- риалов	9	3.1. Какова степень влияния процедуры формирования эмиттеров на получение стабильных результатов?	5	1	1	Возможно, в рамках договорных работ
	10	3.2. Каково влияние максимального приложенного напряжения на размер петель "необратимости" (вследствие деградации эмиттера?	0	1	0	Скорее всего тупиковое направление. Модель поведения предложена в [5] (WAFB).
	11	3.3. Какие механизмы приготовления эмиттеров влияют на формирование эмиттера, в том числе максимального тока и явления гистерезиса?	4	0	1	Описан механизм, опубликован ряд работ (ФТИ)
4. Необрат имое поведени е эмиттеро в	13	4.1. Какие механизмы и явления приводят к необратимым изменениям в работе эмиттера (образование не повторяющихся петель ВАХ)?	0	1	0	Скорее всего тупикое направление. Модель поведения предложена в [5] (WAFB)
	14	4.2. Как циклы необратимости связаны с историей формирования волокна?	0	0	0	Скорее всего тупиковое направление
5. Вопросы дегазаци и	15	5.1. Каков состав нейтральных молекул и ионов, выделяемых в ходе работы эмиттера?	5	1	1	Наша методика является пионерской (см. список литературы)
	16	5.2. Каковы десорбционные свойства катода и анода?	3	0	1	Необходимо улучшать оборудование и методику регистанции
	17	5.3. Как коррелируют процессы десорбции с катода и анода с эмиссионными данными?	5	0	1	Наша методика является пионерской (см. список литературы)
	18	5.4. Каковы механизмы десорбции?	5	0	1	Наша методика является пионерской
6. Эффекты само- разогре- ва эмит- теров	19	6.1. Какие процессы вовлечены в механизм саморазогревания эмиттеров?	1	1	0	Модель поведения предложена в WAFB
	20	6.2. Каково распределение температурное вдоль волокна?	2	1	0	Модель поведения предложена в WAFB
	21	6.3. Как это влияет на полевую эмиссию нагрев боковой стены волокна и его кончика?	1	0	0	Нет данных

	22	6.4. Важность учета эффекта Ноттингема?	1	0	0	О реализации данных нет
	23	6.5. Важность потерь на излучение для стенок и верхушки острий?	1	1	0	В WAFB изучается излучение с боковых стенок
	24	6.6. Какова выделяемая мощность на аноде?	2	0	1	В нашей методике учитывается
	25	6.7. Как механизмы рассеивания мощности, влияют на пространство между катодом и анодом?	1	0	1	В нашей методике учитывается
8. Характе- ристика анода	26	Каковы механизмы, которые приводят к присутствию углерода на аноде после экспериментов FE?	3	0	1	Реализована в нашей методике
	27	Влияние десорбированных газов (например, H ₂ и CO, и на свойства анода и катода?	5	1	1	Работы активно проводятся в WAFB. Для продолжения работы ФТИ нужна поддержка и оборудование
	28	Каков вклад от теплового испарения с катода?	0	0	0	Нет данных
	29	Возможное влияние вторичной эмиссии с анода на ВАХ? Как эффекты вторичной эмиссии от анода, затрагивающего измерения FE?	0	0	0	Сомнительная ценность
7. Распре- деление по энергиям	30	7.1. Каково распределение энергии ионизированных и нейтральных летучих продуктов, образованных в результате десорбции в ходе полевой эмиссии?	0	0	0	Данных нет
	31	7.2. Какова корреляция между составом образовавшимися летучих продуктов и электронным током на анод?	5	0	1	Частично реализовано в работе ФТИ.
9. Шумо- вые пробле- мы	32	8.1. Какова корреляция между шумом тока полевой эмиссии и шумом парциальных давлений газов, которые образуются в время полевой эмиссии?	5	0	0	Важная практическая задача. Данных нет
	33	Как краткосрочная стабильность (низкочастотные флуктуации эмиссионного тока) и долгосрочная стабильность (например, более чем десятки часов) связаны с изменениями катода и анода по их составу и морфологии?	5	0	1	Частично реализована (ФТИ).

10. Тест стабиль- ности эмиссии:	34	Как краткосрочная стабильность (низкочастотные колебания потока) и долгосрочная стабильность (например, более чем десятки часов) затронутый изменениями катода и анода в морфологии и составе? Каковы источники эмиссии фотонов от работающего катода?	4	0	1	Базовые характеристики, реализовано в ФТИ. По WAFB данных нет
11. Эмиссия фотона:	35	Какова важность омического нагрева, эффекта Ноттингема, бомбардировки ионами, а также образование плазмы над поверхностью волокна?	0	0	0	Данных нет
	36	Каков спектр энергий испускаемых фотонов, их корреляция к самонагревающимся эффектам в волокне?	0	0	0	Данных нет
	37	Как это меняется в зависимости от приложенного напряжения и расстояния между катодом и анодом?	1	0	0	Данных нет
	38	Какие механизмы приводят к возможному разрушению волокна?	0	0	0	Общие вопросы известны. По WAFB данных нет
12. Отказ эмитента	39	Какова уместность эффектов самонагревания?	1	0	1	По WAFB данных нет
	40	Каковы механизмы, которые приводят к присутствию углерода на аноде после экспериментов FE?	3	0	1	Частично реализовано в работе ФТИ.
	41	Влияние десорбированных газов (например, H ₂ и CO, и на свойства анода и катода?	5	1	1	Опубликован ряд работ (ФТИ, WAFB)
	42	Каков вклад от теплового испарения с катода?	0	0	0	Данных нет
	43	Возможное влияние вторичной эмиссии с анода на ВАХ? Как эффекты вторичной эмиссии от анода, затрагивающего измерения FE?	0	0	0	Сомнительная ценность
Итого пунктов			100	10	20	
С учетом веса (рейтинг)			100	25	80	

Наименование величины	Обозначение	Размерность
Поле / приложенное напряжение		
Мактроскопическое поле	F_M	V/m
Макроскопическое напряжение	V_M	V
Характеристическое поле (в точке "С")	F_C	V/m
Локальное поле	F_L	V/m
Базовое поле	F_R	V/m
Характеристическое безразмерное поле (в точке "С")	f_C	-
Параметр связывающий F_M and V_M (эквивалентен	ζ_M	m
<i>d</i> _{sep} для плоского случая)		
Плотность тока		
Локальная плотность тока (ECD)	J_L	A/m ²
Локальная плотнотость тока в точке "С"	J_C	A/m ²
Базовая плотность тока	J_k	A/m ²
Так		
Полный эмиссионный ток	I_M	А
Ток от одного эмиссионного центра LAFE	I_S	А
Коэффициент усиления поля (FEF)		
<i>FEF</i> в точке "С"	үс	-
Эффективный <i>FEF</i>	γeff	-
Local conversion length $\zeta = V_M / F_L$	ζ	m
Emission Area		
Условная площадь	A_n	m ²
Эмиссия со всех центров	A_S	m ²
Формальная площадь эмиссии	A_f	m ²
Эффективная площадь эмиссии	A_{eff}	m ²

Таблица М1. Соглашения по обозначению величин для LAFE

Приложение N

Построение профиля FEF в моделях HCP с разными геометрическими параметрами.

Рассмотрим более подробно НСР моделирование электростатических полей для определения *k* степени с высокой точностью.

Трехмерное моделирование распределения поля по поверхности модели HCP проводилось с использованием конечно-элементного программного пакета COMSOL (Puc.N1.). Стратегия заключалась в том, чтобы рассчитать электростатические поля, которые применяются к небольшим поверхностным сегментам с высотой δh , для полусферической крышки и верхней части цилиндрической поверхности. Общее количество используемых сегментов было 1000.

Используемые параметры HCP были аналогичны таковым для одностенных (SWCNT) и многостенных (MWCNT) углеродных нанотрубок, используемых в наших экспериментах. Для SWCNT это радиус $r_c = 1$ нм и высота h = 2.5 мкм ($h/r_c = 2500$); для MWCNT это радиус 4 нм и длина 5 мкм ($h/r_c = 1250$).



Рис.N1. 3D моделирование распределения поля: (а) блок расчета *r* = 250 мкм, *d_{sep}* = 300 мкм + игла; (б) игольчатая модель HCP – полусфера на конусе

Коробка для моделирования была взята как цилиндрический цилиндр с радиусом r_{sim} =250 мкм в обоих случаях и с высотой h_{sim} . В результате $d_{sep} = h_{sim} + h_{post} = 300$ мкм + h_{post} . Было показано, что при такой дистанции значение FEF не зависит от расстояния и является инвариантом в широком диапазоне приложенных макрополей [370]. Надо отметить, что разбиение на указанное число сегментов физически избыточно, так как формально

затрагивает атомарные размеры. Однако это не влияет на распределение полей и лишь обеспечивает гладкий вид зависимостей.

В геометрии параллельной плоской пластины (безразмерный) коэффициент усиления локального поля (FEF) γ_{PL} определяется как: $\gamma_{PL} = F_L/F_M$. Макрополе F_M рассчитывается как отношение U/d_{sep} .

На Рис.N2 представлены расчётные значения коэффициента усиления поля γ (FEF) в зависимости от расстояния от верхушки острия (на вставке приведены геометрические размеры эмиттеров).



Рис.N2. Распределение FEF в зависимости от расстояния по поверхности иглы, начиная с ее вершины

На основании полученных значений FEF были рассчитаны и просуммированы эмиссионные токи с каждого из сегментов. Тем самым были получены BAX для SWCNT и MWCNT эмиттеров в модели HCP.

На Рис.N3 приведён пример расчёта степени *k* НСР модели углеродных нанотрубок, наиболее часто используемых нами в экспериментах: для SWCNT это диаметр 2 нм и длина 2.5 мкм, а для MWCNT это диаметр 8 нм и длина 5 мкм.



Puc.N3. Зависимости Res(k) для модельных BAX