

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

На правах рукописи

Филиппов Сергей Владимирович

**Разработка методов определения основных эмиссионных параметров
наноструктурированных полевых эмиттеров**

Специальность 1.3.5 – физическая электроника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
Попов Евгений Олегович

Санкт-Петербург – 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Основные этапы развития полевой эмиссионной науки	11
1.1. Открытие эффекта полевой эмиссии.....	11
1.1.1. Теория Фаулера-Нордгейма	12
1.1.2. Дальнейшее развитие теории полевой эмиссии	14
1.2. Современные положения теории полевой эмиссии	16
1.2.1. Режим «чистой» полевой эмиссии.....	17
1.2.2. Поправки в уравнении полевой эмиссии для наноразмерных структур.....	18
1.2.3. Связь эмиссионного тока с локальными характеристиками эмиттера	20
1.2.4. Извлечение эмиссионных параметров из экспериментальных ВАХ	23
1.2.5. Степень предэкспоненциального множителя напряжения	25
1.3. Современные экспериментальные проблемы в ПЭ	28
1.3.1. Требования к полевым катодам в вакуумных устройствах.....	28
1.3.2. Перспективные материалы полевых эмиттеров.....	29
1.3.3. Эмиттеры большой площади как перспективные полевые катоды.....	31
1.3.4. Актуальность новых и специальных методик по исследованию LAFE.....	34
1.3.5. Причины нестабильности эмиссионного тока.....	36
1.3.6. Влияние адсорбатов на ток эмиттера	39
Выводы к Главе 1	41
Глава 2. Объект и методы исследования.....	42
2.1. Объект исследования	42
2.1.1. Одноострийные эмиттеры	42
2.1.2. Многоострийные эмиттеры (LAFE)	43
2.2. Экспериментальная установка.....	45
2.2.1. Устройство вакуумного поста.....	46
2.2.2. Устройство экспериментальной камеры.....	47
2.2.3. Схема подачи питания и регистрация сигналов.....	49
2.3. Программное обеспечение и методики исследования LAFE.....	51
2.3.1. Обработка ВАХ	51
2.3.2. Методы определения степени предэкспоненциального множителя напряжения k в эмпирическом уравнении ФН	53
2.3.3. Масс-спектрометрический анализ	54
2.3.4. Онлайн обработка картин свечения.....	55
Выводы к Главе 2	57
Глава 3. Моделирование полевых эмиттеров различной формы	58
3.1. Алгоритм моделирования.....	58

3.1.1. Параметры моделируемой системы	59
3.1.2. Одноострийные эмиттеры	60
3.1.3. Лезвийные эмиттеры.....	63
3.1.4. Массив остриёв.....	64
3.1.5. Построение модельных ВАХ	64
3.2. Одноострийные эмиттеры	65
3.2.1. Сравнение FEF разных форм остриёв	68
3.2.3. Универсальная формула для FEF	71
3.2.3. Расчёт эффективных параметров.....	75
3.3. Влияние формы эмиттера на степень предэкспоненциального множителя напряжения	78
3.3.1. Приведённая условная площадь эмиссии g_n . Полусфера на плоскости	80
3.3.2. Расчёты g_n для разных форм остриёв	82
3.3.3. Метод приведённой условной площади в эксперименте	87
3.3.4. Новые координаты для определения эффективных эмиссионных характеристик	89
3.4. Лезвийные эмиттеры.....	92
3.4.1. FEF различных форм лезвийных эмиттеров.....	92
3.4.2. Оптимизация формы лезвийного эмиттера	94
3.5. Массив остриёв. Оптимизация распределения токовой нагрузки.....	95
Выводы к Главе 3	100
Глава 4. Экспериментальные исследования LAFE	102
4.1. Активация эмиттера в быстром режиме умеренными токами.....	102
4.2. Активация эмиттера в медленном режиме	103
4.3. Стабильность эмиттера при разных уровнях тока	105
4.4. Анализ поведения индивидуальных эмиссионных центров LAFE	108
4.5. Алгоритм исследования и сравнения LAFE	112
Выводы к Главе 4.	117
Заключение	118
Благодарности	119
Список использованных сокращений	120
Список литературы	121
Приложения	132

Введение

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

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

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

Сегодня на основе полевых эмиттеров разработаны прототипы миниатюрных масс-спектрометров [2], дезинфицирующих ультрафиолетовых [3] и безртутных осветительных ламп [4], датчиков касания [5] и давления [6]. Активно проходит тестирование нейтрализаторов заряда в ионных двигателях [7] и систем удаления мусора с орбиты Земли [8] с полевыми катодами. Кроме того, за пределами лабораторий уже существуют и активно используются реальные устройства, такие как компьютерные томографы [9] и компактные рентгеновские аппараты с низкой дозой облучения (для применения в стоматологии) [10]. Использование того или иного полевого эмиттера в конечном устройстве определяется его операционными характеристиками: пороговым полем начала эмиссии, максимально возможным отбираемым током эмиссии, высокими значениями макроскопической плотности тока и равномерностью распределения активных эмиссионных центров по поверхности. Эти характеристики, в свою очередь, зависят от трёх основных эмиссионных параметров, которые одновременно влияют на величину тока эмиссии: коэффициента усиления поля γ (сокращённо FEF – field enhancement factor), площади эмиссии A и работы выхода ϕ .

На протяжении почти девяноста лет определение основных эмиссионных параметров выполняется с помощью ставшей классической процедуры анализа ВАХ в полулогарифмических координатах, введённых на основе теории Фаулера-Нордгейма [11]. Однако теория Фаулера-Нордгейма была разработана для атомно-гладких плоских металлических эмиттеров, и её применение в существующем виде к оценке свойств современных наноструктурированных катодов, как показывает сравнительный анализ, является достаточно грубым приближением. В связи с этим актуальными являются вопросы разработки новых и совершенствования уже существующих подходов к исследованию полевых эмиттеров.

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

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

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

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

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

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

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

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

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

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

Научная новизна работы заключалась в следующем:

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

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

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

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

5. Получены новые данные о составе летучих продуктов, выделяющихся при тренировке и работе нанокompозитных эмиттеров многостенные углеродные нанотрубки – полистирол, одностенные углеродные нанотрубки – полистирол, графен–полистирол.

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

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

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

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

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

Научные положения, выносимые на защиту.

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

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

3. Определение состава и кинетики основных летучих продуктов при активации и длительной работе полевых эмиттеров большой площади, на основе нанокompозитов углеродные нанотрубки и графен в полистироле.

4. Алгоритм исследования и сравнения характеристик образцов полевых эмиттеров.

Апробация работы. Представленные в диссертации результаты были получены в период 2016-2022 гг и прошли апробацию в ходе устных выступлений и стендовых докладов, сделанных лично автором на следующих научных конференциях:

1) Школа молодых учёных на Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16), Санкт-Петербург, Россия, 21–25 июня 2016; 2) 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, “Saint–Petersburg OPEN 2017”, St. Petersburg, Russia, April 3–6, 2017; 3) 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, “Saint–Petersburg OPEN 2018”, St. Petersburg, Russia, April 2–5, 2018; 4) Четвёртый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва, Россия, 27–30 ноября 2018; 5) Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва, Россия, 23–27 ноября 2020; 6) 33rd International Vacuum Nanoelectronics Conference, Lyon, France, July 6–7, 2020; 7) 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference, Lyon, France, July 5–9, 2021; 8) 35th International Vacuum Nanoelectronics Conference, Seoul, Korea, July 5–8, 2022.

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

Публикации. Материалы диссертации изложены в 14 публикациях, из них 10 индексируемых публикаций в Web of Science:

[1a] **Filippov S.V.**, Popov E.O., Kolosko A.G. Modeling basic tip forms and its effective field emission parameters // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2021. – Т. 39. – №. 4. – С. 044002-1-7.

[2a] Forbes R.G., Popov E.O., Kolosko A.G., **Filippov S.V.** The pre-exponential voltage-exponent as a sensitive test parameter for field emission theories // Royal Society Open Science. – 2021. – Т. 8. – №. 3. – С. 201986-1-19.

[3a] **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Popov E.O., Demin G.D., Makhboroda M.A., Djuzhev N.A., Gryazneva T.A., Korotkov S.Y. Investigation of the emission properties of a silicon blade-type cathode // IOP Conference Series: Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – T. 1400. – №. 5. – C. 055011-1-6.

[4a] **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Ryazanov R.M., Kitsyuk E.P., Popov E.O. Investigation of multi-tip large area emitters using computerized field emission projector // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – T. 525. – C. 012051-1-9.

[5a] Popov E.O., **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Knápek A. Comparison of the effective parameters of single-tip tungsten emitter using Fowler–Nordheim and Murphy–Good plots // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2022. – T. 40. – №. 2. – C. 024201-1-8.

[6a] Kolosko A.G., **Filippov S.V.**, Popov E.O., Ponyaev S.A., Shchegolkov A.V. Investigation of the current level instability of the multitip field emitters with computerized field emission projector // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2020. – T. 38. – №. 6. – C. 062806-1-7.

[7a] Dall’Agnol F.F., **Filippov S.V.**, Popov E.O., Kolosko A.G., de Assis T.A. Determining the field enhancement factors of various field electron emitters with high numerical accuracy // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2021. – T. 39. – №. 3. – C. 032801-1-11.

[8a] **Filippov S.V.**, Popov E.O., Kolosko A.G. Numerical simulations of field emission characteristics of open CNT // Ultramicroscopy. – 2021. – T. 230. – C. 113362-1-4.

[9a] **Filippov S.V.**, Dall’Agnol F.F., de Assis T.A., Popov E.O., Kolosko A.G. Properties of blade-like field emitters // Ultramicroscopy. – 2022. – T. 233. – C. 113462-1-7.

[10a] **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Popov E.O., Forbes R.G. Behavior of notional cap–area efficiency (η) for hemisphere–on–plane and related field emitters // 2021 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2021. – C. 1-2.

[11a] **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Popov E.O., Forbes R.G. Field emission: calculations supporting a new methodology of comparing theory with experiment // Royal Society Open Science. – 2022. – T. 9. – C. 220748.

[12a] Popov E.O., **Filippov S.V.**, Kolosko A.G. Processing of experimental current-voltage characteristics of single tip emitters taking into account the functional dependence of the emission area on the applied voltage // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2023. – T. 41. – №. 1. – C. 012801-1-7.

[13a] **Filippov S.V.**, Dall’Agnol F.F., Popov E.O., Kolosko A.G., de Assis T.A. Reaching homogeneous field emission current from clusters of emitters with non-uniform heights // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2023. – T. 41. – №. 1. – C. 010601-1-5.

[14a] **Filippov S.V.**, Kolosko A.G., Popov E.O. Outgassing during large area field emitter operation in the diode system // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2022. – Т. 40. – №. 2. – С. 024002-1-6.

Личный вклад автора.

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

Структура и объём диссертации.

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

Глава 1. Основные этапы развития полевой эмиссионной науки

В данной главе кратко освещены вопросы становления и основные открытия полевой эмиссионной науки. Приведены современные представления о ключевых автоэмиссионных параметрах и проблемах их определения. Перечислены основные применения полевых катодов в устройствах вакуумной микро– и наноэлектроники. Рассмотрены существующие экспериментальные методики, основные фундаментальные и прикладные проблемы исследования полевых катодов.

1.1. Открытие эффекта полевой эмиссии

Автоэлектронная или полевая эмиссия (ПЭ) – квантовый эффект высвобождения электронов с поверхности твёрдого тела под действием сильного электрического поля. Суть явления заключается в туннелировании электронов сквозь потенциальный барьер на границе твёрдое тело - вакуум. Если к катоду приложить внешнее электрическое поле напряжённостью 10^7 - 10^9 В/см, то ширина потенциального барьера уменьшится до значений, достаточных для туннелирования электронов сквозь барьер и возникновения эмиссионного тока. Преимуществом этого эффекта является возможность получения высоких плотностей тока до значений 10^{11} А/см².

Исторически ПЭ имела место во многих ранних экспериментах при приложении высокого напряжения к заострённым электродам. Это можно увидеть в экспериментах по исследованию усиленного электрическим полем вакуумного разряда, проведённых Дж. Винклером в 1744 году [12]. Прикладывая напряжение к заострённым проволочным электродам из различных материалов, он наблюдал слабое свечение и разряды в экспериментальной вакуумной камере. В то время теоретической базы для объяснения этого эффекта ещё не существовало, поэтому понимание явления ПЭ произошло только после открытия электрона Дж. Томпсоном в 1897 году [13]. Это послужило толчком к теоретическому пониманию процессов высвобождения частиц из твёрдого тела, в том числе фотоэмиссии [14] и термоэмиссии [15].

Наиболее близко к выделению ПЭ как отдельного эффекта подошёл Ю. Лилинфельд. Во время разработки и улучшения рентгеновских трубок он проводил измерения тока между металлическими пластиной и острием и установил, что при приложении достаточного электрического поля к острию, находящемуся в глубоком вакууме, электрон может быть эмитирован с поверхности острия при температуре, намного меньшей, чем температура, необходимая для термоэмиссии электрона. При исследовании катодов в форме острия с различным радиусом закругления на вершине, а также цилиндров с зубцами на торце был обнаружен следующий эффект: уменьшение радиуса закругления острия

приводит к значительному увеличению электронного тока. Ю. Лилинфельд назвал это явление “auto-electron discharge” – высвобождением электронов с катода, исключив газовый разряд как источник этого тока (из-за достаточно высокого вакуума, который не может привести к возникновению газового разряда). Кроме того, Ю. Лилинфельд предложил использовать в качестве материала катодов тугоплавкие металлы, такие как тантал, вольфрам и молибден, а также предсказал экспоненциальную зависимость вольт-амперной характеристики (ВАХ) таких катодов [16].

Основываясь на этих исследованиях, В. Шоттки попытался дать объяснение ПЭ и в 1923 году представил доквантово-механическую модель термо- и автоэлектронной эмиссии. Шоттки предложил идею снижения высоты потенциального барьера за счёт сил зеркального изображения, а также показал, что приложение электрического поля увеличивает ток термоэмиссионных источников [17].

Попытки экспериментально объяснить автоэлектронную эмиссию включали в себя измерение и построение экспериментальных ВАХ в различных координатах: стандартные координаты $I-U$ и логарифмические $\log(I)-U$, $\log(I)-U^{1/2}$ [18]. Это было необходимо для того, чтобы получить линейную зависимость и установить эмпирическое соотношение между прикладываемым напряжением и эмиссионным током. Тем не менее ни одна экспериментальная зависимость, построенная в предложенных координатах, не представляла собой прямую линию, как это предсказывала теория Шоттки. Впоследствии в 1928 году Милликэн и Лоритсен получили прямую линию для измеренных ранее ВАХ в координатах $\log(I)-U^{-1}$ и пришли к заключению, что квантовая теория предпочтительнее классической для объяснения ПЭ [19].

1.1.1. Теория Фаулера-Нордгейма

Явление автоэлектронной эмиссии было теоретически объяснено только после обнаружения туннельного эффекта. Р. Г. Фаулер и Л. Нордгейм в 1928 году выдвинули, ставшую впоследствии классической, теорию ПЭ для металлов, основанную на квантовом туннелировании электронов – теорию Фаулера-Нордгейма (ФН) [11]. Теория ФН была построена на основе ряда предположений, таких как электронная теория металлов Зоммерфельда и статистика Ферми-Дирака:

- 1) Решается одномерная задача туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер. Поверхность металла считается атомно-гладкой и идеально плоской.

- 2) Известно, что для выхода в вакуум электрону необходимо преодолеть потенциальный барьер на границе раздела твёрдое тело – вакуум высотой ϕ (см. Рис.1). При

приложении однородного электрического поля барьер изменяет форму с полубесконечного прямоугольного на треугольный (exactly triangle - ET) барьер конечной ширины вблизи границы раздела металл-вакуум, при этом вероятность туннелирования электронов сквозь него становится конечной.

3) Используется модель свободных электронов в металлах А. Зоммерфельда [20].

4) Рассматривается случай низких температур. Электронный газ находится в термодинамическом равновесии и описывается статистикой Ферми-Дирака [21, 22].

5) Для вычисления коэффициента прозрачности барьера используется решение уравнения Шредингера с помощью функции Бесселя [11].

Используя вышеперечисленные допущения и наработки квантовой механики, Фаулер и Нордгейм вывели широко известную формулу, структура которой задаётся следующим выражением:

$$J^{ET} = a_{FN} \frac{F^2}{\varphi} \exp \left[-b_{FN} \frac{\varphi^{3/2}}{F} \right] \quad (1),$$

где J^{ET} – плотность тока эмиссии, F – напряжённость электрического поля, φ – работа выхода электрона, а a_{FN} и b_{FN} первая и вторая константы ФН:

$$a_{FN} = \frac{e^3}{8\pi h} = 1.541434 \cdot 10^{-6} \text{ [A} \cdot \text{эВ} \cdot \text{В}^{-2}] \quad (2),$$

$$b_{FN} = -\frac{8\pi\sqrt{2m_e}}{3he} = 6.830890 \text{ [эВ}^{-3/2} \cdot \text{В} \cdot \text{нм}^{-1}] \quad (3),$$

где h – постоянная Планка, m_e и e – масса и заряд электрона.

На основе теоретической работы ФН [11], Штерн и др. [23] использовали для анализа экспериментальных данных автоэлектронной эмиссии координаты $\log [I/U^2] - 1/U$. При построении ВАХ в таких координатах зависимость $I(U)$ или $J(F)$ имеет вид прямой линии. Это хорошо согласуется с предсказаниями теории ФН, а также существенно упростило экспериментальное исследование и сравнение полевых катодов. Согласование теории и результатов эксперимента предоставили доказательства существования квантового туннелирования и статистики электронов Ферми-Дирака.

Считая треугольный барьер нереалистичным, Нордгейм использовал барьер, форма которого определялась потенциалом приложенного поля и потенциалом сил изображения (см. Рисунок 1) - барьер Шоттки-Нордгейма (Schottky-Nordheim - SN барьер). Для SN барьера уравнение Шредингера не имеет точных аналитических решений. Поэтому в конце 1928 г [24] Нордгейм использовал JWKB метод или квазиклассическое приближение (Jeffrey approximation) [25] для вычисления коэффициента прозрачности SN барьера.

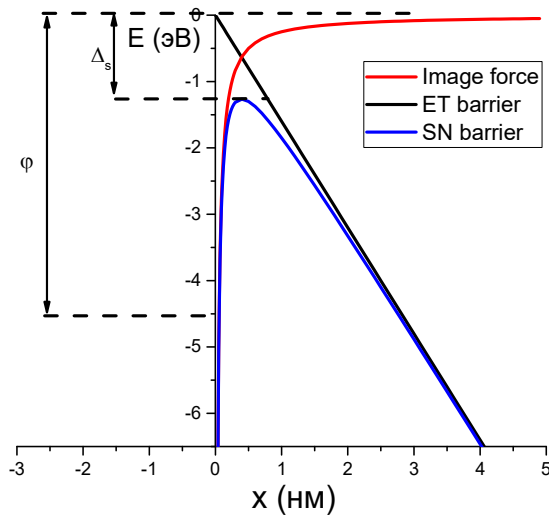


Рисунок 1. – Виды потенциальных барьеров на границе металл-вакуум: Image force potential – потенциал сил изображения – красная линия; треугольный барьер – чёрная линия; барьер Шоттки-Нордгейма – синяя линия.

Величина $\Delta_s = c_s F_L^{1/2}$ показывает насколько уменьшается высота барьера SN по сравнению с треугольным, где $c_s = (e^3 / 4\pi\epsilon_0)^{1/2} = 3.794868 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot (\text{м/В})^{1/2}$ – есть так называемая константа Шоттки. С учётом этого уравнение ФН для SN барьера примет следующий вид:

$$J^{SN} = a_{FN} \frac{F^2}{\varphi} \exp \left[-b_{FN} \frac{\varphi^{3/2}}{F} \vartheta(y) \right] \quad (4),$$

где $y = e(eF)^{1/2} / \varphi$ – параметр Нордгейма – есть отношение уменьшения работы выхода (за счет эффекта Шоттки) к «работе выхода электрона с заданной энергией», а функция $\vartheta(y)$ – это специальная эллиптическая функция или основная барьерная функция Шоттки – Нордгейма. Величина барьерной функции Нордгейма при определённом значении параметра Нордгейма может быть рассчитана с помощью применения теории эллиптических функций. Значения функции $\vartheta(y)$ были табулированы Хьюстоном [26] для диапазона $y \in [0, 1]$, а позднее с помощью первых компьютеров скорректированы Бургесом и др. [27].

1.1.2. Дальнейшее развитие теории полевой эмиссии

Несмотря на то, что расчёты ФН качественно подтверждали результаты экспериментов тех лет, в них не был учтён вклад температуры в плотность тока эмиссии. В 1956 году Э. Мёрфи и Р. Гуд объединили формулы Ричардсона для термоэмиссии и ФН для полевой эмиссии, получив зависимость плотности тока от напряжения для термоавтоэлектронной эмиссии [28]:

$$J^{MG} = J^{SN} \frac{\pi\omega}{\sin\pi\omega} \frac{1}{t^2(y)}, \quad (5),$$

где ω – безразмерный параметр,

$$\omega = \frac{4\pi\sqrt{2m_e k\sqrt{\varphi}t(y)} T}{he F} \cong 9.22 \cdot 10^3 \sqrt{\varphi} \frac{T}{F}, \quad (6),$$

где φ подставляется в эВ, T в К, а F в В/см, а $t^2(y)$ – есть функция скорости падения SN барьера:

$$t(y) = \vartheta(y) - \frac{2yd\vartheta(y)}{3dy}. \quad (7).$$

Диаграмма Мёрфи-Гуда (МГ) позволяет разграничить термоэлектронный, автоэлектронный и термоавтоэлектронный режимы эмиссии (см. Рисунок 2).

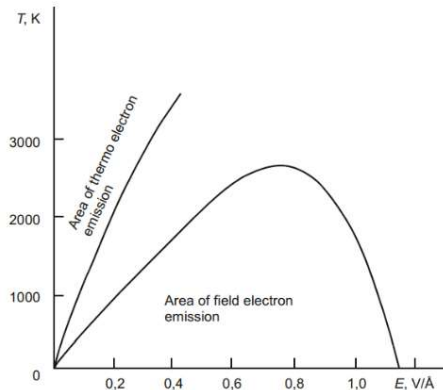


Рисунок 2. – Диаграмма Мёрфи-Гуда. Термоэлектронный и автоэлектронный режимы эмиссии и переход между ними [28, 29].

Необходимо отметить, что при невысоких температурах (~ 300 К) сомножитель $\pi\omega/\sin(\pi\omega) \approx 1$ и уравнение (5) принимает вид уравнения (4). Поэтому для полевых эмиттеров, которые не подвергаются внешнему нагреву в процессе работы, целесообразно пренебречь температурной поправкой.

Дальнейшее развитие теории полевой эмиссии шло по пути уточнения и аппроксимации табличных значений функций $t(y)$ и $\vartheta(y)$, в том числе и аналитическим методом [30]. Аналитическое приближение для барьерной функции Нордгейма, разработанное Дженсенем и Гангули, имеет сложный вид и неудобно при подстановке в показатель степени в уравнении ФН. Простые эмпирические формулы были получены путём подгонки к относительно точным табличным значениям Бургеса [31-33]. Как правило, они хорошо работают в ограниченном диапазоне y , но не полностью отражают математическое поведение функции $\vartheta(y)$, при этом некоторые из них имеют большую ошибку вблизи $y = 1$. Наиболее используемыми приближениями для функций $t(y)$ и $\vartheta(y)$ стали аппроксимации:

- 1) Ч. Спиндта: $t^2(y) \approx 1.1$ и $\vartheta(y) \approx 0.95 - y^2$. [32].

2) Елинсона-Шредника (ES): $t^2(y) \approx 1.1$ и $\vartheta(y) \approx 0.95 - 1.03y^2$ [34, 35]. Такой вариант аппроксимации определяет $\vartheta(y)$ с погрешностью меньше 1% в интервале изменения y от 0.35 до 0.69.

3) Р. Форбса, где функции $t(y)$ и $\vartheta(y)$ выражены с использованием параметра масштабированного барьерного поля $f=y^2$ [36]:

$$t(f) = 1 + \frac{f}{9} - \frac{f}{18} \ln(f) \quad (8),$$

$$\vartheta(f) = 1 - f + \frac{f}{6} \ln(f) \quad (9).$$

4) Приближение Р. Форбса высокой точности [37]. В этом случае функции $v(f)$ и $t(f)$ выражаются через функцию $u(f)$, полученную разложением в ряд в виде суммы многочленов [1a]:

$$v(f) = (1 - f) \sum_{i=0}^5 p_i f^i + f \ln(f) \sum_{i=0}^5 q_i f^i \quad (10),$$

$$u(f) = u_1 - (1 - f) \sum_{i=0}^5 s_i f^i - \ln(f) \sum_{i=0}^5 t_i f^i \quad (11),$$

$$\tau(f) = v(f) + f \frac{4}{3} u(f) \quad (12),$$

где $u_1 = 3\pi/8\sqrt{2} \approx 0.8330405509$, а коэффициенты p_i, q_i, s_i, t_i определены в Таблица 1.

Таблица 1. Коэффициенты разложения в ряд функций $v(f)$ и $t(f)$.

i	p_i	q_i	s_i	t_i
0	-	-	0.0532499727	0.1875
1	0.03270530446	0.1874993441	0.02422225959	0.03515555874
2	0.009157798739	0.01750636947	0.01512205958	0.01912752680
3	0.002644272807	0.005527069444	0.007550739834	0.01152284009
4	0.00008987173811	0.001023904180	0.0006391728659	0.003624569427
5	0	0	-0.00004881974589	0

Другие современные варианты выражения функций $t(y)$ и $\vartheta(y)$, а также их сравнение, представлены в работе [38]. Как будет показано далее, для обработки экспериментальных данных удобно пользоваться приближением Р. Форбса [37].

1.2. Современные положения теории полевой эмиссии

Современные исследования в области полевой эмиссии направлены на решение следующих проблем: уточнение границ режима «чистой» полевой эмиссии и других эмиссионных режимов, установление связи между эмиссионным током и локальными характеристиками эмиттеров, разработка поправок в уравнение для плотности эмиссионного тока для наноразмерных эмитирующих структур, определение показателя степени предэкспоненциального множителя напряжения в эмпирическом уравнении полевой эмиссии.

1.2.1. Режим «чистой» полевой эмиссии

В современном представлении (в нотации Р. Форбса [39]) различают четыре механизма прохождения электроном потенциального барьера на границе твёрдое тело / вакуум: классический надбарьерный, режим поверхностного отражения и барьерный режим – как переходные режимы прохождения электрона сквозь вершину барьера, а также режим прохождения сквозь барьер – глубокое туннелирование или режим «чистой» полевой эмиссии. Каждый режим определяется конкретным эффектом, вызывающим эмиссию электронов: температурой, электрическим полем или их сочетанием. Многообразии режимов прохождения электроном барьера [40] предоставляет набор формул для расчёта коэффициента прозрачности барьера и предсказания значений тока эмиссии из твёрдого тела. Очевидно, что применение несоответствующей тому или иному режиму формулы для анализа экспериментальных зависимостей приведёт к ошибочным и спорным оценкам характеристик полевых катодов. Были предприняты попытки вывести универсальную формулу полевой эмиссии [41, 42]. Так, например, Дженсеном была предложена единая формула для термо-, полевой и фотоэмиссии [41]. Однако использование такой формулы существенно затрудняет обработку экспериментальных данных. Таким образом возникает вопрос о разграничении режимов прохождения электроном потенциального барьера.

Так, электрическое поле, обеспечивающее режим чистой полевой эмиссии, не может быть сколь угодно большим. При определённой напряжённости поля на острие F_L , равной полю снятия барьера $F_R = \varphi^2 \cdot 4\pi\epsilon_0 / e^3 \approx \varphi^2 \cdot 0.694461 \cdot 10^9 \text{ В/нм/эВ}^2$, возникает ситуация, при которой высота SN барьера уменьшается до нуля, соответственно, будет превалировать надбарьерный механизм выхода электронов из эмиттера.

В 2008 году на основе экспериментальных данных В. Дайка и Дж. Тролана [43] для вольфрамового острия с работой выхода 4.5 эВ было установлено соответствие «поведения» эмиттера, т.е. характерных изменений эмиттера и конкретных значений масштабированного барьерного поля $f = F_L/F_R$ (см. Таблицу 2) [44].

Таблица 2. Соответствие характерных изменений состояния эмиттера и значений масштабированного барьерного поля f [44].

Характерный процесс	$1/U, (\text{В}^{-1})$	f
Возникновение эмиссии	$4.16 \cdot 10^{-4}$	0.20
Предел постоянного тока эмиссии*	$2.46 \cdot 10^{-4}$	0.34
Возникновение пространственного заряда	$1.73 \cdot 10^{-4}$	0.49
Предел импульсного тока эмиссии*	$1.42 \cdot 10^{-4}$	0.60
* - без изменения геометрии эмиттера и его разрушения.		

Позднее Р. Форбсом был предложен способ определения (т.н. тест Форбса) является ли наблюдаемая в эксперименте эмиссия электронов холодной полевой эмиссией, которую можно описывать семейством уравнений ФН [45]. Тест основан на вычислении диапазона масштабированного барьерного поля $f_l \div f_2$ по экспериментальным данным с помощью уравнения (13) для минимального и максимального напряжения в эксперименте U_{min} и U_{max} ; и последующим сравнением этого диапазона с табличными полями f_{low} и f_{up} . Допустимые значения полей $f \in [f_{low}; f_{up}]$ для режима полевой эмиссии были уточнены до $f \in [0.15; 0.45]$. В этом диапазоне вольфрамовый эмиттер показывал стабильную эмиссию без его разрушения в постоянном режиме питания [43]. Определение диапазона допустимых значений f для электрического поля, необходимого для полевой эмиссии без значительного вклада в нагрев эмиттера и без перехода к режиму взрывной эмиссии, проводится по следующей формуле:

$$f^{extr} = \frac{-s_t \eta}{s^{fit} X^{-1}}, \quad (13),$$

где s_t - поправочный коэффициент наклона, а X - это измеренная независимая переменная (обычно U_M или F_M , т.е. приложенное напряжение или напряжённость поля в межэлектродном промежутке), которая откладывается в форме X^{-1} на горизонтальной оси графика ФН; S^{fit} - это наклон линейной части графика ФН; η - безразмерный параметр масштабирования, определяющийся как:

$$\eta = b_{FN} c_S^2 \varphi^{-1/2} \quad (14),$$

где c_S - постоянная Шоттки. Попадание значений f^{extr} в диапазон $0.15 \div 0.45$ означает, что эмиттер работает в режиме «чистой» полевой эмиссии.

Проверка экспериментальных данных на соответствие режиму чистой полевой эмиссии с помощью теста Форбса получила признание исследовательских групп и активно используется для надёжного определения эффективных параметров полевых катодов в работах последних лет как для одноострижных эмиттеров [46], так и для эмиттеров большой площади (LAFE) [47-51].

1.2.2. Поправки в уравнении полевой эмиссии для наноразмерных структур

Так как уравнение ФН было успешно применено для обработки экспериментальных данных классических острижных эмиттеров с большим радиусом закругления, его активно используют и для обработки эмиссионных характеристик наноструктур [52]. При этом ряд предположений, сделанных в теории ФН (см. §1.1.1.), подвергаются ревизии и дополнительной экспериментальной проверке. Во-первых, наноструктуры, как правило, не имеют атомно-гладких поверхностей (вершина углеродной нанотрубки или нанопроволоки). Во-вторых, форма туннельного барьера у поверхности структур с высокой

кривизной поверхности, т.е. с радиусом закругления сравнимым и даже меньшим, чем ширина потенциального барьера на границе металл – вакуум, отличается от формы SN барьера. В таком случае электрическое поле у поверхности является неоднородным, а точная форма барьера зависит как от приложенного напряжения, так и от радиуса кривизны острия [53-55].

Фурсей и Глазанов [55] модифицировали теорию автоэлектронной эмиссии ФН для наноразмерных эмиттеров. Было проведено численное решение уравнения Шредингера для туннелирования электронов, а также рассчитаны плотность тока эмиссии и распределение энергии эмитированных электронов для произвольной формы барьера. Они показали, что при характерном размере выступа на эмиттере в 4 и 8 нм (радиус его закругления) ВАХ в координатах ФН (ВАХ-ФН) имеет нелинейную форму, а также существует значительное расхождение с ВАХ, рассчитанными с использованием традиционной теории ФН [11], и это расхождение тем больше, чем меньше радиус закругления.

Киритсакис и Ксантакис аналитически вывели обобщённое уравнение типа ФН, учитывающее кривизну эмиттера в нанометровом масштабе [53]. Это уравнение было разработано для эллипсоидальной формы острия, но может быть применимо к любой форме эмиттера с неоднородностью поверхности на вершине эмиттера. В нем используется обобщённый потенциал для туннельного SN барьера, который имеет дополнительный член 2-го порядка, характеризующий влияние кривизны поверхности [53]. Согласно их выводам, потенциальный энергетический барьер, «видимый» электроном на уровне Ферми, приближающимся к поверхности эмиттера под прямым углом, описывался следующим выражением:

$$U(z) = \varphi - eFz - e^2 / \left[16\pi\epsilon_0 z \left(1 + \frac{z}{2R} \right) \right] + eFz^2/R \quad (15),$$

где R - радиус кривизны эмиттера на вершине, $\epsilon_0 = 8.8541878 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ - электрическая постоянная. Уравнение для плотности эмиссионного тока было выведено с помощью JWKB метода (для оценки вероятности прохождения электронов через барьер) и подхода Мёрфи-Гуда (для вычисления плотности тока) [53]:

$$J(F) = a_{FN} \varphi^{-1} F^2 \left(t(y) + \frac{\varphi}{eFR} \psi(y) \right)^{-2} \exp \left[-b_{FN} \varphi^{\frac{3}{2}} \left(v(y) + \frac{\varphi}{eFR} \omega(y) \right) / F \right] \quad (16),$$

где $v(y)$ и $t(y)$ те же функции, что и в уравнении МГ, а функции $\omega(y)$ и $\psi(y)$ были аппроксимированы с помощью разложения в ряд, аналогично тому, как было сделано в работе [56] для функций $v(y)$ и $t(y)$:

$$\omega(y) \approx \frac{4}{5} - \frac{7y^2}{40} - \frac{y^2 \ln(y)}{100} \quad (17),$$

$$\psi(y) \approx \frac{4}{3} - \frac{y^2}{500} - \frac{y^2 \ln(y)}{15} \quad (18).$$

Основываясь на линейности графиков ФН и сравнении значений R (извлечённых из экспериментальных данных) с изображениями вершин остриёв, полученных с помощью SEM, авторы работы [53] предполагают, что уравнение (16) действительно для эмиттеров с радиусом кривизны более, чем 5 нм в диапазоне полей $3 \text{ В/нм} < F < 10 \text{ В/нм}$ и для работы выхода в диапазоне $3 \text{ эВ} < \varphi < 5 \text{ эВ}$. Также следует отметить, что в предельном случае, когда множитель $\varphi/eFR \rightarrow 0$, что соответствует случаю очень большого радиуса кривизны, уравнение (16) сводится к стандартной формуле МГ.

Недавно Бисвасом и др. было предложено скорректированное выражение для плотности тока [57] с учётом изменённого потенциала (за счёт высокой кривизны поверхности) вблизи вершины острия типа параболоид на цилиндрическом основании [58]. В этом случае скорректированные функции $t_c(f)$ и $v_c(f)$ определялись следующими выражениями:

$$v_c(f) = v(f) + x_F \left(\frac{10}{13} - \frac{2}{11}f + \frac{1}{80}f^2 + \frac{1}{400}f \ln(f) \right) + x_F^2 \left(\frac{10}{11} + \frac{2}{11}f - \frac{1}{6}f^2 + \frac{1}{400}f \ln(f) \right) + x_F^3 \left(-\frac{41}{10} + \frac{39}{20}f + \frac{1}{3}f^2 - \frac{1}{300}f \ln(f) \right) \quad (19),$$

$$t_c(f) = t(f) + x_F \left(\frac{25}{13} - \frac{237}{1100}f - \frac{1}{480}f^2 - \frac{7}{2400}f \ln(f) \right) + x_F^2 \left(\frac{70}{33} + \frac{589}{3300}f + \frac{1}{18}f^2 + \frac{1}{400}f \ln(f) \right) + x_F^3 \left(-\frac{123}{10} + \frac{2929}{900}f + \frac{1}{9}f^2 - \frac{1}{180}f \ln(f) \right) \quad (20),$$

где $x_F = \varphi/eFR$, а функции $t(f)$ и $v(f)$ те же, что и в уравнениях (8) и (9) соответственно.

Также было показано, что уже при характерной кривизне поверхности в 100 нм ошибка между расчётными значениями по скорректированному выражению плотности тока и уравнением МГ может составлять более 10%. Однако достоверных и убедительных экспериментальных данных для подтверждения вышеописанных гипотез так и не было представлено.

1.2.3. Связь эмиссионного тока с локальными характеристиками эмиттера

Закон ФН описывает связь плотности тока и напряжённости электрического поля на поверхности эмиттера. Однако непосредственное измерение величины напряжённости электрического поля на поверхности острия или массива остриёв в эксперименте является довольно трудной задачей. Поэтому для того, чтобы определить связь приложенного напряжения и поля на поверхности эмиттера используют понятие коэффициента усиления поля (FEF). FEF является наиболее важной, первичной характеристикой системы эмиттер–анод и зависит от её геометрии и формы эмиттера.

Исторически напряжённость электрического поля на поверхности эмиттера – F_L определялась с помощью приложенного напряжения к электродам – U_M через т.н. «фактор поля» – β [59]:

$$F_L = \beta U_m = U_m / \zeta_L \quad (21).$$

Позднее было введено понятие локальной конверсионной длины – ζ_L , которая подобно фактору поля β является характеристическим параметром с размерностью длины, но фактически не является физической длиной. В работе [34] вместо β использовалось альтернативное обозначение размерного FEF - константа α : $F_L = \alpha U_m$.

Применительно к острым эмиттерам напряжённость поля на его поверхности связана с приложенным напряжением через «понижающий коэффициент» – k и радиус закругления эмиттера на вершине – r_a [60]:

$$F_L = \frac{U_m}{kr_a} \quad (22).$$

Согласно литературе значения β могут колебаться от 10^4 до 10^7 м⁻¹, а значения k от 5 до 100, и их трудно сравнивать в случае, когда информация о геометрии и размерах эмиттера не приводится или вовсе отсутствует.

В дальнейшем для определения локального поля F_L стали использовать введённый ещё Штерном [23] безразмерный коэффициент усиления поля – γ :

$$F_L = \gamma F_M = \gamma \frac{U_m}{D} \quad (23).$$

Здесь приложенное поле F_M получается путём деления разности потенциалов U_M между основанием острия и противоположным электродом на расстояние между ними – D . В случае маленьких значений D , когда это расстояние сравнимо с высотой эмиттера – h , используют так называемый коэффициент увеличения поля – $\alpha_d = F_L d / U_M$ [61-63], где d есть расстояние от вершины эмиттера до анода. В ситуации когда $D \gg h$ используется наиболее часто встречаемое определение FEF – γ , которое до сих пор остаётся актуальным [64-66].

Другим не менее важным параметром, связывающим локальные характеристики эмиттера и его ток, является площадь эмиссии. Согласно современным представлениям теории полевой эмиссии [67] в произвольной точке на поверхности эмиттера можно записать локальную плотность тока J_L как функцию локальной работы выхода ϕ_L и локального поверхностного поля F_L , определяющего туннельный барьер в данной точке:

$$J_L = \lambda_L J_{kL} = \lambda_L a_{FN} \phi_L^{-1} F_L^2 \exp[-v_F b_{FN} \phi_L^{3/2} F_L] \quad (24),$$

где параметр λ_L – предэкспоненциальный поправочный фактор, учитывающий другие физические поправки (например, температурный эффект, эффект зонной структуры) и все теоретические неопределённости, кроме тех, что напрямую связаны с выбором формы

барьера, а J_{kL} – “kernel” или базовая плотность тока эмиссии. Базовая плотность тока эмиссии отличается от других вариантов записи теоретической плотности тока тем, что в ней отсутствует какие-либо функциональные зависимости в предэкспоненциальном множителе поля в степени κ (в случае ФН уравнения $\kappa=2$).

В случае аналитических и математических моделей криволинейная поверхность эмиттера описывается с помощью так называемого приближения «плоского случая», где теоретическую плотность тока J_C в некоторой характеристической точке С соотносят с предсказанным эмиссионным током I_p с помощью параметра условной площади эмиссии – A_n (см. уравнение (25)). В этом приближении эмитирующая поверхность заменяется понятием условной площади эмиссии, которая соответствует плоскому участку с одинаковым характеристическим полем F_C или полем на вершине F_a , а усиление поля при этом описывается с помощью характеристического γ_C или максимального коэффициента усиления поля γ_a (см. Рисунок 3). Приближение «плоского случая» рассматривается, как референсное (базовое), так как хорошо описывает поведение относительно затупленного острия с $r_a > 100$ нм, предполагая, что его поверхность является атомно-гладкой.

$$I_m = \lambda_C I_p = \lambda_C A_n J_{kC} = A_f J_{kC} \quad (25),$$

где A_f – формальная площадь эмиссии, λ_C и J_{kC} – предэкспоненциальный поправочный фактор и базовая плотность тока эмиссии в точке С, а I_m и I_p - измеренный и предсказанный токи эмиссии. Определённый таким образом параметр A_n зависит как от поля, так и от деталей формы и характеристик поверхности эмиттера.

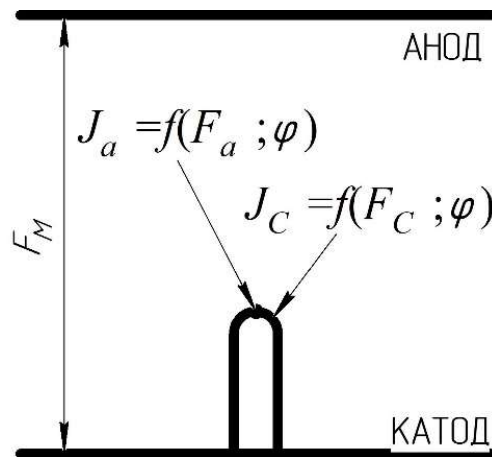


Рисунок 3. – Расположение характеристической точки на вершине острия для одноострийного эмиттера.

Величина формальной площади эмиссии A_f отражает формальную связь экспериментальных значений эмиссионного тока с плотностью тока в характеристической точке С для конкретных значений приложенного напряжения и тока. Текущая оценка

расхождения между теоретическими и экспериментальными токами эмиссии λ_C определяет её значение в диапазоне $0.005 < \lambda_C < 14$ [68]. Величина λ_C для SN барьера лежит в интервале от 0.005 до 11 [69]. Большая часть неопределённости в значении λ_C заключается в трудности применения точных квантово-механически расчётов к реальным полевым эмиттерам с учётом атомной структуры поверхности, даже при использовании упрощённых моделей.

Помимо вышеуказанных способов определения площади эмитирующей поверхности, существуют и другие варианты, например, по картинам свечения полевого эмиссионного проектора [70, 71], по изображениям сканирующего эмиссионного микроскопа [72], а также несколько способов её определения в теоретических расчётах с применением как аналитических вычислений, так и компьютерного моделирования [73-75]. Например, рассчитав распределение плотности тока эмиссии на поверхности острия (с помощью метода конечных элементов) и проинтегрировав её, можно определить интегральный ток эмиссии - $I_n = \int J_L dA$.

Ранее в работе [76] мы привели описание формализма и провели численное сравнение десяти различных способов определения площади полевой эмиссии на примере результатов расчёта эмиссионных токов одноострийного катода, имитирующего углеродную нанотрубку (УНТ) с помощью модели полусферы на цилиндрическом основании.

Важность теоретического и численного определения данного параметра продиктована необходимостью сравнения свойств различных полевых катодов -- чем выше площадь эмитирующей поверхности, тем катод считается более стабильным. Кроме того, существует потребность аппроксимации экспериментальных ВАХ катодов одним уравнением (как правило, это одна из вариаций уравнения ФН), что позволяет охарактеризовать всю ВАХ несколькими эффективными параметрами и предсказать её полный вид.

1.2.4. Извлечение эмиссионных параметров из экспериментальных ВАХ

На практике приходится решать обратную задачу нахождения параметров площади эмиссии и FEF по вольт-амперной характеристике. Будучи определёнными по наклону линейного участка ВАХ (измеренной как минимум для нескольких точек), эти параметры отличаются от теоретических таковых (A_n и γ) и называются эффективными - A_{eff} и γ_{eff} .

В общем виде эмпирическое уравнение для определения эффективных эмиссионных параметров выглядит следующим образом:

$$I_m = C U_m^{K_p} \exp(-B/U_m) \quad (26),$$

где C , B и κ_p – параметры рассматриваемые как константы или же как величины слабо зависящие от U_m . В данном случае переменные с индексом m предполагаются полученными непосредственно из эксперимента, т.е. I_m и U_m – измеренные эмиссионный ток и приложенное к системе электродов напряжение. Параметр « κ » (греч. «каппа») получил название «предэкспоненциальный множитель степени напряжения» [2а].

Наиболее используемым методом для определения A_{eff} и γ_{eff} является метод ФН-графика. В нём проводится анализ ВАХ, построенной в полулогарифмических координатах ФН. Для выражения барьерной функции Шоттки-Нордгейма и функции скорости падения барьера используются приближенные уравнения Елинсона-Шредника – $t^2(f) \approx 1.1$ и $\vartheta(f) \approx 0.95 - 1.03f^2$ [34, 35]. Тогда эмиссионный ток можно записать в виде:

$$I_{m,ES} = A_{eff} 1.1^{-1} a_{FN} \varphi^{-1} (\gamma_{eff} F_M)^2 \exp(1.03\eta) * \exp\left(-\frac{0.95 b_{FN} \varphi^2}{\gamma_{eff} F_M}\right) \quad (27).$$

Процедура расчёта эффективных параметров проводится следующим образом: 1) ВАХ строится в координатах ФН; 2) с помощью теста Форбса на ВАХ-ФН определяется допустимый диапазон напряжений; 3) в этом диапазоне проводится линия тренда; 4) по линии тренда определяются наклон S^{Fit} и отсечка R^{Fit} ФН-графика; 5) по уравнениям (28-30) рассчитываются эффективные эмиссионные параметры.

$$\ln(I_m/U_m^2) = \ln(R^{Fit}) + S^{Fit}(1/U_m) \quad (28),$$

$$S^{Fit} = -0.95 b_{FN} \varphi^{3/2} D / \gamma_{eff} \quad (29),$$

$$R^{Fit} = A_n \tau^{-2} a_{FN} \varphi^{-1} (\gamma_{eff} / D)^2 \exp(1.03\eta) \quad (30).$$

После того как в 2007 году Р. Форбсом была предложена аппроксимация барьерной функции Нордгейма $v(f) = 1 - f + (f/6)\ln f$ [36] разработан новый метод извлечения эффективных параметров из ВАХ – метод МГ-графика [77], который всё чаще используется для обработки экспериментальных ВАХ [78]. Такой вид аппроксимации позволил математически перенести функциональную зависимость v от напряжённости поля в предэкспоненциальный множитель напряжённости поля:

$$I_{m,MG} = A_{eff} 1.1^{-1} a_{FN} \varphi^{-1} (\gamma_{eff} F_M)^{2-\eta/6} F_R^{\eta/6} \exp(\eta) \exp(-b_{FN} \varphi^{3/2} / (\gamma_{eff} F_M)) \quad (31).$$

Здесь, для полного устранения полевой зависимости, функция скорости падения барьера $\tau(f) = 1 + f/9 - (f/18)\ln f$ предполагается равной $\sqrt{1.1}$.

Определение эффективных параметров с помощью метода МГ, т.е. в координатах $\ln(I_m/U_m^{2-\eta/6}) - (1/U)$, проводится аналогично процедуре, используемой в методе ФН-графика:

$$\ln(I_m/U_m^{2-\eta/6}) = \ln(R^{Fit}) + S^{Fit}(1/U_m) \quad (32),$$

$$S^{Fit} = -b_{FN} \varphi^{3/2} D / \gamma_{eff} \quad (33),$$

$$R^{Fit} = A_{eff} 1.1^{-1} a_{FN} \varphi^{-1} F_R^{\eta/6} (\gamma_{eff} / D)^{2-\eta/6} \exp(\eta) \quad (34).$$

Такие «новые» координаты были названы РКФ-координатами [79] или координатами Мёрфи-Гуда [80]. Метод МГ-графика предоставляет более точное определение эффективных эмиссионных характеристик из экспериментальных зависимостей (по сравнению с методом ФН-графика), за счёт лучшей линеаризации ВАХ в полулогарифмических координатах МГ.

Необходимо отметить, что для метода ФН-графика величина степени предэкспоненциального множителя $\kappa_p=2$, в то время как для обработки ВАХ с помощью метода МГ-графика степень предэкспоненциального множителя напряжения равна - $\kappa_p=2-\eta/6$ и может варьироваться в зависимости от работы выхода эмиттера, например, при $\varphi=4.5$ эВ $\kappa_p=1.23$. Здесь индекс p означает, что имеется ввиду приближение плоского случая, то есть геометрия эмиттера и распределение поля по его поверхности не учитывается.

Таким образом существует два метода извлечения эффективных эмиссионных параметров из ВАХ.

1.2.5. Степень предэкспоненциального множителя напряжения

Несмотря на то, что ВАХ в координатах МГ имеет менее искривлённый вид (по сравнению с ВАХ-ФН) даже для идеальных эмиттеров эта зависимость не будет абсолютно прямой линией. Это связано с тем, что другие, неучтённые в теории МГ факторы, вносят дополнительный вклад в зависимость плотности эмиссионного тока от напряжения или же в степень предэкспоненциального множителя напряжения κ , таким образом вызывая отклонение от абсолютной линейности графика МГ. Для ясности в этом разделе обозначим отдельные вклады в интегральное значение κ символом $\Delta\kappa$. В настоящее время известны следующие факторы, влияющие на интегральное значение κ :

А) Зонная структура эмиттера. Трёхмерная модель зонной структуры эмиттера со свободными электронами, использованная при выводе уравнений ФН и МГ (уравнения 4 и 5, соответственно), даёт вклад $\Delta\kappa=2$. Модели, включающие более низкую размерность, и ситуации, связанные с квантовыми ограничениями, могут давать вклад меньше, чем 2.

В) Форма барьера на границе эмиттер-вакуум. Как было показано в работах [81, 82] существуют формулировки теории ПЭ, в которых вклад в κ вносит использование SN-барьера. (см. предыдущий параграф). Таким же образом могут вести себя и барьеры, близкие по форме к SN барьеру.

С) Структура атомарных уровней эмиттера. В подходе Оппенгеймера [83, 84] ПЭ обычно интерпретируется как полевая ионизация орбиталей атомных уровней поверхностных атомов металла. Существующая стандартная теория полевой ионизации

атома водорода [85] предполагает вклад $\Delta\kappa=-1$. Разумно предположить, что теория ПЭ, могла бы давать вклад в диапазоне $-1\leq\Delta\kappa<0$.

Д) Зависимость условной площади эмиссии от напряжения. Как обсуждалось выше, формула для тока эмиссии I_n включает условную площадь эмиссии A_n , которая обычно зависит от напряжённости поля или приложенного напряжения. При этом величина вклада $\Delta\kappa$ будет зависеть от выбранной формы эмиттера и распределения работы выхода. Данный вопрос уже был частично исследован, например, в работах [82, 86-87].

Вопрос определения степени предэкспоненциального напряжения исследовался ещё во времена Фаулера и Нордгейма. С целью получения прямолинейного графика в полулогарифмических координатах экспериментаторы пытались аппроксимировать экспериментальные данные с помощью эмпирического уравнения (26), подбирая произвольные, целые значения κ в диапазоне от -1 до 4 [19, 88]. Современные экспериментальные исследования предполагают нецелые значения κ [77]. Теоретические изыскания также показывают разные значения κ для различных структур типа графена – $\kappa=1.53$ [89], 2D- и 3D-полуметаллов (вещества, занимающие по электрическим свойствам промежуточное положение между металлами и полупроводниками) – $\kappa=1$ и $\kappa=3$ соответственно [90, 91]. В таблице 3 приведена сводка известных значений предэкспоненциального показателя κ .

Развитие теории ПЭ невозможно без определения вклада каждого из вышеуказанных факторов, влияющих на κ . И если влияние фактора формы барьера уже было исследовано, то в настоящее время существуют значительные фундаментальные трудности, связанные с встраиванием зонной структуры, а также структуры атомных уровней эмиттера в теорию ПЭ. Открытым также остаётся вопрос о том, какой именно вклад в интегральное значение κ вносит зависимость условной площади эмиссии от напряжения.

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические значения предэкспоненциального множителя напряжения κ . Для теоретических источников в столбце «категория» буквами А, В, С и D показано, какие из отдельных вкладов, описанных ранее в тексте, были приняты во внимание.

Год	Ссылка	Структура эмиттера	Категория	Полное значение κ
1928	Ошпенгеймер [83, 84]	Атом на поверхности металла	Теор (С)	0.25
1928	Милликэн и Лоритсен [19]	Торированный вольфрам	Эксп	0
1928	Фаулер и Нордгейм [11]	SPME ^a	Теор (А)	2.00
1929	Штерн и др. [23] [анализ данных из [19] ^b	Торированный вольфрам Цилиндр	Эксп	2
1929	Штерн и др. [23]	Заточенная вольфрамовая проволока	Эксп	2
1939	Эббот, Хэндэрсон [88]	Заточенная вольфрамовая проволока ^c	Эксп	4
1939	Эббот, Хэндэрсон [88]	SPME + PEА ^a	Теор (А+D)	3
1958	Ландау, Лифшиц [85]	Атом водорода	Теор (С)	-1.00
2008	Форбс [81]	SPME ($\varphi=4.50$ эВ)	Теор(А+В)	1.23
2014	Джэнсэн [82]	SPME+PEА, Полусфера на плоскости	Теор (А+В+D)	от 1.99 до 2.13
2019	Попов и др. [77]	УНТ LАFE	Эксп	1.65
2020	Анг и др. [90]	2D-полуметаллы Вейля/Дирака	Теор (А+E)	1.00
2021	Лепети [89]	Графен	Теор (А+В+С+E)	1.53
2021	Чан и др. [91]	3D-полуметаллы Вейля/Дирака	Теор (А+E)	3.00
2022	Бисвас [92]	SPME+PEА Одиночное остриё с производной вершиной	Теор (А+В+D)	$3-\eta/6$ [≈ 2.23] ^d

^aSPME = "smooth planar metal-like emitter" – атомно-гладкий плоский металлический эмиттер; PEА = "planar emission approximation" – приближение плоского случая.
^bАнализ экспериментальных данных Милликэна и Лоритсена[19].
^cВ своих «точных измерениях» Эбботт и Хендерсон использовали геометрию «точка-плоскость».
^dЗначение $\kappa=2.23$ относится к эмиттеру с локальной работой выхода 4.5 эВ.

1.3. Современные экспериментальные проблемы в ПЭ

В данном параграфе перечислены основные применения полевых катодов в устройствах вакуумной микро- и наноэлектроники. Обозначены необходимые условия эмиссии и требуемые характеристики для применения полевых катодов, а также определены перспективные материалы и виды эмиссионных структур. Рассмотрены существующие экспериментальные методики, основные фундаментальные и прикладные проблемы исследования полевых катодов.

1.3.1. Требования к полевым катодам в вакуумных устройствах

Сердцем приборов и устройств в вакуумной микро- и наноэлектронике справедливо считается источник электронов. Обычно для получения свободных электронов используются термоэмиссионные катоды. Отсутствие нагрева, высокая скорость отклика, миниатюрные размеры и возможность интеграции в т.н. системы на кристалле (system-on-chip), низкая стоимость изготовления (некоторых конкретных полевых катодов), возможность масштабирования, высокое пространственное и временное разрешение, способность эмитировать электроны в малый телесный угол – все эти особенности полевых эмиссионных источников обуславливают возможность их применения в конечных устройствах в качестве замены термоэмиссионным источникам. Разработка и производство нового поколения вакуумных устройств на основе полевых источников ведётся в следующих высокотехнологичных областях: диагностическая медицина, научные исследования, коммуникации и детектирование, космическая промышленность, системы контроля и безопасности.

Так, например, уже используются коммерческие компьютерные томографы и компактные источники рентгеновского излучения с полевыми катодами, работающими в условиях технического вакуума $\sim 10^{-5}$ - 10^{-7} Торр (в том числе в отпаянных приборах) при пиковых напряжениях до 180 кВ и обеспечивающими токи эмиссии от 7 мА до 30 мА [9, 10]. Сертифицирован коммерческий рентгеновский сканер с небольшим размером фокусного пятна (~ 1 -2 мм), функционирующий на умеренных токах (до 10 мА) в круглосуточном режиме работы «24/7» [93]. Среди существующих сильноточных применений полевых катодов также можно отметить лампы бегущей волны и микроволновые усилители с частотой от 5 ГГц и мощностью от 100 Вт (с эмиссионным током до 121 мА) [94].

В настоящее время использование полевых катодов ограничено их относительно небольшой мощностью (менее 200 Вт), обусловленной низкими операционными токами. Тем не менее такой мощности достаточно для использования эмиттеров в гиротронах для

таких приложений, как динамическая ядерная поляризация и ядерный магнитный резонанс [95, 96]. Например, уже разработан прототип гиротрона с выходной мощностью 0.5 Вт и частотой 0.22 ТГц с источником электронов на основе УНТ, генерирующем ток эмиссии до 30 мА [97]. Протестирована электронно-оптическая система с металл-фуллереновым автокатодом с токами до 40 мА [98]. На её основе спроектирован дизайн гиротрона с выходной мощностью 50 Вт и частотой 0.5 ТГц.

В зависимости от сферы применения, к слаботочным источникам электронов на основе полевых катодов предъявляются различные требования: для прототипов миниатюрных масс-спектрометров [2] - низкие поля начала эмиссии; для дезинфицирующих ультрафиолетовых [3] и безртутных осветительных [4] ламп - большая площадь и однородность эмитирующей поверхности; для датчиков касания [5] и давления [6] - работа в техническом вакууме (10^{-5} - 10^{-7} Торр); для нейтрализаторов заряда в космических аппаратах [7] и систем удаления мусора с орбиты Земли [8] - устойчивость к космической радиации. Общим же требованием, ограничивающим широкое применение автоэммиттеров, является стабильность эмиссии, надёжность и повторяемость ВАХ катода.

1.3.2. Перспективные материалы полевых эмиттеров

Разработка эффективного катода базируется на трёх ключевых моментах: материал, форма (геометрия) и структура катода. Известно, что характеристики полевых катодов в первую очередь определяются физическими и химическими свойствами материалов, из которых они изготовлены. Ведущими группами в полевой эмиссионной науке постоянно ведётся разработка и поиск материала катода, который будет удовлетворять наибольшему количеству требований к его характеристикам. Материал должен обладать низким значением работы выхода электрона, коэффициентом распыления и быть совместим с современными технологиями производства микроэлектроники для успешной интеграции с другими компонентами в источнике электронов при относительно низких затратах.

Наиболее перспективными материалами полевых катодов в настоящее время являются: тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, гафний, тантал, ниобий), полупроводниковые материалы (кремний, оксид цинка, нитрид галлия) и углеродные наноструктуры (графен, углеродные нанотрубки и волокна из них). Широкий диапазон значений работы выхода 4-5.6 эВ данных материалов определяется некоторыми химическими, структурными и кристаллографическими особенностями. Так, например, работа выхода УНТ и графена зависит от хиральности [99]; для кремния от наличия легирующих элементов [100]. Разные кристаллографические грани вольфрама [101] и нитей ZnO также отличаются работой выхода [102].

Вольфрамовые эмиттеры были первыми объектами для изучения непосредственно самого эффекта полевой эмиссии и всё ещё используются для отработки теоретических моделей, а также в качестве источников электронов в электронных микроскопах. Их основным недостатком является образование оксидных плёнок на поверхности, увеличивающих работу выхода электрона.

Наноиглы из оксида цинка (ZnO) выгодно отличаются от эмиттеров из других материалов стабильными химическими свойствами, относительно простым методом синтеза (гидротермальный синтез, термическое окисление), возможностью их размещения как на неорганических, так и на органических подложках [103]. Довольно низкая стоимость производства и хорошая совместимость с технологиями микроэлектроники делает структуры из ZnO перспективными для адресных полевых катодов большой площади. В недавней работе была продемонстрирована работа холодного катода на основе нанопроволок ZnO с диагональным размером 10 см [104]. Наиболее выдающимся преимуществом нанопроволок ZnO является способность выдерживать эмиссионные токи до 1.76 мкА с отдельных нанопроволок [105].

Кремниевые эмиттеры до сих пор остаются актуальными за счёт оптимизированной и воспроизводимой технологии травления, позволяющей точно создавать острия с заданными параметрами. Сами по себе кремниевые острия неспособны долговременно выдерживать большие токовые нагрузки, однако модификация и функционализация их поверхности с помощью металлизации и фуллеренов позволяет увеличить токоотбор до 80 и 110 мА в стабильном и пиковом режимах соответственно [106]. Также на подложках из кремния разработаны широко известные катоды Спиндта с молибденовым покрытием, способные выдерживать значительные эмиссионные токи вплоть до 300 мА [107].

Графеновые эмиттеры имеют низкое пороговое поле эмиссии, высокую плотность тока эмиссии, высокую яркость, долговременную стабильность и воспроизводимую производительность. Эти замечательные свойства обусловлены атомарной толщиной листа графена, высоким аспектным соотношением (отношение поперечного размера к толщине), высокой плотностью и исключительно высокой подвижностью носителей заряда при комнатной температуре. Структуры из нескольких листов графена способны выдерживать эмиссионный ток до 233 мкА без существенного разрушения [108].

С момента открытия УНТ считаются идеальным материалом для полевых эмиттеров за счёт их исключительно высокого аспектного соотношения, высокой электро- и теплопроводности, механической и химической устойчивости (по сравнению с металлическими эмиттерами). Вариативность и разнообразие методов выращивания и нанесения УНТ на поверхность подложки катода позволяет использовать их практически

во всех видах применения полевой эмиссии (от кантилеверов микроскопов до полевых эмиссионных дисплеев).

На сегодняшний день эмиттеры на основе графена и УНТ являются наиболее эффективными с точки зрения получения значительных эмиссионных токов, сравнимых с токами термоэмиссионных (см. Таблицу 4). Также огромное количество статей посвящено изучению свойств и оптимизации технологий изготовления прототипов и устройств на основе УНТ и графена.

1.3.3. Эмиттеры большой площади как перспективные полевые катоды

Теория ФН была разработана для разнесённых на некоторое расстояние плоских металлических электродов, в предположении, что усиление поля происходит на неоднородностях или микровыступах на поверхности электродов. В дальнейшем было обнаружено, что геометрия таких микровыступов значительно влияла на эмиссионный ток. Тогда в качестве эмиттеров стали использовать протяжённые одиночные структуры – иглы или острия, на вершине которых значительно концентрируется приложенное электрическое поле.

С увеличением потребности в более мощных устройствах вакуумной электроники возник вопрос об увеличении стабильного тока эмиссии. На первый взгляд, решение данного вопроса состояло в увеличении протяжённости иглы с целью ещё больше усилить поле на вершине и тем самым повысить значения плотности тока эмиссии и эмиссионный ток. Однако игольчатые структуры с высокими значениями аспектного соотношения и FEF оказались механически неустойчивыми (в сильных электрических полях) и быстро оплавились проходящим через них током эмиссии в результате недостаточного отвода тепла [109, 110]. Кроме того, значительное усиление поля существенно повышало вероятность отрыва острия от подложки за счёт действия пондеромоторных сил [65, 111].

Проблему низкой механической устойчивости одиночных эмиттеров можно решить используя так называемые многоуровневые эмиттеры [17, 112-113] – протяжённые структуры с выступом на вершине в микро или нанометровом масштабе. Такие структуры обеспечивают коэффициент усиления поля, сравнимый с обычно используемыми остриями, демонстрируя при этом большую механическую стабильность благодаря более широкому основанию [114]. В этом случае эмитирующая поверхность ограничена площадью поверхности выступа на вершине эмиттера, а максимальный ток эмиссии ограничен значением приложенного поля, при котором возникает вакуумный разряд на поверхности выступа.

Другой путь увеличения отбираемого эмиссионного тока заключается в увеличении площади эмитирующей поверхности. Было предложено использовать лезвийные полевые эмиттеры (blade-type field emitter - BFE) [115-116, 3a]. Считалось, что эмиттеры-лезвия имеют протяжённую вершину что, в отличие от их игольчатых аналогов, позволяет току распространяться по большей площади, избегая проблем, связанных с экстремальными локальными плотностями тока на небольшой площади. Кроме того, лезвийные эмиттеры обладают лучшим рассеиванием тепла и механической прочностью за счёт большей площади контакта основания лезвия с подложкой.

Хорошо зарекомендовавшим себя способом увеличения площади эмитирующей поверхности является распределение токовой нагрузки по нескольким остриям – т.е. использование многоострийной системы, а именно, массива остриёв т.е. LAFE [32, 107, 117]. LAFE с регулярным расположением одинаковых остриёв демонстрируют высокие эмиссионные токи и интересные эмиссионные характеристики [107], но требуют прецизионной технологии производства, для того чтобы обеспечить исключительную повторяемость геометрии от острия к острию [118, 119]. Даже если острия в LAFE практически идентичны, проблема взаимного экранирования остриёв друг другом остаётся открытой. Острия на краю массива всегда будут иметь более высокий FEF и ток по сравнению с центральными остриями, так как имеют меньше экранирующих их соседей. Поэтому при увеличении приложенного напряжения именно крайние острия подвергнутся разрушению в первую очередь [120]. При этом, необходимо заметить, что эффект экранировки можно с переменным успехом нивелировать уменьшая плотность расположения остриёв – т.е. увеличивая расстояние между остриями в массиве. Проведённые численные расчёты показали, что при увеличении расстояния между соседними остриями в массиве до двух высот эффект экранировки ослабевает [121]. Однако даже такая оптимизация не предотвращает неоднородность индивидуальных FEF и эмиссионных токов между остриями, расположенными на краю и в центре LAFE [122]. Увеличение плотности эмиттеров также не демонстрирует значительного улучшения предельных значений эмиссионного тока. Эксперименты с массивом в виде сплошного покрытия вертикально ориентированных УНТ (т.н. «лес» из УНТ) показали, что эмиссия происходит лишь с нескольких выдающихся над остальными УНТ (до 10% от общего количества нанотрубок [4a]).

В качестве перспективной альтернативы были предложены LAFE со случайным расположением остриёв - плёночные эмиттеры с неориентированными остриями, а также структурированные массивы из кластеров случайно расположенных остриёв. Неориентированные плёночные эмиттеры имеют существенный разброс в геометрических

параметрах и расположении остриёв. Среди преимуществ таких LAFE можно отметить: большое количество эмиссионных центров, простую технологию производства и соответственно, низкую стоимость изготовления. К недостаткам LAFE со случайным расположением остриёв относят: невозможность контроля геометрии и предсказания эмиссионных характеристик, необходимость в активации и отсутствие критериев остановки активации.

Катод в виде массива кластеров имеет повышенное количество краевых остриёв, дающих значительный ток, а их кластерная структура пригодна для использования в адресных устройствах, где необходима работа отдельных участков катода. Недостаток такой структуры заключается в существовании ограниченной плотности расположения остриёв или кластеров на реальной поверхности катода конечных размеров.

Несмотря на описанные недостатки альтернативных видов LAFE, все они демонстрируют наибольшие на данный момент токи эмиссии (см. Таблицу 4). Несомненно, значительную роль в величине тока играют скважность и длительность приложенных импульсов напряжения, так как они определяют время прохождения тока через эмиттер и, соответственно, его разогрева; материал интерфейса подложка/эмиттер, обеспечивающий необходимый электрический и тепловой контакт. Кроме того, триодная конфигурация позволяет значительно увеличить максимальный ток эмиссии за счёт дополнительного вытягивающего электрода. Из Таблицы 4 видно, что наиболее высокие отбираемые эмиссионные токи демонстрируют массивы случайно расположенных УНТ, графена и их гибридов.

Для получения более высоких, а главное стабильных, токов эмиссии требуется исследовать вопросы деградации холодных катодов, их оптимальной тренировки, оптимизации усиления поля на поверхности лезвийных эмиттеров и однородного распределения токовой нагрузки в LAFE.

Таблица 4. Максимальные токи, полученные с полевых эмиттеров большой площади.

Работа	Материал	I_{\max} , мА	E_{\max} , В/мкм	Скважность Длина импульса, мкс	Площадь (материал) катода, мм ²	Давление, Торр
[123]	Массив кластеров из неориент. МУНТ	710	9.6	0.1% 10	-	5E-8
[124]	Плѐнка ОУНТ/Графен (неориент.)	400	13.0	1% 200	62.5 (Нерж.)	6E-9
[125]	Плѐнка ОУНТ (неориент.)	316	10.3	0.2% 10	7 (Мо)	5E-8
[107]	Молибд. Катод Спиндта 50000 остриѐв	300	Триодн. конф.	0.3% 100	78.6 (Si)	1E-10
[106]	Массив Si остриѐв с покрытием Мо и C ₆₀	110	7.3	0.005-0.05% 1	0.275	1E-7
[126]	«Лес» УНТ выращенный на графите	100	13.0	-	6210 (Графит)	1E-7
[127]	Пленка из многослойного графена	32	13.3	10% 3	19.6	1E-7
[128]	Массив кластеров из неориент. МУНТ	31 47	Триодн. конф.	-	9.2 15.5 (Ta/Ti)	1E-9 1E-11
[129]	Массив кластеров из неориент. наноигл ZnO	20	10.2	-	4900 (ITO/стекло)	2E-7

1.3.4. Актуальность новых и специальных методик по исследованию LAFE

LAFE по своей сути представляет достаточно сложный объект для исследования. Общие характеристики катода, воспроизводимость эмиссии и временная стабильность определяются свойствами отдельных эмиттеров в массиве (максимальный ток эмиссии, сопротивление) и взаимодействием между соседними эмиттерами (электростатическое экранирование, электромеханическое взаимодействие). До сих пор классическим подходом к его изучению остаѐтся регистрация и обработка ВАХ. Для того чтобы в полной мере оценить автоэмиссионные свойства LAFE одной лишь записи ВАХ недостаточно, необходимо применять специальные и дополнительные методы исследования. Так, например, сканирующая электронная и просвечивающая электронная микроскопии (СЭМ

и ПЭМ далее) позволяет оценить геометрию и плотность расположения острий [130]. Рентгеноструктурный анализ и спектроскопия Рамановского рассеяния пригодны для уточнения особенностей структуры и состава LAFE [131].

С точки зрения оценки индивидуальных токов и ВАХ отдельных эмиссионных центров полезной является методика полевой эмиссионной микроскопии со сканирующим анодом, размеры которого существенно меньше LAFE и сравнимы с характерными размерами острий [132]. Просканировав поверхность LAFE, возможно составить токовую карту поверхности эмиттера с высоким пространственным разрешением. Однако за счёт малых размеров анода и из-за невозможности одновременно измерять характеристики всех эмиссионных центров, учитывать эффект взаимной экранировки, а также за счёт низкой скорости сканирования поверхности эмиттера, метод считается нецелесообразным для эмиттеров большой площади.

Решение этой проблемы было найдено в использовании полевого эмиссионного проектора (ПЭП) с заменой миниатюрного анода на стеклянный с металлизированным или проводящим покрытием (например, оксид индия-олова - ИТО). На проводящий слой наносится чувствительный к электронному облучению резист [133] или люминофорное покрытие [134]. Метод имеет ряд преимуществ перед вышеописанными:

- 1) Позволяет охарактеризовать включение в работу и интенсивность эмиссии того или иного центра по яркости свечения люминофора.
- 2) Одновременно регистрируются яркости свечения всех работающих эмиссионных центров. Возможность оценки однородности эмиссии и количества работающих эмиссионных центров.
- 3) Большой ресурс люминофора нанесённого на поверхность анода (по сравнению с резистами).

Метод анализа картин свечения не лишён недостатков. К ним относятся выгорание и засветка люминофора при повышенных токах эмиссии.

Тем не менее, сложности возникают при исследовании динамики эмиссии LAFE, когда может происходить изменение состояния эмиттера или его окружения. Поэтому значительный интерес представляет регистрация явлений, сопровождающих работу LAFE: излучение эмиттера в различных диапазонах длин волн, методы анализа визуализации центров эмиссии, масс-спектрометрические исследования.

Всё это привело к пониманию о необходимости создания комплексной методики, сочетающей в себе сразу несколько техник исследования и позволяющей по измеренным макроскопическим значениям тока и напряжения эмиттера определять микроскопические

характеристики, а также делать исчерпывающие выводы о физических процессах, происходящих на наноразмерных эмиссионных центрах.

Наибольший прогресс в создании такой методики достигли научные группы исследователей из Бразилии [135], Германии [136, 137], КНР [138] и США [139]. В ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН в исследовательской группой (рук. д.ф.-м.н. Попов Е.О.) создана ничем не уступающая, а по некоторым параметрам превосходящая зарубежные аналоги комплексная методика по исследованию LAFE (см. описание в Главе 2) [140]. На базе методики разрабатываются, проходят отладку и апробируются новые теоретические и экспериментальные подходы по исследованию полевых эмиттеров.

1.3.5. Причины нестабильности эмиссионного тока

Стабильность работы любого полевого эмиттера несомненно зависит от воспроизводимости и постоянства его эмиссионных характеристик. Воспроизводимость заключается в том, что при приложении к эмиттеру одного и того же напряжения ожидается одинаковое значение отбираемого эмиссионного тока. Существенное изменение значений тока эмиссии от измерения к измерению ограничивает применение эмиттеров, а также затрудняет прогнозирование их времени жизни. Основными причинами нестабильности полевых катодов являются морфологические изменения поверхности эмиттера, воздействие ионной бомбардировки, взаимодействие эмиссионных центров с молекулами остаточного газа. Вышеуказанные причины вызывают как обратимые, так и необратимые изменения в эмиссионных свойствах катодов. Рассмотрим каждую из причин нестабильности подробнее.

Даже небольшое изменение в геометрии острия оказывает существенное влияние на величину эмиссионного тока. Исследования единичной углеродной нанотрубки в качестве одноострийного эмиттера показали, что в процессе полевой эмиссии происходят изменения морфологии как самой УНТ, так и её вершины. Различают три вида таких изменений: переориентация УНТ в пространстве [141, 142], перестройка или постепенное разрушение её вершины [143], полное полевое испарение УНТ или её отрыв с подложки [111].

Переориентация УНТ инициируется при небольших значениях напряжённости электрического поля и является обратимым процессом [142]. В работе [141] с помощью просвечивающего электронного микроскопа при приложении напряжения наблюдалась переориентация МУНТ, закреплённой на вольфрамовом острие. Было показано, что флуктуации эмиссионного тока обусловлены эффектом колебания УНТ при эмиссии электронов. В этом случае эмиссия происходит по «баллистическому» механизму, при котором электроны испускаются группами. Индуцированный полем заряд собирается на

вершине УНТ, при этом сила электростатического притяжения вытягивает УНТ в направлении анода, тем самым уменьшая расстояние до анода. Как только группа электронов эмитируется с вершины, электростатическая сила уменьшается, а форма нанотрубки восстанавливается. Эффект колебания УНТ приводил к колебанию измеряемого тока эмиссии.

Приложение достаточно сильных электрических полей также может привести к необратимым и критическим изменениям в структуре и геометрии УНТ. В «закрытых» УНТ перестройка приводит к деформации углов вершины и образованию выступов, ориентированных нормально к электрическому полю [143]. Такие выступы представляют собой дополнительные центры эмиссии и существенно увеличивают ток эмиссии, что, в свою очередь, отражается на наклоне ФН графика [144, 145].

Дальнейшее увеличение напряжённости поля, в свою очередь, приводит к постепенному удалению «крышки» УНТ, т.е. к открытию УНТ. Авторы работы [146] продемонстрировали процесс контролируемого удаления атомов углерода на конце УНТ. На рисунке 4 показаны ПЭМ фотографии, ВАХ и ВАХ-ФН, записанные во время процесса открытия вершины УНТ.

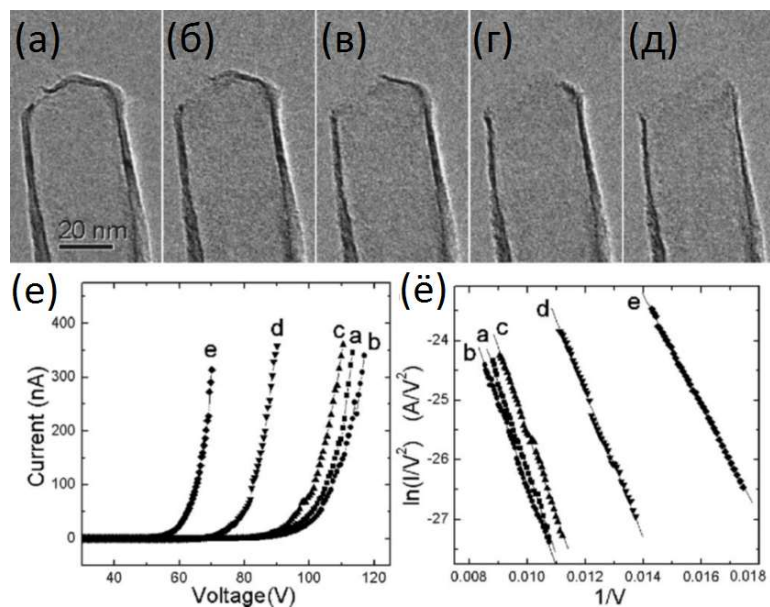


Рисунок 4. – (а)-(д) ПЭМ фотографии, иллюстрирующие процесс разрушения вершины УНТ контролируемым полевым испарением, соответствующие фотографиям (е) ВАХ и (ё) ВАХ-ФН [146].

Токоотбор с УНТ более 10 мкА активирует процесс полевого испарения эмитирующей поверхности УНТ. После удаления вершины открытая ОУНТ будет постепенно становится короче за счёт удаления окончных атомов [142, 147]. Для МУНТ

процесс полевого испарения сопровождается расслоением и расщеплением внешних слоёв [141]. Известны случаи, когда отделившийся слой или несколько слоёв стабилизируют своё положение под некоторым углом (до 90°) и начинают выступать в качестве ещё одного острия. При этом эмиссионный ток существенно возрастает. Также возможна ситуация, когда открепившиеся слои сразу отрываются с поверхности УНТ.

В зависимости от диаметра и высоты УНТ может выдерживать токи до 100 мкА. Полевое испарение будет происходить до тех пор, пока УНТ не сможет выдерживать соответствующую токовую нагрузку для данной конфигурации катод-анод.

Аналогично одноострийным эмиттерам, LAFE также демонстрируют резкие скачки тока обычно, на только произведённых, неактивированных эмиттерах (см. Рисунок 5). На начальном этапе работы эмиттера разрушению подвергаются наиболее выступающие над поверхностью катода эмиссионные центры. По мере увеличения прикладываемого напряжения эти центры не выдерживают приходящейся на них токовой нагрузки и меняют свою геометрию/разрушаются, приводя к перераспределению полей в системе анод-катод.

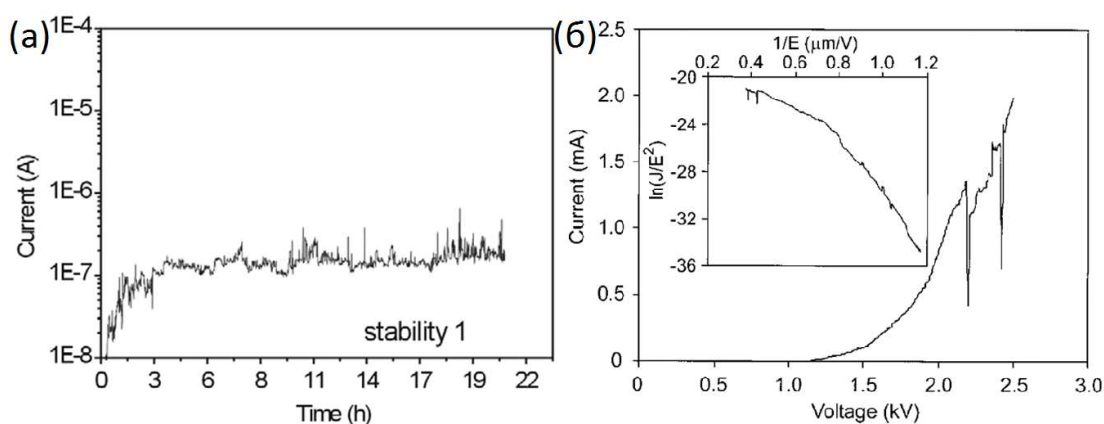


Рисунок 5. – (а) Временная зависимость тока эмиссии участка нетренированного катода на основе плотно упакованных вертикально ориентированных МУНТ [148]. (б) ВАХ и ВАХ-ФН измеренные при разрядах в межэлектродном промежутке для массива УНТ [149].

Возможным решением является тренировка или активация катода при высоких токах или же при многократном измерении ВАХ на необходимом уровне тока. Например, в работе [148] было показано, что последовательное измерение ВАХ в тех же диапазонах напряжения приводит форму ВАХ катода к стандартной экспоненциальной форме (см. Рисунок 6).

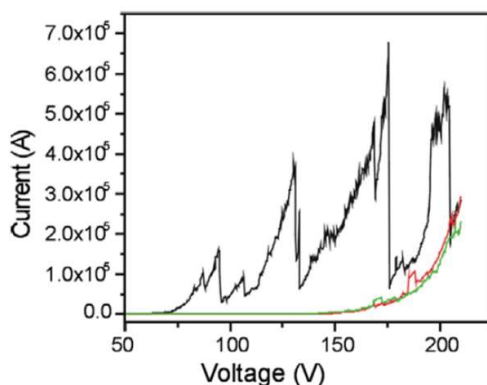


Рисунок 6. – Серия последовательно измеренных ВАХ участка нетренированного катода на основе плотно упакованных вертикально ориентированных МУНТ [148] (чёрная линия – первое измерение ВАХ, цветные линии – последующие измерения).

И если активация эмиттера большими токами способна устранить резкие скачки на ВАХ, то другая причина нестабильности формы ВАХ – влияние остаточной атмосферы на ток эмиттера – до сих пор остаётся нерешённой проблемой.

1.3.6. Влияние адсорбатов на ток эмиттера

Одной из причин нестабильности эмиссионных характеристик LAFE во времени, как при постоянном, так и при переменном напряжении, является активное участие молекул остаточной атмосферы в формировании эмиссионного тока. В работе [150] были исследованы свойства одиночной и нескольких одностенных УНТ, закреплённых на вольфрамовом острие в полевом эмиссионном микроскопе. Авторы наблюдали воспроизводимый эффект смещения ВАХ при удалении адсорбата с поверхности УНТ. Удаление адсорбата с поверхности УНТ контролировалось по изменению картины свечения ПЭМа с помощью люминесцентного экрана при токах ниже ~ 2 мкА. Ступенчатое изменение уровня напряжения приводило к изменению стабильности уровня тока, причём как для одиночной ОУНТ, так и для массива из 15 штук ОУНТ (см. Рисунок 7).

Аналогичное исследование было проведено в работе [151] на примере массива из синтезированных в пламени УНТ. Токи эмиссии достигали 200 мкА (при площади эмиттера ~ 49 мм²). Измерения проводились при остаточном давлении в камере менее $1 \cdot 10^{-5}$ Па. Было отмечено, что при низких токах после повышения уровня напряжения ток плавно растёт со временем, а при высоких – начинает падать (см. Рисунок 8). При ступенчатом понижении напряжения наблюдается обратная картина: на высоких уровнях тока наблюдается рост, а при низких его плавное падение.

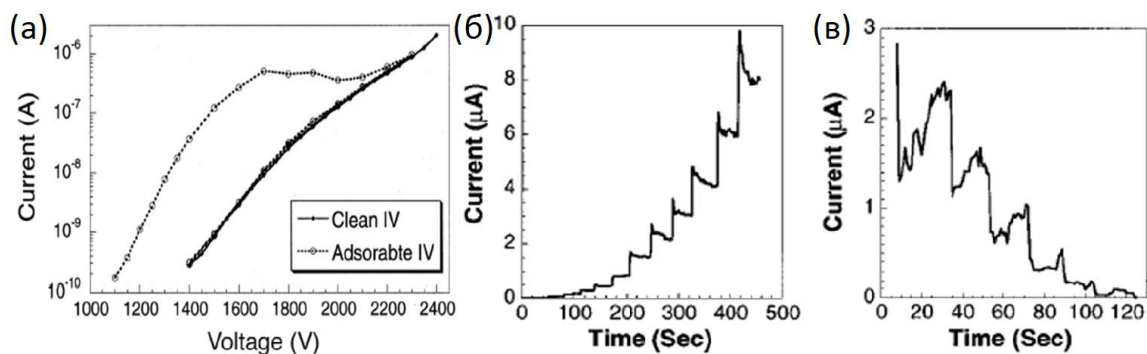


Рисунок 7. – (а) ВАХ одиночной ОУНТ в состоянии с адсорбатом на поверхности и без него. Изменение уровня эмиссионного тока массива из 15 ОУНТ (б) и одиночной ОУНТ (в) [150].

На измеренной ВАХ было выделено три режима эмиссии: (I) режим естественной адсорбции, (II) переходный режим и (III) усиленный адсорбатами режим (см. Рисунок 8). Предполагается, что в области низких токов преобладает естественное состояние адсорбции, так наклон ФН графика практически линейный. В промежуточной области бомбардировка эмитированными электронами вызывает десорбцию молекул газа с поверхности покрытого ИТО стекла. Одновременно сильное локальное электрическое поле на концах УНТ притягивает к себе десорбированные молекулы. Впоследствии, эмиссионный ток увеличивается за счёт реадсорбированных газовых молекул с анода [110], что приводит к увеличению наклона ФН графика. В области высоких токов джоулев разогрев эмитирующих УНТ вызывает десорбцию адсорбированных молекул и смену состояния эмиссии [150].

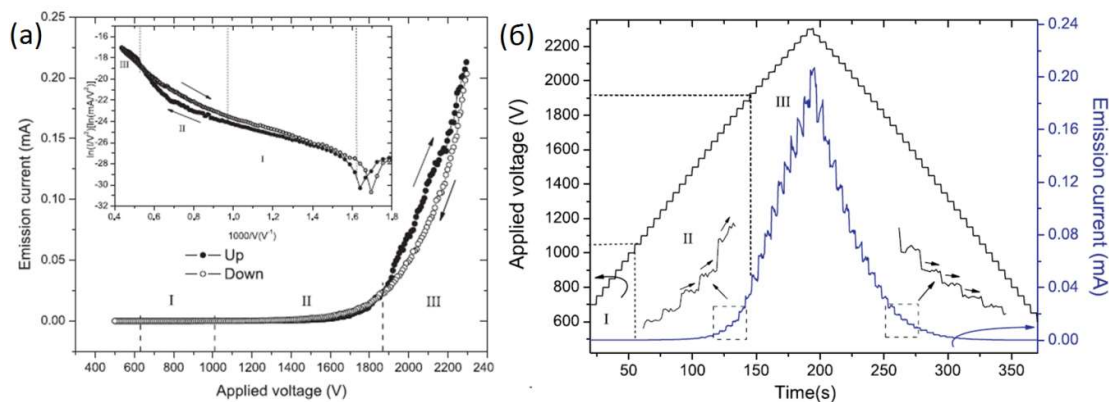


Рисунок 8. – (а) ВАХ, ВАХ-ФН и (б) поведение тока эмиссии массива УНТ при ступенчатом изменении приложенного напряжения [151].

Авторы связали характерное поведение эмиссионного тока с присутствием в системе летучих молекул воды, которые, как считается, улучшают полевую эмиссию, понижая

работу выхода эмиссионных центров. При высоких уровнях тока молекулы воды десорбируются с нанотрубок под воздействием температуры, а при низких – наоборот, осаждаются. Появление в системе молекул воды также связывается с электронно-стимулированной десорбцией молекул с поверхности анода.

Схожее характерное поведение тока при переходных процессах также наблюдалось в работе [152] при исследовании эмиссионных свойств углеродных нановолокон, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы с горячей нитью. Рассмотренный эффект в значительной степени ограничивает применение LAFE. Некоторые технологические решения призваны уменьшить количество молекул газа в системе, на примере массива кремниевых острий n-типа было показано, что работа LAFE в ультравысоком вакууме обладает повышенной стабильностью [153]. Также специальной обработке подвергают поверхности самих LAFE, что улучшает их стабильность. Самым распространённым является прогрев поверхности эмиттера [150, 154]. Однако опция встроенной системы откачки и нагрева в корпусированном приборе не всегда возможна и приводит к значительному удорожанию производства. Поэтому вопрос детального изучения процессов взаимодействия LAFE с остаточной атмосферой с целью управления этими процессами является актуальным.

Выводы к Главе 1

Обзор существующих литературных данных свидетельствует об актуальности и важности решения следующих задач (проблем):

- 1) Устранение расхождения рассчитанных с помощью аналитических выражений, численно определённых и экспериментально измеренных (эффективных) эмиссионных параметров.
- 2) Разработка и верификация новых теоретических и экспериментальных подходов по определению локальных параметров эмиссионных центров LAFE.
- 3) Модификация существующих форм LAFE, и разработка новых эмиссионных структур с оптимальными операционными и основными эмиссионными характеристиками.
- 4) Выявление оптимальных условий активации перспективных LAFE на основе случайно ориентированных УНТ и графена.
- 5) Вопрос детального изучения процессов взаимодействия LAFE с остаточной атмосферой с целью управления этими процессами. Исследование эффектов, определяющих стабильность тока эмиссии.

Глава 2. Объект и методы исследования

В данной главе представлены методы синтеза углеродных наполнителей, а также метод получения многоострийных катодов на основе нанокompозитов. Приведено подробное описание экспериментальной установки по исследованию автоэмиссионных характеристик полевых катодов. Описаны разработанные и использованные в работе программное обеспечение и методики для исследования LAFE. Среди них: методики обработки ВАХ, расчёта эффективных и других параметров эмиссии, обработки картин свечения полевого эмиссионного проектора.

2.1. Объект исследования

2.1.1. Одноострийные эмиттеры

Классическим примером полевого катода являются одноострийные вольфрамовые эмиттеры. С момента появления полевой эмиссионной науки и по настоящее время такие катоды не потеряли своей актуальности, так как до сих пор применяются в качестве источников электронов (например, в сканирующих электронных микроскопах), при этом являясь идеальными объектами для разработки и проверки новых гипотез и поправок в теорию в полевой эмиссии. Поэтому одним из объектов исследования был набор образцов вольфрамовых острий.

Образцы были изготовлены с помощью программируемой автоматической установки электрохимического травления [155], разработанной специально для производства полевых катодов для сканирующего туннельного микроскопа (Брно, Чехия). Метод основан на принципе анодного растворения металлической проволоки в жидком электролите при подаче напряжения [156]. Нанометровые размеры достигались постепенным извлечением конца проволоки из раствора электролита. Вольфрамовые острия представляли собой проволоку диаметром 0.3 мм с близкой к полуэллипсоидальной формой вершины. Согласно СЭМ радиус закругления на вершине острий составил 50-60 нм (см. Рисунок 9) [5a].

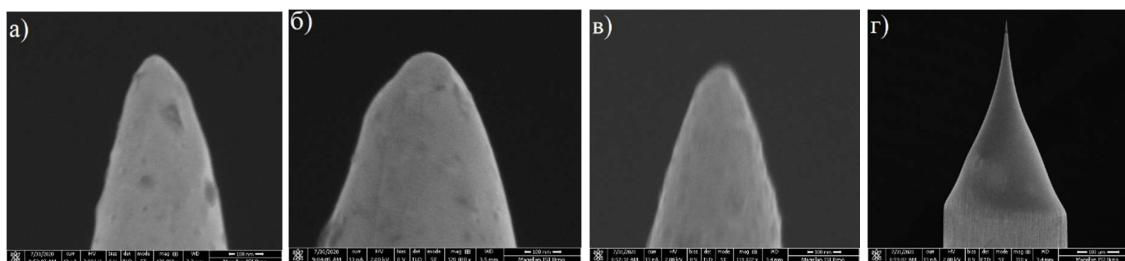


Рисунок 9. – СЭМ изображения исследованных образцов вольфрамовых острий (а) С4 - $r_a=59$ нм, (б) В3 - $r_a=54$ нм, (в, г) С7 $r_a=50$ нм.

2.1.2. Многоострийные эмиттеры (LAFE)

Использование нанокпозиционных материалов в качестве эмиссионной поверхности является весьма перспективным. Концы выступающих над поверхностью нанокпозиции нанотрубок представляют собой наноострия, которые фокусируют на себе силовые линии электрического поля.

Известно, что обычное нанесение порошка УНТ или же графеновых пластин на проводящие подложки не обеспечивает надёжного сцепления. Кроме того, даже УНТ, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы на металлической подложке, имеют тенденцию со временем отрываться от подложки. Для решения этой проблемы авторами работ [157, 158] был предложен простой способ создания эмиттера из плёнок композита непроводящий полимер - полистирол и МУНТ, обеспечивающий удержание УНТ на подложке. Несмотря на непроводящие свойства матрицы композита, такие эмиттеры показали довольно низкие пороговые поля от 1.6 В/мкм до 5 В/мкм.

В качестве LAFE выбраны многоострийные катоды на основе композитов нанокуглеродный материал / полимер, а также эмиттер с выращенным на вольфрамовой подложке УНТ. В роли наполнителя композита были выбраны следующие наноструктуры: многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и многослойные графеновые нанопластины (МГНП). Матрицей нанокпозиции служил полистирол (ПС).

Порошок МУНТ был синтезирован на промышленной установке с помощью метода химического осаждения из газовой фазы на металлоксидных катализаторах при термическом разложении углеводородов. Порошок ОУНТ был получен с использованием промышленного реактора плазмохимического осаждения «Graphetron 1.0» с жидкими электродами [159]. Отличие реактора от химического осаждения из газовой фазы заключается в том, что в качестве электродов дугового разряда вместо традиционных жаростойких твердых материалов используется расплав металла. МГНП были произведены с помощью ультразвукового диспергирования интеркалированного терморасширенного графита [160] в виде водной пасты. Образец МУНТW представлял собой неориентированную сеть УНТ, выращенных на вольфрамовой подложке с нанесёнными на неё слоями Ti (толщиной 10 нм) и Ni (толщиной 2 нм). Данные слои служат катализатором для синтеза УНТ методом газофазного осаждения, усиленного плазмой. Синтез проходил при следующих параметрах: температура 680 °С, давление 2 Торр, время синтеза 10 мин. В камеру подавалась смесь газов Ar, H₂, C₂H₂ и NH₃. Диаметр выращенных УНТ составлял

10–20 нм, длина ~ 3 мкм. В таблице 5 представлены основные характеристики порошков использованных углеродных наполнителей.

Таблица 5. Характеристики использованных углеродных наполнителей

	Производитель, марка	Внешний диаметр /толщина пластины, нм	Длина (размер пластины в плоскости), мкм	Чистота
ОУНТ	OCSiAl, Tuball	3	>10	83%
МУНТW	PECVD (Oxford)	10-20	~3	-
МУНТ	Samsung	14-19	>10	95%
МГНП	ТГТУ, G_111	6-8	2-10	95%

Процесс изготовления нанокompозитной плёнки многоострийного эмиттера большой площади состоит из следующих стадий: (1) приготовление суспензии порошка наноуглеродного наполнителя (УНТ или графеновые пластины) в ортоксилоле; (2) обработка полученной суспензии ультразвуком в течение 8 часов для минимизации количества и среднего размера агломератов наполнителя; (3) растворение полистирола в ортоксилоле, смешивание с ранее полученной суспензией; (4) обработка получившегося состава ультразвуком в течение 8 часов для увеличения равномерности распределения наполнителя в объёме; (5) нанесение суспензии на полированную подложку из нержавеющей стали методом вращающегося столика (см. Рисунок 10).

Концентрация наполнителя в полимерной матрице нанокompозита составляла 10 весовых %. Подложка на столике вращалась с частотой 3000 об./мин, а время осаждения составляло порядка 50 секунд. Эскиз подложки и фотография получившейся поверхности эмиттера изображены на рисунке 10б.

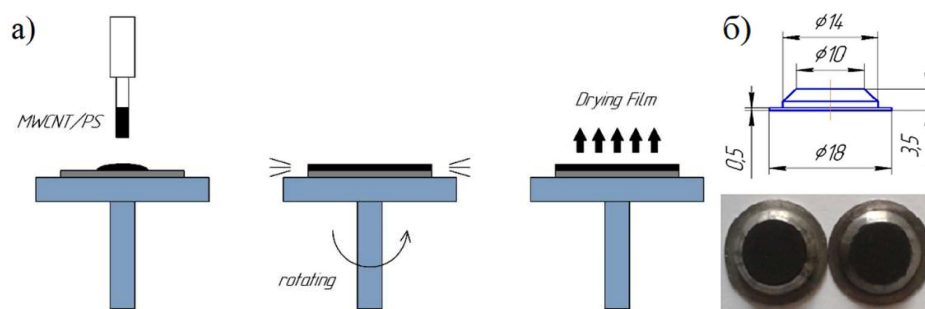


Рисунок 10. – (а) Стадии процесса нанесения суспензии на подложку методом вращающегося столика: нанесение, вращение, сушка. (б) Чертёж подложки и фотография получившейся плёнки эмиттера.

С помощью СЭМ была исследована поверхность образцов многоострийных эмиттеров ОУНТ/ПС, МУНТ/ПС, МУНТW и МГНП/ПС (см. Рисунок 11).

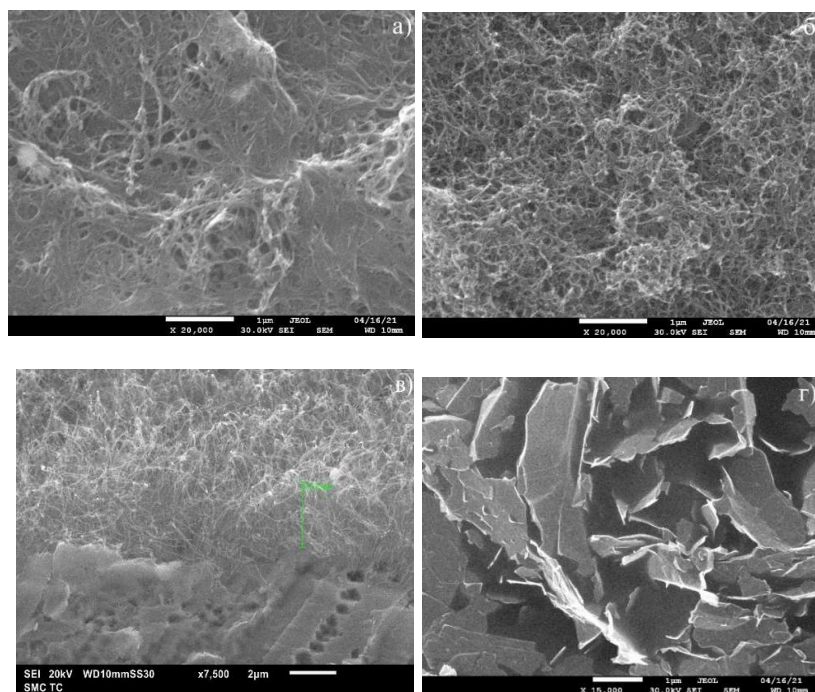


Рисунок 11. – СЭМ изображения поверхности плёночных эмиттеров (а) ОУНТ/ПС, (б) МУНТ/ПС, (в) МУНТW, (г) МГНП/ПС.

Анализ изображений показывает, что поверхность образцов представляет собой сеть запутанных между собой УНТ или случайно ориентированных графеновых пластин, при этом также присутствуют некие образования из множества наноструктур – агломераты, сильно выступающие над поверхностью эмиттера. Такие агломераты, как правило, содержат десятки выдающихся нанотрубок (или графеновых пластин), способных концентрировать на себе электрическое поле и эмитировать электроны. Поверхность образца МУНТW с выращенными на вольфрамовой фольге нанотрубками представляет собой аналогичную сеть с выступающими над поверхностью УНТ.

2.2. Экспериментальная установка

Разработанная в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН экспериментальная установка для проведения исследований LAFE сочетает в себе следующие методики (см. Рисунок 12): сканирование эмиттера высоким напряжением в различных режимах питания, синхронизированную регистрацию и онлайн обработку ВАХ, картин свечения полевого эмиссионного проектора и масс-спектрометрической информации, расчёт микроскопических параметров эмиттера на основе получаемых данных.

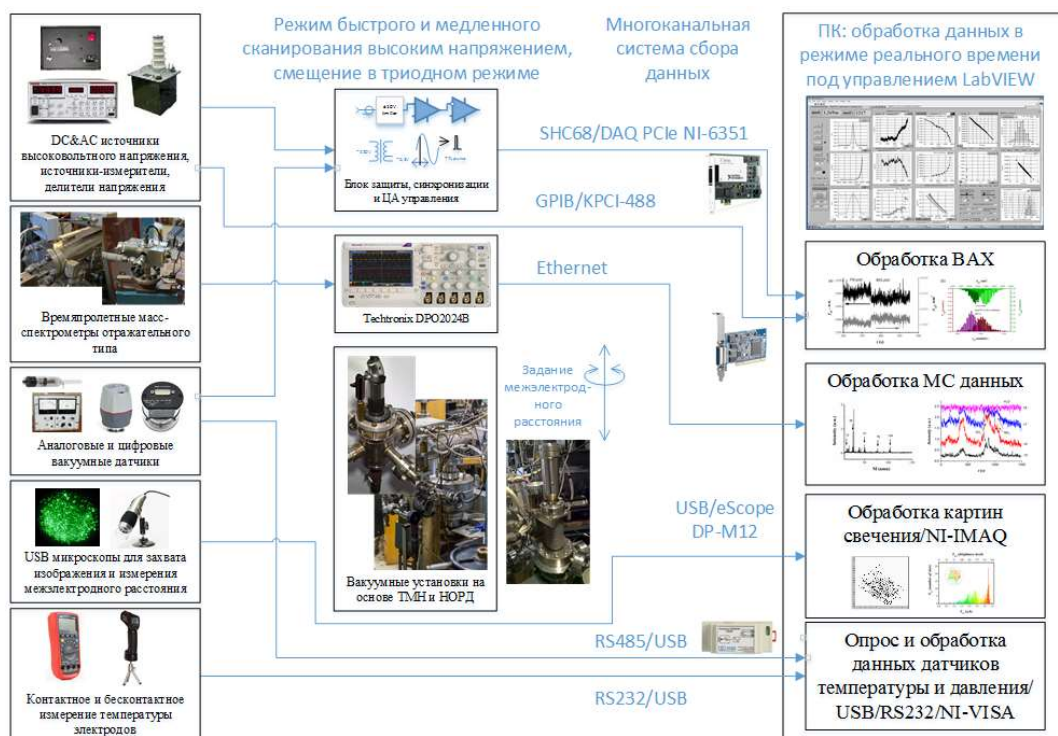


Рисунок 12. – Блок-схема измерительного стенда и методики по исследованию полевых и термоэмиссионных источников электронов

2.2.1. Устройство вакуумного поста

Образцы LAFE были исследованы на экспериментальном стенде для измерения автоэмиссионных характеристик LAFE на основе вакуумного поста, состоящего из турбомолекулярного и магниторазрядного насосов при остаточном давлении в диапазоне $5 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ Торр. Вакуумная схема экспериментального стенда схематически представлена на Рисунке 13.

Пластинчато-роторные насосы 1 и 10 создают предварительное разрежение ($\sim 10^{-2}$ Торр) в турбомолекулярном насосе 3 и экспериментальной камере 7 соответственно. Дальнейшая откачка с помощью турбомолекулярного насоса ТМН-500 позволяет понизить остаточное давление до $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ Торр. Контроль давления в камере 7 осуществлялся термпарным и ионизационным преобразователями и вакуумметром ВИТ-2. Подключённый к камере масс-спектрометр позволяет определять состав остаточной атмосферы, а также выделяющиеся с поверхности электродов вещества. Эмитированные с термокатода электроны ионизируют молекулы остаточной атмосферы, образуя характерные наборы ионов летучих продуктов. Ионы выталкиваются в трубу дрейфа с некоторой начальной энергией, где группируются по массам в т.н. пакеты. Наличие отражателя увеличивает путь ионов от источника к детектору (две микроканальные

пластины). Это в разы улучшает сегментацию пакетов и, соответственно, разрешающую способность прибора. Используемый в установке масс-спектрометр собран на основе электрооптической системы и управляемых блоков питания МС-400 [161], имеет разрешение по массам не менее 200 и чувствительность по амплитуде не менее 10 ppm.

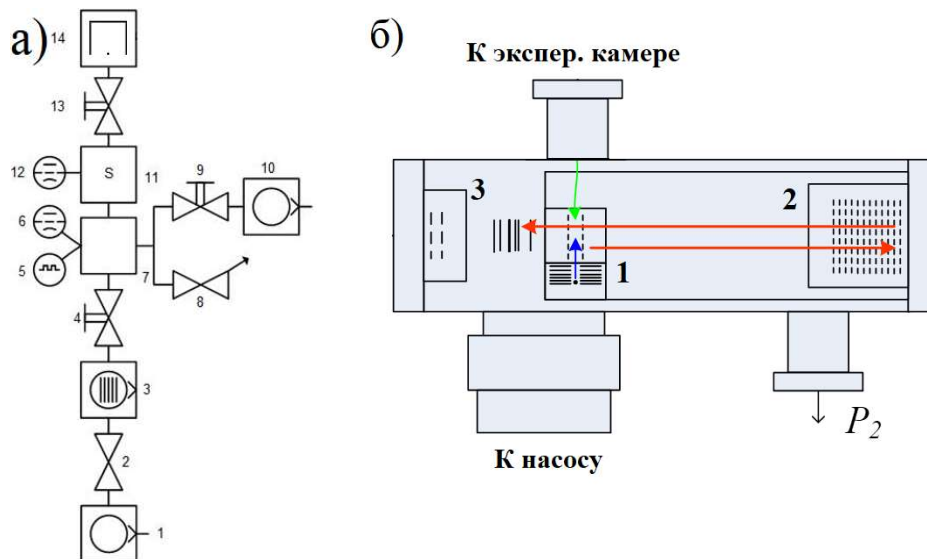


Рисунок 13. – (а) Схема вакуумной части экспериментального стенда. На схеме представлены: 1 – насос пластинчато-роторный 2НВР-5ДМ; 2 – вентиль ДУ-20; 3 – насос турбомолекулярный ТМН -500; 4, 9, 13 – ручные вентили; 5 –термопарный манометрический преобразователь ПМТ-2; 6 –ионизационный манометрический преобразователь ПМИ-2; 7 – экспериментальная камера; 8 – игольчатый натекатель; 10 - насос одноступенчатый пластинчато-роторный 3НВР-1ДУХЛ4.2; 11 - времяпролетный масс-спектрометр отражательного типа; 12 - ионизационный датчик давления AIGX-S; 14 - насос магниторазрядный диодный типа НОРД-100. (б) Схема времяпролетного масс-спектрометра: 1 – источник ионов с вольфрамовым термокатодом, 2 – отражатель ионов, 8 - детектор ионов с микроканальными пластинами.

На время откачки экспериментальной камеры масс-спектрометр 14 отделен от неё ручным вентилем 13. Для увеличения чувствительности масс-спектрометра его откачка осуществляется дифференцированно с помощью магниторазрядного насоса 14.

2.2.2. Устройство экспериментальной камеры

Измерения проводились с использованием двух конфигураций электродов: конф.1 - в стандартной диодной конфигурации с плоским металлическим анодом из нержавеющей стали или тантала, аналогичным по размерам подложке эмиттера, и конф.2 - в так называемом полевым эмиссионном проекторе с анодом, изготовленным из стекла с

нанесённым проводящим ИТО покрытием и слоем люминофора «Светосостав К-49» (см. Рисунок 14). Свечение такого вида люминофора активируется электронным ударом. Под действием эмиттированных с катода и бомбардирующих анод электронов происходит свечение зелёного цвета. Размер микрочастиц люминофора составлял до 10 мкм, а время послесвечения 1-3 мкс.

Контроль межэлектродного расстояния осуществлялся при монтаже системы катод-анод в экспериментальную камеру. Регистрация картин свечения и разрядов в межэлектродном промежутке осуществлялась с помощью длиннофокусного USB микроскопа eScore DP-M15.

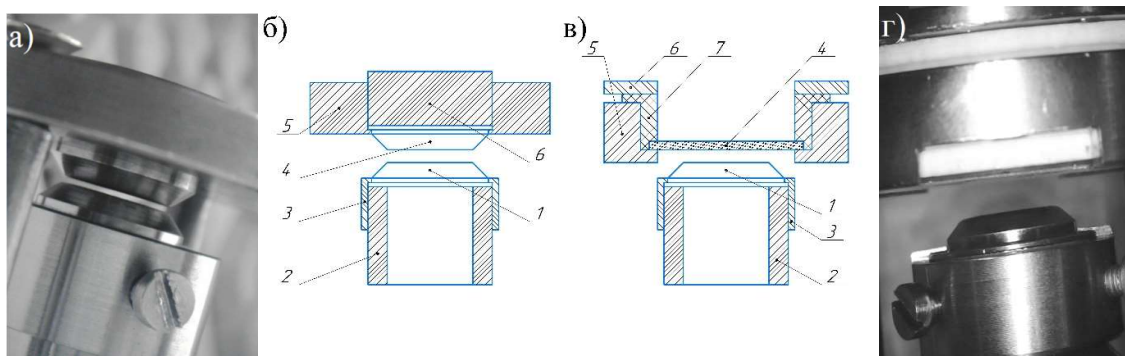


Рисунок 14. – Конфигурации расположения электродов: (а, б) конф.1 с металлическим анодом, (в, г) конф.2 со стеклянным анодом, покрытым ИТО. 1 – эмиттер на подложке, 2 – держатель эмиттера, 3 – фиксатор эмиттера, 4 – анод, 5 – держатель анода, 6 – фиксатор анода, 7 – прижим анода.

Чтобы оценить влияние геометрии электродов на однородность поля в межэлектродном пространстве, было проведено моделирование системы катод-анод в этих конфигурациях. Методом конечных элементов были рассчитаны распределения потенциала и электрического поля на поверхности электродов и в пространстве между ними. Для ускорения расчётов геометрия электродов была смоделирована в 2D-осесимметричной системе. На Рисунке 15 показаны соответствующие результаты расчёта распределения электрического поля для конфигураций 1 и 2. Приложенная разность потенциалов между анодом и катодом в обоих случаях составляла 5 кВ, а расстояние между электродами $D = 300$ мкм.

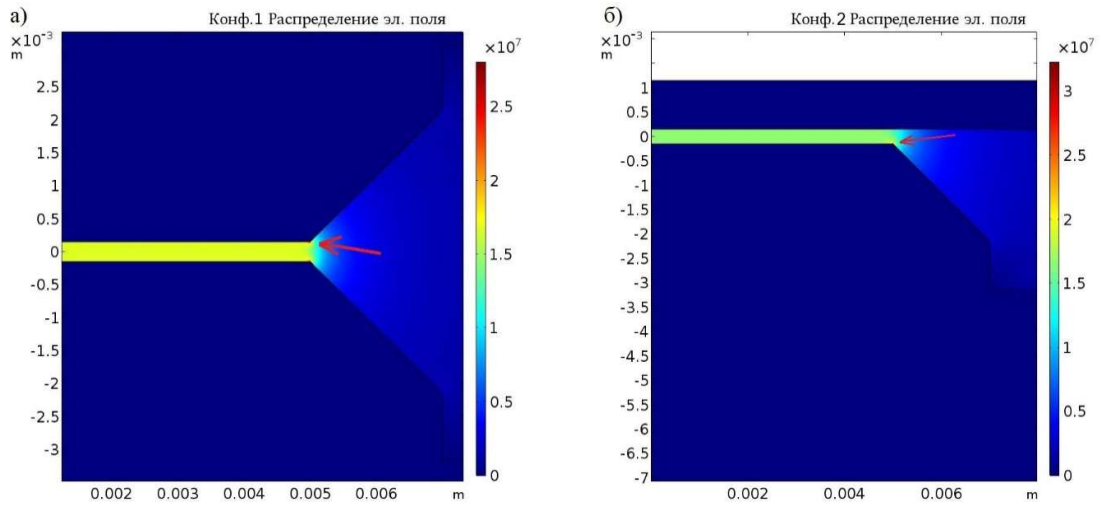


Рисунок 15. – Распределение напряжённости поля в межэлектродном промежутке для двух конфигураций системы: (а) конф.1 и (б) конф.2.

Распределение напряжённости электрического поля для обеих конфигураций практически однородно по всей области между электродами $\sim 1.66 \cdot 10^7$ В/м. Однако усиление поля на краю катода отличается: в конфигурации с стеклянным анодом оно составляет $\sim 3.10 \cdot 10^7$ В/м, тогда как в конфигурации с металлическим анодом $\sim 2.77 \cdot 10^7$ В/м. Такие области (отмечены красными стрелками на Рисунке 15) можно охарактеризовать как места, наиболее склонные к вакуумному пробою.

2.2.3. Схема подачи питания и регистрация сигналов

На Рисунке 16 представлена принципиальная электрическая схема измерительной части установки.

Эмиссионный ток I_{A-K} регистрируется каналом №1:

$$I_{A-K} = I_{R6} = U_{R6}/R_6 \quad (35).$$

Сопротивление R_6 задаётся магазином сопротивлений вручную. Измерение напряжения U_{A-K} происходит на канале №2:

$$U_{R5} = K_u \cdot U_{A-K} \quad (36),$$

$$U_{R5} = U_{R4+R5} \quad (37),$$

$$U_{A-K} = U_{R3+R4+R5} \quad (38),$$

$$K_u = \frac{U_{R5}}{U_{A-K}} = \frac{U_{R4+R5}}{U_{R3+R4+R5}} = \frac{R_{4+5}}{R_3+R_{4+5}} \quad (39),$$

$$R_{4+5} = \frac{R_5 \cdot R_4}{R_4+R_5} \quad (40).$$

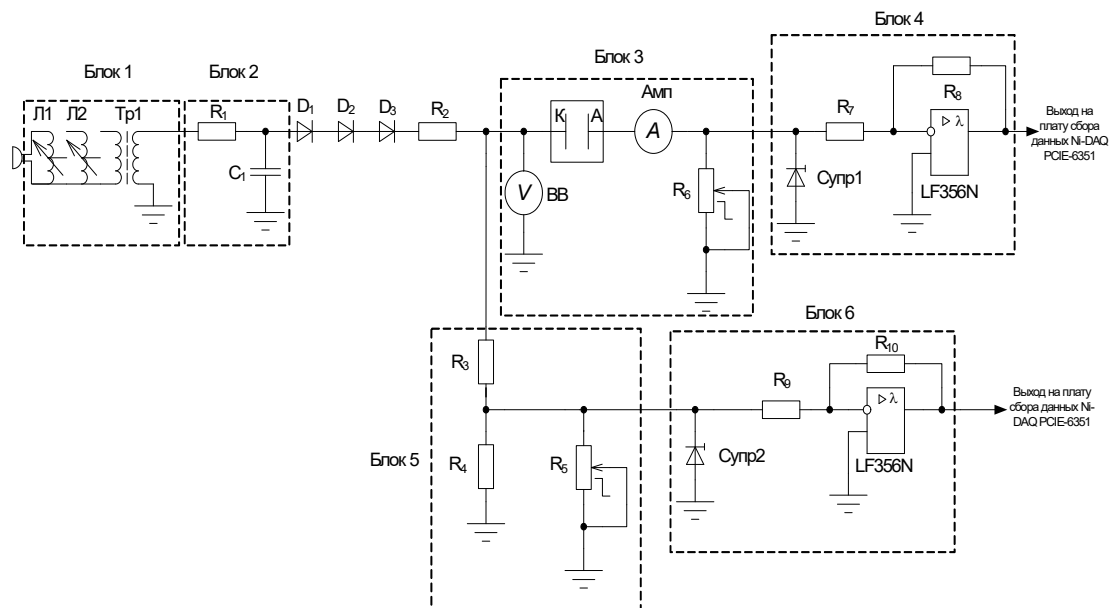


Рисунок 16. – Схема измерительной части: Л1, Л2 – лабораторные автотрансформаторы (0-250 В, 50 Гц); Тр1 - рентгеновский трансформатор АИИ-70; RC-контур: $R_1 = 4 \text{ кОм}$ и $C_1 = 1.7 \text{ нФ}$; D_1, D_2, D_3 - кремниевые, диффузионные диодов ($U_{\max} \approx 6 \text{ кВ}$); защитный резистор $R_2 = 9.8 \text{ кОм}$; сопротивления делителя напряжения и изм. каналов - $R_3 = 33 \text{ МОм}$; $R_4 = 194 \text{ кОм}$, $R_7 = 1.3 \text{ кОм}$, $R_8 = 1.3 \text{ кОм}$; $R_9 = 1.3 \text{ кОм}$; $R_{10} = 2.6 \text{ кОм}$; магазины сопротивлений R_5 : 100-10000 Ом; R_6 : 100-10000 Ом; Амп – амперметр; ВВ- высоковольтный вольтметр; Супр1, Супр2 – супрессоры каналов; LF356N – операционные усилители каналов.

При $R_5 = 10 \text{ кОм}$, $R_4 \gg R_5$ и $R_3 \gg R_5$, поэтому можно записать, что $R_{4+5} \approx R_5$. Тогда коэффициент усиления канала напряжения составит:

$$K_u \approx \frac{R_5}{R_3} = \frac{10}{33000} = 3,03 \cdot 10^{-4} \quad (41).$$

Подача на эмиттер высокого напряжения (амплитудой до 10 кВ) осуществлялась в одном из двух режимов - "быстром" и "медленном". В "быстром" – импульсном режиме используется высоковольтный блок питания на базе рентгеновского трансформатора АИИ-70 с частотой 50 Гц, так что один импульс напряжения полусинусоидальной формы даёт одну ВАХ (см. Рисунок 17). Амплитуда «сканирующего» напряжения задаётся с помощью управляемого лабораторного автотрансформатора. Синхронизация считывающей сигналы платы сбора данных NI DAQ PCI-E-6351 осуществляется цифровым триггером, который управляется фазой сетевого напряжения. Таким образом, достигается огромный поток временных реализаций. Быстрый режим позволяет минимизировать разрушающее воздействие на катод джоулевого тепла, а также набрать статистический материал, дающий более точную оценку характеристик катода.

В "медленном" – постоянном режиме используется блок питания FID Technology (Санкт-Петербург, Гжатская улица, 27). Скорость изменения и форма напряжения задаётся с помощью ЦАП платы NI DAQ PCIe-6351. На рисунке 17 представлены примеры импульсов напряжения, подаваемых в быстром и медленном режимах.

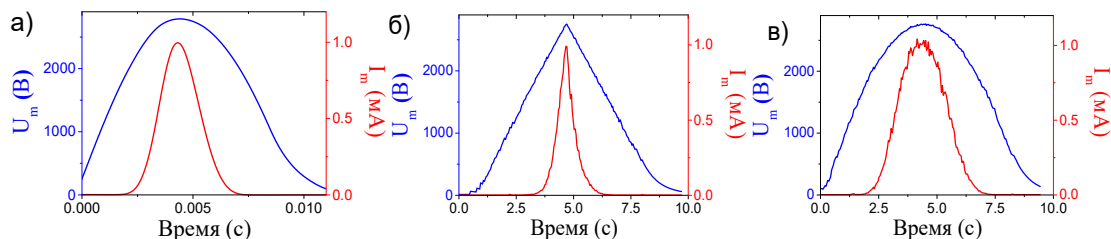


Рисунок 17. – Профили сканирующего напряжения и отклик эмиссионного тока для "быстрого" и "медленного" режимов.

Для регистрации масс-спектров используется скоростной четырёхканальный осциллограф Tektronix DPO2024B, подключённый к компьютеру посредством блока Ethernet. Помимо высокочастотного сигнала, по другим каналам заводятся уровни температуры и вакуума. Синхронизация осциллографа производится от запускающего импульса блока питания масс-спектрометра.

2.3. Программное обеспечение и методики исследования LAFE

Регистрация, онлайн обработка и запись экспериментальных данных происходит в специально разработанной в среде графического программирования LabView2019 программе. Программа включает в себя три независимых, но синхронизированных между собой модуля: модуль записи и обработки ВАХ, модуль обработки масс-спектрометрических данных и модуль регистрации и обработки картин свечения ПЭП. Также для записи МС данных использовалось фирменное программное обеспечение SpecM.

2.3.1. Обработка ВАХ

На Рисунке 18 представлен интерфейс управляющей эмиссионным экспериментом программы с онлайн обработкой и записью данных.

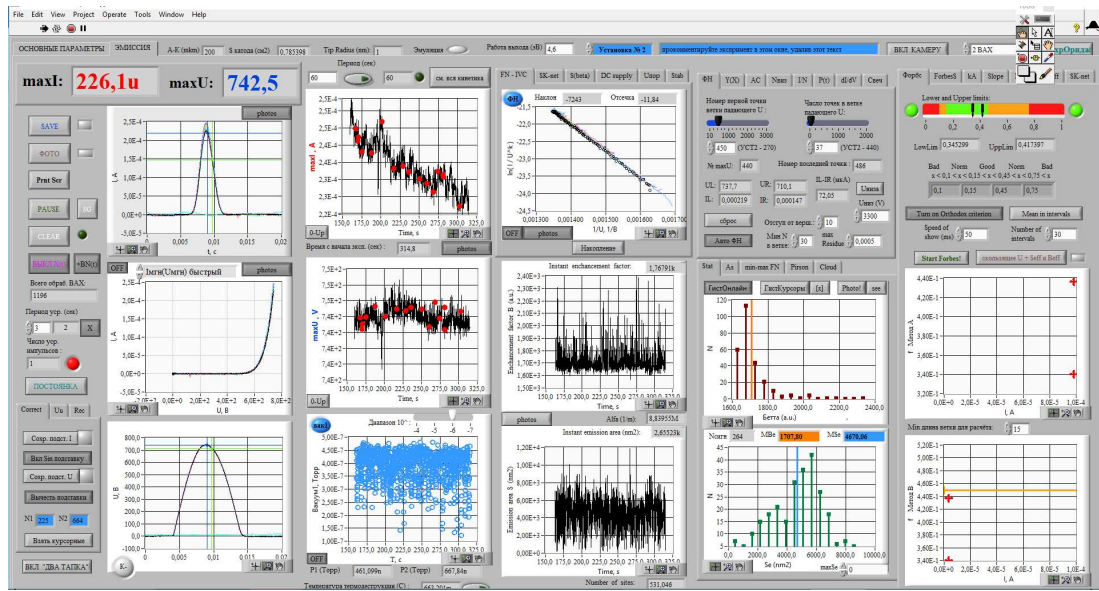


Рисунок 18. – Интерфейс управляющей экспериментом программы: лицевая панель для наблюдения, обработки и записи экспериментальных ВАХ.

В первом модуле проводится регистрация формы импульсов приложенного напряжения, эмиссионного тока и непосредственно самой ВАХ. По коэффициентам линейной регрессии для ВАХ, построенной в полулогарифмических координатах ФН и МГ (см. п.1.2.4.), в режиме реального времени рассчитываются эффективные параметры эмиссионной системы – FEF и площадь эмиссии. Анализ включает в себя построение временных зависимостей величины эффективных параметров и статистических гистограмм (Рисунок 19). Также в режиме реального времени проходит проверка ВАХ эмиттера на соответствие режиму полевой эмиссии [6а] (см. п.1.2.1).

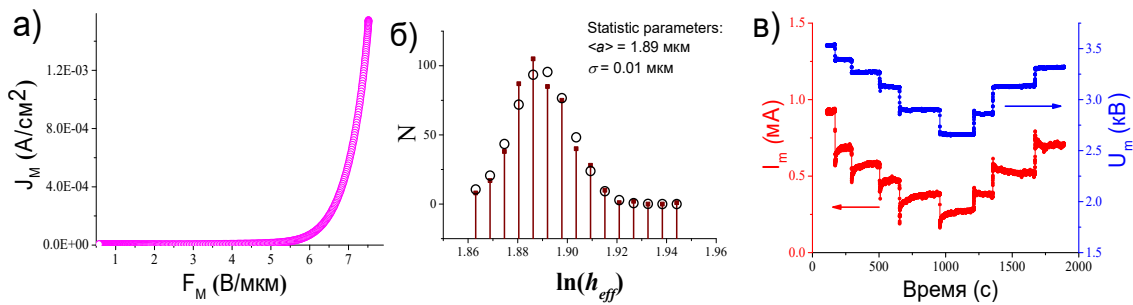


Рисунок 19. – (а) ВАХ зарегистрированная в «быстром» режиме. (б) Статистика флуктуации эффективной высоты эмиссионных центров - h_{eff} LAFE на основе нанокompозита МУНТ/ПС. (в) Ступенчатое изменение приложенного напряжения и уровня эмиссионного тока МГНП. [6а].

Тест проводится по трём измерениям: по значениям верхнего и нижнего напряжения U_m , а также по наклону линии ВАХ-ФН S_{fit} . С помощью этих величин рассчитывается

параметры безразмерного поля f_{low} и f_{up} , которые должны не выходить за рамки допустимых значений [0.15; 0.45].

Реализована запись амплитуды приложенного напряжения, эмиссионного тока и давления остаточной атмосферы от времени для оценки степени стабильности катода.

2.3.2. Методы определения степени предэкспоненциального множителя напряжения κ в эмпирическом уравнении ФН

Отдельным модулем реализовано определение интегрального значения степени предэкспоненциального множителя напряжения κ с помощью методов локального градиента и наименьшего отклонения. В теоретической работе [162] был предложен метод на основе дифференцирования эмпирического уравнения ФН (см. уравнение (26)):

$$\ln(I_m) = \ln(C) + \kappa \ln(U_m) - B/U_m \quad (42).$$

Считая C и B независимыми от напряжения величинами и продифференцировав уравнение (42) получим:

$$d\ln(I_m)/d(1/U_m) = -\kappa U_m - B \quad (43).$$

Значение κ находится из наклона графика в координатах $(U_m^2/I_m) d(I_m)/d(U_m)$ vs U_m . Этот метод получил название метода локального градиента (Local Gradient - LG). Недостатком этого метода является сильная зависимость от шумовой составляющей экспериментальных данных.

Альтернативным методом оценки значения κ является разработанный нами метод локального отклонения (Least Residual method - LR) [163] на основе работы Эббота и Хендерсона [88]. Суть метода заключается в следующем:

- 1) Для выбранного диапазона значений κ , например, в диапазоне [-3; 3], строится ВАХ-ФН $\ln(I_m/U_m^\kappa)$ vs $1/U_m$.
- 2) Каждая ВАХ в таких координатах аппроксимируется линией тренда.
- 3) Для каждого значения κ оценивается статистический параметр - "Res" или «отклонение», который оценивает степень линейности соответствующего графика:

$$Res = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2 \right] / \left[\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \right] \quad (44),$$

где y_i – элемент массива экспериментальных значений Y , \hat{y}_i – элемент массива соответствующих значений линии тренда, \bar{y} – среднее арифметическое значений y_i .

- 4) График оказавшийся «наиболее линейным» (в силу самого наименьшего отклонения) и определяет значение κ .

Оба метода также встроены в первый модуль программного обеспечения для исследования эмиттеров. Кроме того, для LR метода модуль автоматически сканирует степень κ напряжения U_m в координате Y в заданном экспериментатором интервале ($Y =$

$\ln(I/U_m^k)$), строит зависимость Res от k и находит на ней минимум (степень k_0 с минимальным Res). Так как экспериментальное значение k_{expt} оказывается достаточно сильно зависимым от флуктуационного искривления ВАХ-ФН, в модуль расчёта заложена возможность сбора значений k_{expt} и построение статистики с определением наиболее вероятного $\langle k_{expt} \rangle$.

За счёт меньшей зависимости от шумовой составляющей измеренных ВАХ для определения интегрального значения k_{expt} предпочтительнее пользоваться LR методом [2a].

2.3.3. Масс-спектрометрический анализ

Второй модуль обеспечивает регистрацию текущего масс-спектра остаточной атмосферы в экспериментальной камере, т.е. зависимости ионного тока детектора от времени, прошедшего с момента старта ионизации (времени пролёта ионов от источника до детектора). Для удобства время пролёта ионов автоматически переводится в общепринятую величину отношения массы к заряду (m/z) с помощью следующей формулы:

$$m = \left[\sqrt{m_1} + \frac{t-t_1}{t_2-t_1} \cdot (\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}) \right]^2 \quad (45),$$

где t_1 , m_1 и t_2 , m_2 – времена пролёта и соответствующие массы известных компонент на спектре, обычно это пики ионов H_2 и CO , либо H_2O и CO_2 , практически всегда присутствующие, в металлических вакуумных системах [164]. Также реализована возможность установки интересных областей наблюдения на спектре с целью записи кинетики как присутствующих, так и возможных компонент (см. Рисунок 20). Одновременно происходит запись интенсивности выбранных пиков, а также их площади, что позволяет рассчитать парциальные давления компонент, зная общее остаточное давление в камере.

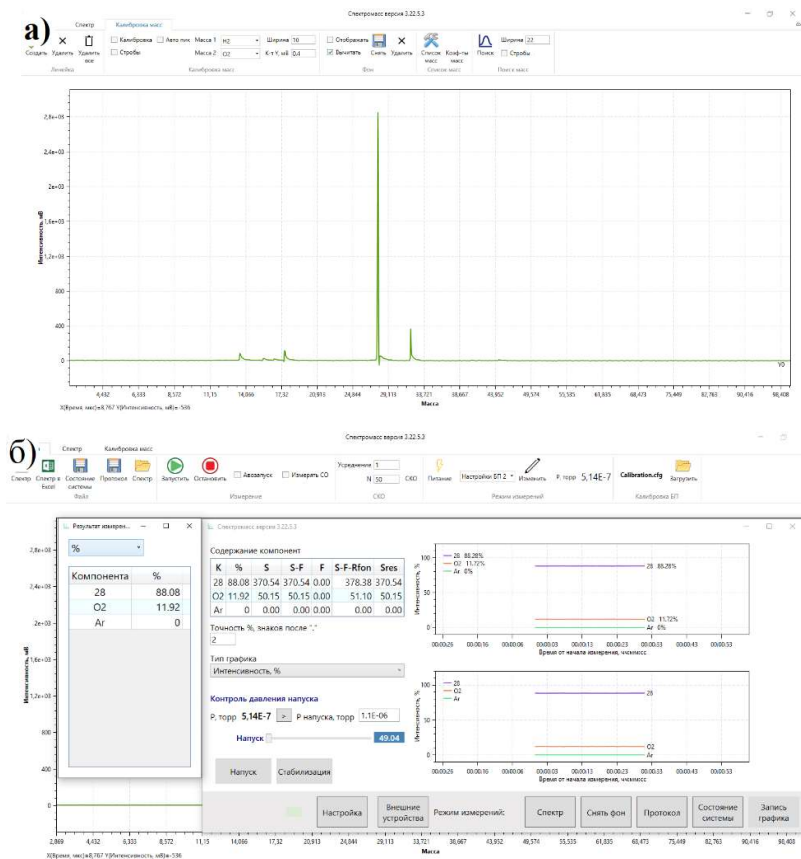


Рисунок 20. – Интерфейс программы наблюдения за (а) масс-спектром и (б) кинетикой выбранных компонент спектра.

Сопряжение масс-спектрометрического анализа и регистрации ВАХ позволяет наблюдать за изменениями состава остаточной атмосферы во время работы эмиттера, а также регистрировать моменты разрушения материала катода по характерным пикам на масс-спектре.

2.3.4. Онлайн обработка картин свечения

В третьем модуле проводится регистрация и обработка картин свечения, полученных на ПЭП. В модуле реализован метод оценки распределения токовой нагрузки по поверхности эмиттера, базирующийся на синхронной регистрации уровня приложенного к образцу напряжения, тока эмиссии и «картины свечения» ПЭПа. Программная обработка зарегистрированных картин свечения проводится с помощью LabView 2019, драйвера NI-IMAQ для USB камер и модуля Vision Development Module. На рисунке показаны этапы обработки картины свечения:

- 1) Регистрация картины свечения люминофорного экрана.
- 2) Перевод картины свечения в градации серого цвета (уровни от 0 до 255).

Выделение областей наблюдения (Region Of Interest - ROI) на картине свечения,

соответствующих центрам эмиссии, от цифрового шума видекамеры с помощью её сглаживания (линейный фильтр IMAQ Convolute VI). Поиск максимумов яркости в ROI на отфильтрованном изображении с помощью скользящего окна (3x3 пикселя).

3) Регистрация и накопление позиций максимумов яркости на картине свечения при стабильном значении тока эмиссии. Накопление позиций максимумов яркости проводится до тех пор, пока количество эмиссионных центров не выйдет на насыщение (см. Рисунок 21).

4) Наблюдение и запись яркости всех зарегистрированных максимумов. Перевод максимумов яркости в локальные токи для каждого эмиссионного центра по формулам:

$$Y_i^m = \max_t(Y_i^{loc}) \quad (46),$$

$$I_i = Y_i^m C = Y_i^m \left(\frac{I_m}{\sum Y_i^{loc}} \right)_{t=0}, \quad (47),$$

где Y_i^m – максимальная яркость центра эмиссии за время сбора, Y_i^{loc} – текущая яркость центра эмиссии, I_i – индивидуальный ток эмиссии, I_m – измеренный ток эмиссии.

5) Построение гистограмм локальных токов и расчёт по ним локальных коэффициентов усиления поля при фиксированном значении площади эмиссии (например, рассчитанным из 3D моделирования).

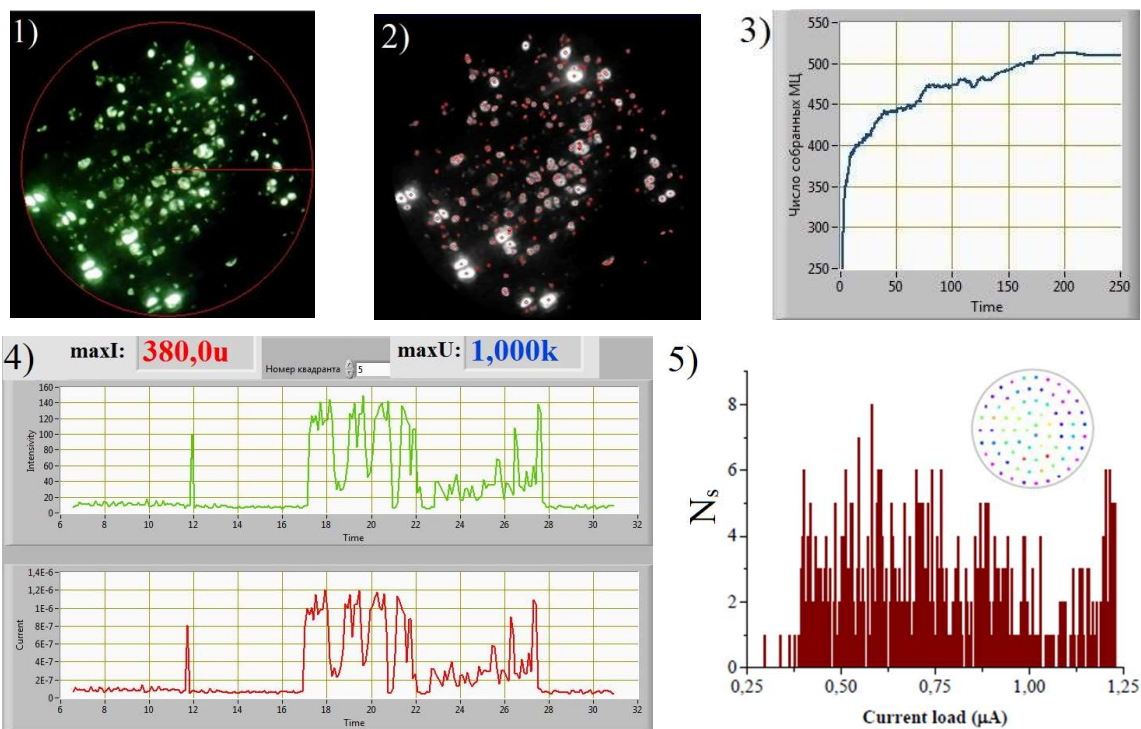


Рисунок 21. – Этапы обработки картины свечения ПЭПа. Описание этапов см. в тексте.

Дополнительно по определённым координатам и локальным токам эмиссионных центров проводится оценка равномерности распределения эмиссионных центров по расстоянию и по углу относительно центра эмиттера, а также оценка распределения токовой нагрузки и яркости по участкам поверхности катода (см. Рисунок 22).

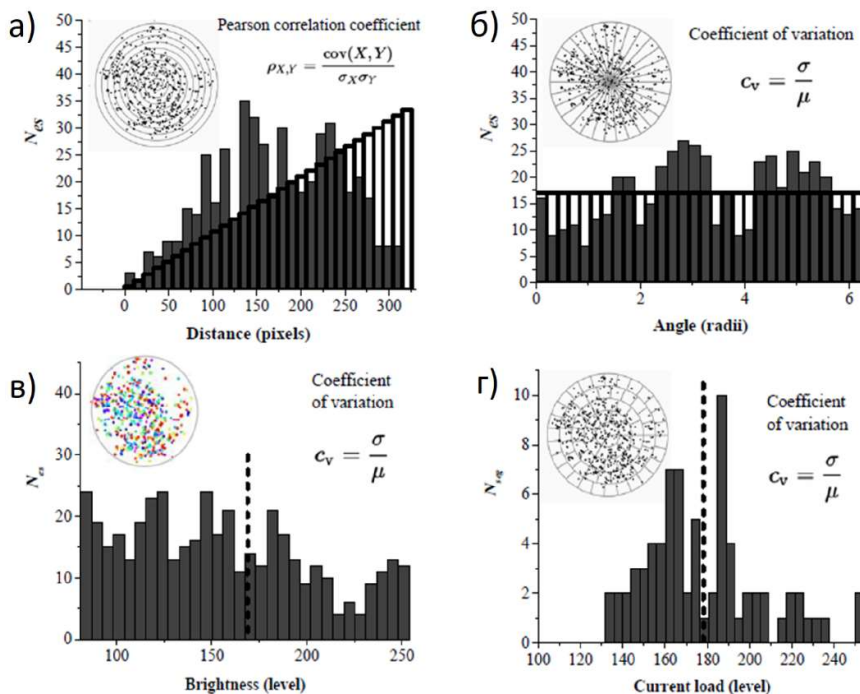


Рисунок 22. – Гистограмма распределения эмиссионных центров по (а) мере удаления от центра катода, (б) углу, (в) по яркости и (г) токовой нагрузке на сегмент. Черными прямоугольниками показаны соответствующие равномерные распределения центров по радиусу сегмента и по углу (от центра краю). Пунктирными линиями показаны соответствующие равномерные распределения по яркости и токовой нагрузке.

Выводы к Главе 2

Разработанная методика способна обрабатывать большие объёмы данных об эмиссионных характеристиках и явлениях, сопутствующих полевой эмиссии непосредственно в ходе эксперимента, обеспечивая экспериментатора недоступными ранее возможностями для анализа и оперативного управления экспериментальными исследованиями. С её помощью возможно построение физико-математических моделей, описывающих поведение полевых катодов в различных условиях их работы. Модульность методики обеспечивает эффективное встраивание дополнительных блоков. Широкие возможности описанных методик открывают возможность разработки и верификации новых теоретических и экспериментальных подходов к исследованию LAFE.

Глава 3. Моделирование полевых эмиттеров различной формы

В начале 21-го века системы инженерного анализа и моделирования стали неотъемлемой частью исследований в области науки и техники. В частности, численный анализ компонентов важен при разработке новых устройств или оптимизации конструкции прототипов, новых материалов и их свойств. В полевой эмиссии — это определение ключевых характеристических параметров эмиттеров и расчёт их операционных характеристик с целью оптимизации различных конфигураций катодно-анодных узлов.

Предметом фундаментального изучения является распределение локального электрического поля по поверхности эмиттера. Зная величину γ_a и распределение поля на вершине, можно предсказать максимальный эмиссионный ток и диапазон рабочих напряжений для конкретного эмиттера.

В данном разделе приведены результаты расчёта эмиссионных характеристик и распределения локального электрического поля по поверхности одноострийных эмиттеров различной геометрии: полусфера на цилиндрическом основании (Hemisphere-on-Cylindrical Post – HCP), полусфера на ортогональном конусе (hemiSphere-on-orthogonal Cone - hSoC), полуэллипсоидальное острие (hemiEllipsoidal tip - Elli), параболическое острие (Parabolic tip – Par), гиперболическое острие (Hyperboloid tip – Hup), а также открытая одностенная УНТ (OpenCNT). Кроме того, были смоделированы и исследованы вопросы оптимизации лезвийных эмиттеров (HCP-, hSoC- и Elli-лезвия), а также массив эмиттеров на основе HCP острий.

3.1. Алгоритм моделирования

Моделирование распределения электрического поля по поверхности эмиттеров проводилось с использованием метода конечных элементов (Finite Element Method – FEM). Этот метод используется для численного решения уравнения Лапласа для конечного числа точек внутри области моделирования. Решение в любой точке внутри области или на её границе можно получить по соответствующей интерполяционной формуле, исходя из заданных граничных условий. Положение точек определяется путём покрытия области решения расчётной сеткой – сеткой треугольников или тетраэдров для двухмерной и трёхмерной систем соответственно. При создании расчётной сетки генерируется большой набор приближенных уравнений, которые связывают значения классического электростатического потенциала в различных узлах (вершинах треугольников). Далее используется численный алгоритм, который циклично минимизирует ошибки в значениях потенциала в точках до тех пор, пока не будет выполнен некоторый «критерий остановки».

Существует широкий спектр программных пакетов, реализующих FEM. В данной диссертационной работе для расчёта и получения распределения электрического поля на поверхности эмиттера было использовано программное обеспечение COMSOL MULTIPHYSICS (v5.3), а именно электростатический модуль AC/DC. Однако описанная здесь процедура расчёта и полученные значения не должны зависеть от использованного компьютерного кода или математического аппарата.

3.1.1. Параметры моделируемой системы

В первую очередь при FEM моделировании требуется определить минимальную область расчёта, окружающую интересующий объект – в данном случае эмиттер. Для заданной геометрии системы минимальные размеры этой области зависят от желаемой точности решения ε . Если границы области моделирования близки к характерным размерам эмиттера (например, соразмерны его высоте), то это в значительной степени может повлиять на расчётные потенциалы за счёт эффектов, возникающих в результате математических условий, применяемых к границам области. Поэтому область моделирования должна иметь такие минимальные размеры $A_{min}=6h(\varepsilon)^{1/3}$ и $B_{min}=5h(\varepsilon)^{1/3}$ (Рисунок 23), чтобы эмиттер можно было считать изолированным. Такой подход позволяет определить FEF с наименьшей ошибкой - ε [165]. В настоящей работе $\varepsilon = 0.1\%$ для всех одноострийных эмиттеров, что даёт следующие размеры моделируемой области:

$$A_{min}=6h \cdot 0.1^{-1/3}=12.93 \cdot h \quad (48),$$

$$B_{min}=5h \cdot 0.1^{-1/3}= 10.77 \cdot h \quad (49).$$

На примере НСР эмиттера рассмотрим условия, применяемые к границам области моделирования. Левая граница моделируемой системы представляет собой ось симметрии. К правой границе применено граничное условие 2-го рода (Неймана), согласно которому нормальная составляющая электрического поля, перпендикулярная этой границе, отсутствует, т.е. $\mathbf{F}_{local} \cdot \mathbf{n} = 0$. Границы симметрии здесь действуют как зеркала [166]; в данном случае (2-осесимметричной системе) это цилиндрическое зеркало вокруг эмиттера в центре системы. Предполагается, что эмиттер является идеальным проводником и поле не проникает внутрь его объёма, поэтому внутренняя часть эмиттера удалена из области моделирования.

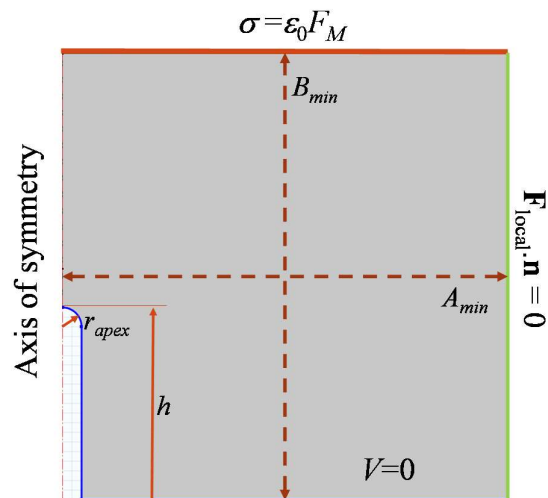


Рисунок 23. – Иллюстрация моделируемой двумерной системы для НСР эмиттера [7a].

Эмиттер и его основание считаются заземлёнными, т.е. потенциал на катоде $V=0$. Верхняя граница системы может быть определена двумя разными способами: как анод, с заданным потенциалом $V=V_A$ (граничное условие Дирихле), или как некоторая плоскость с поверхностной плотностью заряда $\sigma = \epsilon_0 F_M$ (граничное условие Неймана), где ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума. Граничное условие Неймана позволяет значительно снизить время расчёта [165, 7a], при этом решение не зависит от выбора параметров D и d (расстояния от основания и от вершины эмиттера до плоскости анода, соответственно).

Во всех расчётах данной работы выбрано $r_a = 50$ нм (если не указано иное значение), так как это типичное значение для многостенных нанотрубок и нановолокон. Этот радиус достаточно велик, чтобы соответствовать предположению об атомно-гладкой структуре поверхности эмиттера.

3.1.2. Одноострийные эмиттеры

Моделирование одиночных острий проводилось в двумерной осесимметричной системе с эмиттером, расположенным на её оси. На Рисунке 24 показаны системы с hSoC, Ell и НСР моделями эмиттеров. Очевидными достоинствами выбора осесимметричной области моделирования является уменьшенное время расчёта и возможность экстраполяции результатов на трёхмерный случай с помощью «развёртки» результатов на азимутальный угол 2π .

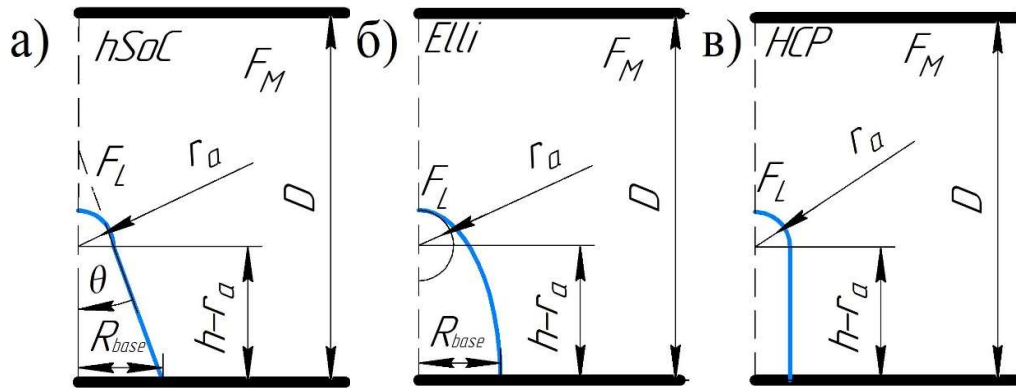


Рисунок 24. – Представление геометрических параметров для (а) hSoC, (б) Elli и (в) HCP эмиттеров. R_{base} – радиус основания эмиттера.

Величина FEF γ_a для различных форм эмиттеров с одинаковым аспектным соотношением $\sigma_e = h/R_{base}$ может существенно различаться. Поэтому, вместо того, чтобы описывать эмиттер через аспектное соотношение сторон, удобнее использовать соотношение между его высотой h и радиусом кривизны на вершине r_a – аспектное соотношение на вершине $\sigma_{apex} = h/r_a$. Для Elli, Par и Нур эмиттеров, представляющих собой поверхности вращения второго порядка, кривизну поверхности на вершине можно описать с помощью вписанной окружности радиуса r_a (см. Рисунок 24б).

Ожидается, что формы эмиттера с одинаковым σ_{apex} будут иметь близкие значения FEF и любое расхождение значений является исключительно результатом экранирования вершины эмиттера его основанием. В таблице 6 приводится пример сравнения значений FEF при $\sigma_{apex} = 250$ и $\sigma_e = 30$ для выбранных форм эмиттера. Стоит заметить, что значения γ_a с одним и тем же σ_{apex} имеют близкий порядок, в то время как γ_a с одним и тем же σ_e существенно различаются.

Таблица 6. FEF рассчитанный для различных форм с разным аспектным соотношением – $\sigma_{apex} = 250$ и $\sigma_e = 30$ [7а].

	γ_a^{HCP}	γ_a^{hSoC}	γ_a^{Elli}	γ_a^{Par}	γ_a^{Hyp}
$\sigma_{apex}=250$	171.24	149.18 $\theta=5^\circ$	101.23	100.26	98.52 $\theta=5^\circ$
$\sigma_e=30$	27.8	95.88 $\theta=1.9^\circ$	290.42	519.88	N/A $\theta=1.91^\circ$

Кроме того, отношение σ_e для hSoC и Нур эмиттеров ограничено значением $\sigma_e < ctg(\theta)$, где θ - половинный угол вершины (образующего треугольника или ограничивающей асимптоты). Например, если $\sigma_e = 30$, то θ должен быть меньше критического полуугла $\theta_c = 1.91^\circ$. Даже когда полуугол $\theta \rightarrow \theta_c$ величина $\gamma_a \rightarrow \infty$, что

затрудняет определение γ_a в окрестности θ_c . Именно по этой причине значение γ_a для Нур с аспектным соотношением $\sigma_e=30$ не удалось оценить.

В данной диссертационной работе геометрия одноострийных эмиттеров была задана в явной форме с использованием параметров r_a , σ_{apex} и θ (см. Таблицу 7). Подробный вывод уравнений из Таблицы 7 представлен в Приложении А.

Таблица 7. Способ задания геометрии острий через параметры r_a , σ_{apex} и θ .

Форма острия	Геометрия σ_{apex}
НСП	$\begin{cases} y_{НСП} = r_a(\sigma_{apex} - 1) + \sqrt{r_a^2 - x^2}, & 0 < x < r_a \\ y_{НСП} = 0, & x = r_a \end{cases}$
hSoC	$\begin{cases} y_{hSoC} = r_a(\sigma_{apex} - 1) + \sqrt{r_a^2 - x^2}, & 0 < x < r_a \cdot \cos\theta \\ y_{hSoC} = r_a(\sigma_{apex} + \csc\theta - 1) - x \cdot \operatorname{ctg}\theta, & r_a \cdot \cos\theta < x < R_{hSoC} \end{cases}$
Elli	$y_{Elli} = \sqrt{\sigma_{apex}(r_a^2 \sigma_{apex} - x^2)}$
Par	$y_{Par} = r_a \sigma_{apex} - x^2 / 2r_a$
Нур	$y_{Нур} = r_a(\sigma_{apex} + \operatorname{ctg}^2\theta) - \operatorname{ctg}^2\theta \sqrt{r_a^2 + x^2} \cdot \operatorname{tg}^2\theta$

Для описания геометрии открытой ОУНТ была использована специально разработанная модель – OpenCNT – цилиндра, с полым окончанием, имитирующая удалённую с вершины фуллерена «крышку» УНТ (см. Рисунок 25). Основными параметрами модели являются: h – высота, r – радиус ОУНТ, w – толщина стенки. Высота стенки ОУНТ на её вершине выбрана в соответствии с предположением, что электрическое поле проникает вглубь ОУНТ на глубину не более чем на расстояние $3 \cdot r$. Для ОУНТ радиус был фиксирован величиной в $r=1$ нм, а толщина стенки $w=0.2$ нм.

Во всех расчётах область при вершине эмиттера была дополнительно детализирована, при этом минимальный размер элемента расчётной сетки составлял не более $w/20=0.02$ нм для моделирования ОУНТ [8а], и не более $r_a/50=1$ нм для остальных моделей (НСП, hSoC, Elli, Par и Нур).

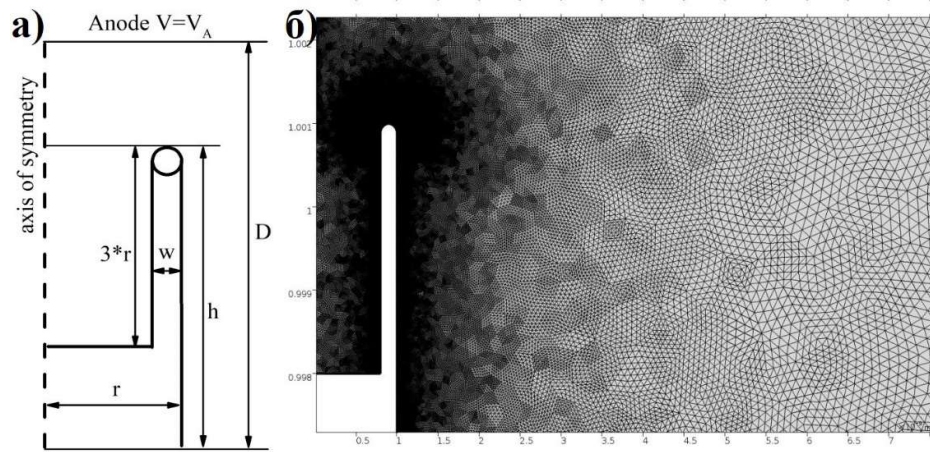


Рисунок 25. – (а) Параметры модели цилиндра с полым окончанием для описания геометрии открытой ОУНТ. (б) Детализация расчётной сетки [8а].

3.1.3. Лезвийные эмиттеры

При моделировании лезвийных эмиттеров была выбрана трёхмерная область расчёта. Размеры области расчёта были скорректированы согласно методу минимального размера домена [165] с поправкой на геометрические размеры лезвий. Граничные условия, применяемые к области моделирования, были аналогичными случаю одноострийного эмиттера (см. пред. параграф). Условие перпендикулярности вектора напряжённости электрического поля вектору нормали (т.е. $\mathbf{F} \cdot \mathbf{n} = 0$), применённое к боковым границам системы, позволяет моделировать только одну четверть системы (см. Рисунок 26).

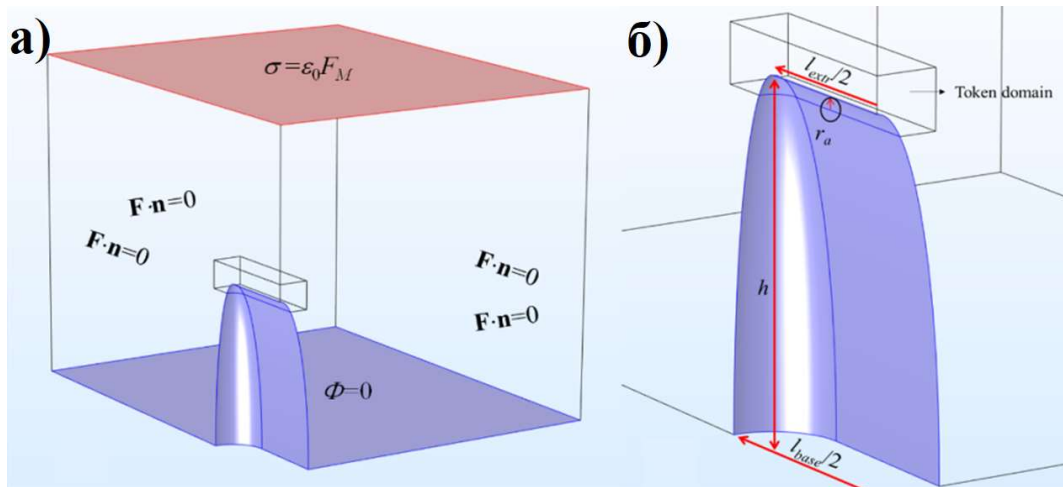


Рисунок 26. – (а) Граничные условия моделируемой системы: сиреневым цветом обозначены заземлённые области (потенциал $V=0$), верхняя граница задана плоскостью с поверхностной плотностью заряда. (б) Обозначения геометрических параметров лезвия (см. текст) [9а].

Геометрически лезвийные эмиттеры можно получить, вытягивая острие перпендикулярно его оси симметрии. На Рисунке 26б показаны геометрические параметры эллипсоидального лезвия: его высота h , радиус кривизны при вершине r_a и длина протягивания l_{extr} . Заметим, что $l_{extr} \rightarrow 0$ в пределе стремится к форме осесимметричного игольчатого эмиттера. Длина лезвия определяется как $l = l_{extr} + 2r_a$. Длина основания лезвия $l_{base} = l_{extr} + 2R_{base}$, где R_{base} есть радиус основания эллипса. В районе вершины лезвия расположен параллелепипед с повышенной детализацией сетки ($\sim r_a/30$).

3.1.4. Массив остриёв

Решение уравнения Лапласа для массива остриёв требует существенно большего времени и вычислительных мощностей. Поэтому при моделировании массива НСР остриёв была использована простая двумерная система – так называемый одномерный массив остриёв (см. Рисунок 27). Помимо типичных параметров геометрии НСР остриёв (h, r_a), в массиве также задаётся параметр расстояния между остриями – L .

Ширина и высота области моделирования соответствовали критериям минимального размера области расчёта [165], при этом ошибка определения FEF составляет менее 1%. Аналогичные одноострийному и лезвийному случаям условия были применены к границам области моделирования (см. Рисунок 27).

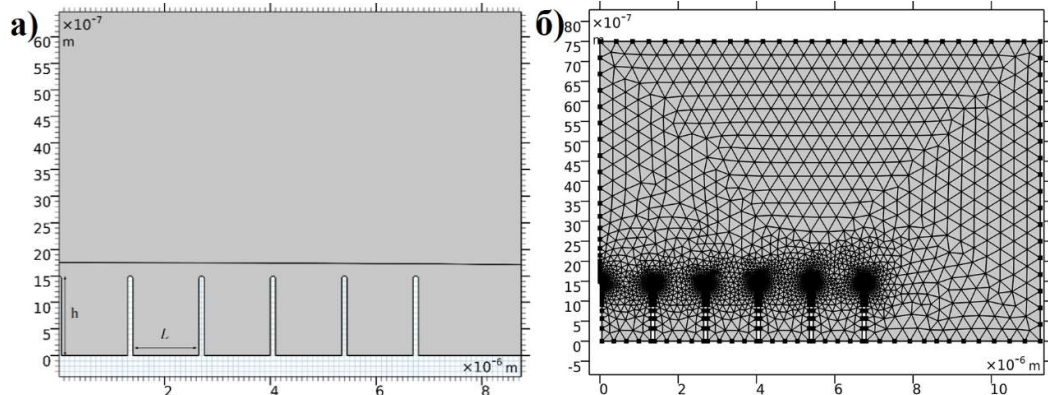


Рисунок 27. – Геометрия массива НСР остриёв. Детализация расчётной сетки.

3.1.5. Построение модельных ВАХ

FEM позволяет рассчитать распределение потенциала и локальной напряжённости поля по поверхности острия. Используя уравнения для безразмерного FEF (уравнение (23)) и одно из уравнений ФН-типа (уравнение (1) или (4)), можно пересчитать распределение напряжённости поля в соответствующие распределения FEF и плотности тока эмиссии. Эмиссионный ток с острия I_n был получен путём интегрирования плотности тока - J_L по всей поверхности эмиттера S . Смоделировав эмиттер в определённом диапазоне полей F_M или напряжений U_m , возможно рассчитать его ВАХ [167].

На Рисунке 28 показаны все этапы расчёта модельной ВАХ для НСР острия. Синей линией указано направление интегрирования от вершины острия к его основанию. В процессе решения стационарной электростатической задачи пакет COMSOL автоматически проводит развёртку осесимметричной системы вокруг оси, интегрируя плотность эмиссионного тока уже по трёхмерной поверхности эмиттера.

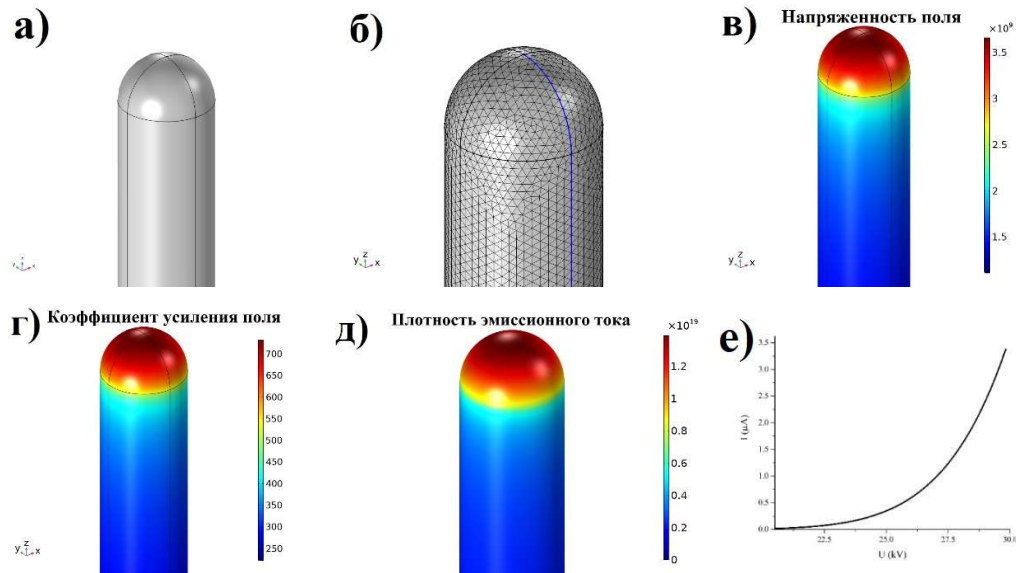


Рисунок 28. – Этапы расчёта модельной ВАХ: (а) построение геометрии острия, (б) построение расчётной сетки; синей линией показано направление интегрирования от вершины к основанию, (в) распределения локального электрического поля, коэффициента (г) усиления поля и (д) локальной плотности тока на поверхности МУНТ. (е) Модельная ВАХ эмиссии по поверхности МУНТ ($r_a=4$ нм, $h=5$ мкм), определённой по формуле ФН.

Во всех расчётах было принято значение работы выхода $\varphi = 4.6$ эВ, если не указано иное значение. Используемый диапазон приложенного напряжения соответствовал значениям масштабированного барьерного поля $f_a \in [0.15; 0.45]$. Этот диапазон гарантирует, что эмиттер работает в режиме «чистой» полевой эмиссии, т.е. эмиссия происходит без его разрушения и эмиссионный ток не превышает критических значений (см. §1.2.1), как это было определено Р. Форбсом в работе [45].

3.2. Одноострийные эмиттеры

В ранних теоретических работах по расчёту локального поля на вершине одиночных эмиттеров поверхность вершины эмиттера описывалась как сфера с определённым радиусом r на высоте h от плоскости катода. Например, модель плавающей сферы (Floating Sphere - FS) использовалась для расчёта FEF на протяжённых структурах с помощью формулы $\gamma_a = h/r + n$, где $n = 2$ или 3 [168]. Преимущество модели плавающей сферы

заключается в существовании аналитического решения и её универсальности. Но, как было показано Коккоракисом и соавторами [169], эта модель не учитывает экранирующие свойства основания эмиттера, и значения γ_a получаются сильно завышенными. Коккоракис и др. использовали модель вертикального массива соприкасающихся сфер [169] для расчёта γ_a с учётом эффекта экранирования верхушки острия его основанием. Закрытая УНТ была смоделирована с помощью вертикального массива одинаковых сфер, радиус которых был равен радиусу нанотрубки. В результате было получено следующее выражение для $\gamma_a=5.93+0.73\cdot\sigma_e-0.0001(\sigma_e)^2$. На смену массиву из вертикальных соприкасающихся сфер пришла НСР модель, более детально описывающая геометрию закрытых УНТ [64, 170]. Эджкомб и др. методом конечных элементов провели численные расчёты γ_a с помощью НСР модели и уточнили формулу Коккоракиса - $\gamma_a=1.2\cdot(\sigma_e+2.15)^{0.9}$ в широком диапазоне аспектного соотношения $3 < \sigma_e < 3000$ с точностью до 3% [171]. Используя метод граничных элементов, Рид и др. получили ещё одну аппроксимацию для FEF НСР модели [170] $\gamma_a=1.0782\cdot(\sigma_e+4.7)^{0.9152}$, которая находится в согласии с результатами работы [171]. Для аспектного соотношения сторон $\sigma_e = 100$ максимальное отклонение FEF составило 2%. Таким образом можно считать, что модель НСР даёт надёжные результаты в широком диапазоне аспектных соотношений $10 < \sigma_e < 2000$.

Модель hSoC детально описывает ячейки катода Спиндта [32]. В связи с популярностью катодов Спиндта, модель hSoC широко применялась для предсказаний эмиссионных свойств ячеек с триодной конфигурацией с использованием методов конечных элементов [172]. Дайк и Долан заменили полусферу и сферу на ортогональных конусах на эквипотенциальную поверхность, близкую к геометрическому профилю эмиттера [59]. В этом случае FEF определялся как функция потенциала подходящей эквипотенциальной поверхности и геометрических параметров острия.

Другой хорошо изученной моделью является острие, полученное вращением полуэллипса вокруг своей оси. Такая геометрия особенно важна, так как это единственная форма острия, имеющая аналитическое решение для расчёта FEF на вершине [173].

$$\gamma_a^{Elli} = \frac{(\sigma_e^2 - 1)^{3/2}}{\sigma_e \ln(\sigma_e + \sqrt{\sigma_e^2 - 1}) - \sqrt{\sigma_e^2 - 1}} \quad (50).$$

Существует несколько вариантов уравнения (50) с другими безразмерными параметрами вместо соотношения сторон σ_e , например, с использованием эксцентриситета эллипса [174], но все они дают близкие результаты [167]. Кошмаль показал, что при $\sigma_e > 100$ уравнение (50) можно упростить до следующего выражения [175]:

$$\gamma_a^{Elli} = \frac{2\sigma_e}{\ln(4\sigma_e) - 2}. \quad (51).$$

В этом случае относительная погрешность между уравнениями (50) и (51) составила не более 1.7% [175].

Кантилеверы для микроскопов, устройств нанолитографии и других одноострийных автоэмиссионных источников электронов могут быть представлены остриями, имеющими параболическую и гиперболическую формы [176, 177].

Таким образом, можно выделить 5 основных, наиболее используемых геометрий эмиттеров (см. Рисунок 29): полусфера на цилиндрическом основании (HCP), полусфера на ортогональном конусе (hSoC), полуэллипсоидальное острие (Elli), параболическое острие (Par), и гиперболическое острие (Hyp) [1a, 7a].

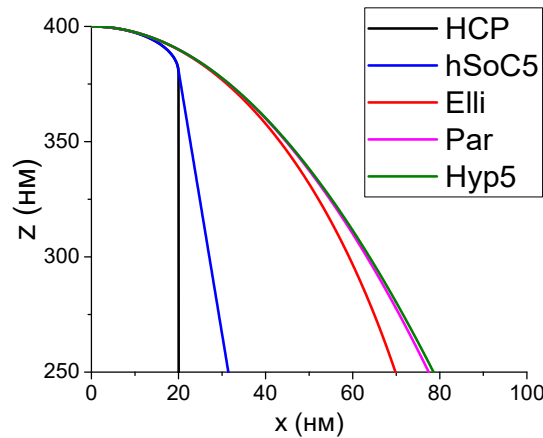


Рисунок 29. – Основные формы одноострийных эмиттеров с одинаковым σ_{apex} [1a, 7a]: HCP, hSoC, Elli, Par и Hyp. Hyp и Par острия построены с половинным углом вершины $\theta = 5^\circ$.

Особым случаем одноострийного эмиттера является открытая ОУНТ. Коккоракисом и др. была разработана модель для описания геометрии открытой УНТ с помощью цилиндрического массива соприкасающихся сфер [169]. Расчёты показали, что FEF открытых ОУНТ в три раза больше закрытых (при прочих равных параметрах). Позднее была представлена работа [178], в которой открытая ОУНТ описывалась как цилиндрический массив из N одинаковых соприкасающихся тороидов, каждый из которых имел внешний радиус - r , с круглым поперечным сечением радиуса $w/2$ и с общей осью симметрии вдоль оси Z . Также было показано, что FEF зависит не только от аспектного соотношения УНТ (h/r), но и от толщины её стенки - w :

$$\gamma_{\alpha}^{OpenCNT} = 0.62 \cdot h/r + 0.14 \cdot h/w + 7 \quad (52).$$

Совсем недавно были предприняты попытки вывести универсальную формулу для расчёта значения FEF на вершине [179]. Бисвас и др. использовали модель линейной плотности заряда для определения γ_{α} других форм остриёв [179]. Путём замены константы в знаменателе уравнения (51) на параметр α было получено следующее выражение:

$$\gamma_a = \frac{2\sigma_e}{\ln(4\sigma_e) - \alpha} \quad (53).$$

Согласно результатам Бисваса значение параметра $\alpha = 0$ соответствует случаю гиперболического острия, для которого эффект экранирования основанием является наибольшим по сравнению с другими формами. Коническое основание имеет $\alpha=0.89$, а эллипсоидальное острие имеет $\alpha=2$, тогда как для цилиндрического основания α оказался равным 2.58 [179]. Однако диапазон применимости уравнение (53) известен только для полуэллипсоидального острия. Кроме того, использование уравнения (53) для других форм острий, например, для НСР, приводит к заниженным значениям γ_a (см. Рисунок 30).

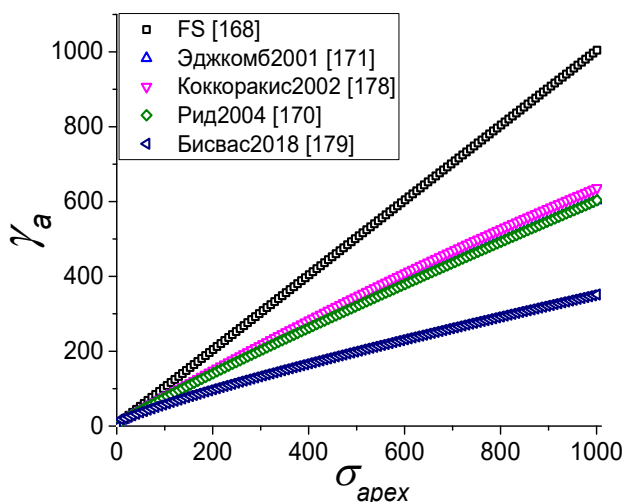


Рисунок 30. – Значения FEF на вершине НСР, рассчитанные по следующим формулам: FS [168], Эджкомбе [171], Коккоракиса [178], Рида [170] и Бисваса [179].

Таким образом, на сегодняшний день существует проблема точного предсказания эмиссионных характеристик (γ_a , $I_{n,max}$, A_n) для наиболее известных форм острий в широком диапазоне геометрических параметров. Кроме того, применимость уравнения (52) для определения FEF открытой ОУНТ, а также эффективные характеристики открытых УНТ остаются слабо изученными. Для получения эффективных характеристик модельных УНТ необходим численный расчёт распределения напряжённости поля и соответствующего γ_a на поверхности эмиттера.

3.2.1. Сравнение FEF разных форм острий

Очевидно, что геометрия острия оказывает влияние на усиление поля на его вершине. Поэтому значительный интерес представляет сравнение FEF для основных форм острий. На Рисунке 31 представлено распределение FEF в области вершины острия для пяти модельных форм со следующими геометрическими параметрами $r_a = 10$ нм, $h = 2.5$ мкм и $\theta = 5^\circ$, а также для модели OpenCNT с параметрами $r = 1$ нм, $h = 250$ нм, $w = 0.2$ нм.

Наибольшее значение FEF показывает модель OpenCNT за счёт очень маленького радиуса закругления на её стенке. Среди остальных форм наиболее эффективно электрическое поле усиливает НСР модель за счёт отсутствия экранировки вершины острия её основанием. FEF на вершине имеет тенденцию к снижению при увеличении основания острия (от НСР к Нур). Также необходимо отметить, что FEF на вершине остриёв, образованных вращением кривых второго порядка - эллипсоида, параболоида и гиперболоида ($\theta = 5^\circ$), отличается незначительно.

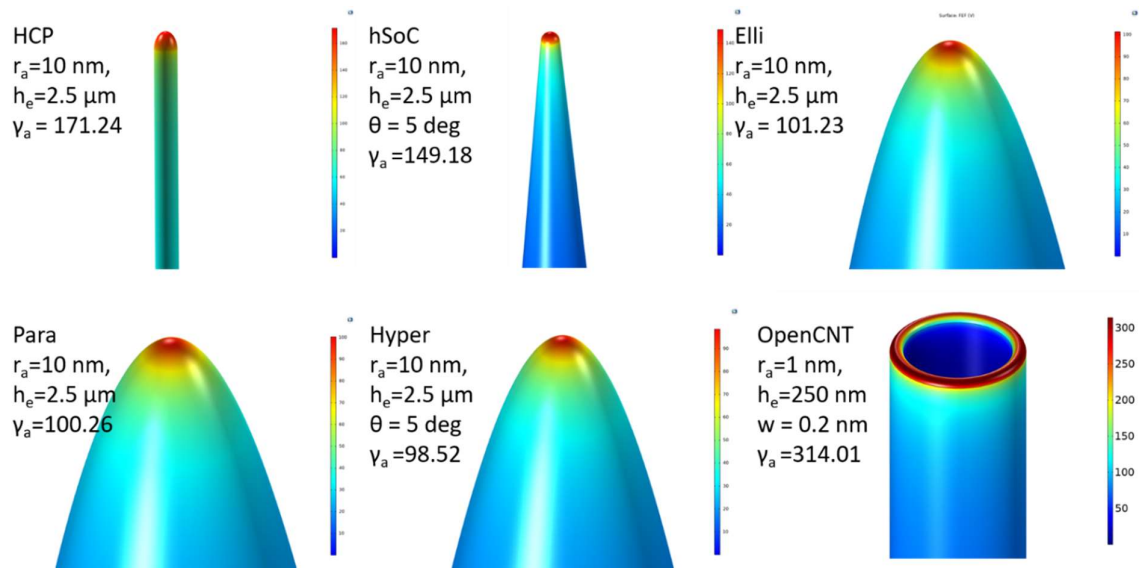


Рисунок 31. – Распределение FEF на вершине для модельных эмиттеров с геометрическими параметрами: $r_a = 10$ нм, $h = 2.5$ мкм и $\theta = 5^\circ$ [1а, 8а].

Для удобства сравнения распределения поля по поверхности разных форм остриёв нормализуем FEF на его максимальную величину - γ/γ_a . На Рисунке 32 показано распределение нормализованного FEF по линии вдоль острия от его вершины ($x=0$) до основания. Скорость уменьшения соотношения γ/γ_a для моделей НСР и hSoC ($\theta = 5^\circ$) существенно меньше, чем для моделей Нур ($\theta = 5^\circ$), Par и Elli, которые имеют минимальные различия в распределении по поверхности.

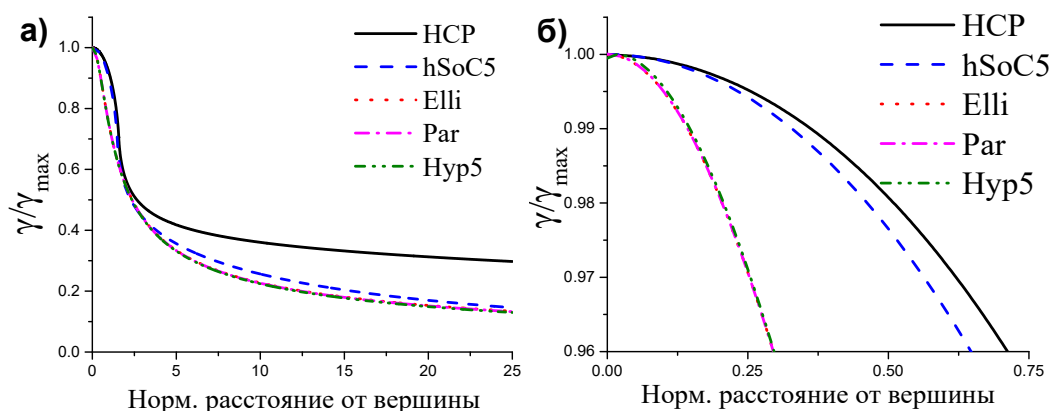


Рисунок 32. – (а) Распределение FEF по линии вдоль острия от его вершины ($x=0$) до основания для модельных эмиттеров с геометрическими параметрами: $r_a = 10$ нм, $h = 2.5$ мкм и $\theta = 5^\circ$. (б) Распределение напряжённости поля в области вершины острия [7a].

Расчёты для открытой ОУНТ показали, что максимальная величина FEF приходится на внешний край закругления её стенки, что говорит о значительном экранирующем влиянии поля, проникающего вглубь УНТ (см. Рисунок 33). Этот результат подтверждается для открытых УНТ с высотой h в диапазоне от 3 до 1001 нм. Усиление электрического поля на внутренней стенке практически одинаково, в то время как на внешней стенке разница в усилении начинает значительно проявляться при $0.6 \cdot \gamma/\gamma_{max}$ в единицах нормализованного FEF (см. Рисунок 33).

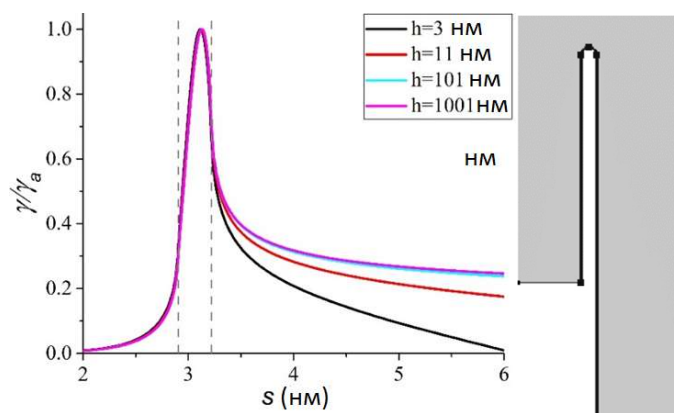


Рисунок 33. – Распределение нормализованного коэффициента усиления поля по поверхности открытой УНТ разной высоты $h = 3, 11, 101, 1001$ нм; вертикальными пунктирными линиями обозначены позиции внутренней и внешней стенок. Справа показано начало отсчёта и линия пути по поверхности УНТ (утолщённая линия) вдоль которой идёт оценка FEF [8a].

Используя свойство масштабируемости электростатических систем, с помощью Рисунков 32, 33 можно получить распределение поля по поверхности любого острия (с

заданными геометрическими параметрами r_a , σ_{apex} , θ , w) с известным γ_a . В связи с этим создание «карты» расчётных значений γ_a как функции от геометрических параметров острия является актуальной задачей для предсказания распределения поля по его поверхности, и, как будет показано далее, для построения модельных ВАХ эмиттера и определения его эффективных эмиссионных характеристик. [1а, 7а, 8а]

3.2.3. Универсальная формула для FEF

Как обсуждалось в §3.2, было предложено несколько подгоночных формул для определения FEF на вершине эмиттера, которые обеспечивают разную точность в различных диапазонах аспектного соотношения. Результаты проведённого моделирования достаточно хорошо аппроксимировались разработанной в данной работе подгоночной формулой:

$$\gamma_a^{fit} = a[b + (\sigma_{apex})^c]^d \quad (54),$$

где коэффициенты a , b , c и d зависят от формы эмиттера. Для hSoC и Нур эмиттеров $\{a, b, c, d\}$ являются функциями от параметра полуугула θ и определены с помощью следующего выражения:

$$a = k_a + \lambda_a \theta^{\mu_a} \quad (55),$$

где k_a , λ_a и μ_a - подгоночные параметры для коэффициента a . Аналогичное выражение (см. уравнение (55) применяется к коэффициентам b , c и d . В случаях, когда $\theta=0$ (НСР) или не имеет смысла (Ell и Par), коэффициенты a , b , c и d являются константами (см. Таблица. 8).

Уравнение (54) было разработано на основе пионерской работы Эджкомба и др. в [171], где коэффициент c был принят равным единице. Варьируя коэффициент c , можно существенно улучшить аппроксимацию расчётных данных и, как следствие, снизить относительную погрешность аппроксимации. Например, при аппроксимации аналитического решения для эллипсоидального эмиттера максимальная относительная погрешность в диапазоне $\sigma_{apex} \in [1.01; 1000]$ составляет 37% при $c = 1$ и 1.2% при $c = 0.416$. Кроме того, как будет показано далее, для всех форм эмиттеров и значений θ , уравнение (54) имеет погрешность аппроксимации менее 1.5% [7а].

Отправной точкой численных расчётов FEF одноострийных эмиттеров является эллипсоидальное острие, поскольку только для этой геометрии существует аналитическое решение (см. § 3.2). Перепишем уравнение (50), заменив в нем $\sigma_e = \sqrt{\sigma_{apex}}$:

$$\gamma_a^{an} = \frac{(\sigma_{apex}-1)^{3/2}}{\sqrt{\sigma_{apex}} \ln(\sqrt{\sigma_{apex}} + \sqrt{\sigma_{apex}-1}) - \sqrt{\sigma_{apex}-1}} \quad (56).$$

Вывод этой формулы представлен в Приложении В. Результаты численного расчёта FEF полуэллипсоидального эмиттера γ_a^{num} для широкого диапазона аспектных

соотношения $\sigma_{арех} \in [1.01; 1000]$ представлены на Рисунке 34а. Также приведено сравнение с аналитическим решением (уравнение (56)). На рисунке 34б показана величина относительной ошибки $\varepsilon = (\gamma_a^{num} - \gamma_a^{an}) / \gamma_a^{an} \times 100\%$.

Отметим, что ошибка моделирования составляет менее 0.04% в диапазоне $1.01 < \sigma_{арех} < 1000$. Это значит, что разработанная модель эллипсоидального эмиттера позволяет с хорошей точностью определять FEF. Именно с такой расчётной точностью далее будет рассчитан FEF для других форм остриёв.

С помощью описанной ранее процедуры (см. §3.1.2.) были рассчитаны значения FEF для различных геометрий остриёв (см. Рисунок 35) для диапазона аспектных соотношений $\sigma_{арех} \in [1.01; 1000]$ при $\theta = 5^\circ$ [1а, 7а].

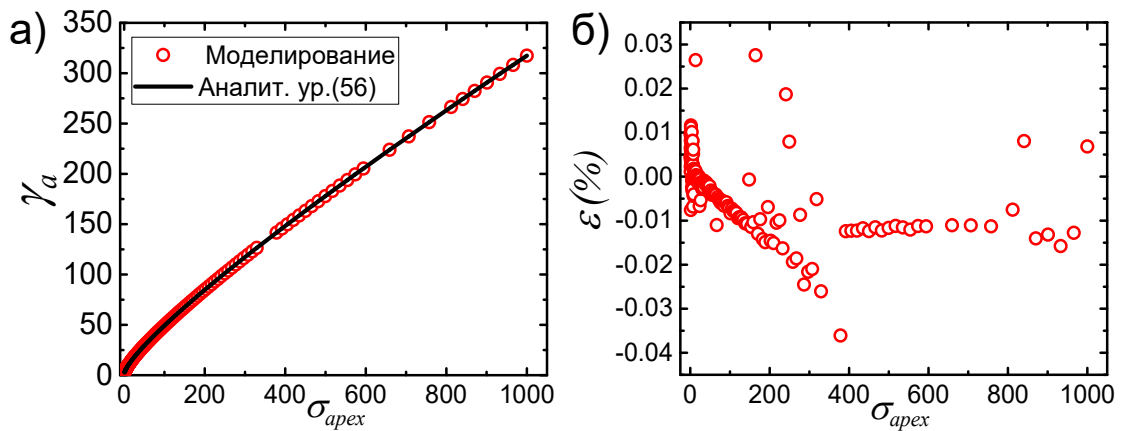


Рисунок 34. – (а) Сравнение численных результатов (красные точки) и аналитических расчётов (чёрная линия) для FEF в диапазоне $\sigma_{арех} \in [1.01; 1000]$. (б) Относительная разница между числовыми и аналитическими значениями [7а].

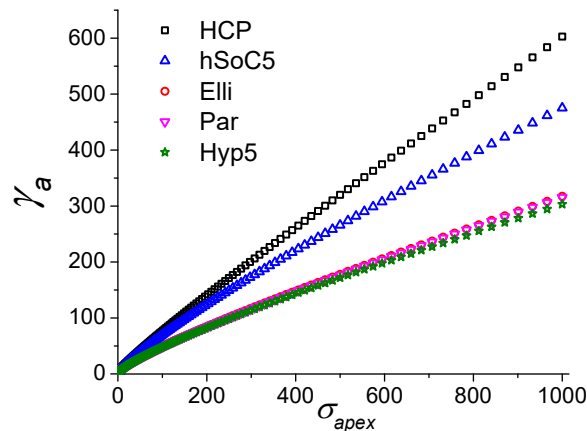


Рисунок 35. – Карта значений численно рассчитанного FEF на вершине эмиттеров разной геометрии для диапазона аспектных соотношений $\sigma_{арех} \in [1.01; 1000]$ при $\theta = 5^\circ$ [1а, 7а].

Полученные наборы данных были аппроксимированы с помощью уравнения (54). Значения коэффициентов аппроксимационной функции $\{a, b, c, d\}$ и максимальная величина погрешности аппроксимации приведены в Таблице 8. Для всех форм острия максимальная погрешность аппроксимации составила менее 3.27% в диапазоне $\sigma_{apex} \in [1.01; 1000]$ и менее 1.15% при $\sigma_{apex} \in [10; 1000]$.

Для форм остриёв hSoC и Нур FEF на вершине является функцией не только от аспектного соотношения, но и от полуугла при вершине – $\gamma_a(\sigma_{apex}, \theta)$. Поэтому для hSoC и Нур также были рассчитаны карты значений γ_a для диапазона $\theta \in [2^\circ; 20^\circ]$ (см. Рисунок 36) [7a].

Таблица 8. Коэффициенты подгонки в уравнении (54) для определения FEF на вершине основных форм остриёв.

Форма острия	a	b	c	d	$\varepsilon_{max}, \%$	
					$\sigma_{apex} \in [1.01; 1000]$	$\sigma_{apex} > 10$
НСП	0.864	0.978	0.530	1.777	3.27	0.35
hSoC5	1.393	1.022	0.763	1.106	2.51	0.31
Elli	0.565	1.159	0.416	2.154	1.16	0.49
Par	0.571	1.125	0.420	2.133	1.14	0.33
Нур5	0.740	1.084	0.467	1.843	1.15	1.15

В случае hSoC модели коэффициенты a, b, c и d выражаются следующим образом:

$$a_{hSoC} = 0.997 + 0.1475 \cdot \theta^{0.6061} \quad (57),$$

$$b_{hSoC} = 1.131 - 0.0241 \cdot \theta^{0.9488} \quad (58),$$

$$c_{hSoC} = 0.277 + 0.394 \cdot \theta^{0.1296} \quad (59),$$

$$d_{hSoC} = 1.821 - 0.497 \cdot \theta^{0.2242} \quad (60).$$

Уравнение (54) также подходит для аппроксимации результатов Нур модели. Однако функциональная зависимость коэффициентов $\{a, b, c, d\}_{Нур}$ от θ имеет неявную форму и слишком большой разброс в значениях. Эта зависимость от θ показана на Рисунке 36г, где огибающими кривыми показан «коридор» значений ошибки аппроксимации. В этом случае удобнее пользоваться значениями FEF, полученными непосредственно из результатов моделирования в данной работе, размещённых в репозитории ResearchGate [180].

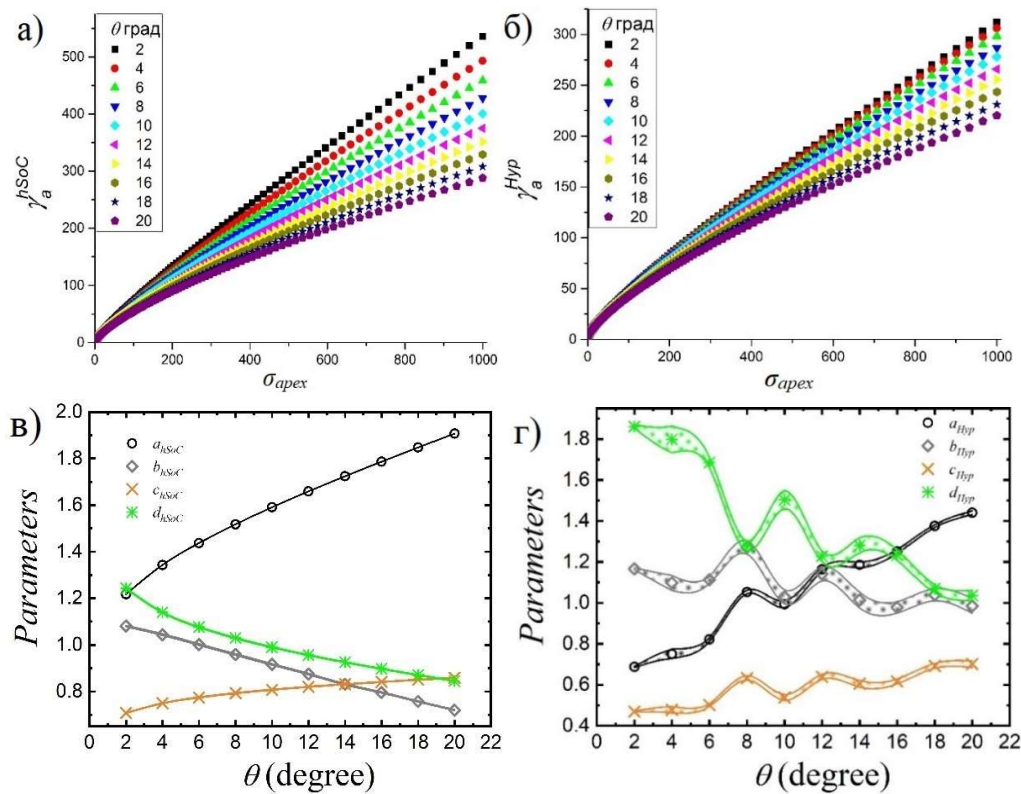


Рисунок 36. – Карты значений γ_a для (а) hSoC и (б) Nur эмиттеров в диапазоне $\sigma_{apex} \in [1.01; 1000]$ и $\theta \in [2^\circ; 20^\circ]$. Аппроксимационные коэффициенты a , b , c и d как функция угла θ для (в) hSoC и (г) Nur.

На Рисунке 37 представлены результаты расчёта FEF для открытой ОУНТ со следующими геометрическими параметрами $r = 1$ нм, $h \in [11; 1001]$ нм, $w = 0.2$ нм.

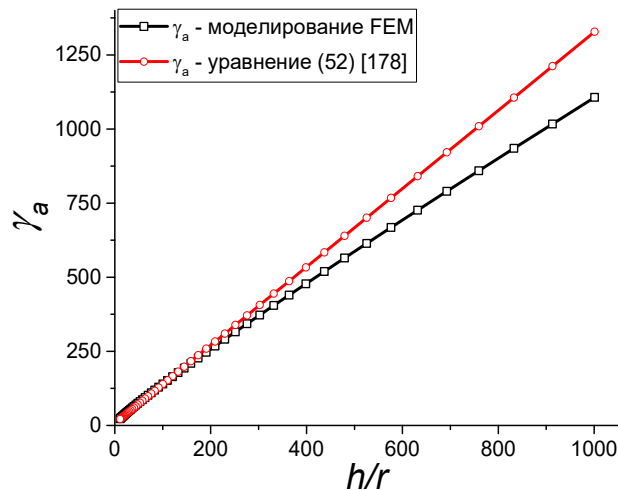


Рисунок 37. – Рассчитанные максимальные значения FEF с использованием уравнения (52) [178] и результаты моделирования для открытой ОУНТ с $r = 1$ нм, $h \in [11; 1001]$ нм, $w = 0.2$ нм [8а].

Сравнение результатов моделирования с расчётами по уравнению (52) для открытой ОУНТ из работы [178] показывает расхождение значений FEF до 25%. Это расхождение можно объяснить тем, что для расчёта FEF использовался другой подход отображения геометрии открытой ОУНТ - массив соприкасающихся тороидов. Кроме того, Коккоракис и др. не учитывали нелинейный вид зависимости $\gamma_a(h/r; h/w)$ в диапазоне $h/r \in [1; 50]$, аппроксимируя его прямой линией, в то время, как видно из Рисунка 37, функция $\gamma_a(h/r; h/w)$ имеет нелинейный вид [8а]. Однако опираясь на проведённые расчёты для полуэллипсоидального острия, можно заключить, что полученные результаты являются более точными по сравнению с данными работы [178].

3.2.3. Расчёт эффективных параметров

Плотность эмиссионного тока, используемая для расчёта интегрального тока эмиссии, является предметом отдельного обсуждения. Последние теоретические разработки, предлагают целое семейство уравнений ФН-типа (см. §1.1.2. и §1.2.2), различающиеся между собой выбором вида специальных функций ν и τ , что может влиять на форму модельных ВАХ. Очевидно, что использование разных уравнений для плотности тока также будет влиять на оценку эффективных параметров, определённых по этой ВАХ. Более того, уточнение формулы плотности тока может привести к устранению расхождения между модельными и экспериментальными ВАХ [171].

Для сравнения различных подходов по расчёту эмиссионного тока модельные ВАХ были построены с использованием семейства уравнений ФН-типа (см. Рисунок 38а): Елинсона-Шредника (ES) [34, 35], Р. Форбса (FP0606) [36], в упрощённой форме Р. Форбса (FP1.1), где функция $t^2(f)=1.1$, высокой точности [37], Киритсакиса и Ксантакиса (КХ) [53]. ВАХ, рассчитанные по вышеописанным уравнениям, показывают близкие значения максимального тока $I_{n,max}$ (разница $\sim 7\%$). Использование уравнения (16) с поправкой, учитывающей кривизну эмиттера, даёт существенно меньшие значения максимального эмиссионного тока при прочих равных условиях.

Чтобы исследовать влияние формы эмиттера на эмиссионные параметры, были смоделированы и получены ВАХ для других изученных в данной работе форм острия с одинаковым значением σ_{apex} . Все ВАХ были рассчитаны в диапазоне напряжений, соответствующему диапазону масштабированного барьерного поля $f_a \in [0.15; 0.45]$, то есть на вершине каждого эмиттера было одно и тоже значение локальной напряжённости поля. На Рисунке 38б, в представлены ВАХ, полученные с применением приближения Елинсона-Шредника (ES) для пяти основных форм острий, а также для модели OpenCNT. В Таблице

9 представлено сравнение эффективных FEF и площади эмиссии, рассчитанными по ВАХ-ФН с помощью метода линейной регрессии (см. § 1.2.4.).

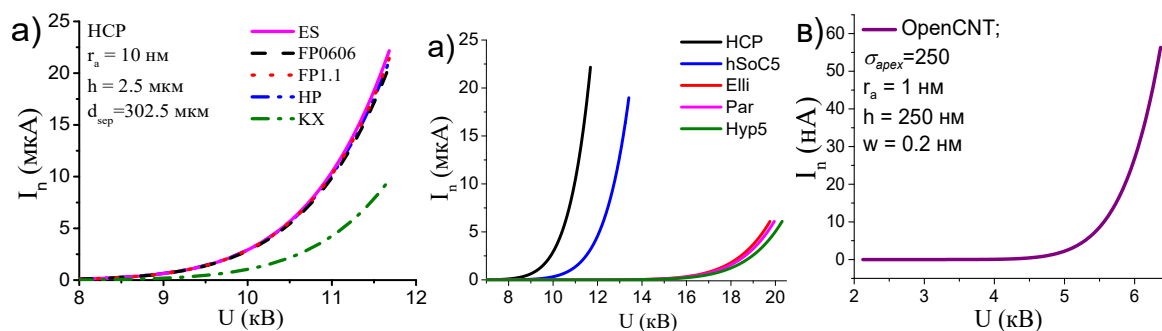


Рисунок 38. – (а) ВАХ, рассчитанные с использованием уравнений ФН-типа: ES [34], FP0606 [36], FP1.1, HP [37], KX [53] для НСР (см. обозначения в тексте). (б) ВАХ полученные с помощью приближения ES для основных форм остриёв с параметрами $r_a = 10$ нм, $h = 2.5$ мкм, а также (в) ВАХ для открытой ОУНТ $r_a = 1$ нм, $h = 250$ нм. [1а, 8а].

Наибольшие значения эффективной площади эмиссии $A_{eff-model}^{ES} = 366.53$ нм² (см. Таблицу 9, ряд ES) при одинаковых плотностях тока на вершинах острия обеспечивают эмиттеры, форма которых описывается с помощью модели НСР. Даже в условиях, когда приходится прикладывать повышенные значения макроскопических полей чтобы компенсировать почти в два раза меньший коэффициент усиления поля для острия в виде эллипсоида (соответствующего, например, вольфрамовому острию), полный ток эмиссии оказывается в четыре раза меньше, чем для НСР (углеродные нанотрубки). Это довольно неочевидный результат, так как по условию поля на вершине эмиттеров в виде эллипсоида и НСР задаются одинаковыми. При этом эллипсоидальный эмиттер, казалось бы имеет большую площадь на вершине острия, визуалью имея поверхность, близкую к «плоскому» случаю.

Основным критерием адекватности расчётов и выводов являются экспериментальные ВАХ и доступные в ходе их обработки эффективные значения FEF и площади эмиссии. Для сравнения ниже приведены оценки характеристик исследованных в данной работе многоострийных эмиттеров на основе углеродных нанотрубок (см. §2.1.2). Задача состояла в определении соотношения экспериментальных эффективных параметров и полученных результатов моделирования для НСР острия. Был исследован эмиттер МУНТ/ПС с близкими к расчётным значениями радиуса закругления $r_a = 10$ нм. Характерная длина нанотрубок составляла около $h = 10$ мкм, поэтому были проведены дополнительные расчёты для НСР острия с данными параметрами (см. столбец НСР10 в Таблице 9). Были получены эффективные расчётные значения FEF $\gamma_{eff-model}$ в диапазоне от 574 до 580 и эффективной площади эмиссии $A_{eff-model}$ от 370 до 424 нм² в зависимости от заданной

базовой формулы полевой эмиссии. При этом значение FEF на вершине острия составляло $\gamma_a=602$. Это говорит о том, что использование приближения «плоского» случая (метод ФН или МГ) и игнорирование криволинейной поверхности эмиттера и эффектов локализации при обработке даже модельных ВАХ приводит к расхождению эффективных и численно полученных эмиссионных параметров.

Таблица 9. Сравнительная таблица эффективных и численно рассчитанных FEF и площади эмиссии для острий разной формы $r_a = 10$ нм, $h=2.5$ мкм. В столбце НСР10 показаны результаты для НСР с $h = 10$ мкм.

		НСР 2.5	hSoC5	Elli	Par	Нур5	НСР 10
FEM	γ_a	171.24	149.18	101.23	100.26	98.52	602.640
	F_M [В/мкм]	38.616	44.327	65.310	65.955	67.123	10.973
ES	$I_{n,max}$ [мкА]	22.167	18.988	6.094	6.095	6.102	22.258
	$\gamma_{eff-model}$	164.817	143.397	95.634	94.729	93.142	579.576
	$A_{eff-model}$ [нм ²]	366.53	318.24	121.12	120.68	119.83	371.442
FP0606	$\gamma_{eff-model}$	163.934	142.621	95.054	94.155	92.581	576.449
	$A_{eff-model}$ [нм ²]	389.717	338.751	130.83	130.314	129.329	395.211
FP1.1	$\gamma_{eff-model}$	163.357	142.122	94.740	93.844	92.275	574.424
	$A_{eff-model}$ [нм ²]	418.091	363.316	139.73	139.185	138.142	423.963
HP	$\gamma_{eff-model}$	164.372	143.002	95.640	94.400	92.822	578.003
	$A_{eff-model}$ [нм ²]	387.514	336.867	121.003	129.795	128.812	392.843

Обработка экспериментальных ВАХ методом ФН показала весьма широкий разброс эффективных значений FEF и площади эмиссии в зависимости от приложенного напряжения [1а]. Это обусловлено тем, что для массива из неориентированных нанотрубок количество эмиссионных центров может возрастать на порядок при увеличении напряжения. При максимальном токе в 1.2 мА было зафиксировано ~230 эмиссионных центров. В пересчёте на одно острие ток составляет ~ 5.2 мкА, что меньше тока эмиссии 10-100 мкА (в зависимости от диаметра УНТ), при котором начинается разрушение вершины УНТ [141].

На Рисунке 39 показаны результаты обработки экспериментальной ВАХ-ФН. Эффективные значения площади эмиссии составили $A_{eff-exp} = 85000$ нм², а эффективный FEF $\gamma_{eff-exp} = 590$ ($D = 370$ мкм). Учитывая число эмиссионных центров, можно получить оценку эмиссионной площади одной УНТ - $A_{eff-exp}/N_{sites} = 85000/230 = 370$ нм². Было получено

хорошее согласие между теоретическими расчётами и экспериментально полученными результатами. Эта оценка показывает, что реально эмитирующие нанотрубки имеют эффективную площадь эмиссии близкую к расчётным в соответствии с моделью НСР.

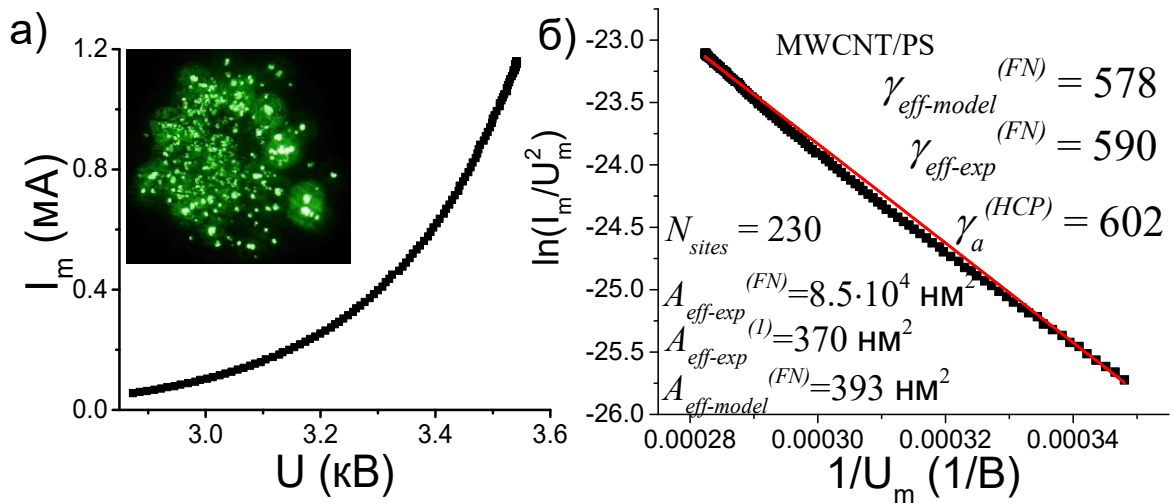


Рисунок 39. – (а) Экспериментальная ВАХ и ВАХ-ФН образца МУНТ/ПС (б). На вставке показана картина свечения ПЭПа [1а].

3.3. Влияние формы эмиттера на степень предэкспоненциального множителя напряжения

Одним из факторов, определяющих значение степени предэкспоненциального множителя напряжения κ , считается вклад зависимости площади эмиссии от напряжённости поля, проявляющийся в предэкспоненциальной части эмпирического уравнения ФН. Для одиночного острия эта зависимость была качественно предсказана ещё Эбботтом и Хендерсоном в 1939 [88] и недавно подтверждена теоретическими исследованиями [82, 58]. В работе [181] для одиночного вольфрамового острия и LAFE на основе УНТ и графена экспериментально наблюдалась зависимость формальной площади эмиссии от приложенного напряжения. Кроме того, численное моделирование НСР модели свидетельствует о разном поведении площади эмиссии, определённой несколькими способами, при изменении величины прикладываемого напряжения [76]. Также на основе численных расчётов в работе [182] было установлено, что связь тока эмиссии и плотности эмиссионного тока является нелинейной, а именно степенной. Эти исследования поднимают вопрос о необходимости разработки более общего подхода к расчёту I_n , выходящего за рамки теории ФН или МГ.

Недавно в работе [2а] нами было показано, что для одноострийного эмиттера, имеющего форму НСР, возникает существенное изменение, т.н. «сдвиг», показателя

степени предэкспоненциального множителя напряжения - $\kappa_A = \kappa - \kappa_p$ по сравнению с плоским случаем - κ_p . Это говорит о том, что фактор формы, т.е. геометрия способна влиять на интегральное значение κ . Очевидно, что за счёт отличающегося распределения напряжённости поля по поверхности, острия с разной геометрией будут вносить неодинаковый вклад в значение κ . Был проведён сравнительный анализ значений κ и κ_A рассчитанных из модельных ВАХ, соответствующих по геометрическим параметрам ОУНТ и МУНТ ($r_a = 2$ нм и $h = 2.5$ мкм, $r_a = 8$ нм и $h = 5$ мкм соответственно). Вариации геометрических параметров эмиттера показали различные значения сдвига κ_A . Было выдвинуто предположение о степенном виде функциональной зависимости условной площади эмиссии от приложенного напряжения U_m (напряжённости поля F_a или масштабированного барьерного f_a) поля на вершине:

$$A_n(F_a) \sim F_a^{\kappa_A} \sim U_m^{\kappa_A} \quad (61),$$

или же в форме

$$A_n = C_2 U_m^{\kappa_A} \quad (62).$$

Это, в свою очередь, приводит к разложению степени предэкспоненциального множителя напряжения в уравнении (26) на:

$$C U_m^{\kappa} = C_1 U_m^{\kappa_p} C_2 U_m^{\kappa_A} \quad (63).$$

Объединив уравнения (26) и (63), получим общий вид эмпирического уравнения ФН с учётом функциональной зависимости площади эмиссии для модельного эмиттера:

$$I_m = C_1 U_m^{\kappa_p} C_2 U_m^{\kappa_A} \exp\left[\frac{-B}{U_m}\right] = C_2 U_m^{\kappa_A} \cdot J_a(F_a) \quad (64),$$

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

Для эмиттера с радиусом кривизны на вершине r_a этот эффект можно оценить, исследовав поведение условной площади эмиссии, нормированной на площадь поверхности полусферы на вершине (радиусом r_a) - приведённой условной площади g_n , определяемой выражением:

$$g_n = A_n / (2\pi r_a^2) \quad (65).$$

Удобнее исследовать g_n как функцию масштабированного барьерного поля на вершине f_a . Используя понятие локальной конверсионной длины ζ_L (см. уравнение (21)), можно обеспечить связь приложенного напряжения, напряжённости поля на вершине и, следовательно, масштабированного барьерного поля на вершине.

Для случая полусферы на плоскости (HemiSphere-on-Plane – HSP далее) с геометрическими параметрами $h/r_a = 1$. Дженсен вывел аналитическое выражение для g_n (см. [82]) в следующем виде:

$$g_n^{HSP}(f_a) \approx 1/[\eta/f_a + 4 - \eta/6] \quad (66).$$

Прологарифмировав уравнение (66) и взяв производную по f_a (или определив наклон зависимости g_n от f_a в логарифмических координатах), можно установить значение κ_A :

$$\Delta\kappa = \kappa_A^{HSP} = d\ln\{g_n^{HSP}\}/d\ln\{f_a\} \approx 1/[1 + \{4/\eta - 1/6\}f_a] \quad (67).$$

Для работы выхода $\phi = 4.5$ эВ $\eta = 4.6368$ уравнение (67) примет следующий вид:

$$\kappa_A^{HSP} \approx 1/[1 + 0.696 \cdot f_a] \quad (68).$$

В диапазоне полей $0.15 \leq f_a \leq 0.45$, соответствующем режиму чистой полевой эмиссии, κ_A принимает значения в диапазоне $0.905 \geq \Delta\kappa \geq 0.761$ для модели HSP. Среднее значение при этом составило $\kappa_A \approx 0.8$.

Дженсен вывел аналогичную формулу [82] для случая полуэллипсоида на плоскости:

$$g_n^{Elli}(f_a) \approx 1/[\eta/f_a + 1 - \eta/6] \quad (69).$$

Однако с этой формулой, по-видимому, связаны некоторые трудности, поскольку она не сводится к формуле HSP, когда соотношение сторон h/r_a приближается к единице.

Поскольку это приближенные аналитические результаты, полезно проверить их точность с помощью электростатического моделирования, а также подвергнуть аналогичному анализу другие формы эмиттера, представляющие больший практический интерес, для которых аналитических решений не существует. В этом параграфе мы исследовали вклад формы эмиттера в степень предэкспоненциального множителя напряжения путём построения графика зависимости эффективности условной площади от локального поля на вершине эмиттера.

3.3.1. Приведённая условная площадь эмиссии g_n . Полусфера на плоскости

Отправной точкой расчётов является аналитическая формула Дженсена для HSP модели [82]. Аналогично процедуре, описанной в §3.1.5, были рассчитаны модельные ВАХ и определены значения g_n для HSP модели с $r_a=50$ нм. На рисунке 40 показаны аналитические расчёты функции $g(F)$ и результаты расчётов g_n для трёх значений работы выхода электрона 3, 4, 4.5 эВ.

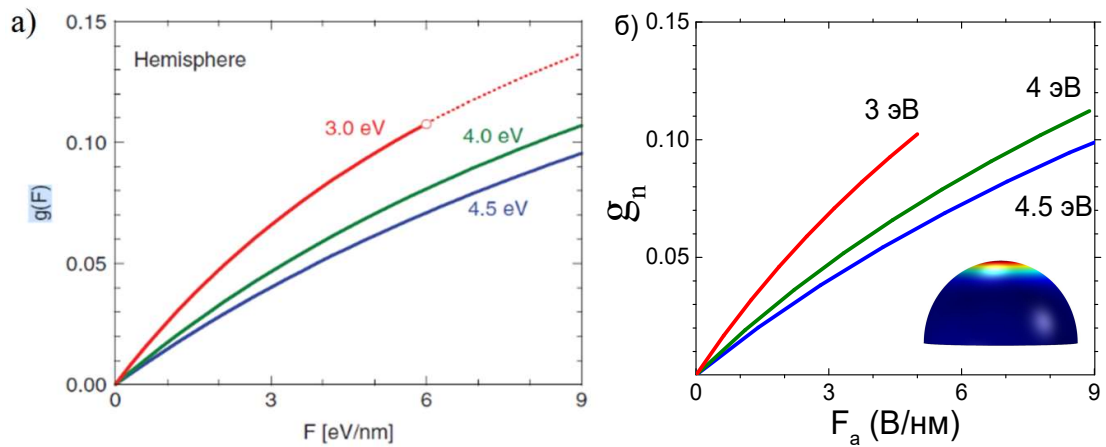


Рисунок 40. –Модель HSP. Зависимость g_n от локального поля на вершине F_a , определённая (а) аналитически Дженсеном [82], и, (б) аналогичные зависимости, рассчитанные в данной работе для локальной работы выхода эмиттера: 3.0 эВ, 4.0 эВ, 4.5 эВ. На вставке показано распределение напряжённости электростатического поля по поверхности HSP эмиттера [10а, 11а].

Очевидно, что результаты расчётов g_n хорошо согласуются с формулой Дженсена, как качественно, так и количественно. Детальное сравнение для работы выхода $\phi = 4.5$ эВ показано на рисунке 41. Определим относительную погрешность между аналитическими и расчётными результатами:

$$\delta \equiv |g_n^{simulat} - g_n^{analyt}| / g_n^{analyt} \cdot 100 \% \quad (70).$$

На Рисунке 41 видно, как изменяется относительная погрешность - в диапазоне барьерного поля $0.15 \leq f_a \leq 0.45$ относительная разница в процентах δ не превышает 3% [11а].

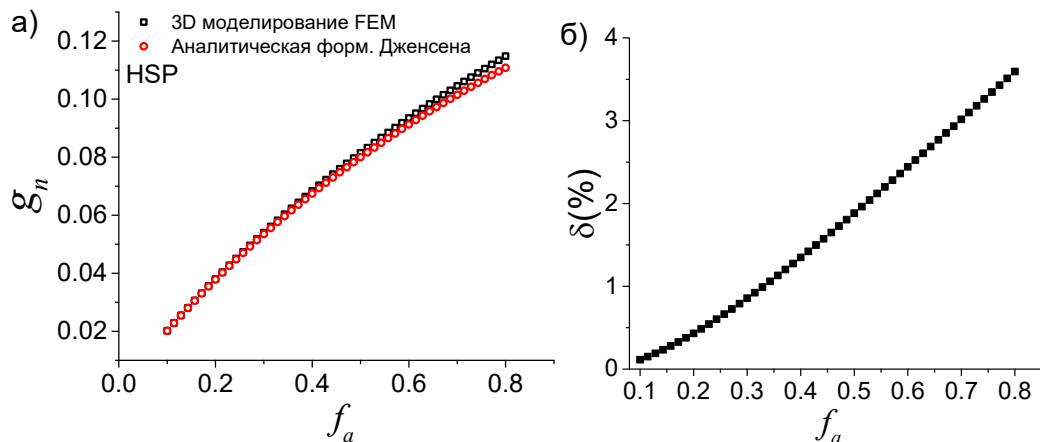


Рисунок 41. – (а) Сравнение численно рассчитанных значений g_n и значений, полученных с помощью аналитической формулы Дженсена [82], и, (б) невязка между ними (см. уравнение (70)) для HSP эмиттера с работой выхода $\phi=4.5$ эВ [11а].

Можно задаться вопросом, связана ли эта небольшая погрешность с «ошибкой аппроксимации» в аналитических расчётах или с «ошибкой моделирования»? Однако из работы о минимальных размерах области моделирования Де Ассиса и Далл'Аньоля [165] известно, что результаты моделирования являются достаточно точными ($\delta < 0.1\%$). Таким образом, большая часть отклонения вероятно возникает из-за математических приближений, сделанных Дженсеном при аналитической аппроксимации.

Дальнейшее сравнение можно провести между графиками $\kappa_A(f_a)$, полученными с помощью уравнения (67) и в результате проведённых нами расчётов с использованием FEM. Результаты моделирования хорошо согласуются с аналитическим приближением Дженсена (см. Рисунок 42). В более общем плане Рисунок 42 показывает, что κ_A является функцией f_a (а также, поля на вершине F_a и измеренного напряжения U_m). В диапазоне значений барьерного поля для «чистой полевой эмиссии» - $0.15 \leq f_a \leq 0.45$ κ_A принимает следующие значения $0.9 \geq \kappa_A \geq 0.75$.

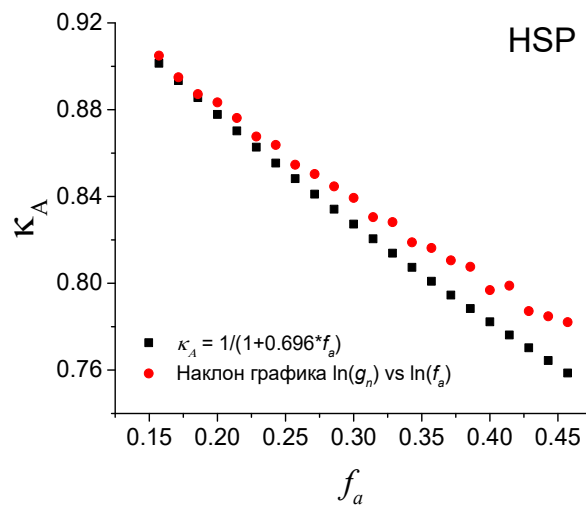


Рисунок 42. – Сравнение зависимостей сдвига показателя степени предэкспоненциального множителя напряжения от масштабированного барьерного поля для HSP модели ($\phi=4.5$ эВ), полученных с помощью моделирования - красные круги, и уравнения (67) - черные квадраты [11a].

3.3.2. Расчёты g_n для разных форм острий

Модель HSP удобно использовать при сравнении аналитических расчётов и моделирования. Но очевидно, что эта модель не является реалистичной моделью полевого эмиттера. Большой интерес представляют другие формы полевых эмиттеров: HCP, hSoC и Ell. Для этих форм были рассчитаны модельные ВАХ. Как и прежде, высота острия составляла $h = 4$ мкм, а радиус закругления при вершине $r_a = 50$ нм (соответствующий

аспектному соотношению на вершине $\sigma_{apex}=80$), при этом расчёты также проводились для масштабированного барьерного поля на вершине в диапазоне $0.15 \leq f_a \leq 0.45$ [11a]. На Рисунке 43 показаны результаты интегрирования плотности тока по поверхности эмиттера, с отображением эмиссионного тока как функции макроскопического поля F_M . Также представлены соответствующие коэффициенты усиления поля на вершине γ_a .

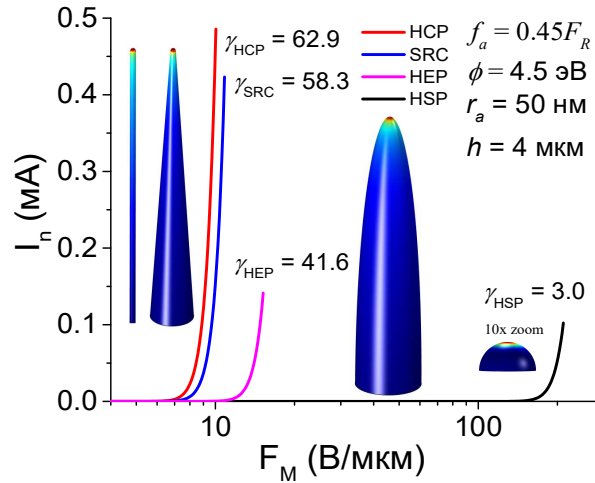


Рисунок 43. – Модельные ВАХ для HCP, hSoC5, Elli и HSP ($\sigma_{apex} = 80$, $\varphi=4.5$ эВ и).

На вставке показана иллюстрация распределения напряжённости поля по поверхности смоделированных эмиттеров [10a, 11a].

По модельным ВАХ были построены зависимости приведённой условной площади эмиссии от барьерного поля на вершине (см. Рисунок 44), и по их наклону в логарифмических координатах были получены эффективные значения κ_A . Учитывая слабую нелинейность зависимостей на Рисунке 44, эти значения, очевидно, зависят от диапазона поля f_a (см. Таблицу 10).

Одним из критериев проверки достоверности полученных результатов являются расчёты κ другими способами, например, методами LG и LR, которые были рассмотрены в Главе 2 (см. §2.3.2) и в работе [2a]. Эти методы позволяют независимо от алгоритма расчёта, использованного в данном исследовании, определить интегральное значение κ_{Res} , и, зная κ_p , рассчитать величину κ_A . Наиболее надёжный и стабильный результат предоставляет метод LR, в то время как точность метода LG зависит от количества точек и шумовой составляющей ВАХ. Метод LR дал следующие результаты: $\kappa_{A,LR}^{HCP} = 0.518$, $\kappa_{A,LR}^{hSoC} = 0.540$, $\kappa_{A,LR}^{HSP} = 0.729$ и $\kappa_{A,LR}^{Elli} = 1.079$.

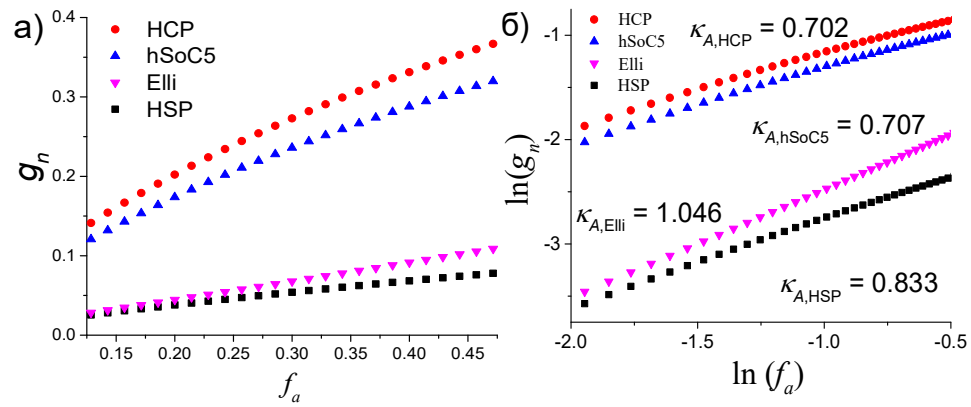


Рисунок 44. – (а) Зависимости $g_n(f_a)$ в диапазоне $0.15 \leq f_a \leq 0.45$ для HCP, Elli, hSoC5 и HSP моделей эмиттера. (б) Тот же график в логарифмическом масштабе. Цифрами показаны эффективные значения κ_A , полученные из наклонов этих зависимостей в указанном диапазоне f_a [10а, 11а].

Таблица 10. Значения сдвига показателя степени напряжения κ_A относительно плоского случая κ_p ($\varphi = 4.5$ эВ), полученные методом минимального отклонения (метод LR) $\kappa_A = \kappa - \kappa_p$ и методом приведенной условной эмиссионной площади (метод g_n) [10а, 11а].

Форма острия	Метод g_n			Метод LR		
	κ_A			κ_{Res}	κ_p	κ_A
	$f_a \in [0.15; 0.45]$	$f_a \in [0.15; 0.5]$	$f_a \in [0.15; 0.8]$	$f_a \in [0.15; 0.45]$		
HCP	0.702	0.617	0.526	1.745	1.227	0.518
HSP	0.833	0.786	0.738	1.956	1.227	0.729
Elli	1.046	1.060	1.092	2.306	1.227	1.079
hSoc5	0.707	0.635	0.540	1.768	1.227	0.540

Как видно из Таблицы 10, наилучшее совпадение результатов определения сдвига показателя степени получено при использовании расширенного диапазона полей, как это было сделано Дженсенем в работе [82].

Аналогично расчётам для модели HSP, для исследованных форм остриёв были получены зависимости $\kappa_A = d\ln\{g_n\}/d\ln\{f_a\}$ от f_a . Из Рисунка 45 можно сделать вывод, что для всех форм остриёв κ_A является функцией масштабированного барьерного поля на вершине f_a .

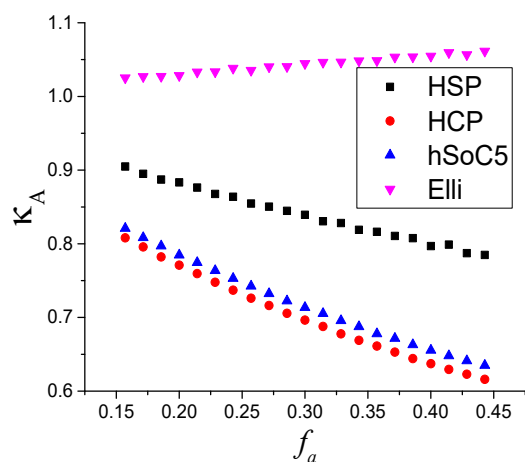


Рисунок 45. – Вклад в степень предэкспоненциального множителя напряжения κ_A за счёт полевой зависимости площади эмиссии для эмиттеров с разной геометрией [11а].

В Таблице 11 приведены значения κ_A на границах обсуждаемого диапазона $0.15 \leq f_a \leq 0.45$. Объединение диапазонов κ_A на границах для разных форм даёт оценку общего вероятного диапазона изменений κ_A .

Таблица 11. Значения κ_A на границах обсуждаемого диапазона $0.15 \leq f_a \leq 0.45$ для исследуемых форм острий [11а].

Форма острия	$\kappa_A(f_a)$	
	$f_a=0.15$	$f_a=0.45$
HSP	0.90	0.78
Elli	1.02	1.06
HCP	0.81	0.62
hSoC5°	0.82	0.63
<i>Общий диапазон</i>	1.02	0.62

На основе описанной теории и проведённого моделирования, была разработана новая методология сравнения теории ПЭ и эксперимента. В рамках данной методологии по экспериментальному значению κ возможно определить какая из двух конкретных теорий является «лучшей наукой» для описания ПЭ, т.е. более обоснованной и близкой к реальности. В Таблице 12 сопоставлены различные индивидуальные вклады (определены в §1.2.5) в интегральное значение κ для уравнения ПЭ ФН [11] и МГ [28].

В последней строке Таблицы 12 указаны границы диапазона, в пределах которого, по прогнозам, должно лежать значение κ , если рассматриваемое уравнение является адекватным отражением экспериментальной реальности.

Таблица 12. Предельные диапазоны различных вкладов в κ и его интегральное значение, для эмиттера в форме иглы, в соответствии с (а) теорией ФН 1928/29 г. и (б) теорией МГ 1956 г. (Обозначения вкладов определены в §1.2.5) [11а].

Вклад в κ	ФН (ЕТ барьер)		МГ (SN барьер)	
	Нижняя граница	Верхняя граница	Нижняя граница	Верхняя граница
А:	2	2	2	2
В:	0	0	- 0.77	- 0.77
С:	- 1	0	-1	0
Д:	0.62	1.02	0.62	1.02
Диапазон κ	1.62	3.02	0.85	2.25

Далее, эти границы можно использовать для составления Таблицы 13, в которой показано, как следует интерпретировать экспериментальную оценку κ_{expt} , полученную из экспериментальной ВАХ. Заметим, что цифры в этой таблице являются «первыми оценками», основанными на текущих теоретических предположениях, и могут измениться в будущем по мере развития теоретических знаний.

Таблица 13. Таблица для интерпретации экспериментального значения κ_{expt} для эмиттера в форме иглы с аспектным соотношением на вершине 80 и однородной работой выхода 4.50 эВ.

Теория	Теоретический диапазон κ	Вывод
Х:	$\kappa_{\text{expt}} < 0.85$	Не соответствует ни одной из теорий
МГ1956:	$0.85 \leq \kappa_{\text{expt}} \leq 1.62$	Соответствует теории МГ
?	$1.62 \leq \kappa_{\text{expt}} \leq 2.25$	Соответствует теории ФН или МГ
ФН1929:	$2.25 \leq \kappa_{\text{expt}} \leq 3.02$	Соответствует теории ФН
Х:	$3.02 < \kappa_{\text{expt}}$	Не соответствует ни одной из теорий

3.3.3. Метод приведённой условной площади в эксперименте

Для того чтобы провести экспериментальную проверку расчётов приведённой условной площади, был исследован набор образцов вольфрамовых острий - С4, С7 и В3 (см. Рисунок 9, Гл. 2). Остаточное давление в камере при измерениях составило не более $5 \cdot 10^{-8}$ Торр. В быстром режиме сканирования с помощью методов ФН и МГ были определены эффективные эмиссионные параметры для набора образцов при заданной работе выхода 4.6 и 5.6 эВ (Таблица 14). Последнее значение φ было выбрано в соответствии с предположением наличия на поверхности острия оксидной плёнки. Сравнение методов обработки ВАХ показало, что значения эффективной площади несколько выше при использовании графика МГ (ур. 31-34), чем при помощи графика ФН (ур. 27-30), а FEF меньше.

Таблица 14. Сравнение эффективных эмиссионных параметров вольфрамовых эмиттеров, полученных из анализа графиков ФН и МГ [5а].

Образец; d (мкм); I_{max} (мкА)	φ , эВ; $f=F/F_R$	FN-plot		MG-plot	
		γ_{eff}	A_{eff} , нм ²	γ_{eff}	A_{eff} , нм ²
С4 1360 24	4.6	5002	335	4937	394
	f	0.315	0.450	0.291	0.416
	5.6	6718	352	6670	379
	f	0.284	0.406	0.266	0.380
С7 1350 45	4.6	1907	4396	1895	4701
	f	0.290	0.384	0.272	0.360
	5.6	2562	4612	2558	4652
	f	0.261	0.346	0.247	0.328
В3 600 6	4.6	1067	213	1053	248
	f	0.335	0.406	0.311	0.376
	5.6	1433	223	1423	238
	f	0.304	0.368	0.285	0.345

Максимально стабильный уровень тока эмиссии ~ 45 мкА был получен на образце С7 (см. Рисунок 46). Одноострийные эмиттеры показывают большой разброс эмиссионных параметров от образца к образцу [183]. Также эти параметры могут сильно меняться и в процессе эксперимента. Наблюдаемые колебания связаны как с влиянием остаточной атмосферы, так и с шумами высоковольтного источника питания. Поэтому для повышения достоверности полученных характеристик был применён статистический анализ эмиссионных параметров в режиме реального времени (см. Рисунок 46б). Программа непрерывно накапливала данные во время эксперимента и автоматически строила гистограммы эффективных параметров γ_{eff} и A_{eff} (см. §2.3).

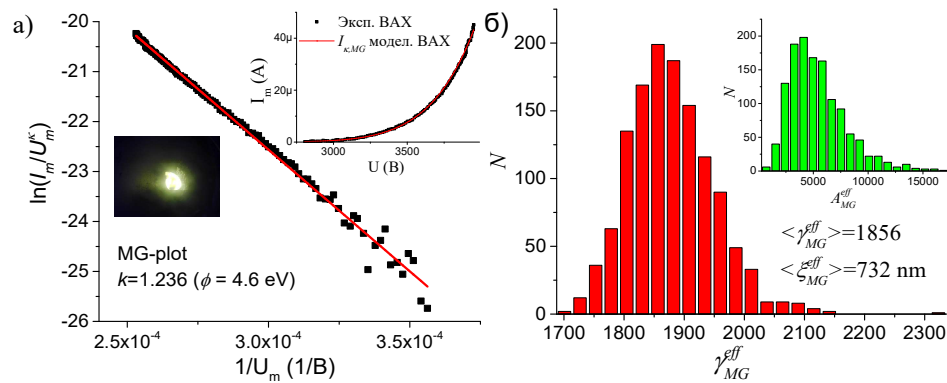


Рисунок 46. – (а) ВАХ образца С7 в координатах МГ (ВАХ и картина свечения представлены на вставках). (б) Статистические распределения эффективных параметров, рассчитанные с использованием метода МГ-графика в онлайн эксперименте [5а].

Теоретически FEF эмиттера с устойчивой геометрией не меняется и не зависит от поля, но при обработке ВАХ извлекаются эффективные значения, которые варьируются и зависят от диапазона напряжений. Поэтому для определённости будем считать, что FEF, найденный на начальном этапе измерения ВАХ, наиболее близок к реальному. Этот подход был нами реализован в методике онлайн обработки автоэмиссионной ВАХ. Эксперименты с эмиттерами с одним острием показывают, что начальный FEF может быть на $\sim 10\%$ больше, чем эффективное значение, полученное из графика МГ.

На уровне тока эмиссии в ~ 45 мкА за 5 минут было зарегистрировано ~ 300 ВАХ. По найденному значению FEF для каждого значения U_m было рассчитано безразмерное поле f_a и определена базовая теоретическая плотность тока J_k . По наклону графика $\ln(I_m/J_k(f_a))$ от $\ln(f_a)$ или $\ln(I_m/J_k(U_m))$ от $\ln(U_m)$ можно определить экспериментальное значение сдвига показателя степени κ_A^{expt} . На Рисунке 47 показана зависимость $I_m/J_k(f_a)$ от $\ln(f_a)$ в логарифмических координатах для одной из зарегистрированных ВАХ, а также результат определения её наклона.

Гистограмма, представленная на Рисунке 47б, получена обработкой экспериментальных данных по предложенной методике [5а]. Математическое ожидание сдвига показателя степени $\langle \kappa_A^{expt} \rangle = 1.09$ хорошо согласуется с проведёнными выше расчётами $\kappa_A = 1.046$ для острия полуэллипсоидальной формы, при этом относительная погрешность составляет $\sim 5\%$. Таким образом, был разработан и верифицирован новый метод определения сдвига показателя степени предэкспоненциального множителя напряжения, позволяющий установить форму эмиттера по его ВАХ.

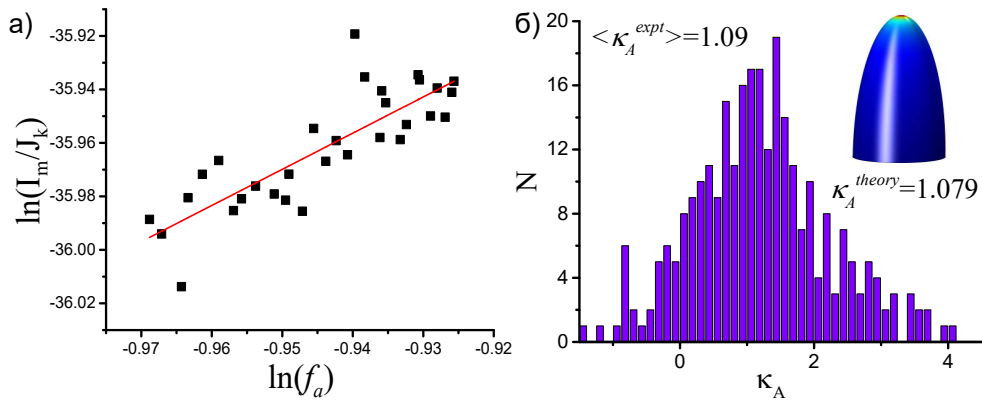


Рисунок 47. – (а) Логарифмическая зависимость условной площади эмиссии $A_n = I_m/J_k$ от логарифма безразмерного поля. (б) Гистограмма и математическое ожидание величины наклона графика в координатах $\ln(I_m/J_k)$ vs $\ln(f_a)$ [5a].

3.3.4. Новые координаты для определения эффективных эмиссионных характеристик

Рассчитанные значения сдвига κ_A послужили мотивацией для разработки формулы эмиссионного тока, учитывающей функциональную зависимость площади эмиссии от поля и вида геометрии острия, а также новых координат для извлечения эффективных параметров из ВАХ. Аналогичным образом (см. §3.3.2.) для НСР модели были построены зависимости приведённой и условной площади эмиссии в расширенном диапазоне барьерного поля $f_a \in [0.1; 1]$, а также рассчитаны их максимально возможные значения при $f_a=1$ (см. Рисунок 48) [12a]. Полученная зависимость $g_n(f_a)$ была аппроксимирована простой формулой вида $y = c_n x^{b_n}$.

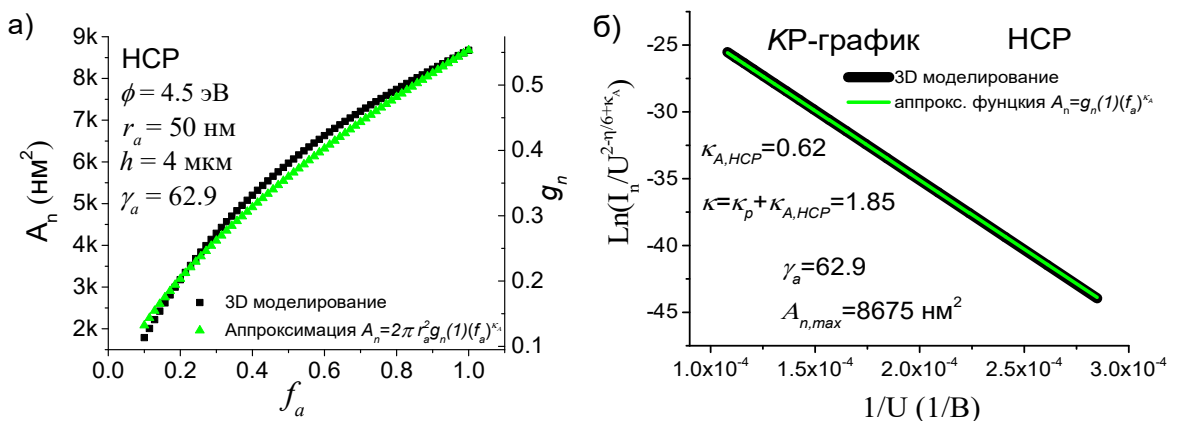


Рисунок 48. – Функциональные зависимости условной площади от поля для НСР острия: (а) расчётная и аппроксимационная зависимости, (б) ВАХ в полулогарифмических координатах: ФН, МГ и новых КР координатах [12a].

В результате аппроксимации было получено значение $b_n=0.62$, которое близко к расчётному значению $\kappa_A = 0.617$ для диапазона полей $f_a \in [0.15; 0.5]$. По условиям нормировки максимальное значение $g_n = c_n f_a^{0.62}$ будет принимать при $f_a=1$, следовательно, $c_n = g_{n,max}(1) = 0.553$. Тогда степенную зависимость условной площади эмиссии от барьерного поля на вершине острия можно записать в виде следующего выражения:

$$A_n = [2\pi r_a^2] g_n(1) f_a^{\kappa_A} = A_{n,max} f_a^{\kappa_A} \quad (71).$$

В результате было получено скорректированное выражение для тока эмиссии с учётом функциональной зависимости площади эмиссии от приложенного напряжения [12a]:

$$I_m = [2\pi r_a^2 g_n(1) \left(\frac{\gamma_{eff} U_m}{D}\right)^{\kappa_A} / F_R^{\kappa_A}] a \varphi^{-1} (\gamma_{eff} U_m / D)^{2-\frac{\eta}{6}} F_R^{\frac{\eta}{6}} \exp(\eta) \exp\left(-\frac{b\varphi^{\frac{3}{2}}}{\gamma_{eff} U_m D}\right) \quad (72),$$

$$I_m = [A_{n,max}] \left(\frac{\gamma_{eff} U_m}{D}\right)^{2-\frac{\eta}{6}+\kappa_A} a \varphi^{-1} F_R^{\frac{\eta}{6}-\kappa_A} \exp(\eta) U_m^{2-\frac{\eta}{6}+\kappa_A} \exp\left(-\frac{b\varphi^{\frac{3}{2}}}{\gamma_{eff} U_m D}\right) \quad (73).$$

Теперь для эмиттера определённой формы обработку ВАХ можно проводить в полулогарифмических координатах - метод *KP*-графика, где $\kappa_t = 2 - \eta/6 + \kappa_A$:

$$\ln(I_m / U_m^{2-\eta/6+\kappa_A}) = \ln(R^{KP,Fit}) + S^{KP,Fit} (1/U_m) \quad (74)$$

$$\gamma_{eff} = -b_{FN} \varphi^{3/2} D / S^{KP,Fit} \quad (75)$$

$$A_c = a \varphi^{-1} F_R^{\eta/6-\kappa_A} \exp(\eta) \quad (76)$$

$$R^{KP,Fit} = A_{n,max} A_c (\gamma_{eff} / D)^{2-\eta/6+\kappa_A} = A_{n,max} A_c a^{\kappa_t} \quad (77)$$

$$A_{n,max} = R^{KP,Fit} / (A_c (\gamma_{eff} / D)^{\kappa_t}) \quad (78)$$

$$r_a = \sqrt{R^{KP,Fit} / [2\pi g_n(1) A_c (\gamma_{eff} / D)^{\kappa_t}]} \quad (79)$$

На примере модельных ВАХ для НСР модели, построенных в диапазоне полей $f_a \in [0.1; 0.5]$ и $f_a \in [0.1; 1]$ (см. Рисунок 49), проведено сравнение трёх методов обработки ВАХ: метода ФН, МГ и КР.

Новый метод *KP*-графика при обработке ВАХ даёт значение эффективного FEF γ_{eff} , практически равное расчётному FEF на вершине острия γ_a , использованному при построении модельной ВАХ. В то время как значения эффективного FEF, рассчитанного по стандартным процедурам ФН и МГ, значительно отличаются от смоделированных (см. Таблицу 15).

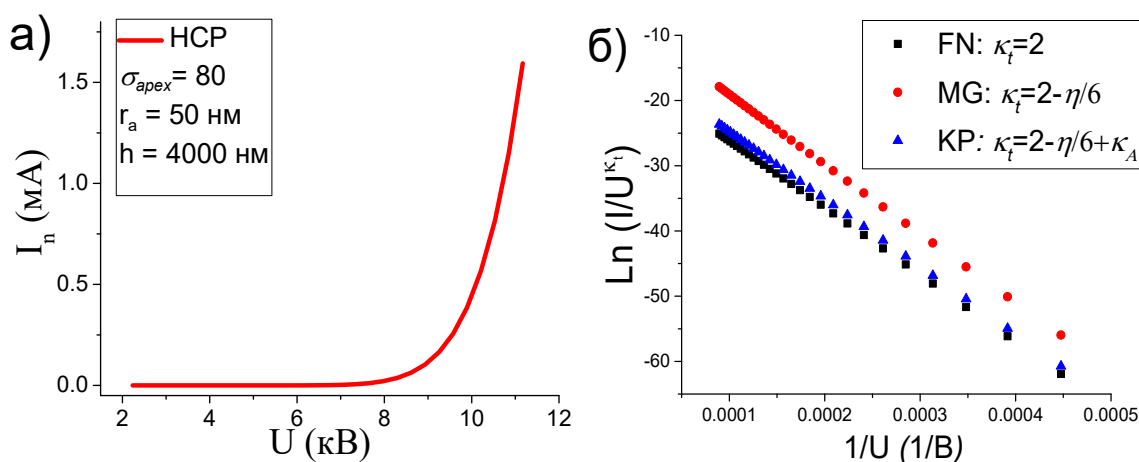


Рисунок 49. – (а) Модельная ВАХ НСР эмиттера и его (б) ВАХ в координатах ФН, МГ и КР со степенями $\kappa=2$, $\kappa=2-\eta/6+\kappa_A$ и $\kappa=2-\eta/6+\kappa_A$ соответственно.

Ошибка в определении FEF на вершине составила 4.3%, 2.7% и 0.05% для ФН, МГ и КР- методов соответственно. При этом полученное из отсечки КР-графика значение площади эмиссии уже является не эффективным, а максимальным значением условной площади $A_{n,max}$. Зная $A_{n,max}$, можно по уравнению (71) определить значение условной площади в любой точке ВАХ, а также радиус закругления острия. Кроме того, с помощью уравнения (79) и разработанной универсальной формулы по определению FEF на вершине (см. уравнение (54) в §3.2.3) становится возможным довольно точный расчёт высоты острия.

Таблица 15. Анализ модельной ВАХ НСР модели тремя методами: ФН-, МГ- и КР-графика.

	3D FEM	ФН	МГ	КР
κ		2.00	1.23	1.85
γ_{eff}	$\gamma_a=62.9483$	60.2499	61.2387	62.9772
$A_{eff}(f_a=1), \text{нм}^2$	8666.4	8183.5	9130.5	8666.4
$A_{eff}(f_a=0.5), \text{нм}^2$	5666.2	8836.6	6907.4	5666.2
$A_n(f_a=0.5)$	5666.2	8608.9	7617.2	5657.1
$r_a, \text{нм}$	50.000	37.502	33.156	50.055
$h, \text{нм}$	4000.0	2852.6	2570.4	4009.0

Уравнения (74-79) для построения ВАХ в полулогарифмических КР-координатах для других форм эмиттеров (Elli, hSoC5) выводятся аналогично, отличаясь только величинами κ_A и $g_n(f_a=1)$ (см. §3.3.2). Важным выводом является то, что использование КР-координат для обработки ВАХ устраняет расхождение между расчётными (A_n и γ_a) и эффективными (A_{eff} и γ_{eff}) эмиссионными параметрами.

3.4. Лезвийные эмиттеры

В данном параграфе приведены результаты моделирования и анализа трёх форм лезвийных эмиттеров, полученных протягиванием острия в одном из направлений (см. Рисунок 50). Ранее в §3.2.1. было показано, что локальное распределение поля на эллипсоидальном, параболоидном и гиперболоидном острях (с полууглом при вершине 5°) практически одинаково, поэтому параболоидная и гиперболоидная формы лезвийных эмиттеров здесь не были рассмотрены. Задача состояла в исследовании вопроса усиления поля на НСР-, hSoC5-, Elli-лезвийных эмиттерах.

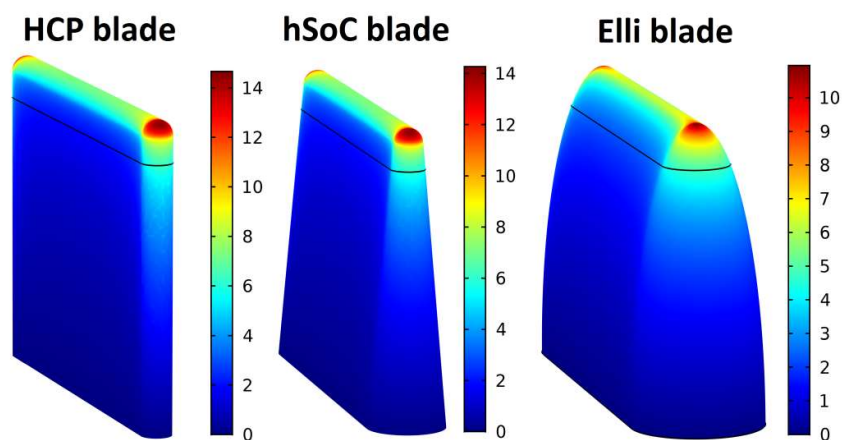


Рисунок 50. – Распределение коэффициента усиления поля по поверхности НСР-, hSoC5-, Elli- лезвийных эмиттеров с параметрами $r_a=40$ нм, $h=800$ нм и длиной лезвия $l_{extr}=1000$ нм.

3.4.1. FEF различных форм лезвийных эмиттеров

На Рисунке 51а показано частное решение для распределения электрического поля поверхности полуэллипсоидального лезвийного эмиттера. Синяя линия на Рисунке 51б показывает путь (линия вдоль поверхности), по которому определяются напряжённость электрического поля и плотность эмиссионного тока (см. Рисунок 51в, г). Эти величины оценены для трёх форм лезвий с одинаковым аспектным соотношением на вершине σ_{apex} и отношением длины лезвия к радиусу закругления $\sigma_{lr}=l/r_a$. Видно, что наибольшая концентрация напряжённости поля и плотности тока приходятся на углы вершины лезвия. Эти результаты дают представление о том, как улучшить геометрию лезвия так, чтобы равномерно распределить усиление напряжённости поля по поверхности его вершины.

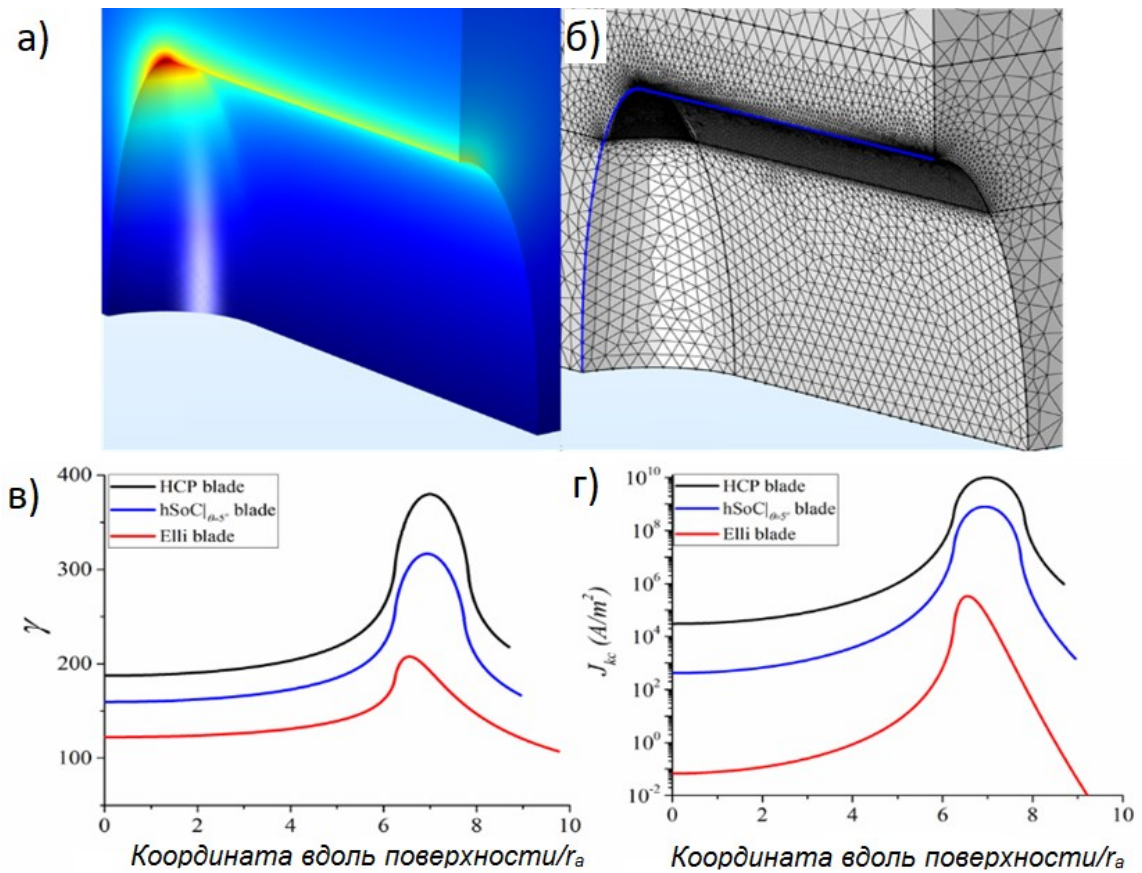


Рисунок 51. – (а) Типичное распределение FEF, сконцентрированное на углах Elli-лезвия. (б) Линия (показана синим), вдоль которой оценивались напряжённость электрического поля (в) и плотность эмиссионного тока (г).

С увеличением длины лезвия l_{extr} характеристический FEF γ_c затухает монотонно (см. Рисунок 52а) вследствие экранирования вершины эмиттера его основанием. Крайняя слева точка на Рисунке 52а (значение длины протягивания $l_{extr}=0$) представляет собой γ_c соответствующего острейного эмиттера. Для исследованных форм лезвий отношение $\gamma_c(l_{extr} \rightarrow \infty) / \gamma_c(l_{extr}=0) \approx 0.5$, что подразумевает увеличение приложенного напряжения примерно на 50 % для получения такого же значения эмиссионного тока в 1 мкА, что и для аналогичного острейного эмиттера. Несмотря на то, что в конечных устройствах стремятся снизить приложенное напряжение, его увеличение на 50% можно считать разумным компромиссом ввиду лучших механических, тепловых свойств и большего значения условной площади лезвийных эмиттеров.

На Рисунке 52б показана рассчитанная карта значений FEF для НСР-лезвия в зависимости от аспектного соотношения на вершине при различных значения σ_{lr} . Стоит отметить, что с увеличением длины лезвия FEF заметно уменьшается почти в два раза

($\sigma_{lr}=52$), а затем при дальнейшем увеличении его длины практически перестаёт менять своё значение.

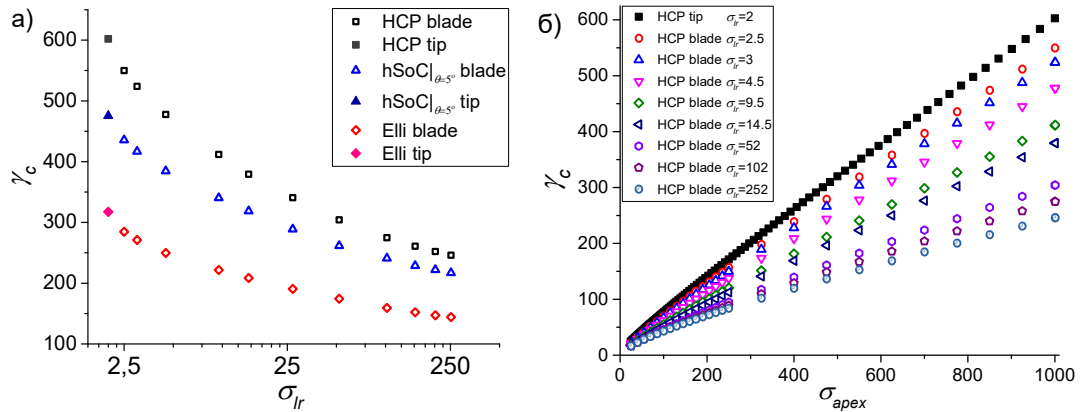


Рисунок 52. – (а) Зависимость γ_c от σ_{lr} для HCP-, hSoC₅-, и Elli-лезвийных эмиттеров с $\sigma_a=1001$. Сплошные символы соответствуют значениям характеристического FEF острейшего эмиттера, где $\sigma_{lr}=2$ (или $l_{extr}=0$). (б) Карта значений FEF для HCP-лезвия при различных значениях $\sigma_a \in [20; 1001]$ и $\sigma_{lr} \in [2; 252]$.

3.4.2. Оптимизация формы лезвийного эмиттера

Одной из особенностей лезвийных эмиттеров считается увеличенная площадь эмитирующей поверхности. Чтобы исследовать этот эффект для Elli-лезвия, были проведены расчёты условной площади эмиссии A_n от его длины, при этом эмиссионный ток также был фиксирован на уровне 1 мкА (см. Рисунок 53а). Увеличение длины Elli-лезвия перераспределяет плотность эмиссионного тока J_k так, что значение условной площади эмиссии повышается почти на 61% - $A_n=1815 \text{ нм}^2$ (при $\sigma_{lr}=5$) по сравнению со случаем полуэллипсоидального острья $A_n=1127 \text{ нм}^2$ (при $\sigma_{lr}=2$). Однако, независимо от формы основания, наибольшие значения J_k остаются сосредоточенными на углах вершины лезвия. Этот результат стимулирует постановку вопросов о разработке и поиске профиля вершины лезвия с равномерным (в идеальном случае) или оптимальным распределением плотности тока, и соответственно, оптимальным значением A_n .

В результате моделирования на основе HCP-лезвия разработана новая форма лезвийного эмиттера со сформированной полуэллипсоидальной выпуклостью на его вершине (ЕНСР), как показано на Рисунке 53б. Выпуклость вершины ЕНСР-лезвия определяется эллиптической кривой, характеризующейся отношением определяющих её форму полуосей или параметром выпуклости $\alpha=2l_{hump}/l_{extr}$.

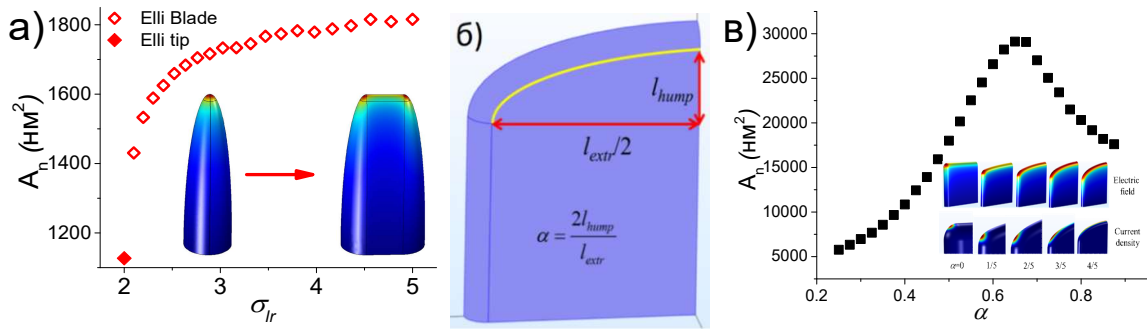


Рисунок 53. – (а) Зависимость условной площади эмиссии A_n от длины Elli-лезвия ($I_n=mkA$). (б) Геометрия разработанной формы лезвийного катода ЕНСР. Эллиптическая кривая, определяющая выпуклость вершины ЕНСР, показана жёлтым цветом. (в) Зависимость A_n от выпуклости вершины α ЕНСР-лезвия с геометрическими параметрами $\sigma_a=30.17$ и $\sigma_{lr}=10$. На вставках показаны цветные карты распределения напряжённости поля и плотности тока для различных значений α .

На вставке Рисунка 53в показана эволюция распределения электрического поля и плотности тока по вершине лезвия при увеличении его выпуклости α . Ситуация $\alpha=0$ соответствует случаю НСР лезвия, смоделированного ранее в §3.4.1. По мере увеличения α вершина лезвия становится все более выпуклой, и плотность тока эмиссии начинает распределяться по ней равномернее от краёв к центру. Оптимальное значение $A_n \sim 29120 \text{ nm}^2$ было получено при кривизне вершины лезвия $\alpha \approx 0.66$. Это почти на порядок больше, чем $A_n \sim 3236 \text{ nm}^2$ у НСР-лезвия (при $\alpha=0$) при равных σ_a , σ_{lr} и I . При дальнейшем увеличении α (начиная с $\alpha \approx 0.7$) выпуклость на вершине становится более крутой, и A_n начинает ожидаемо уменьшаться, так как снова возникает ситуация неоднородной концентрации поля.

Равномерное распределение плотности тока по поверхности, и, соответственно, увеличение площади эмиссии позволяет избежать деградации материала эмиттера в области с наибольшей концентрацией поля, которая возникает из-за больших температурных градиентов, вызывающих вакуумный разряд и локальную термоэлектронную эмиссию с последующим нестабильным поведением эмиттера [44] вплоть до взрывной электронной эмиссии [184].

3.5. Массив острий. Оптимизация распределения токовой нагрузки

Паразитный эффект экранировки является одним из факторов ограничивающих максимальный ток, отбираемый с полевых эмиттеров большой площади, затрудняя их применение в реальных вакуумных устройствах. В случае одинаковой высоты всех эмиттеров в массиве, FEF на крайних эмиттерах, расположенных на границе массива,

всегда будет значительно большим, чем для центральных [121, 122], делая большую часть остриёв неэффективной для генерации эмиссионного тока [185].

Снизить неравномерность распределения напряжённости поля, т.е. гомогенизировать эмиссионный ток по всем эмиттерам в массиве можно, с помощью несколько способов:

1) Увеличение расстояния между остриями в массиве. Это самый очевидный подход, который широко обсуждался в литературе. Например, в работе [121] авторы создали трёхмерную модель массива, состоящего из 9 остриёв (3x3), и показали, что эффект экранировки становится незначительным уже при расстоянии между остриями примерно в пять раз превышающем высоту острия. Такая оптимизация позволяет лишь частично выравнять значения FEF эмиттеров в массиве, при этом распределение тока все так же останется значительно неоднородным. Однако такой подход уменьшает плотность остриёв и, следовательно, макроскопическую плотность тока с катода.

2) Увеличение числа краевых остриёв путём удаления неэффективных внутренних остриёв в LAFE, т.е. формирование массива кластеров. Форма кластера может варьироваться от простой - квадратной [186] или круглой [187] - до относительно сложной геометрии [188]. Однако, как и в предыдущем случае, необходимость разделения кластеров также ограничивает макроскопическую плотность тока, так как слишком близко расположенные кластеры будут экранировать друг друга.

3) Распределение остриёв в массиве случайным образом. Как видно из Таблицы 4, структуры со случайным расположением эмиттеров демонстрируют наибольшие значения эмиссионного тока [123-125]. В таких случайных системах возможен поиск оптимальных параметров расположения остриёв. Например, авторы работ [189, 190] нашли оптимальное среднее расстояние между случайно распределёнными эмиттерами, при котором достигается максимальная плотность тока. Однако прогнозирование свойств таких массивов не представляется возможным ввиду отсутствия воспроизводимости их геометрии.

4) Изменение геометрии краевых остриёв, т.е. уплотнение расположения остриёв на краях массива, утолщение краевых остриёв или уменьшение их высоты [191]. Такой подход позволяет частично компенсировать чрезмерное усиление напряжённости поля на краях массива.

Тем не менее, наиболее перспективным методом равномерного распределения тока по остриям в массиве является профилирование высоты остриёв в массиве. В работе [192] авторы исследовали массив с уменьшающейся высотой НСР остриёв по направлению от центра к краю массива согласно функции Гаусса. Эта модель была построена для различных

параметров: кривая Гаусса со стандартным отклонением σ_h от 2 до 20 мкм, расстояние между эмиттерами - L от 200 до 2000 нм. Оптимальное распределение было получено при стандартном отклонении $\sigma_h = 6$ мкм и $L = 500$ нм. Использование профиля Гаусса (GP) показало увеличение достижимых токов эмиссии на 20% по сравнению со случаем массива, состоящего из остриёв одинаковой высоты, при этом полной однородности в индивидуальных токах так и не было достигнуто.

Опираясь на результаты параграфа 3.4.2 [9а], в качестве конфигурации, обеспечивающей оптимальное распределение тока в массиве, был предложен эллипсоидальный профиль распределения высот остриёв в массиве (EP) [13а]. Для оценки эффективности гомогенизации индивидуальных токов в массиве были смоделированы следующие профили распределения высот остриёв: однородный (UP), распределённый в соответствии с функцией Гаусса (GP), параболический (PP) и эллипсоидальный (EP). Высота каждого эмиттера h_x рассчитывалась следующим образом:

$$h_x^{GP} = h_0 \exp[-(x/\Delta x_{GP})^2] \quad (80),$$

$$h_x^{PP} = h_0 [1 - (x/\Delta x_{PP})^2] \quad (81),$$

$$h_x^{EP} = h_0 \sqrt{1 - (x/\Delta x_{EP})^2} \quad (82),$$

где h_0 — высота центрального острия в массиве. Координата i -го эмиттера x_i и параметр ширины профиля Δx выражаются через безразмерные отношения s_e и ζ :

$$s_e = L/h_0 \quad (83),$$

$$\Delta x = \zeta h_0 \quad (84),$$

L — расстояние между центрами соседних эмиттеров.

Задача состояла в поиске профиля высот с оптимальным распределением тока по эмиттерам в широком диапазоне следующих параметров: межэмиттерного расстояния - $s_e \in [0.3; 2.5]$ и $\zeta \in [2.05; 20.46]$. Было рассчитано оптимальное распределение по высоте для массива, содержащего 11 остриёв. Так как система симметрична относительно центрального острия, была смоделирована только половина системы. На Рисунке 54 показана двумерная система, где острия представлены в виде НСР с соотношением сторон $h_0/r_a=30$ для исследуемых профилей.

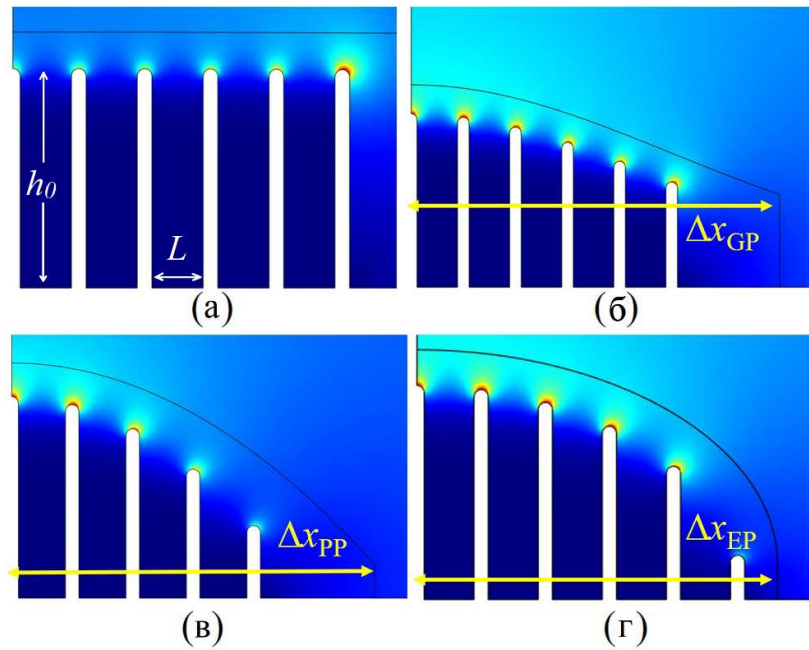


Рисунок 54. – Геометрия массива с (а) однородным, (б) распределённым в соответствии с функцией Гаусса, (в) параболическим и (г) эллипсоидальным профилем высот остриёв. Параметры острия: $h_0=1500$ нм; $r_a=50$ нм; $s_e=0.3$. Цветовая карта показывает качественное распределение напряжённости поля по поверхности массива [13а].

В оптимальной конфигурации усиление поля, плотность тока эмиссии и непосредственно индивидуальные токи эмиссии I_i должны быть одинаковыми для каждого из остриёв. Индивидуальный ток эмиссии i -го острия I_i вычислялся интегрированием локальной плотности тока по его поверхности. На Рисунке 55 показано распределение общего тока эмиссии ($I = 1$ мкА) по остриям в массиве для $s_e=0.9$. Необходимо отметить, что при небольших значениях ζ для GP, PP и EP профилей центральный эмиттер (№0 на Рисунке 55) имеет большее значение тока, чем крайний эмиттер в массиве, что принципиально отличается от ситуации в массиве с остриями одинаковой высоты, где больший ток всегда эмитируется с крайнего острия. Варьированием параметра ζ была найдена оптимальная конфигурация профиля распределения высот остриёв в массиве. Критерием оптимальности является минимальная величина статистического параметра стандартного отклонения σ_I множества индивидуальных токов эмиссии $\{I_i\}$.

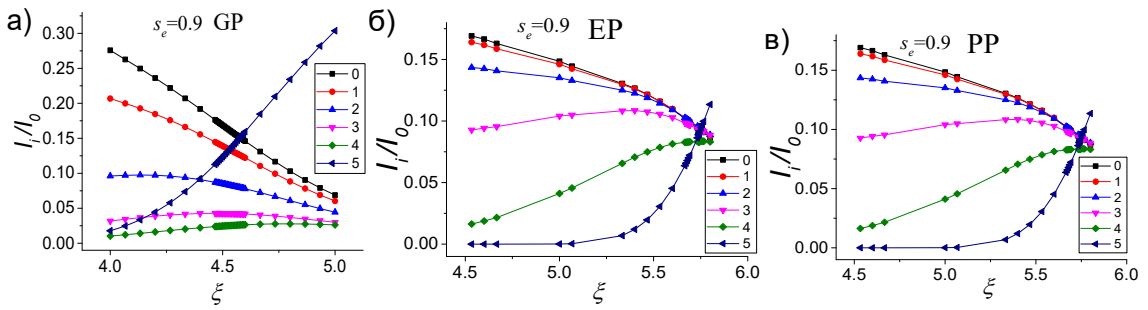


Рисунок 55. – Распределение токовой нагрузки для (а) GP, (б) EP и (в) PP профилей высот при плотности расположения остриёв $s_e=0.9$ [13a].

Конфигурация с минимальным σ_I была определена для каждого рассматриваемого значения s_e , что подтверждает возможность оптимизации токовой нагрузки за счёт неоднородного по высоте профиля для массива остриёв практически любой плотности (см. Рисунок 56а). Эллипсоидальный профиль распределения высот оказался наиболее эффективным при решении задачи гомогенизации значений индивидуальных токов. Минимальное значение σ_I/I_0 среди всех оптимальных конфигураций составило 0.0029 при расстоянии между эмиттерами $s_e=1.1$. Кроме того, заметим, что предложенный ранее способ оптимизации токовой нагрузки (по расстоянию между эмиттерами) для массива с остриями одинаковой высоты существенно проигрывает предложенной здесь оптимизации за счёт использования эллипсоидального профиля распределения высот (примерно в 70 хуже). Распределение высот остриёв в соответствии с функцией Гаусса также уступает в оптимизации токовой нагрузки эллипсоидальному распределению (см. Рисунок 56б).

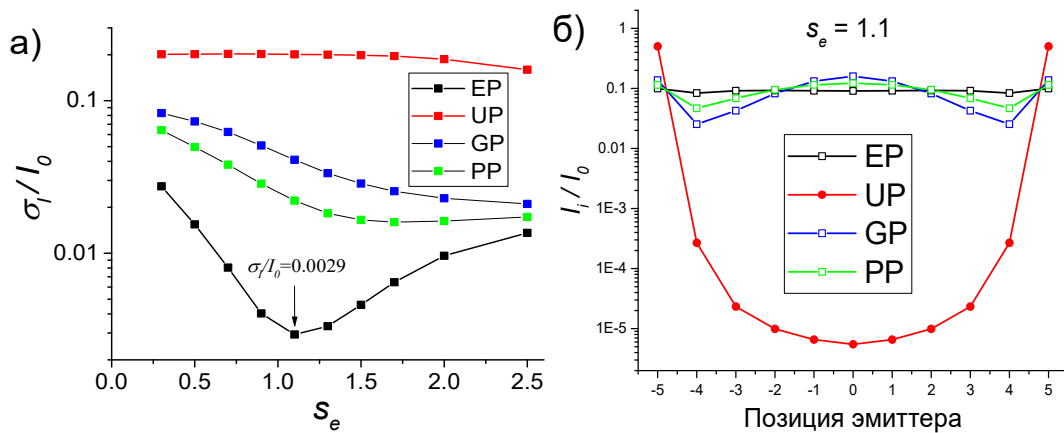


Рисунок 56. – (а) Нормализованное на общий ток $I_0=1$ мкА значение стандартного отклонения σ_I/I_0 индивидуальных токов для массивов разной плотности ($s_e \in [0.3; 2.5]$). (б) Оптимальное распределение токовой нагрузки для EP, UP, GP и PP профилей высоты в оптимальной конфигурации ($s_e=1.1$) [13a].

Выводы к Главе 3

Использование метода конечных элементов позволило рассчитать распределение электрического поля, коэффициента усиления поля и плотности эмиссионного тока вблизи вершины и по поверхности острийных и лезвийных эмиттеров разной геометрии, а также в массиве из 11 НСП острий.

Построена «карта» максимальных значений FEF для наиболее распространённых форм, используемых для представления эмиттера: полусфера на цилиндрическом основании (HCP), полусфера на ортогональном конусе (hSoC), полуэллипсоидальное (Elli), параболическое (Par) и гиперболическое (Hyp) острия, открытая одностенная УНТ (OpenCNT). Обнаружено, что наибольшее усиление поля происходит на OpenCNT и HCP формах острия за счёт меньшей экранировки вершины основанием острия.

На основе проведённых расчётов разработана универсальная формула для определения FEF на вершине для вышеназванных форм острий в широком диапазоне геометрических параметров: аспектного соотношения на вершине $\sigma_{apex} \in [1.01; 1000]$ и полуугла при вершине $\theta \in [2^\circ; 20^\circ]$. Ошибка аппроксимации полученных результатов разработанной формулой (уравнение (54)) в диапазоне $\sigma_{apex} \in [10; 1000]$ составила менее 1.5%.

Были построены модельные ВАХ с использованием нескольких современных уравнений ФН-типа. Модельные ВАХ, построенные в диапазоне величин напряжённости поля, соответствующему тесту Форбса, демонстрируют отличающиеся значения максимального тока эмиссии I_{max} (разница $\sim 7\%$). По ВАХ произведена оценка эффективных эмиссионных характеристик и проведено их сравнение с определёнными из эксперимента значениями FEF и площади эмиссии, полученных на полевом эмиссионном проекторе для нанокompозитного эмиттера МУНТ/ПС. Экспериментально полученные и теоретически рассчитанные эмиссионные параметры хорошо согласуются (близки по значению) и имеют один порядок величины FEF.

Исследовано влияние формы эмиттера на показатель степени предэкспоненциального множителя напряжения в эмпирическом уравнении ФН-типа. Для острий формы HSP, HCP, hSoC5, Elli получены зависимости приведённой условной площади g_n и сдвига показателя степени предэкспоненциального множителя напряжения κ_A от масштабированного поля f_a . Кроме того, проведено сравнение значения κ_A с другими способами определения степени предэкспоненциального множителя напряжения (метод LR). На основе проведённых расчётов составлена таблица для интерпретации экспериментального значения κ^{exp} и выбора наиболее подходящего для анализа экспериментальной ВАХ метода (ФН или МГ).

С использованием результатов расчёта k_A разработана экспериментальная методика определения формы одноострийного эмиттера по его ВАХ, основанная на накоплении статистических данных в координатах $\ln(I_m/J_k)$ и $\ln(f_a)$. Экспериментальная методика была успешно протестирована на одноострийных вольфрамовых эмиттерах полуэллипсоидальной формы с нанометровым радиусом закругления вершины ($r_a = 50-60$ нм).

Разработан новый метод определения эффективных эмиссионных характеристик – метод КР-графика. Метод учитывает зависимость условной площади эмиссии от напряжения, форму эмиттера, и, практически устраняет расхождение между компьютерным моделированием и аналитическими расчётами. Проведено сравнение эффективных параметров, полученных при обработке модельной ВАХ в координатах ФН, МГ и КР, при этом ошибка их определения составила 4.2%, 2.7% и 0.05% соответственно. Также метод КР-графика позволяет с хорошей точностью определять геометрию острия по его ВАХ.

Проведено моделирование трёх типов лезвийных эмиттеров (НСР, hSoC5, Elli). Показано, что наибольшая концентрация напряжённости поля происходит на углах вершины лезвийного эмиттера. На примере Elli-лезвия продемонстрировано существенное увеличение условной площади эмиссии с увеличением длины лезвия. Разработана и предложена улучшенная форма эмиттера (ЕНСР с полуэллипсоидальной кромкой лезвия) с оптимизированным распределением плотности тока эмиссии и максимальным значением условной площади эмиссии. Модель может быть использована для создания эффективных эмиттеров литографическими методами с использованием стандартных технологий микроэлектроники.

Предложен и исследован новый эллипсоидальный профиль распределения высот остриёв в массиве, обеспечивающий оптимальную токовую нагрузку по остриям. Показана принципиальная возможность оптимизации массивов любой плотности расположения остриёв. Для 2D-массива из 11 НСР остриёв определена оптимальная плотность расположения и конфигурация эллипсоидального профиля распределения высот остриёв, обеспечивающая минимальный разброс индивидуальных токов. Проведено сравнение распределения токовой нагрузки с наиболее используемым в настоящее время однородным профилем высот остриёв в массиве, а также с предложенным в работе [192] распределением высот остриёв, определяющимся функцией Гаусса.

Глава 4. Экспериментальные исследования LAFE

4.1. Активация эмиттера в быстром режиме умеренными токами

С помощью подключённого к экспериментальной камере масс-спектрометра были исследованы образцы МГНП/ПС, МУНТW и МУНТ/ПС в различных режимах питания с одновременной регистрацией изменения состава остаточной атмосферы. В начале эксперимента каждый из свежизготовленных эмиттеров был активирован в «быстром» режиме с использованием анода, покрытого слоем ИТО и люминофором (конф.2). Максимально отбираемые токи (до 2-3 мА) в такой конфигурации ограничиваются устойчивостью к бомбардировке эмитированными электронами проводящего ИТО и люминофорного покрытия. Межэлектродное расстояние при этом составляло 370-380 мкм. Для идентификации эмиссионных центров при засветке картины свечения был использован зелёный фильтр. Контроль состава остаточных газов осуществлялся по следующим характерным пикам с массами: 2 (H_2), 12 (C), 14 (N), 15 (CH_3), 16 (O/CH_4), 17 (-OH), 18 (H_2O), 26 (C_2H_2), 28 ($N_2/CO/C_2H_4$), 29 (-COH), 32 (O_2), 40 (Ar), 44 (CO_2), 45 (C_2H_5O), 104 (Полистирол).

На Рисунке 57 показаны временные зависимости приложенного напряжения, эмиссионного тока, давления и состава остаточных газов в камере для эмиттера МГНП/ПС.

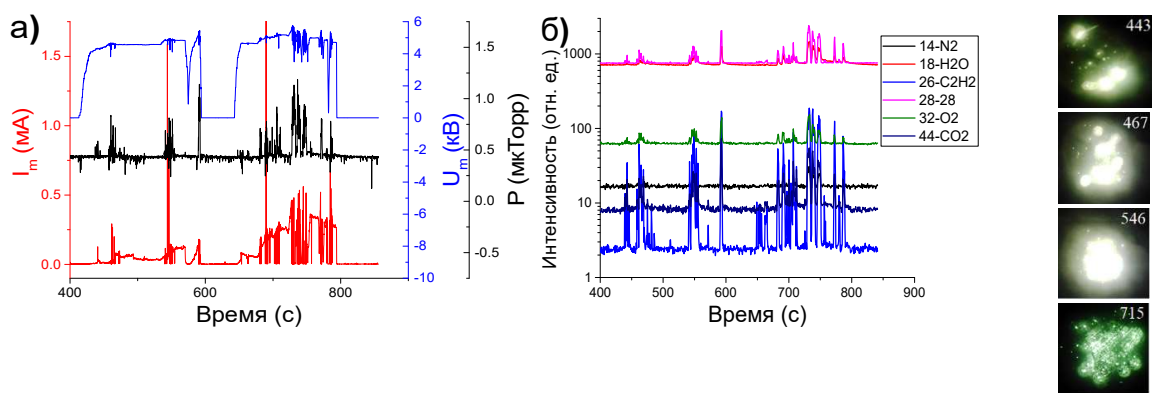


Рисунок 57. – (а) Активация образца МГНП/ПС в быстром режиме. Временные зависимости приложенного напряжения, эмиссионного тока, давления и (б) состава остаточной атмосферы в камере. Цифрами указаны моменты времени регистрации картины свечения ПЭПа.

Поведение всех образцов во время активации характеризуется нестабильностью уровня отбираемого эмиссионного тока. Нестабильность проявляется в возникновении резких скачков эмиссионного тока – разрядов, сопровождающихся аналогичным, скачкообразным изменением величины остаточного давления в экспериментальной камере и изменением количества светящихся на люминофорном экране точек – эмиссионных

центров. При этом во время разряда значения параметра f^{extr} выходят за рамки диапазона режима чистой полевой эмиссии [0.15; 0.45]. Разряды являются следствием разрушения/выгорания наиболее высоких центров, не выдерживающих проходящий через них ток. Как правило, после разряда распределение напряжённости электрического поля по поверхности эмиттера меняется и более низкие центры, способные эмитировать, подключаются к работе. В наибольшей степени этот эффект проявляется на образце МУНТW с неориентированными УНТ на вольфраме, где количество центров значительно увеличивалось: с 22 до 400. Необходимо отметить, что при активации образца МУНТ/ПС разряды возникают значительно реже (см. Приложение С) из-за способности отдельных нанотрубок выдерживать значительные токи эмиссии (1-100 мкА в зависимости от толщины УНТ), а также за счёт более высокой адгезии к подложке.

Наиболее существенный по величине вклад в изменение остаточного давления при разрядах вносят компоненты с массовым числом 18 (H_2O) – пары воды, 28 ($N_2/CO/C_2H_4$) – молекулы азота/монооксида углерода/этилена, а также 44 (CO_2) – диоксида углерода, адсорбированные на поверхностях электродов. Кроме того, отчётливо прослеживается связь с токовыми скачками изменений высоты пика, соответствующего массе 12 а.е.м. (атомарный углерод), а также пиков органических радикалов: $-CH_3$, C_2H_2 , C_2H_4 , $-COH$ (15, 26, 28, 29 массы соответственно), свидетельствующих об активном разрушении углеродсодержащих структур образцов.

4.2. Активация эмиттера в медленном режиме

Дальнейшая активация образца МГНП/ПС проходила в «медленном» режиме с использованием металлического анода (конф.1). Длительная активация образца с заданным уровнем приложенного напряжения 4 кВ приводила к отбору больших значений эмиссионного тока (до 2 мА) и к более разрушительным разрядам, сопровождающимся увеличением остаточного давления, на порядок большим, чем при разрядах в «быстром» режиме (см. Рисунок 58а). В этом случае, помимо основных компонент остаточной атмосферы (пары воды, монооксид и диоксид углерода, азота), происходит интенсивное газовыделение водорода, диоксида углерода в результате десорбции с поверхности анода. Наиболее мощные разряды сопровождаются существенным увеличением концентрации органических молекул и радикалов $-CH_3$, C_2H_2 , C_2H_4 , $-COH$ и появлением характерного пика полистирола (104 а.е.м., Рисунок 58г). Это свидетельствует о более интенсивном разрушении наиболее высоких эмиссионных центров, вплоть до разрушения матрицы нанокompозита.

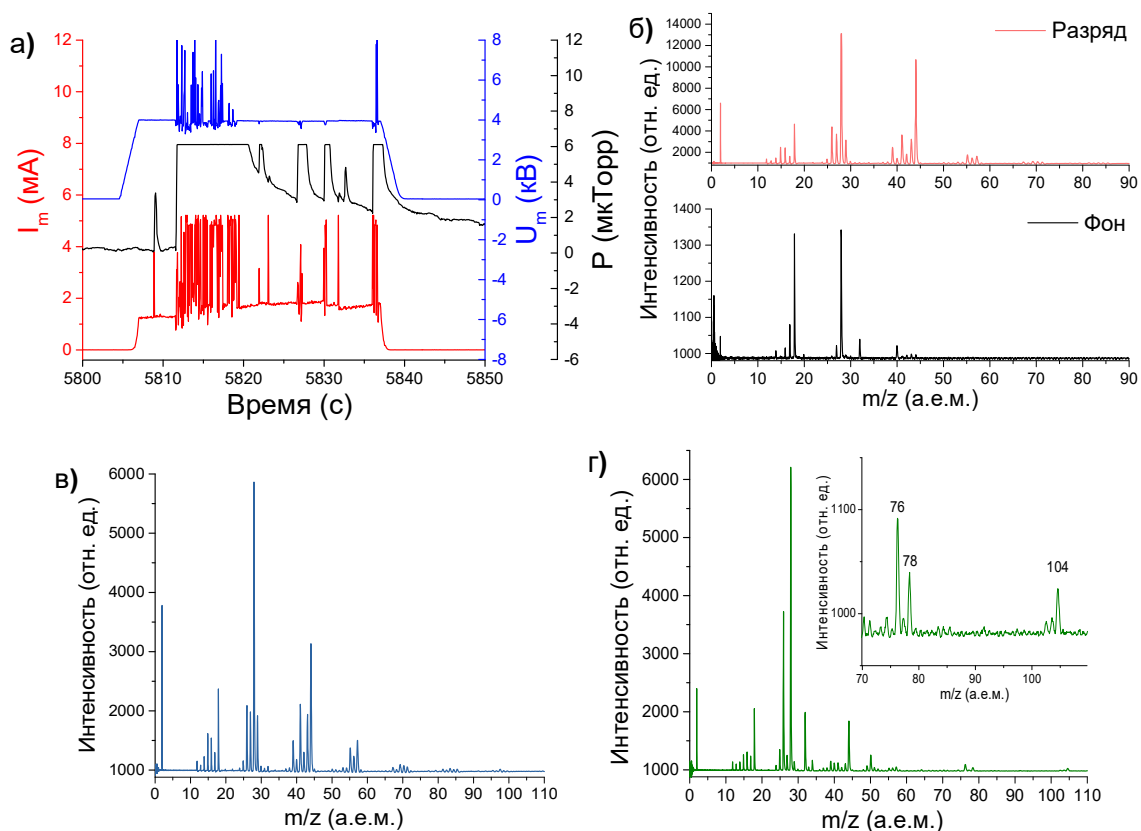


Рисунок 58. – (а) Кратковременная тренировка эмиттера МГНП/ПС в «медленном» режиме- импульсы длиной 30 с, (б) Фоновый масс-спектр и масс-спектр МГНП/ПС при разряде 1.9 мА. (в) Масс-спектр МУНТW при разряде 2.5 мА. (г) Масс-спектр МУНТ/ПС при разряде 2 мА.

Последующий длительный токоотбор меньших по амплитуде эмиссионных токов сопровождается пониженным количеством и относительно небольшой интенсивностью разрядов, раз за разом вызывая всё более слабые изменения в остаточной атмосфере. В конечном итоге образец показывает определённый уровень стабильности эмиссии электронов без каких-либо резких, скачкообразных изменений. Последующее повышение уровня отбираемого эмиссионного тока снова приводит к появлению разрядов с убывающей частотой и воздействием на систему эмиттер-анод, постепенно приводя эмиттер в стабильное состояние (см. Рисунок 59).

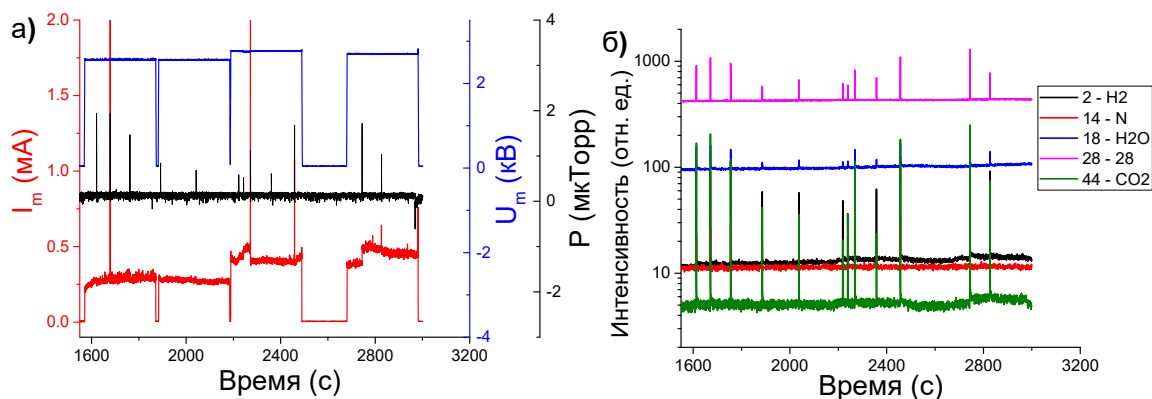


Рисунок 59. – (а) Долговременная тренировка эмиттера МГНП/ПС в «медленном» режиме. Временные зависимости тока эмиссии и остаточного давления в экспериментальной камере. (б) Кинетика концентраций основных компонент остаточного атмосферы при работе эмиттера МГНП/ПС.

При стабильном уровне постоянного тока эмиссии наибольший вклад в газовыделение вносят молекулы водорода, пары воды, монооксида и диоксида углерода. Концентрации органических соединений и радикалов $-\text{CH}_3$, C_2H_2 , C_2H_4 , $-\text{COH}$ в этом случае также изменялись незначительно, что свидетельствует об отсутствии или незначительном разрушении эмиссионных центров. Другие исследованные образцы демонстрировали аналогичное характерное поведение при активации, различаясь лишь значением максимального уровня тока.

Описанная выше двухстадийная (или более) активация LAFE позволяет получать стабильные уровни эмиссионного тока. Тем не менее повышать уровень приложенного напряжения при проведении активации бесконечно невозможно, так как в какой-то момент произойдет вакуумный разряд, и большинство эмиссионных центров выйдет из строя/разрушится/сгорит, а токоотбор с эмиттера неизбежно снизится. На практике определить оптимальный стабильный уровень тока эмиттера сложно. Очевидно, что для получения стабильных и максимально возможных токов, обусловленных требованиями к вакуумным устройствам, необходим критерий остановки активации полевых эмиттеров. Этим критерием может служить параметр масштабированного барьерного поля f^{extr} . Контролируя значение f^{extr} , можно следить за процессом разрушения образца и эффективнее проводить активацию катода. На основе этого критерия был разработан алгоритм по исследованию и эффективной тренировке/активации LAFE (см. далее §.4.6).

4.3. Стабильность эмиттера при разных уровнях тока

Активированные образцы были исследованы при различных уровнях тока эмиссии. Задача состояла в проведении комплексного эксперимента по регистрации эмиссионных и

масс-спектрометрических данных в совокупности с переходными процессами при ступенчатом изменении напряжения.

На Рисунке 60а представлена кинетика ступенчатого изменения уровней приложенного напряжения и эмиссионного тока с образца МУНТ/ПС. На эмиттер было подано шесть импульсов напряжения с повышающейся амплитудой (от 1.7 кВ до 2.5 кВ) и пять импульсов с понижающейся. При этом эмиссионный ток изменялся от 220 мкА до 2 мА, демонстрируя характерное поведение, наблюдавшееся ранее в работах [150-152]. На каждой из ступеней (на каждом уровне тока) регистрировался текущий масс-спектр.

Предварительное измерение фонового масс-спектра показало превалирование газовых компонент CO и H₂O в системе. На Рисунке 60б показан разностный масс-спектр, полученный вычитанием масс-спектров, записанных на первой и шестой «ступенях». Большинство пиков однозначно идентифицируется с соответствующими газовыми компонентами: 2 -- водород, 17 и 18 -- пары воды, 44 – диоксид углерода (также вносит вклад в массы 12, 16, 28). Исключение составляет пик с массой 28, которому может соответствовать сразу несколько компонент – CO, N₂, C₂H₄. Однако отсутствие на спектре пиков 14, 26 и 27 позволяет отнести 28 пик к молекулам монооксида углерода (28 и 12 пики с соотношением 20:1). В спектре также наблюдается небольшой пик с массовым числом 15, что может свидетельствовать о незначительном присутствии в камере молекул метана CH₄.

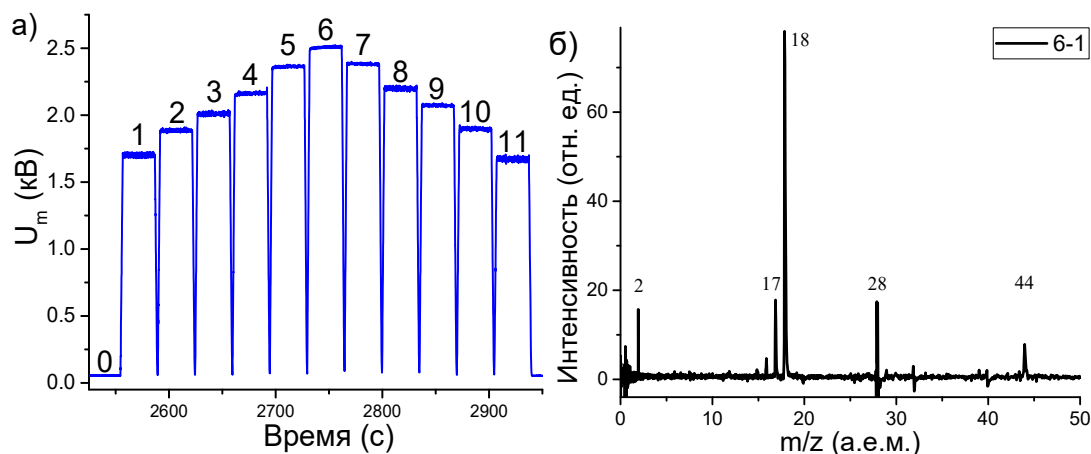


Рисунок 60. – (а) Временная зависимость приложенного к эмиттеру напряжения. (б) Разностный масс-спектр остаточной атмосферы между первой и шестой ступенями (6 – 1).

На Рисунке 61 представлена кинетика эмиссионного тока и площади пиков основных летучих продуктов.

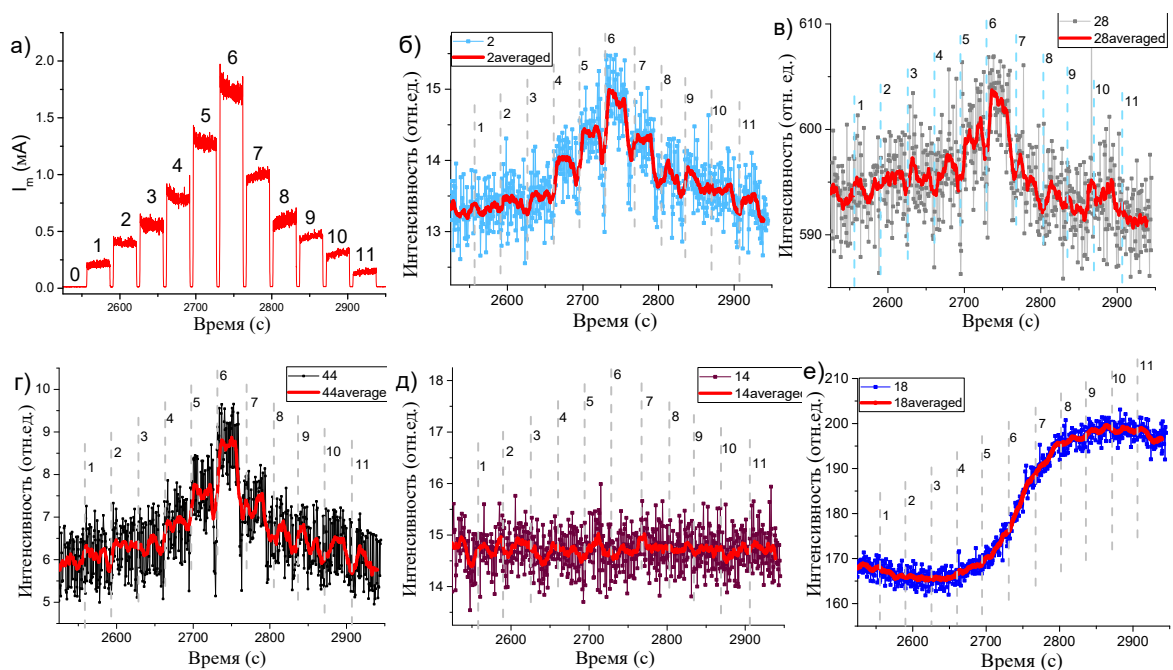


Рисунок 61. – Временная зависимость тока эмиссии (а) и интенсивности основных газовых компонент при ступенчатом изменении уровня приложенного напряжения: (б) H_2 , (в) CO/C_2H_4 , (г) CO_2 , (д) N , (е) H_2O . Красными линиями на графиках (б)-(е) показана усреднённая кривая кинетики (методом скользящего среднего по 15 точкам). Серые пунктирные линии показывают моменты начала импульсов напряжения, а цифрами обозначены их номера.

После приложения напряжения на 1-ой ступени ток возрастает. Здесь ток определяется наиболее высокими эмиттерами, которые десорбируют молекулы с поверхности своих вершин, разогреваясь проходящим через них током. Десорбция молекул приводит к улучшению эмиссионных характеристик и, соответственно, к росту тока в пределах ступени. Такими молекулами могут быть CO и CO_2 , наличие которых на поверхности катода, как считается, приводит к увеличению работы выхода [193, 194]. В то же время на поверхности металлического анода происходит процесс электронно-стимулированной десорбции молекул H_2 , CO и CO_2 , кинетика которых практически без задержки реагирует на изменение уровня тока, а также десорбция молекул H_2O , демонстрирующая инерционный характер.

На ступенях 2, 3 ток стабилизируется, что говорит об установившемся для данной системы локальном равновесии конкурирующих процессов адсорбции/десорбции на поверхности катода, десорбции с поверхности анода и непрерывного процесса откачки ТМН. Эмиссионный ток на ступенях 4-6 демонстрирует падающий тренд. При этом на 4-ой

и 5-ой ступенях изменения концентраций CO и H₂O становятся соизмеримы (см. Рисунок 62).

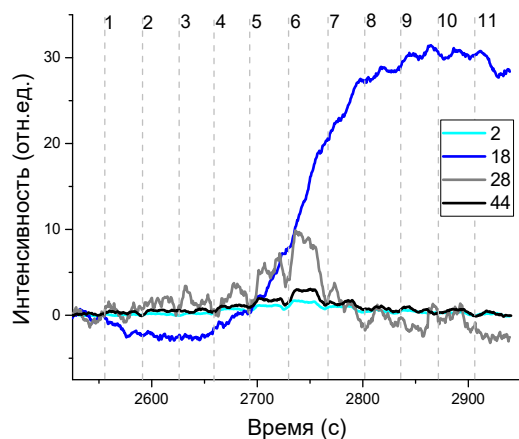


Рисунок 62. – Изменения концентрации основных летучих продуктов за вычетом фоновых значений при эмиссии с образца МУНТ/ПС (см. Рисунок 61).

После уменьшения уровня напряжения, при высоких токах ступени показывают растущий тренд (ступени 7, 8, 9, 10), но со временем переходят в режим относительной стабильности (ступень 11). Увеличение тока можно объяснить адсорбцией молекул воды на остывающих эмиссионных центрах, так как к концу 6-ой ступени наибольшей по приросту компонентой становится водяной пар, впоследствии слабо изменяясь из-за меньшего, по отношению к другим компонентам, быстрогодействия ТМН. Это подтверждается теоретическими работами, в которых было показано, что пары воды снижают работу выхода эмиссионных центров и, соответственно, увеличивают эмиссионный ток УНТ [192, 195, 196].

Образцы МГНП/ПС и ОУНТ/ПС также демонстрировали аналогичное характерное поведение эмиссионного тока при ступенчатом изменении уровня приложенного напряжения (см. Приложение D).

4.4. Анализ поведения индивидуальных эмиссионных центров LAFE

Переходные процессы были дополнительно исследованы с помощью сопряжённой методики сканирования эмиттера высоким напряжением и комплексного анализа картин свечения полевого эмиссионного проектора. Целью настоящей работы было получение эмиссионного профиля полевого эмиттера и изучение связи макроскопических характеристик эмиттера с локальными изменениями работы выхода отдельных эмиссионных центров на его поверхности.

Методика анализа картин свечения с получением гистограммы коэффициентов усиления поля эмиссионных центров была подробно описана в Главе 2 [3а, 4а, 6а]. На её основе был разработан новый экспериментальный подход по определению и наблюдению за изменением работы выхода отдельных эмиссионных центров. Разработанный подход реализуется в несколько этапов: 1) обнаружение координат и размеров зон флуктуации эмиссионных центров методом поиска точек максимальной яркости на картинах свечения – порядка 100 с, до насыщения числа найденных эмиссионных центров; 2) регистрация яркости найденных зон – порядка 100 с, до выхода на уровень насыщения суммарной максимальной яркости; 3) расчёт значений индивидуальных токов путём распределения измеряемого тока I_m по эмиссионным центрам согласно их яркости; 4) расчёт коэффициентов усиления поля центров γ_a по их максимальным локальным токам методом численного решения уравнения ФН при заданных работе выхода $\varphi = 4.6$ эВ (соответствует состоянию нанотрубки без адсорбатов [197]) и площади эмиссии каждого центра $S_0 = 5$ нм².

В быстром режиме, при остаточном давлении $\sim 3\text{-}4 \cdot 10^{-7}$ Торр, был исследован активированный образец ОУНТ/ПС. Расстояние между эмиттером и люминофорным экраном составляло 170 мкм. Приложенное напряжение ступенчато изменялось в пределах от 1 до 1.2 кВ, а уровень тока эмиссии I_m от 0.5 до 2 мА. При уровне тока в 2 мА было зарегистрировано 160 эмиссионных центров.

На Рисунке 63 представлена зависимость от времени уровня тока I_m при ступенчатом уменьшении, а затем росте приложенного напряжения U_m . Предварительные эксперименты показали, что суммарная яркость центров эмиссии, зарегистрированных полевым эмиссионным проектором, линейно зависела от уровня тока (см. Рисунок 63б), что позволяет использовать её для расчёта локальных эмиссионных токов и последующего вычисления коэффициентов усиления поля γ_a .

Полученные для каждого уровня тока напряжения гистограммы FEF представлены на Рисунке 64а. Диапазоны значений γ_a у рассчитанных гистограмм с хорошей точностью совпали почти для всех уровней тока. Однако для уровня тока в 0.5 мА наблюдалось существенное перераспределение коэффициента усиления поля. Так как коэффициент усиления поля обусловлен физически формой поверхности катода, то завышенные значения γ_a скорее всего связаны с уменьшением работы выхода части эмиссионных центров. С учётом того факта, что образец стабилен и не изменяет свою геометрию, в качестве истинного распределения коэффициента усиления поля было взято распределение на уровне тока $I_m = 2$ мА. Для остальных уровней тока изменение индивидуальных FEF было пересчитано в изменение работы выхода (Рисунок 64б).

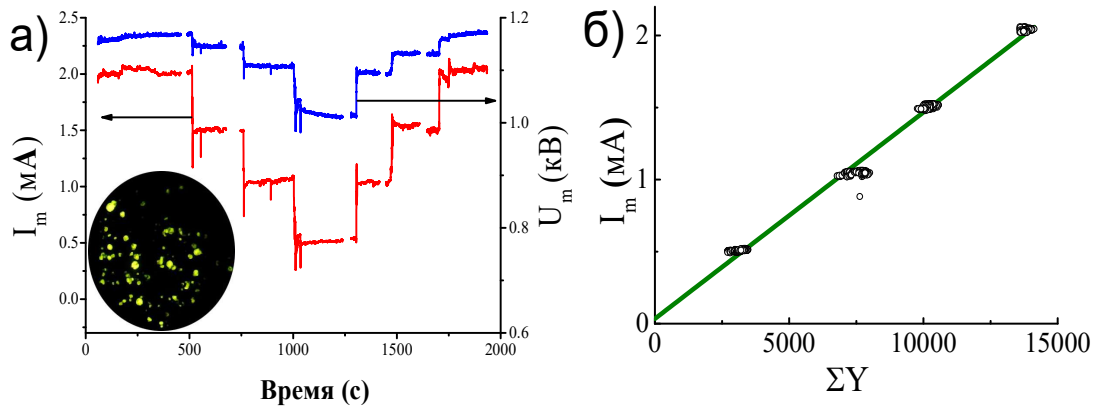


Рисунок 63. – (а) Зависимость амплитуды эмиссионного тока I_m и от приложенного напряжения U_m от времени. На вставке показана картина свечения, зарегистрированная при токе $I_m = 2$ мА. (б) Зависимость уровня тока эмиссии от суммарной яркости центров ΣY на картине свечения.

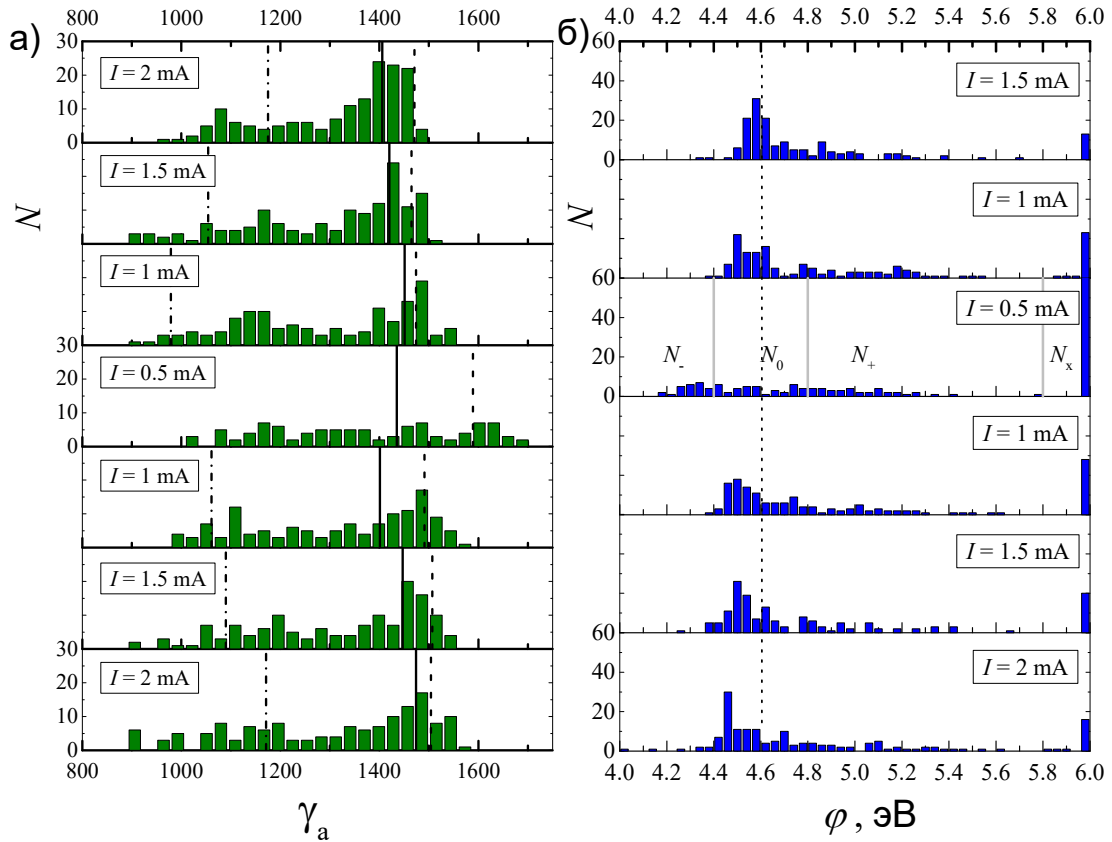


Рисунок 64. – Гистограммы индивидуальных характеристик эмиссионных центров на разных уровнях тока: (а) коэффициента усиления поля γ_a , (б) работы выхода ϕ . Курсорами указаны значения γ_a для представителей групп: самых ярких центров эмиссии (штрих), самых стабильных (сплошной) и интенсивно гаснущих (штрих-пунктир).

Оказалось, что на уровне тока эмиссии в 0.5 мА часть эмиссионных центров снизили значение работы выхода на $\sim 0.1-0.3$ эВ, а другая часть, наоборот, увеличили значение на ~ 1.3 эВ. Это хорошо согласуется с теоретическими расчётами изменения работы выхода УНТ при адсорбции паров воды $\sim -0.12-0.2$ эВ [195, 196] и монооксида углерода $+1.29$ эВ [193]. Также это подтверждает экспериментальные результаты предыдущего параграфа, где было показано, что основные адсорбаты, влияющие на эмиссионный ток, – это пары воды и монооксида углерода.

У части центров при изменении U_m работа выхода остаётся постоянной ($\varphi=4.6\pm 0.2$ эВ). Доля таких центров на ступени с минимальным U_m составила $N_0/N = 29\%$, а их относительный вклад в общий ток ступени с максимальным $U_m - I_0/I = 31\%$. Другие уменьшают свою φ (< 4.4 эВ), их доля $N_-/N = 19\%$, а вклад в общий ток $I_-/I = 28\%$. Третья группа увеличила φ (> 4.8 эВ), у них $N_+/N = 23\%$ и $I_+/I = 24\%$. Остальные центры вышли из процесса эмиссии, уменьшив свою яркость ниже порога регистрации: $N_X/N = 28\%$ и $I_X/I = 17\%$.

Отметим, что уменьшение работы выхода происходит в основном у центров с наибольшими γ_a , тогда как центры с наименьшими, наоборот, стремятся увеличить свою φ . Такая сепарация может быть связана с тем, что центры с наибольшими γ_a испытывают повышенную токовую нагрузку и достаточно сильно разогреты для освобождения от адсорбатов. В то время как «низкие» эмиссионные центры, наоборот, подвержены осаждению на них дополнительных частиц при пониженных токах.

Основной вклад в увеличение тока эмиссии ($+430$ мкА) относительно уровня, ожидаемого при понижении напряжения, вносят самые яркие центры, однако им в противовес уменьшает ток (-380 мкА) значительное количество тусклых центров. Таким образом, за формирование новой ВАХ отвечает весь ансамбль эмиссионных центров, перестраиваясь под воздействием нового адсорбционно-десорбционного баланса.

Проведённый анализ показал возможность оценки изменения работы выхода отдельных центров эмиссии и определение их вклада в изменение макроскопического уровня эмиссионного тока, который определяет форму ВАХ. Одновременное изучение свойств множества отдельных эмиссионных центров и построение их общей статистики открывает новые возможности для проверки теории полевой эмиссии, а также для моделирования макроскопических свойств катода на основе кратковременных измерений.

4.5. Алгоритм исследования и сравнения LAFE

На практике экспериментальные подходы по исследованию современных полевых эмиттеров необходимы для решения задач улучшения эмиссионных свойств и оптимизации технологий производства. Но на пути создания эффективного полевого эмиттера встаёт вопрос стандартизации измерений и создания его паспорта. Сама по себе ВАХ позволяет охарактеризовать эмиттер с помощью эффективных параметров, тем не менее дополнительные параметры эмиссии (количество эмиссионных центров, их локальные характеристики, состав остаточной атмосферы) также играют значимую роль при оценке эмиттера.

В данной работе на основе используемых методик по исследованию LAFE разработан и предложен алгоритм по измерению и сравнению эмиссионных характеристик, позволяющий одновременно проводить активацию эмиттера [3а, 4а]. Суть алгоритма заключается в пошаговом измерении эмиссионных характеристик на разных уровнях тока и одновременном контроле стабильности работы эмиттера.

В начале эксперимента в полевом эмиссионном проекторе определяется пороговое напряжение $U_{пор}$, при котором возникает ток эмиссии, т.е. его заметное изменение по сравнению с шумовой составляющей. В зависимости от чувствительности измерительной аппаратуры обычно изменение тока составляет от нескольких нА до единиц мкА (см. Рисунок 65). Далее проводятся измерения при различных уровнях тока эмиссии от 1 мкА до 3 мА и выше.

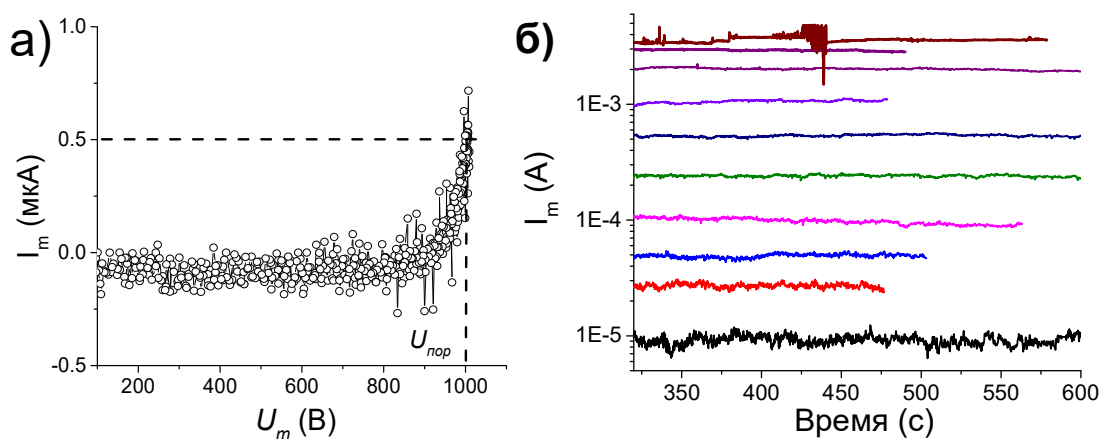


Рисунок 65. – Пороговое напряжение $U_{пор} = 1$ кВ возникновения эмиссии нетренированного эмиттера при 500 нА.

На каждом из уровней регистрируется стабильность эмиссионного тока в течение 200-1000 с, регистрируется ВАХ, фотография картины свечения полевого эмиссионного проектора (см. Рисунок 66а), уровень остаточного давления в камере, её состав и

парциальные давления газовых компонент. Проводится онлайн проверка ВАХ на соответствие режиму чистой полевой эмиссии с помощью теста Форбса. Оценивается параметр стабильности St установленного уровня эмиссионного тока:

$$St = (I_{max} - I_{min})/I_{mean} \cdot 100\% \quad (85),$$

где I_{max} , I_{min} , I_{mean} – максимальное, минимальное и среднее значения тока эмиссии за время наблюдений. По ВАХ в координатах ФН, МГ и КР одновременно рассчитываются эффективные FEF γ_{eff} и площадь эмиссии A_{eff} , проводится их статистический анализ и строятся гистограммы распределений, а также определяются среднее значение и их статистический разброс (Рисунок 66в, г). С помощью методов LG и LR рассчитывается значение степени предэкспоненциального множителя напряжения κ .

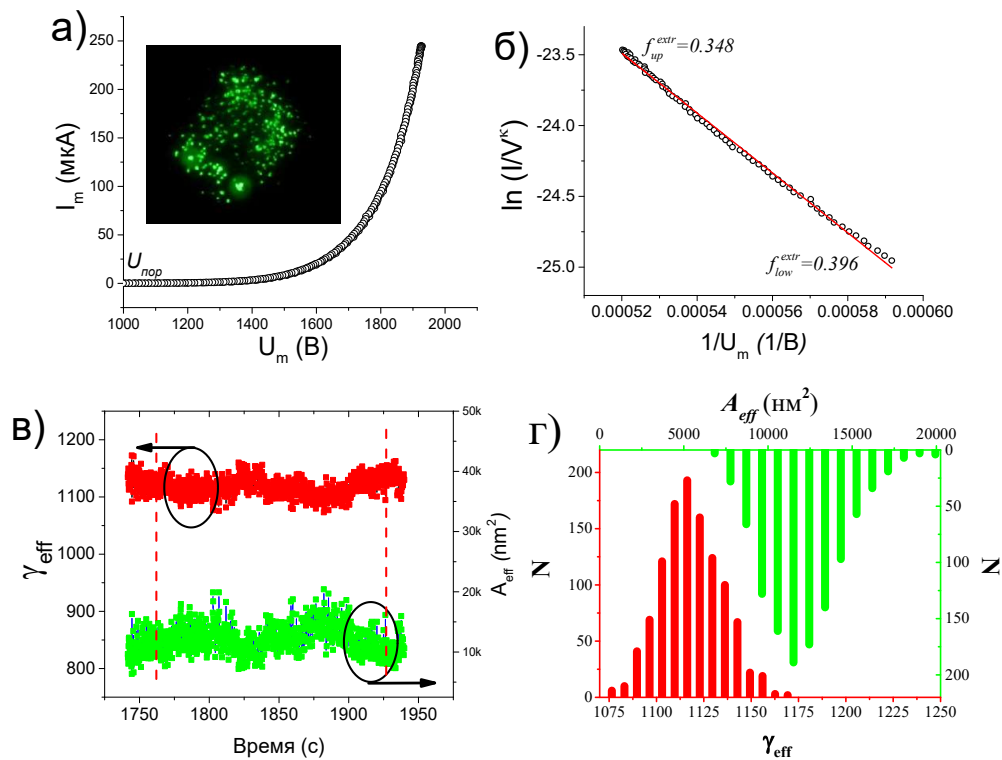


Рисунок 66. (а) ВАХ и (б) ВАХ-ФН образца ОУНТ/ПС на уровне тока в 250 мкА. На вставке показаны картина свечения и рассчитанные значения барьерного поля f^{extr} . Временные зависимости (в) эффективного FEF и (г) площади эмиссии, а также соответствующие им гистограммы.

При повышении уровня тока (обычно более 100 мкА) может возникнуть ситуация, когда эмиттер будет вести себя нестабильно – появятся резкие скачки тока эмиссии, сопровождающиеся разрядами в межэлектродном промежутке. В этом случае, согласно предложенному алгоритму, показанному на Рисунке 67, необходимо:

- 1) Убедиться в воспроизводимости разрядов.

2) Проверить ВАХ на соответствие режиму полевой эмиссии – значения f^{extr} должны находиться в диапазоне $f \in [0.15; 0.45]$. В противном случае измерить эмиссионные характеристики катода на последнем стабильном уровне тока по вышеописанному порядку и перейти к оценке картин свечения полевого эмиссионного проектора.

3) Провести тренировку образца на текущем уровне тока в течении 500-1000 с.

4) При отсутствии разрядов и стабильном уровне тока эмиссии (St не более 20%) оценить эмиссионные характеристики и перейти на следующий по значению уровень тока. В противном случае измерить эмиссионные характеристики катода на последнем стабильном уровне тока по вышеописанному порядку и перейти к оценке картин свечения полевого эмиссионного проектора.

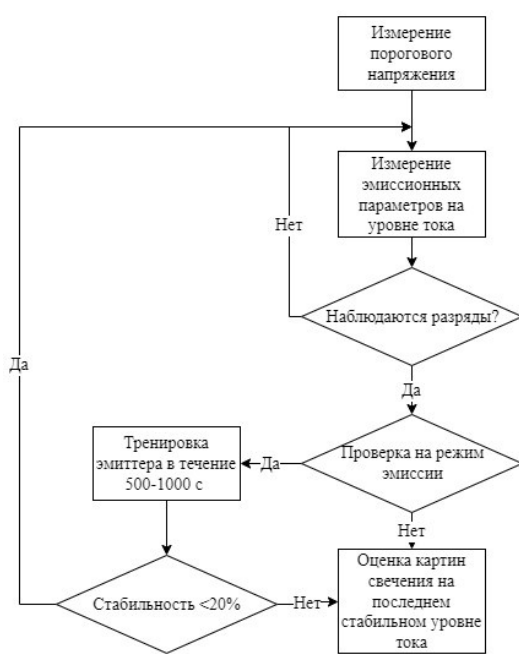


Рисунок 67. – Алгоритм оценки эмиссионных свойств LAFE. Описание этапов алгоритма см. в тексте.

Необходимо отметить, что в зависимости от требуемых характеристик катода время тренировки, а также режим питания можно варьировать. Максимально возможный стабильный уровень тока эмиссии определяется как последний уровень, проходящий проверку на соответствие режиму чистой полевой эмиссии и имеющий стабильность тока эмиссии не менее 20%. На последнем стабильном уровне эмиссионного тока (для исследованного образца ОУНТ/ПС это 2 мА) проводятся анализ картин свечения, зарегистрированных в полевом эмиссионном проекторе. В рамках анализа картин свечения проводится: 1) подсчёт количества эмиссионных центров; 2) запись яркости свечения центров и перевод в индивидуальные токи эмиссии; 3) оценка равномерности эмиссионной

поверхности катода и распределений эмиссионных центров по удалённости от центра катода, по токовой нагрузке на сегмент, а также угловое распределение (см. Рисунок 68). Дополнительно проводится регистрация локальных ВАХ и расчёт микроскопических параметров катода – локальных коэффициентов усиления поля и площади каждого зарегистрированного эмиссионного центра γ_{loc}^i и A_{loc}^i .

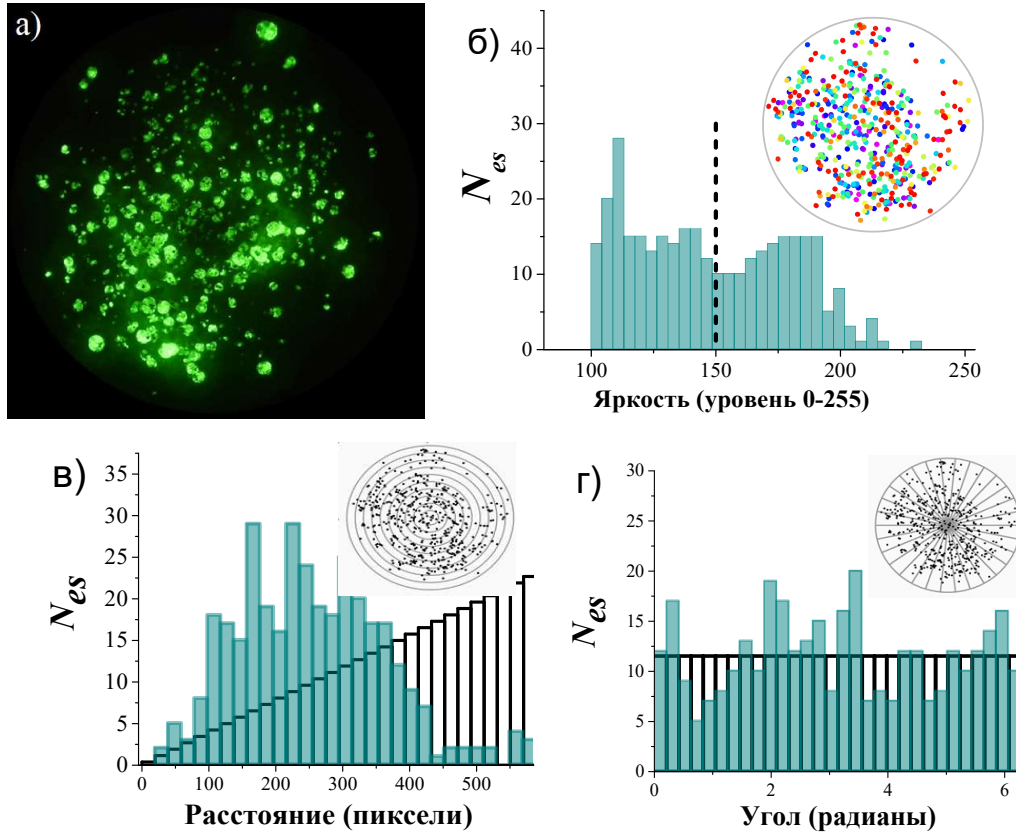


Рисунок 68. – (а) Картина свечения эмиттера ОУНТ/ПС на уровне тока 2 мА. Гистограммы распределения эмиссионных центров (б) по удалённости от центра катода, (в) их угловое распределение, а также распределение (г) по яркости. Черными линиями показаны распределения идеального (эталонного) эмиттера с однородно распределёнными эмиссионными центрами одинаковой яркости.

Опционально, после выполнения всех пунктов алгоритма по исследованию LAFE, возможно определение его максимально возможного тока (см. Рисунок 69). Эмиттер ОУНТ/ПС кратковременно выдерживал до 26 мА.

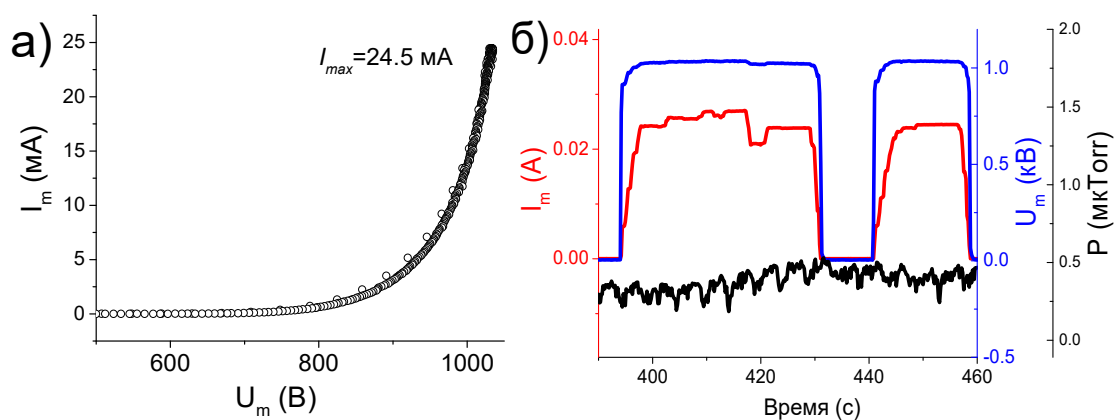


Рисунок 69. – (а) Временные зависимости тока эмиссии, приложенного напряжения и остаточного давления, а также (б) ВАХ эмиттера ОУНТ/ПС при максимальном токоотборе.

С помощью данного алгоритма в рамках исследований и НИР были охарактеризованы более нескольких десятков различных типов эмиттеров, относящихся к разным классам и технологиям изготовления: ориентированные и неориентированные, регулярные и стохастические, углеродные, металлические и полупроводниковые, многоострийные и одноострийные. [3а, 4а, 6а]. Результатом исполнения алгоритма является заполнение «паспорта» эмиттера, включающий в себя измеренные характеристики. В таблице 16 представлена краткая выжимка из паспортов исследованных в данной работе образцов ОУНТ/ПС, МУНТ/ПС, МУНТW и МГНП/ПС.

Таблица 16. Основные эмиссионные параметры LAFE из наноструктурированных материалов (межэлектродное расстояние 370 мкм, диодный режим).

Основные эмиссионные параметры	Нанокompозит ОУНТ / полимер	Нанокompозит МУНТ / полимер	Массив МУНТ на W подложке	Нанокompозит графен / полимер
Размер катода	Ø 1 см	Ø 1 см	0.6 x 1.3 см	Ø 1 см
U_{thr} (начало эмиссии)	600 В	900 В	1000 В	3000 В
Эмиссионный ток $S_t \sim 3\%$ (10 мин)	3 мА	3 мА	1.5 мА	0.5 мА
S_t (60 мин)	5 %	5 %	10 %	20 %
γ_{eff}	1700	900	700	400
A_{eff}	10000 нм ²	>100000 нм ²	50000 нм ²	15000 нм ²
Рабочий диапазон полей f (тест Форбса)	0.25-0.35	0.3-0.4	0.3-0.45	0.35-0.5
Число центров эмиссии	1000	800	500	100
Предельные токи в режиме 50 Гц	50 мА	30 мА	3 мА	1.5 мА

Выводы к Главе 4.

На основе сопряжённых методик сканирования высоким напряжением, масс-спектрометрического анализа и анализа картин свечения ПЭП разработаны новые экспериментальные подходы по исследованию LAFE. Проведено экспериментальное изучение процессов активации нанокompозитных LAFE: МУНТ/ПС, ОУНТ/ПС, Графен/ПС в различных режимах питания. Определено, что при разрядах во время активации эмиттера выделяется углерод, а также молекулы органических радикалов: $-\text{CH}_3$, C_2H_2 , C_2H_4 , $-\text{COH}$, что свидетельствует об активном разрушении углеродсодержащих структур образцов.

Исследована стабильность эмиттера при разных уровнях тока. Показано, что основными газовыми компонентами, влияющими на эмиссионный ток, являются пары воды и молекулы монооксида углерода. Изучены переходные процессы при ступенчатом изменении приложенного напряжения. Построен эмиссионный профиль эмиттера и проведена оценка изменений работы выхода эмиссионных центров для разных уровней тока. Предложен механизм, описывающий характерное поведение эмиссионного тока при изменении уровня напряжения.

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

Заключение

Подводя итоги работы, укажем важнейшие её результаты:

1) Проведено моделирование острийных и лезвийных эмиттеров разной геометрии, а также массива из 11 НСР остриёв. Построен «атлас» максимальных значений FEF для наиболее перспективных форм острийных эмиттеров: НСР, hSoC, Elli, Par и Нур острия, а также открытая одностенная УНТ (OpenCNT). На основе проведённых расчётов разработана универсальная формула для определения FEF на вершине эмиттера в широком диапазоне геометрических параметров: аспектного соотношения на вершине $\sigma_{apex} \in [1.01; 1000]$ и полуугла при вершине $\theta \in [2^\circ; 20^\circ]$.

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

3) Разработана экспериментальная методика определения формы острия по его ВАХ, основанная на накоплении статистических данных в координатах $\ln(I_m/J_k)$ и $\ln(f_a)$. Методика верифицирована на примере одноострийных вольфрамовых эмиттеров.

4) Показана принципиальная возможность оптимизировать индивидуальную токовую нагрузку для массивов любой плотности остриёв. Предложен эллипсоидальный профиль распределения высот остриёв в массиве, который обеспечивает высокую токовую нагрузку – с минимальным разбросом индивидуальных токов. Разработана и исследована новая, оптимальная форма лезвийного эмиттера с полуэллипсоидальной кромкой вершины, имеющая оптимальное распределение плотности эмиссионного тока и максимальное значение условной площади эмиссии при фиксированном уровне тока.

5) Исследован процесс активации нанокompозитных LAFE: МУНТ/ПС, ОУНТ/ПС, МГНП/ПС. Изучены переходные процессы при ступенчатом изменении приложенного напряжения. Построен эмиссионный профиль эмиттера и проведена оценка изменений работы выхода эмиссионных центров для разных уровней тока. Предложен механизм, описывающий характерное поведение эмиссионного тока при изменении уровня напряжения.

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

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю Попову Евгению Олеговичу за неоценимую помощь и поддержку как в процессе исследований и подготовки диссертации, так и во всех других аспектах научной деятельности. Автор благодарен Колосько Анатолию Григорьевичу за исчерпывающие консультации в разработке программного обеспечения по исследованию LAFE, продуктивные обсуждения вопросов, освещённых в диссертационной работе, а также за конструктивную критику. Выражает признательность профессору Ф.Ф. Далл Аньолю за научные консультации и помощь в разработке численных моделей. Автор благодарен И.Л. Федичкину за предоставленное оборудование и консультации по решению технических аспектов работы времяпролетного масс-спектрометра.

Список использованных сокращений

- LAFE – large area field emitter полевой эмиттер большой площади
FEF – field enhancement factor - коэффициент усиления поля
HCP – полусфера на цилиндрическом основании
hSoC – полусфера на ортогональном конусе
Eli – эллипсоидальное острие
Par – параболическое острие
Hyp – гиперболическое острие
OpenCNT – цилиндрическое острие с полым окончанием
ПЭ – полевая эмиссия.
ВАХ – вольт-амперная характеристика
ФН – Фаулер-Нордгейм.
ET – exactly triangle – треугольный барьер
SN – Schottky-Nordheim – барьер Шоттки-Нордгейма.
МГ – Мёрфи-Гуд.
ES – Елинсон-Шредник
ВАХ-ФН – ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма.
УНТ – углеродная нанотрубка
МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки
ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки
СЭМ – сканирующий электронная микроскоп.
ПЭМ – просвечивающий электронная микроскоп.
ПЭП – полевой эмиссионный проектор
ITO – оксид индия-олова
МГНП – многослойные графеновые нанопластины
ПС – полистирол
LR – (Least Residual method) – метод локального отклонения
LG – Local Gradient метод локального градиента
FEM – Finite element method – метод конечных элементов
FS – Floating Sphere – модель плавающей сферы
HSP – HemiSphere-on-Plane – полусфера на плоскости
EHCP – HCP-лезвийный эмиттер с полуэллипсоидальной выпуклостью на вершине

Список литературы

- [1] Collins C.M., Parmee R.J., Milne W.I., Cole M.T. High Performance Field Emitters // *Advanced Science*. – 2015. – Т.3. – №. 5. – С. 1500318-1-8.
- [2] Grzebyk T., Szyszka P., Krysztof M., Górecka-Drzazga A., Dziuban J. MEMS ion source for ion mobility spectrometry // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2019. – Т. 37. – №. 2. – С. 022201-1-6.
- [3] Yoo S.T., Lee J.Y., Rodiansyah A., Yune T.Y., Park K.Ch. Far UVC light for E.coli disinfection generated by carbon nanotube cold cathode and sapphire anode // *Current Applied Physics*. – 2021. – Т. 28. – С. 93–97.
- [4] Sheshin E.P., Kolodyazhnyj A.Yu., Chadaev N.N., Getman A.O., Danilkin M.I., Ozol D.I. Prototype of cathodoluminescent lamp for general lighting using carbon fiber field emission cathode // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2019. – Т. 37. – №. 3. – С. 031213-1-5.
- [5] Wen Z., Wu Y., Zhang Zh., Xu Sh., Huang Sh., Li Y. Development of an integrated vacuum microelectronic tactile sensor array // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2003. – Т. 103. – №. 3. – С. 301-306.
- [6] Zhang J., Wei J.; Li D., Zhang H.; Wang Y., Zhang X.A. Cylindrical Triode Ultrahigh Vacuum Ionization Gauge with a Carbon Nanotube Cathode // *Nanomaterials*. – 2021. – Т. 11. – №. 7. – С. 1636-1-11.
- [7] Kinoshita J., Ikeda R., Adachi M., Shiraki R., Morita T., Yamamoto N., Nakano M., Ohkawa Y., Funaki I. Position and attitude tolerances of carbon nanotube field emission cathode as a neutralizer in an ion engine system // *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences*. – 2021. – Т. 64. – №. 5. – С. 288-291.
- [8] Ohkawa Y., Okumura T., Iki K., Okamoto H., Kawamoto S. Operation of a carbon nanotube field-emission cathode in low Earth orbit // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2019. – Т. 37. – №. 2. – С. 022203-1-4.
- [9] Lee Y.Z., Puett C., Inscoc C.R., Jia B., Kim C., Walsh R., Yoon S., Kim S.J., Kuzmiak C.M., Zeng D., Lu J., Zhou O. Initial Clinical Experience with Stationary Digital Breast Tomosynthesis // *Academic Radiology*. – 2019. – Т. 26. – №. 10. – С. 1363–1372.
- [10] NuRay Technology Co.Ltd, URL: <http://www.nuraytech.com/en/col.jsp?id=103>.
- [11] Fowler R. H., Nordheim L. Electron emission in intense electric fields // *Proceedings of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. – 1928. – Т. 119. – №. 781. – С. 173-181.
- [12] Kleint C. On the early history of field emission including attempts of tunneling spectroscopy // *Progress in Surface Science*. – 1993. – Т. 42. – №. 1-4. – С. 101-115.
- [13] Thomson J.J. XL. Cathode Rays // *Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1897. – Т. 44. – №. 269. – С. 293-316.
- [14] Einstein A. On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light // *Annalen der Physik*. – 1905. – Т. 6. – №. 322. – С. 132-148.
- [15] Richardson O.W. *The Emission of Electricity from Hot Bodies* / London: Longmans, Green and Co. – 1916. – 304 c.
- [16] Kleint C., Lilienfeld J. E.: Life and profession // *Progress in Surface Science*. – 1998. – Т. 57. – №. 4. – С. 251-328.
- [17] Schottky W. Uber kalte und warme Elektronenentladungen // *Z. Physik*. – 1923. – Т. 14. – С. 63-107.
- [18] Millikan R.A., Eyring C.F. Laws governing the pulling of electrons out of metals under intense electrical fields // *Physical Review*. – 1926. – Т. 27. – С. 51-67.
- [19] Millikan R.A., Lauritsen C.C. Relations of field-current to thermionic currents // *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*. – 1928. – Т. 14. – №. 1. – С. 45-49.
- [20] Sommerfeld A. Zur Elektronentheorie der Metalle // *Die Naturwissenschaften*. – 1927. – Т. 15. – С. 825-832.

- [21] P. A. M. Dirac. On the Theory of Quantum Mechanics // *Proceedings of the Royal Society of London Series A*. – 1926. – Т. 112. – С. 661-677.
- [22] Fermi E. On the quantization of the monoatomic ideal gas // *Z. Physik*. – 1926. – Т. 36. – С. 902.
- [23] Stern T.E., Gossling B.S., Fowler R.H. Further studies in emission electrons from cold metals // *Proceedings of the Royal Society of London Series A*. – 1929. – Т. 124. – С. 699-723.
- [24] Nordheim L. The effect of the image force on the emission and reflexion of electrons by metals // *Proceedings of the Royal Society of London*. – 1928. – Т. 121. – С. 626-639.
- [25] Fröman N. Fröman P.O. JWKB approximation: contributions to the theory / Amsterdam: North Holland Publishing Company. – 1965. – 146 с.
- [26] Houston J.M. The Slope of Logarithmic Plots of the Fowler-Nordheim Equation // *Physical Review*. – 1952. – Т. 88. – №. 2. – С. 349.
- [27] Burgess R.E., Kroemer H., Houston J.M. Corrected Values of Fowler-Nordheim Field Emission Functions $v(y)$ and $s(y)$ // *Physical Review*. – 1953. – Т. 90. – №. 4. – С.515.
- [28] Murphy E. L. and Good R. H. Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region // *Physical Review*. – 1956. – Т. 102. – №. 6. – С. 1464-1473.
- [29] Егоров Н.В., Шешин Е.П. Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы / Долгопрудный: Интеллект. – 2011. – 704 с.
- [30] Jensen K.L., Ganguly A.K. Numerical simulation of field emission from silicon // *Journal of Vacuum Science & Technology B* – 1993. – Т. 11. – №. 2. – С. 371-378.
- [31] Charbonnier F. M., Martin E.E. A Simple Method for Deriving, from Measured I(V) Data, Information on the Geometry of a Field Emission Current Source of Unknown Characteristics // *Journal of Applied Physics*. – 1962. – Т. 33. – С. 1897.
- [32] Spindt C. A., Brodie I., Humphrey L. Westerberg E. R. Physical properties of thin film field emission cathodes with molybdenum cones // *Journal of Applied Physics*. – 1976. – Т. 47. – С. 5248.
- [33] Miller H.C. Field emission microscopy study of cesium adsorbed on ZrB_2 and TiB_2 // *Journal of Vacuum Science & Technology B* – 1980. – Т. 17. – №. 2. – С. 691.
- [34] Елинсон М.И. Ненакаливаемые катоды / Москва: Сов. радио. – 1974. – 336 с.
- [35] Шредник В.Н. К вопросу об усреднении автоэмиссионной работы выхода // *Радиотехника и Электроника*. – 1963. – Т.8. – №. 11. – С. 1933-1944.
- [36] 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 of London Series A*. – 2007. – Т. 463. – С. 2907-2927.
- [37] Forbes R.G., Deane J.H.B. 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 Theoretical*. – 2008. – Т. 41. – С. 395301.
- [38] 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*. – 2010. – Т. 28. – №. 2. – C2A33 - C2A42.
- [39] Forbes R.G. Field electron emission theory for technology / 2017 18th International Vacuum Electronics Conference (IVEC). IEEE, 2017. – С.1-2.
- [40] 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 theory // *Proceedings of the Royal Society of London Series A*. – 2011. – Т. 467. – №. 2134. – С. 2927-2947.
- [41] Jensen K.L. General formulation of thermal, field, and photoinduced electron emission // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Т. 102. – №. 2. – С. 024911.
- [42] Lang S.A., Darr A.M., Garner A.L. Unification of Photo- Thermionic, and Field Emission / 2021 IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS). IEEE, 2021. – С. 1.
- [43] Dyke W.P., Trolan J.K. Field emission: large current densities, space charge and the vacuum arc // *Physical Review*. – 1953. – Т. 89. – №. 4. – С. 799-809.

- [44] Forbes R.G. Description of field emission current/voltage characteristics in terms of scaled barrier field values (f -values) // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* – 2008. – T. 26. – №. 1. – C. 209-213.
- [45] Forbes R.G., Development of a simple quantitative test for lack of field emission orthodoxy // *Proceedings of the Royal Society of London Series A.* – 2013. – T. 469. – №. 2158. – C. 20130271.
- [46] Allaham M., Forbes R.G., Knápek A., Mousa M. Implementation of the Orthodoxy Test as a Validity Check on Experimental Field Emission Data // *Journal of Electrical Engineering.* – 2020. – T. 71. – №. 1. – C. 37-42.
- [47] Devan R.S., Thakare V.P., Antad V.V., Chikate P.R., Khare R.T., More M.A., Dhayal R.S., Patil S.I., Ma Y.-R., Schmidt-Mende L. Nano-Heteroarchitectures of Two-Dimensional MoS₂ One-Dimensional Brookite TiO₂ Nanorods: Prominent Electron Emitters for Displays // *ACS Omega.* – 2017. – T. 2. – №. 6. – C. 2925–2934.
- [48] 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.* – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 015129.
- [49] Raza M.M.H., Khan S., Aalam Sh. M., Sadiq M., Sarvar M., Zulfeqar M., Husain S., Ali J. Study the electron field emission properties of plasma-based reduction of graphene oxide (GO): An ex-situ plasma approach // *Carbon Trends.* – 2021. – T. 5. – C. 100127.
- [50] Eritsyanyan G., Gromov D., Dubkov S., Kitsyuk E., Savitskiy A., Dudin A. Development of techniques for the formation of a planar electric vacuum diode based on an array of CNTs synthesized at the edge of the Co-Nb-N(O) film // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2021. – T. 2103. – C. 012120.
- [51] Sinelnikov D., Bulgadaryan D., Hwangbo D., Kajita S., Kurnaev V., Ohno N. Field Emission From Nanostructured Tendril Bundles // *IEEE Transactions on Plasma Science.* – 2019. – T. 47. – №. 11. – C. 5186-5190.
- [52] Forbes R.G., Fischer A., Mousa M.S. Improved approach to Fowler-Nordheim plot analysis // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* – 2013. – T. 31. – №. 2. – C. 02B103-1-8.
- [53] Kyritsakis A., Xanthakis J.P. Derivation of a generalized Fowler-Nordheim equation for nanoscopic eld-emitters // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* – 2015. – T. 471. – №. 2174. – C. 20140811.
- [54] Cutler P.H., He J., Miskovsky N.M., Sullivan T.E., Weiss B. Theory of electron-emission in high fields from atomically sharp emitters - validity of the Fowler-Nordheim equation // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* – 1993. – T. 11. – №. 2. – C. 387-391.
- [55] Fursey G.N., Glazanov D.V. Deviations from the Fowler–Nordheim theory and peculiarities of field electron emission from small-scale objects // *Journal of Vacuum Science and Technology B.* – 1998. – T. 16. – №. 2. – C. 910-915.
- [56] 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.
- [57] Biswas D., Ramachandran R. Higher order curvature corrections to the field emission current density // *Journal of Applied Physics.* – 2021. – T. 129. – №. 19. – C. 194303.
- [58] Biswas D., Ramachandran R. Curvature correction to the field emission current // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* – 2019. – T. 37. – №. 2. – C. 021801.
- [59] Dyke W.P., Dolan W.W. Field emission // *Advances in Electronics and Electron Physics.* – 1956. – T. 8. – C. 89-185.
- [60] Gomer R. *Field Emission and Field Ionization* / Cambridge: Harvard University Press. – 1961. – 195 c.
- [61] Hii K.F., Vallance R.R., Chikkamaranahalli S.B., Menguc M.P., Rao A. M. Characterizing field emission from individual carbon nanotubes at small distances // *Journal of Vacuum Science and Technology B.* – 2006. – T. 24. – №. 3. – C. 1081.

- [62] Sim H.S., Lau S.P., Ang L.K., You G.F., Tanemura M., Yamaguchi K., Zamri M., Yusop L.K. Field emission from a single carbon nanofiber at sub 100 nm gap // *Applies Physics Letters*. – 2008. – T. 93. – №. 2. – C.023313.
- [63] Passacantando M., Bussolotti F., Santucci S., Di Bartolomeo A., Giubileo F., Lemmo L., Cucolo A.M. Field emission from a selected multiwall carbon nanotube // *Nanotechnology*. – 2008. – T. 19. – №. 2. – C.395701.
- [64] Forbes R.G., Edgcombe C.J., Valdrè U. Some comments on models for field enhancement // *Ultramicroscopy*. – 2003. – T. 95. – C. 57-65.
- [65] Bonard J.-M., Dean K.A., Coll B.F., Klinke C. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters // *Physical Review B*. – 2003. – T. 67. – №. 11. – C. 115406.
- [66] Sun S., Ang L.K. Onset of space charge limited current for field emission from a single sharp tip // *Physics of Plasmas*. – 2012. – T. 19. – №. 3. – C. 033107.
- [67] 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.
- [68] Forbes R.G. Comparison of the Lepetit field emission current density calculations with the Modinos-Forbes uncertainty limits / 2018 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference. IEEE, 2018. – C.1-2.
- [69] Forbes R.G., Deane J.H.B., Fischer A., Mousa M.S. Fowler-Nordheim Plot Analysis: A Progress Report Jordan // *Jordan Journal of Physics*. – 2015. – T. 8. – №. 3. – C. 125-147.
- [70] Chubenko O., Baturin S.S., Kovi K.K., Sumant A.V., Baryshev S.V. Locally Resolved Electron Emission Area and Unified View of Field Emission from Ultrananocrystalline Diamond Films // *ACS Applied Material Interfaces*. – 2017. – T. 9. – №. 38. – C.33229–33237.
- [71] Patra R., Singh A., Vankar V.D., Ghosh S. Field Emission Image Analysis: Precise Determination of Emission Site Density and Other Parameters // *Advanced Materials Letters*. – 2016. – T. 70 – №. 10. – C. 771-776.
- [72] Navitski A. Scanning field emission investigations of structured CNT and MNW cathodes, niobium surfaces and photocathodes: doctoral dissertation. Wuppertal. – 2010.
- [73] 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 and Technology B*. – 2005. – T. 23. – №. 2. – C. 809-813.
- [74] Kim D., Bourée J.-E. Kim. S.Y. Calculation of the field enhancement for a nanotube array and its emission properties // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – T. 105. – №. 8. – C. 084315.
- [75] Roveri D.S., Sant’Anna G.M., Bertan H.H., Mologni J.F., Alves M.A.R., Braga E.S. Simulation of the enhancement factor from an individual 3D hemisphere-on-post field emitter by using finite elements method // *Ultramicroscopy*. – 2016. – T. 160. – C. 247-251.
- [76] Popov E.O., Kolosko A.G., Chumak M.A., Filippov S.V. Ten Approaches to Define the Field Emission Area // *Technical Physics*. – 2019. – T. 64. – №. 64. – C. 1530-1540.
- [77] 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 // *Technical Physics Letters*. – 2019. – T. 45. – №. 9. – C. 916–919.
- [78] Madanat M.A., Al-Tabbakh A.A., Alsa’eed M., Al-Dmour H., Mousa M.S. Application of Murphy – Good Plot Parameters Extraction Method on Electron Emission from Carbon Fibers // *Ultramicroscopy*. – 2022. – T. 234. – C. 113479.
- [79] Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Poniaev S.A. Theoretical methods for definition of the emission area of multi-tip cathodes and their experimental validation // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – T. 1400. – №. 7. – C. 077059.
- [80] Forbes R.G. The Murphy–Good plot: a better method of analyzing field emission data // *Royal Society Open Science*. – 2019. – T. 6. – №. 12. – C. 190912.
- [81] Forbes R.G. Call for experimental test of a revised mathematical form for empirical current-voltage characteristics // *Applied Physics Letters*. – 2008. – T. 92. – №. 19. – C. 193105.

- [82] Jensen K.L. Introduction to the Physics of Electron Emission. / Chichester. – UK, Wiley. – 2018. – 672 c.
- [83] Oppenheimer J.R. Three notes on the quantum theory of aperiodic effects // Physical Review. – 1928. – T. 31. – №. 1. – C. 66–81.
- [84] Oppenheimer J.R. On the quantum theory of the autoelectronic field currents // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 1928. – T. 14. – №. 5. – C. 363–365.
- [85] Landau L.D., Lifschitz E.M. Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory / Oxford: Pergamon. – 1958. – 515 c (см. §73).
- [86] 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.
- [87] Ramachandran R, Biswas D. The notional emission area for cylindrical posts and its variation with local electric field 2021 / 2021 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). IEEE, 2021. – C. 233–234.
- [88] Abbott F.R., Henderson J.E. The Range and Validity of the Field Current Equation // Physical Review. – 1939. – T. 56. – №. 1. – C. 113.
- [89] Lepetit B. A quantum mechanical model of electron field emission from two dimensional materials. Application to graphene // Journal of Applied Physics. – 2021. – T. 129. – №. 14. – C. 144302.
- [90] Ang Y.S., Ang L.K., Lee C.H. Universal scaling law for electron field emission from 2D semimetals / 2021 IEEE International Conference on Plasma Science (ICOPS). IEEE, 2021. – C. 1.
- [91] Chan W.J., Ang Y.S., Ang L.K. Thermal-field electron emission from three-dimensional Dirac and Weyl semimetals // Physical Review B. – 2021. – T. 104. – №. 24. – C.245420.
- [92] Biswas D. Interpreting the field emission equation for large area field emitters // Journal of Vacuum Science and Technology B. – 2022. – T. 40. – №. 2. – C.245420
- [93] URL: <https://nuctechurope.com/products/nuctech-wookong-h-x-ray-ct-inspection-system>
- [94] Whaley D.R., Duggal R., Armstrong C.M., Bellew C.L., Holland C. E., Spindt C.A. 100 W Operation of a Cold Cathode TWT // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2009. – T. 56. – №. 5. – C. 896-905.
- [95] Nanni E.A., Barnes A.B., Griffin R.G., Temkin R.J. THz dynamic nuclear polarization NMR // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2011. – T. 1. – №. 1. – C. 145.
- [96] Griffin R.G., Temkin R.J, Swager T.M. High frequency dynamic nuclear polarization: New directions for the 21st century // Journal of Magnetic Resonance. – 2019. – T. 306. – C. 128.
- [97] Yuan X., Zhu W., Zhang Y., Xu N., Yan Ya, Wu J., Shen Y., Chen J., She J., Deng Sh. A Fully-Sealed Carbon-Nanotube Cold-Cathode Terahertz Gyrotron // Scientific Reports. – 2016. – T. 6. – C. 32936.
- [98] Glyavin M., Manuilov V., Taradaev E., Sominskii G., Fokin A., Sedov A. Design of a pulsed 0.5 THz gyrotron and preliminary test of its electron gun with field emitter // Infrared Physics and Technology. – 2020. – T. 111. – C. 103480.
- [99] Barone V., Peralta J.E., Uddin J., Scuseria G.E. Screened exchange hybrid density-functional study of the work function of pristine and doped single-walled carbon nanotubes // Journal of Chemical Physics. – 2006. – T. 124. – №. 2. – C. 024709.
- [100] Novikov A. Experimental measurement of work function in doped silicon surfaces // Solid-State Electronics. – 2010. – T. 54. – №. 1. – C. 8-13.
- [101] Swanson L., Schwind G. Chapter 2 a review of the cold-field electron cathode // Advances in Imaging and Electron Physics. – 2009. – T. 159. – C. 63–100.
- [102] Moormann H. Kohl D., Heiland G. Work function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces // Surface Science. – 1979. – T. 80. – C. 261-264.
- [103] Kang H.W., Yeo J., Hwang J.O., Hong S., Lee P., Han S.Y., Lee J.H., Rho Y.S., Kim S.O., Ko S.H., Sung H.J. Simple ZnO nanowires patterned growth by microcontact printing for high

- performance field emission device // *Journal of Physical Chemistry*. – 2011. – T. 115. – №. 23. – C. 11435–11441.
- [104] Wang L., Xu Y., Cao X., Huang J., Deng S., Xu N., Chen J. Diagonal 4-in ZnO nanowire cold cathode flat-panel X-ray source: Preparation and projection imaging properties // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2021. – T. 68. – №. 3. – C. 338–345.
- [105] She J., Xiao Z., Yang Y., Deng S., Chen J., Yang G., Xu N. Correlation between resistance and field emission performance of individual ZnO one-dimensional nanostructures // *ACS Nano*. – 2008. – T. 2. – №. 10. – C. 2015–2022.
- [106] Sominskii G.G., Tumareva T.A., Taradaev E.P., Rukavitsyna A.A., Givargizov M.E., Stepanova A.N. Annular Multi-Tip Field Emitters with Metal-Fullerene Protective Coatings // *Technical Physics*. – 2019. – T. 89. – №. 2. – C. 302–305.
- [107] Schwoebel P.R., Spindt C.A., Holland C.E. High current, high current density field emitter array cathodes // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2005. – T. 23. – №. 2. – C. 691.
- [108] Tang Sh, Zhang Y, Zhao P, Zhan R., Chen J., Deng Sh. Realizing the large current field emission characteristics of single vertical few-layer graphene by constructing a lateral graphite heat dissipation interface // *Nanoscale*. – 2021. – T. 13. – №. 10. – C. 5234.
- [109] Demin G.D., Djuzhev N.A., Filippov N.A., Glagolev P.Yu., Evsikov I.D., 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*. – 2019. – T. 37. – №. 2. – C. 022903.
- [110] Yeong K.S., Thong J.T.L. Life cycle of a tungsten cold field emitter // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – T. 99. – №. 10. – C. 104903.
- [111] Wang M.S., Wang J.Y., Jin C.H., Chen Q., Peng L-M. Observations of Carbon Nanotube Field Emission Failure in the Transmission Electron Microscope // *Materials Science Forum*. – 2005. – T. 475-479. – C. 4071-4076.
- [112] Sarkar S.G., Kar R., Mondal J., Mishra L., Maiti N., Jayaprakash D., Tripathi R., Biswas D. Enhancement of field emission performance of graphene nanowalls: the role of compound-cathode architecture and anode proximity effect // *Carbon Trends*. – 2021. – T. 2. – C. 100008.
- [113] Harris J.R., Shiffler D.A., Jensen K.L., Lewellen J.W. Investigation of the Schottky Conjecture for compound structures modeled with line charges // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – T. 125. – №.21. – C. 215307.
- [114] de Assis T.A., Dall’Agnol F.F. Mechanically stable nanostructures with desirable characteristic field enhancement factors: a response from scale invariance in electrostatics // *Nanotechnology*. – 2016. – T. 27. – №. 44. – C. 025107.
- [115] Spindt C.A, Holland C.E., Stowell R.D. Field emission cathode array development for high-current-density applications // *Applications of Surface Science*. – 1983. – T. 16. – №. 1-2. – C. 268-276.
- [116] Shen Y., Xu N., Ye P., Zhang Y., Liu F., Chen J., She J., Deng S. An Analytical Modeling of Field Electron Emission for a Vertical Wedged Ordered Nanostructure // *Advanced Electronic Materials*. – 2017. – T. 3. – №. 10. – C. 1700295.
- [117] Schwoebel P. R., Spindt C. A., Brodie I. Electron emission enhancement by overcoating molybdenum field-emitter arrays with titanium, zirconium, and hafnium // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 1995. – T. 13. – №. 2. – C. 338.
- [118] Teo K. B. K., Lee S.-B., Chhowalla M., Semet V., Thien Binh V., Groening O., Castignolles M., Loiseau A., Pirio G., Legagneux, P., Pribat D., Hasko D.G., Ahmed H., Amaratunga G.A.J., Milne W.I. Plasma enhanced chemical vapour deposition carbon nanotubes/nanofibres - How uniform do they grow? // *Nanotechnology*. – 2003. – T. 14. – №. 2. – C. 204-211.
- [119] Langer C., Bomke V., Hausladen M., Ławrowski R., Prommesberger C., Bachmann M., Schreiner R. Silicon chip field emission electron source fabricated by laser micromachining // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2020. – T. 38. – №. 1. – C. 013202.

- [120] 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.
- [121] Smith R.C., Silva S.R.P. Maximizing the electron field emission performance of carbon nanotube arrays // *Applied Physics Letters*. – 2009. – T. 94. – №. 13. – C. 133104.
- [122] de Assis T.A., Dall'Agnol F.F., Cahay M. Universal trade-off between proximity and aspect-ratio in optimizing the field enhancement factor of large area field emitter // *Applied Physics Letters*. – 2020. – T. 116. – №. 20. – C. 203103.
- [123] Chen Z., Zhang Q., Lan P., Zhu D., Yu T., Cao G., den Engelsen D. Ultrahigh-current field emission from sandwich-grown well-aligned uniform multi-walled carbon nanotube arrays with high adherence strength // *Nanotechnology*. – 2007. – T. 18. – №. 26. – C. 265702.
- [124] Leberl D., Hensel B., Kapitza H., Zeininger H., Tedde S.F. High current hybrid single walled carbon nanotube/graphene field emitters // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2013. – T. 31. – №. 5. – C. 052204.
- [125] Chen J., Yang B., Liu X., Yang J., Cui L., Yan X. Large field emission current and density from robust carbon nanotube cathodes for continuous and pulsed electron sources // *Science China Materials*. – 2017. – T. 60. – №. 4. – C. 335-342.
- [126] Ummethala R., Wenger D., Tedde S.F., Täschner C., Leonhardt A., Büchner B., Eckert J. Effect of substrate material on the growth and field emission characteristics of large area carbon nanotube forests // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – T. 119. – №. 4. – C. 044302.
- [127] Zhang Y., Deng D., Zhu L., Deng S., Chen J., Xu N. Pulse Field Emission Characteristics of Vertical Few-Layer Graphene Cold Cathode // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 2014. – T. 61. – №. 6. – C. 1771-1775.
- [128] Chouhan V., Noguchi T., Kato S. Field emission from optimized structure of carbon nanotube field emitter array // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – T. 119. – №. 13. – C. 134303.
- [129] Zhao Y., Chen Y., Zhang G., Zhan R., She J., Deng S., Chen J. High Current Field Emission from Large-Area Indium Doped ZnO Nanowire Field Emitter Arrays for Flat-Panel X-ray Source Application // *Nanomaterials*. – 2021. – T. 11. – №. 1. – C. 240.
- [130] Jang H.S., Lee H.-R., Kim D.-H. Field emission properties of carbon nanotubes with different morphologies // *Thin Solid Films*. – 2006. – T. 500. – №. 1-2. – C. 124-128
- [131] Shabeena S., Parveen S., Khan S., Ali J., Husain M., Zulfequar M. Iron oxide-coated MWCNTs nanohybrid field emitters: a potential cold cathode for next-generation electron sources // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – T. 31. – C. 17482–17490.
- [132] Andrianiazy F., Mazellier J.-P., Sabaut L., Gangloff L., Legagneux P., Gröning O. Quantitative characterization of field emission parameters: Application to statistical analysis of individual carbon nanotubes/nanofibers // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2015. – T. 33. – №. 1. – C. 012201.
- [133] Lee J.H., Lee S.H., Kim W.S., Lee H.J., Heo J.N., Jeong T.W., Choi C.H., Kim J.M., Park J.H., Ha J.S., Lee H.J., Moon J.W., Yoo M.A., Nam J.W., Cho S.H., Yoon T.I., Kim B.S., Choe D.H. Uniformity measurement of electron emission from carbon nanotubes using electron beam resist // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2005. – T. 23. – №. 2. – C. 718.
- [134] Kurnosov D.A., Baturin A.S., Bugaev A.S., Nikolski K.N., Tchesov R.G., Sheshin E.P. Influence of the interelectrode distance in electrophoretic cold cathode fabrication on the emission uniformity // *Applied Surface Science*. – 2003. – T. 215. – №. 1-4. – C. 232–236.
- [135] Kopelovski M.M., Ramirez-Fernandez F.J., Galeazzo E., Dantas M.O.S., 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.
- [136] Serbun P., Porshyn V., Müller G., Lützenkirchen-Hecht D. Advanced field emission measurement techniques for research on modern cold cathode materials and their applications for

- transmission-type x-ray sources // *Review of Scientific Instruments*. – 2020. – Т. 91. – №.8. – С. 083906.
- [137] Schels A., Edler S., Herdl F., Hansch W., Bachmann M., Ritter D., Dudeck M., Düsberg F., Meyer M., Pahlke A., Hausladen M., Buchner Ph., Schreiner R. In situ quantitative field emission imaging using a low-cost CMOS imaging sensor // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2022. – Т. 40. – №. 1. – С. 014202.
- [138] Wu L., Pei X., Cheng Y., Sun W., Wang Y., Dong M., Xi Z., Sun J. A field emission performance test device for continuous adjustment of the electrode spacing in the vacuum system // *Measurement Science and Technology*. – 2018. – Т. 30. – №. 1. – С. 015015.
- [139] Posos T.Y., Fairchild S.B., Park J., Baryshev S.V. Field emission microscopy of carbon nanotube fibers: Evaluating and interpreting spatial emission // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2020. – Т. 38. – №. 2. – С. 024006.
- [140] Попов Е.О. Методика и результаты исследования многоострийных полевых эмиттеров большой площади: дисс. докт. физ.-мат. наук: 01.04.04. – Санкт-Петербург 2020.
- [141] Wang Z.L. Gao R.P., De Heer W.A., Poncharal P. In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Т. 80. – №. 5. – С. 856–858.
- [142] Wei Y., Xie C., Dean K.A., Coll B.F. Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Т. 79. – №. 27. – С. 4527-4529.
- [143] Kuzumaki T., Takamura Y., Ichinose H., Horiike Ya. Structural change at the carbon-nanotube tip by field emission // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Т. 78. – №. 23. – С.3699.
- [144] Doytcheva M., Kaiser M., Jonge de N. In situ transmission electron microscopy investigation of the structural changes in carbon nanotubes during electron emission at high currents // *Nanotechnology*. – 2006. – Т. 17. – №. 13. – С. 3226–3233.
- [145] Wang M.S., Peng L.-M., Wang J. Y., Chen Q. Electron Field Emission Characteristics and Field Evaporation of a Single Carbon Nanotube // *Journal of Physical Chemistry*. – 2005. – Т. 109. – №. 1. – С. 110-113.
- [146] Wang M.S., Wang J. Y., Peng L.-M. Engineering the cap structure of individual carbon nanotubes and corresponding electron field emission characteristics // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Т. 88. – №. 23. – С.243108.
- [147] Wei W., Liu Y., Wei Y., Jiang K., Peng L.-M., Fan Sh. Tip Cooling Effect and Failure Mechanism of Field-Emitting Carbon Nanotubes // *Nano Letters*. – 2007. – Т. 7. – №. 1. – С. 64-68.
- [148] Giubileo F., Di Bartolomeo A., Scarfato A., Iemmo L., Bobba F., Passacantando M., Santucci S., Cucolo A.M. Local probing of the field emission stability of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes // *Carbon*. – 2009. – Т. 47. – №. 4. – С.1074-1080.
- [149] Thong J. T. L., Oon C. H., Eng W. K., Zhang W. D., Gan L.M.. High-current field emission from a vertically aligned carbon nanotube field emitter array // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Т. 79. – №. 17. – С. 2811.
- [150] Dean K.A., Chalamala B.R. Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Т. 76. – №. 3. – С. 375.
- [151] Li Ch., Fang G., Yang X., Liu N., Liu Y., Zhao X. Effect of adsorbates on field emission from flame-synthesized carbon nanotubes // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – Т. 41. – С. 195401.
- [152] Park K.H., Lee S., Koh K.H. High current field emission behavior of carbon nanofiber film: Adsorbate effects // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2006. – Т. 24. – №. 3. – С. 1353.
- [153] Gilkes M.J., Nicolaescu D., Wilshaw P.R. Residual gas effects on the emission characteristics of silicon field emitter arrays // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2000. – Т. 18. – №. 2. – С. 948.

- [154] Sun Y., Shin D.H., Yun K.N., Hwang Y.M., Song Y., Leti G., Jeon S.-G., Kim J.-I., Saito Y., Lee C.J. Field emission behavior of carbon nanotube field emitters after high temperature thermal annealing // *AIP Advances*. – 2014. – Т. 4. – №. 7. – С. 077110-1–6.
- [155] Knápek A., Sýkora J., Chlumská J., Sobola D. Programmable set-up for electrochemical preparation of STM tips and ultra-sharp field emission cathodes // *Microelectronic Engineering*. – 2017. – Т. 173. – С. 42-47.
- [156] Melmed A.J. The art and science and other aspects of making sharp tips // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 1991. – Т.9. – №. 2. – С. 601.
- [157] Collins P.G., Zettl A. A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. – 1996. – Т. 69. – №. 13. – С. 1969.
- [158] Poa C.H., Silva S.R.P., Watts P.C.P., Hsu W.K., Kroto H.W., Walton D.R.M. Field emission from nonaligned carbon nanotubes embedded in a polystyrene matrix // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Т. 80. – №. 17. – С. 3189.
- [159] Предтеченский М.Р., Тухто О.М., Коваль И.Ю. Способ получения углеродных нанотрубок и реактор (варианты) // Патент России № 2478572 С2. 2013. Бюл. № 10.
- [160] Melezhyk A.V., Tkachev A.G. Synthesis of graphene nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2014. – Т. 5. – №. 2. – С. 294–306.
- [161] URL: <http://www.spectromass.ru>.
- [162] 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. – Т. 105. – №. 11. – С. 114313.
- [163] Попов Е.О., Колосько А.Г., Филиппов С.В. Проверка применимости закона полевой эмиссии к исследованию многоострижных полевых эмиттеров методом анализа степени предэкспоненциального множителя напряжения // *Письма в ЖТФ*. – 2019. – Т. 45. – №. 18. – С. 13-16.
- [164] Ануфриев Г.С., Болтенков Б.С., Рябинков А.И. Масс-спектры высокого разрешения остаточного газа в металлической вакуумной системе // *Журнал Технической Физики*. – 2006. – Т. 76. – №. 1. – С. 105-114.
- [165] 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*. – 2019. – Т. 37. – №. 2. – С. 022902.
- [166] Dall’Agnol, F. F., de Assis, T. A. Close proximity electrostatic effect from small clusters of emitters // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – Т. 29. – №. 40. – С. 40LT01.
- [167] Bertan H.H., Roveri D.S., Sant’Anna G.M., Mologni J.F., Braga E.S., Alves M.A.R. Numerical simulations of electron field emitters based on hemi-ellipsoid geometry // *Journal of Electrostatics*. – 2016. – Т. 81. – С. 59-63.
- [168] Vibrans G.E. Vacuum Voltage Breakdown as a Thermal Instability of the Emitting Protrusion // *Journal of Applied Physics*. – 1964. – Т. 35. – №. 10. – С. 2855.
- [169] Kokkorakis G C., Modinos A., Xanthakis J.P. Local electric field at the emitting surface of a carbon nanotube // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Т. 91. – №. 7. – С. 4580.
- [170] Read F.H., Bowring N.J. Field enhancement factors of random arrays of carbon nanotubes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2004. – Т. 519. – С. 305–314.
- [171] Edgcombe C.J., Valdrè U. Microscopy and computational modelling to elucidate the enhancement factor for field electron emitters // *Journal of Microscopy*. – 2001. – Т. 203. – С. 188-194.
- [172] Kesling W. D. Field emission device modeling for application to flat panel displays // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 1993. – Т. 11. – №. 2. – С. 518.
- [173] Rohrbach F. Sur les mécanismes qui conduisent à la formation de l’étincelle électrique sous ultra-vide par la mesure des temps de retard à la disruption // *CERN Report 1971 71-28 Rohrbach*.

- [174] Pogorelov E.G., Zhbanov A.I., Chang Y.C. Field enhancement factor and field emission from a hemi-ellipsoidal metallic needle // *Ultramicroscopy*. – 2009. – T. 109. – № 4. – C. 373–378.
- [175] Kosmahl H.G. Analytic Evaluation of Field Emission Enhancement Factors for Ellipsoidal Cones and Elliptic Cross-Section Wedges // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 1991. – T. 38. – № 6. – C. 1534-1537.
- [176] Yamaguchi T., Inami E., Goto Y., Sakai Y., Sasaki S., Ohno T., Yamada T.K. Fabrication of tungsten tip probes within 3 s by using flame etching // *Review of Scientific Instruments*. – 2019. – T. 90. – № 6. – C. 063701.
- [177] Chang W.T., Hwang I.-Sh., Chang M.-T., Lin Ch.-Y., Hsu W.-H., Hou J.-L. Method of electrochemical etching of tungsten tips with controllable profiles // *Review of Scientific Instruments*. – 2012. – T. 83. – № 8. – C. 083704.
- [178] Kokkorakis G.C., Roumeliotis J.A., Xanthakis J.P. Enhancement factor of open thick-wall carbon nanotubes // *Journal of Applied Physics*. – T. 95. – № 3. – C. 1468.
- [179] Biswas D. A universal formula for the field enhancement factor // *Physics of Plasmas*. – 2018. – T. 25. – № 4. – C. 043113.
- [180] Field emission properties for several shapes of emitters v. 001-20210328 URL: https://www.researchgate.net/publication/350453592_Field_emission_properties_for_several_shapes_of_emitters_v_001-20210328 (10.13140/RG.2.2.33294.08007).
- [181] Popov E.O., Filippov S.V., Kolosko A.G., Romanov P.A., Forbes R.G. Extracting formal emission area by on-line processing of current-voltage data, using FN-type equations for the Schottky-Nordheim barrier / 2016 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). IEEE, 2016. C. 177–178.
- [182] 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.
- [183] Madanat M.A., Al Share M., Allaham M.M., Mousa M.S. Information extraction from Murphy–Good plots of tungsten field electron emitters // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2021. – T. 39. – № 2. – C. 024001.
- [184] Mesyats G.A. Ectons and their role in plasma processes // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. – 2005. – T. 47. – № 5A. – C. A109.
- [185] Dall’Agnol F.F., den Engelsen D. Field emission from non-uniform carbon nanotube arrays // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – T. 8. – № 1. – C. 1–6.
- [186] Khaneja M., Bisen L., Gautam S., Kumar P., Rawat J.S., Ghosh S., Chaudhury P.K., Kumar V. Optimization of screening and emitter density for an array of carbon nanotube field emitters // *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. – 2013. – T. 51. – № 8. – C. 583–586.
- [187] Khaneja M., Ghosh S., Gautam S., Kumar P., Rawat J.S., Chaudhury P.K., Vankar V.D., Kumar V. High field emission current density from patterned carbon nanotube field emitter arrays with random growth // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2015. – T. 15. – № 5. – C. 3846–3851.
- [188] Gautam S., Shah P.V., Jha P., Kumari M., Khaneja M., Kumar P., Rawat J.S., Chaudhary P.K. Novel ring structure for minimisation of screening effect in carbon nanotube based field emitters // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2015. – T. 10. – № 1. – C. 45–55.
- [189] Bieker J., Forbes R.G., Wilfert S., Schlaak H.F. Simulation-Based Model of Randomly Distributed Large-Area Field Electron Emitters // *IEEE Journal of the Electron Devices Society*. – 2019. – T. 7. – C. 997–1006.
- [190] Bieker J., Christa B., Schlaak H.F. Simulation-based optimization of emitter density for randomly distributed field emitters // 2018 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). IEEE, 2018. – C. 1–2.
- [191] Harris J.R., Jensen K.L., Shiffler D.A. Edge enhancement control in linear arrays of ungated field emitters // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – T. 119. – № 4. – C. 043301.

- [192] Khaneja M., Ghosh S., Chaudhury P.K., Vankar V.D., Kumar V. Designing variable height carbon nanotube bundle for enhanced electron field emission // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2015. – T. 69. – C. 171-176.
- [193] Li Z., Wang Ch.-Y. First-principles study of field emission properties of gas adsorption on the carbon nanotubes // *Chemical Physics*. – 2006. – T. 330. – №. 3. – C. 417–422.
- [194] Sheng L.M., Liu P., Liu Y.M., Qian L., Huang Y.S., Liu L., Fan S.S. Effects of carbon-containing gases on the field-emission current of multiwalled carbon-nanotube arrays // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2003. – T. 21. – №. 4. – C. 1202–1204.
- [195] Jalili S., Majidi R. The effect of gas adsorption on carbon nanotubes properties // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. – 2002. – T. 124. – №. 33. – C. 664–669.
- [196] Hwang Y.G., Lee Y.H. Adsorption of H₂O molecules at the open ends of singlewalled carbon nanotubes // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2003. – T. 42. – №. 3. – C. S267-S271.
- [197] Gao R., Pan Z., Wang Z. Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. – 2001. – T. 78. – №. 12. – C. 1757.

Приложения

Приложение А

Здесь приведены уравнения исследованных форм остриёв. Геометрия острия описывается параметрами r_a , σ_{apex} , и θ . Переменные (x', y') являются нормированными на величину радиуса закругления на вершине острия r_a : $x' \rightarrow x/r_a$ и $y' \rightarrow y/r_a$.

Полуэллипсоидальное острие:

Уравнение	$y'_{Elli} = \sqrt{\sigma_{apex}} \sqrt{\sigma_{apex} - x'^2}$ (A.1)
Радиус основания	$R_{Elli} = r_a \sqrt{\sigma_{apex}}$ (A.2)
Аспектное соотношение	$\sigma_e = \sqrt{\sigma_{apex}}$ (A.3)

Параболическое острие:

Уравнение	$y'_{Par} = \sigma_{apex} - 1/2x'^2$ (A.4)
Радиус основания	$R_{Par} = r_a \sqrt{2\sigma_{apex}}$ (A.5)
Аспектное соотношение	$\sigma_e = \sqrt{\sigma_{apex}/2}$ (A.6)

Полусфера на конусе:

Уравнение	$\begin{cases} y'_{hSoc} = (\sigma_{apex} - 1) + \sqrt{1 - x'^2}, & 0 < x' < \cos\theta \\ y'_{hSoc} = (\sigma_{apex} + \csc\theta - 1) - x' \cdot \operatorname{ctg}\theta, & \cos\theta < x' < R_{hSoc}/r_a \end{cases}$ (A.7)
Радиус основания	$R_{hSoc} = r_a (\sigma_{apex} + \csc\theta - 1) \operatorname{tg}\theta$ (A.8)
Вершина угла образующего треугольника	$h_{vertex} = r_a (\sigma_{apex} + \csc\theta - 1)$ (A.9)
Аспектное соотношение	$\sigma_e = \sigma_{apex} / (\sigma_{apex} + \csc\theta - 1) \operatorname{tg}\theta, \quad \theta < \operatorname{arcctg}(\sigma_e)$ (A.10)

Гиперболическое острие:

Уравнение	$y'_{hSoc} = \sigma_{apex} + \operatorname{ctg}^2\theta (1 - \sqrt{1 + x'^2 \operatorname{tg}^2\theta})$ (A.11)
Радиус основания	$R_{Hyp} = r_a \sqrt{\sigma_{apex}} \sqrt{2 + \sigma_{apex} \operatorname{tg}^2\theta}$ (A.12)
Уравнение асимптоты образующей гиперболы	$y'_{asy} = \sigma_{apex} + \operatorname{ctg}^2\theta - x' \operatorname{ctg}\theta$ (A.13)
Вершина угла пересечения оси ординат с асимптотой	$h_{vertex} = r_a (\sigma_{apex} + \operatorname{ctg}^2\theta)$ (A.14)
Аспектное соотношение	$\sigma_e = \sqrt{\sigma_{apex} / (2 + \sigma_{apex} \operatorname{tg}^2\theta)}, \quad \theta < \operatorname{arcctg}(\sigma_e)$ (A.15)

Приложение В

Связь между соотношением сторон и соотношением сторон вершины эллипсоида.

Запишем уравнение поверхности эллипса:

$$y = h \sqrt{1 - \left(\frac{x}{R_{base}}\right)^2} \quad (\text{B.1})$$

Определим норму кривизны на вершине по второй производной от y в точке $x=0$.

Радиус кривизны на вершине r_a является обратной величиной кривизны.

$$r_a = \frac{1}{|y''(x)|_{x=0}} \quad (\text{B.2})$$

Что даёт:

$$r_a = \frac{R_{base}^2}{h} \quad (\text{B.3})$$

Инвертировав ур. (A.3) и умножив обе части на h , получим связь между σ_e и σ_{apex} для эллипсоида:

$$\frac{h}{r_a} = \frac{h^2}{R_{base}^2} \Rightarrow \sigma_{apex} = \sigma_e^2 \quad (\text{B.4})$$

Приложение С

Активация образцов МУНТ/ПС и МУНТW в «быстром» режиме и соответствующие им кинетика летучих продуктов и картины свечения ПЭП.

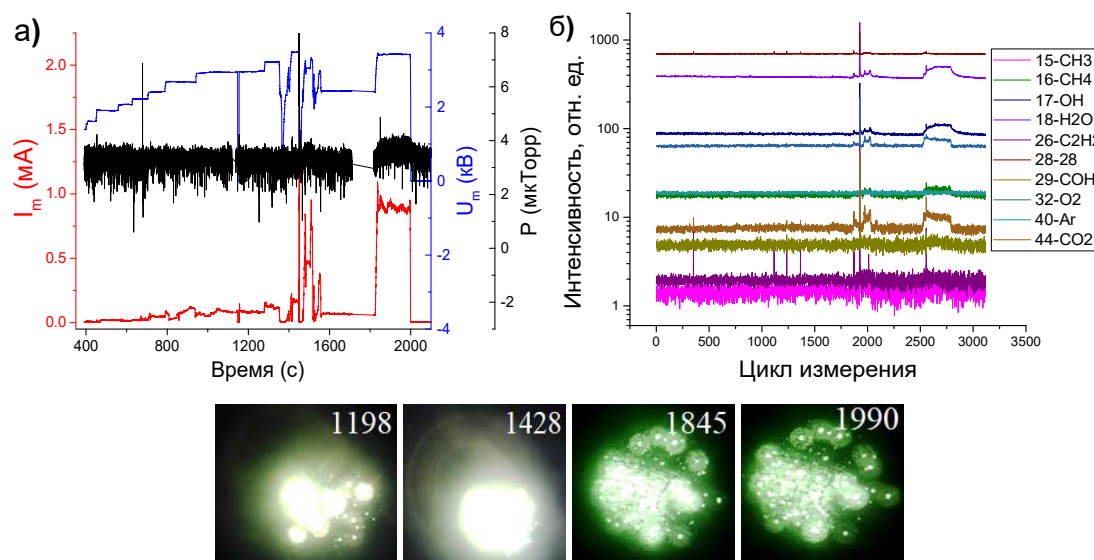


Рисунок С1. Временные зависимости (а) приложенного напряжения, эмиссионного тока, давления и (б) состава остаточной атмосферы в камере при активации МУНТ/ПС.

Цифрами указаны моменты времени регистрации картины свечения ПЭПа.

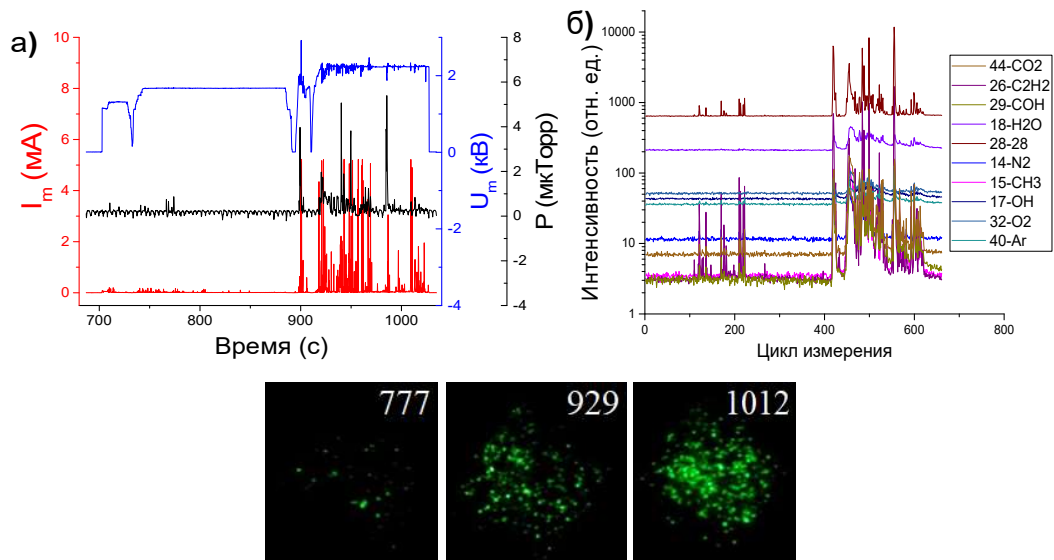


Рисунок С2. Временные зависимости (а) приложенного напряжения, эмиссионного тока, давления и (б) состава остаточной атмосферы в камере при активации МУНТW. Цифрами указаны моменты времени регистрации картины свечения ПЭПа.

Приложение D

Характерное поведение эмиссионного тока образцов МГНП/ПС и ОУНТ/ПС при ступенчатом изменении уровня приложенного напряжения в «быстром» режиме питания.

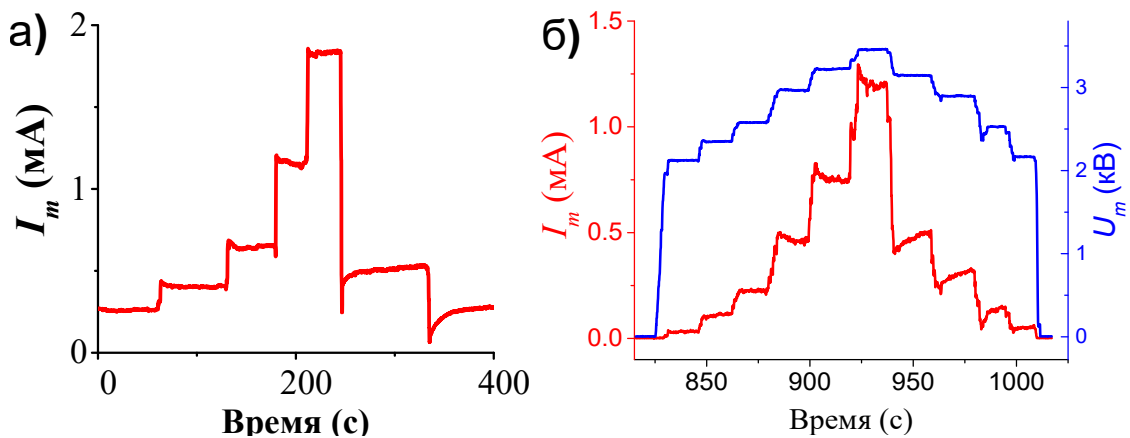


Рисунок D1. Характерное поведение эмиссионного тока при ступенчатом изменении приложенного напряжения для образцов (а) ОУНТ/ПС и (б) МГНП/ПС.