

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

На правах рукописи

Чумак Максим Александрович

**Влияние оксидных покрытий на полевые эмиссионные характеристики углеродных
нанотрубок**

Специальность 1.3.5 – физическая электроника

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
Попов Евгений Олегович

Санкт-Петербург – 2025

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	11
1.1. Теоретические основы полевой эмиссии Фаулера-Нордгейма.....	11
1.2. Экспериментальные исследования полевой эмиссии УНТ	14
1.3. Практические применения и требуемые характеристики полевых эмиттеров.....	19
1.4. Основные проблемы полевой эмиссии УНТ.....	21
1.5. Способы улучшения характеристик полевых эмиттеров	22
1.6. Структуры УНТ/MeO как перспективные полевые эмиттеры	23
1.7. Физические закономерности и модели полевой эмиссии острий, покрытых оксидами металлов.....	32
1.8. Технологии создания УНТ и нанесение на них покрытий из оксидов металлов	41
1.9. Актуальность методик исследования энергетических параметров зонного строения полевых эмиттеров УНТ/оксиды металлов	45
Выводы к Главе 1	51
Глава 2. Объект и методы исследования	52
2.1. Отработка технологии синтеза УНТ	52
2.2. Технология изготовления нанокompозитов УНТ/NiO и УНТ/TiO ₂	53
2.3. Методы структурной характеристики образцов.....	56
2.4. Методика исследования электронного строения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией	57
2.5. Методика исследования полевой эмиссии	60
2.6. Методика компьютерного моделирования электростатических полей методом конечных элементов	64
Выводы к Главе 2	65
Глава 3. Характеризация структуры и электронного строения катодов	66
3.1. Изучение массивов УНТ различной морфологии	66
3.2. Характеризация структур нанокompозитов УНТ/NiO.....	69
3.3. Характеризация структур нанокompозитов УНТ/TiO ₂	78

3.4. Исследование энергетических параметров зонного строения УНТ/NiO	82
3.5. Исследование энергетических параметров зонного строения УНТ/TiO ₂	84
Выводы к Главе 3	85
Глава 4. Экспериментальные исследования полевой эмиссии	88
4.1. Отработка методик исследования полевых эмиттеров	88
4.2. Исследование автоэмиссионных свойств массивов УНТ различной морфологии	96
4.3. Автоэмиссионные характеристики нанокompозитных структур УНТ/NiO	102
4.4. Эмиссионные параметры нанокompозитных структур УНТ/TiO ₂	107
Выводы к Главе 4	111
Заключение	114
Благодарности	116
Список использованных сокращений	117
Список литературы	118

Введение

Актуальность темы

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

Полевые эмиттеры на основе УНТ обеспечивают низкое пороговое поле [4] и позволяют получать высокие эмиссионные токи (~ 2 мкА для одной одностенной УНТ [5]). Установлено, что пороговое напряжение автоэмиссии составляет 1–3 В/мкм для УНТ [6]. Низкое пороговое поле автоэмиссии УНТ связано с большим аспектным отношением, а также высокой проводимостью [7]. В вакуумной электрической системе с плоскими электродами УНТ обеспечивает усиление электрического поля на своей вершине до 2000 [7], что существенно больше, чем у других острых эмиттеров. Например, кремниевые пирамидки демонстрируют усиление до 500 [8], нанокристаллы Si – до 1000 [9], нанокристаллы ZnO – до 800 [10], графен ~ 100 [11]. УНТ позволяет фокусировать на себе большое электрическое поле (10^9 В/м), достаточное для возникновения явления автоэлектронной эмиссии.

Ранее УНТ использовались в различных прототипах устройств на основе автоэлектронной эмиссии [12], таких как газоразрядные трубки [13], источники рентгеновского излучения [14, 15, 16, 17], полноцветные дисплеи [18, 19], осветительные элементы [20, 21], дезинфицирующие ультрафиолетовые лампы [22], датчики касания и давления [23, 24] и др. Однако проблемой реализации серийно выпускаемых автоэмиссионных устройств на основе УНТ является достижение высокой стабильности и длительного срока службы, увеличения однородности полевой эмиссии по площади катода и токов, а также уменьшения поля включения.

Нанесение тонкой пленки широкозонного оксида металла (MeO) на поверхность углеродных нанотрубок (УНТ) представляет собой перспективный подход к созданию стабильных и однородных эмиттеров автоэлектронов. В литературе уже были рассмотрены автоэмиссионные катодные структуры с такими оксидами, как TiO_2 [25], ZnO [26, 27], MgO [28], NiMoO_4 наноленты [29], RuO_2 [30, 31], CuO [32], NiO [33], IrO_2 [34, 35], HfO_2 [36],

показавшие не только улучшенные характеристики полевой эмиссии, но и значительно увеличенную стабильность.

Большинство имеющихся в литературе отчетов об этом типе нанокompозитов сосредоточено на поиске нового оксидного покрытия для объединения с углеродными нанотрубками или сосредоточено на объединении уже известных структур в более сложные системы. Несмотря на прогресс в этой области, полное и всестороннее понимание процессов и механизмов, определяющих эмиссию электронов с таких поверхностей, пока не достигнуто. Оксиды металлов, покрывающие поверхность УНТ, могут находиться как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии с различными стехиометрическими составами. Это разнообразие может значительно повлиять на процесс переноса заряда в таких системах, а также на общую электронную структуру эмиттеров, что, в свою очередь, окажет существенное влияние на автоэмиссионные характеристики катодов. В свою очередь, подробные исследования структурных и электронных особенностей оксидов металла и их корреляции с улучшенными полевыми эмиссионными характеристиками нанокompозитов УНТ/MeO были проведены не в полной мере.

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

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

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

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

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

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

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

5. Выявление оптимальных электрофизических параметров сверхтонких оксидных пленок, нанесенных на УНТ, обеспечивающих наилучшие эмиссионные характеристики нанокompозитных катодов УНТ/MeO.

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

Научная новизна работы заключается в следующем:

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

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

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

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

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

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

Достоверность и надежность результатов. Основные научные положения и выводы базируются на обширном экспериментальном материале, полученном с помощью комплекса современных экспериментальных методик. Высокая степень достоверности

результатов обеспечивается их высокой воспроизводимостью, применением взаимодополняющих методов исследования, а также их согласованностью с результатами других исследователей. Обоснованность предложенных методов определения основных эмиссионных параметров подтверждается согласием аналитических и экспериментальных данных.

Научная и практическая значимость результатов

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

Практическая значимость работы заключается в возможности применения предложенных методов исследования для технологической оптимизации перспективных эмиттеров на основе УНТ, покрытых оксидами металлов. Проведенное комплексное исследование структурных и зонных характеристик может быть использовано для совершенствования технологий создания холодных катодов на основе острий, покрытых оксидами металлов, для применения в устройствах вакуумной электроники. Технологии, используемые для создания массивов УНТ на плоских подложках, описанные в данной работе, обеспечивают контролируемый процесс формирования массивов УНТ с необходимой плотностью размещения трубок, что позволяет получать структуры с воспроизводимыми эмиссионными характеристиками, такими как эффективность токоотдачи и равномерность расположения эмиссионных центров.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Снижение работы выхода автоэмиссионных катодов с использованием тонких покрытий из оксидов металлов, таких как TiO_2 , обладающих более низкой работой выхода (3.68 эВ при толщине оксидного слоя 6 нм), чем у чистых УНТ (4.95-4.98 эВ), что

согласуется с уменьшением локальных электрических полей, требуемых для осуществления автоэлектронной эмиссии.

2. Изменение химического состава в результате термического отжига оксидной пленки нанокompозитных катодов УНТ/NiO (при толщине пленки 7.5 нм), приводит к снижению работы выхода с 4.48 до 3.21 эВ, а также к снижению пороговых макроскопических полей, требуемых для возникновения автоэлектронной эмиссии.

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

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

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

Публикации автора диссертации.

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

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

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

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

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

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

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

[7a]. **Chumak M. A.**, Chikova A. M., Filippov S. V., Kolosko A. G., Popov E. O. (2017, November). Empirical evaluation of the field enhancement factor as a function from electrode spacing for LAFE and single emitter. In Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. – 2017. – T. 917. – №. 9. – C. 092025. DOI: 10.1088/1742-6596/917/9/092025. Scopus ID: 2-s2.0-85036458161. WOS: 000423729100219.

[8a]. Evsikov I. D., Demin G. D., Gryazneva T. A., Makhaboroda M. A., Djuzhev N. A., Pankratov O. V., Popov E. O., Filippov S. V., Kolosko A. G., **Chumak M. A.** Experimental study

of the multi-tip field emitter based on the array of silicon pyramidal microstructures. In 2021 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), IEEE. – 2021. – С. 1-2. DOI: 10.1109/IVNC52431.2021.9600731. Scopus ID: 2-S2.0-85123370909, WOS: 000742045500108.

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

[10a]. **Chumak M.A.**, Filatov L.A., Ezhov I.S., Kolosko A.G., Filippov S.V., Popov E.O., Maximov M.Y. (2022). Influence of NiO ALD Coatings on the Field Emission Characteristic of CNT Arrays. Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – №. 19. – С. 3463. DOI: 10.3390/nano12193463. Scopus ID: 2-s2.0-85139919168, WOS: 000867969000001.

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

[12a]. **Чумак М.А.**, Попов Е.О., Филиппов С.В., Колосько А.Г., Жижник Е.В., Королева А.В., Филатов Л.А., Ежов И.С., Максимов М.Ю. Исследование полевой эмиссии нанокompозитных покрытий со структурами УНТ@TiO₂. Журнал технической физики, – 2024. – Т. 94 (6), – С. 948-958, DOI: 10.61011/JTF.2024.06.58136.85-24, ВАК.

Личный вклад автора.

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

Структура и объем диссертации.

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

Глава 1. Обзор литературы

В данной главе кратко освещены основополагающие аспекты теории и физические закономерности полевой эмиссии. Представлены современные достижения в области создания автоэмиссионных катодов, а также фундаментальные и прикладные проблемы применения полевых катодов. Рассмотрены работы по исследованию полевой эмиссии нанокompозитных катодов на основе УНТ, покрытых оксидами металлов, физические закономерности эмиссии для таких структур, а также технологии их изготовления.

1.1. Теоретические основы полевой эмиссии Фаулера-Нордгейма

Явление полевой эмиссии заключается в испускании электронов проводящими твердыми телами под действием сильного электрического поля. Электроны в зоне проводимости металла могут свободно перемещаться. При отсутствии внешнего электрического поля электроны не могут покинуть металл и перейти в вакуум из-за того, что им препятствует потенциальный барьер на поверхности материала. Первое удовлетворительное описание генерируемого туннельного тока было дано Фаулером и Нордгеймом в 1928 году [37] для треугольного (или элементарного, ЕТ) потенциального барьера. В том же 1928 году Нордгеймом было показано, что более реалистичным барьером является барьер с учетом сил зеркального изображения (эффект Шоттки), когда барьер не только сужается, но и уменьшается по высоте. Этот барьер в дальнейшем получил название барьера Шоттки-Нордгейма.

Физический механизм этого явления состоит в том, что при напряженности внешнего поля около 10^9 В/м ширина потенциального барьера для электронов на границе проводник-вакуум становится достаточно малой для того, чтобы электроны оказались способны туннелировать сквозь него с определенной вероятностью, определяемой толщиной барьера (см. Рисунок 1) [38].

В классическом представлении, для того чтобы электрон мог покинуть твердое тело и перейти в вакуум, ему необходима определенная энергия, позволяющая ему подняться с уровня Ферми E_F до уровня вакуума. Эта характеристика материала называется работой выхода ϕ . Квантовая механика допускает туннелирование электрона сквозь потенциальный барьер в вакуум под действием электрического поля. При приложенном электрическом поле F имеет место следующая потенциальная функция, описывающая потенциальную энергию электрона:

$$U(x) = -\frac{e^2}{4x} - eFx \quad (1)$$

где $-e^2/4x$ — потенциал силы изображения, а слагаемое

$$U = -eFx \quad (2)$$

имеет смысл внешнего потенциала.

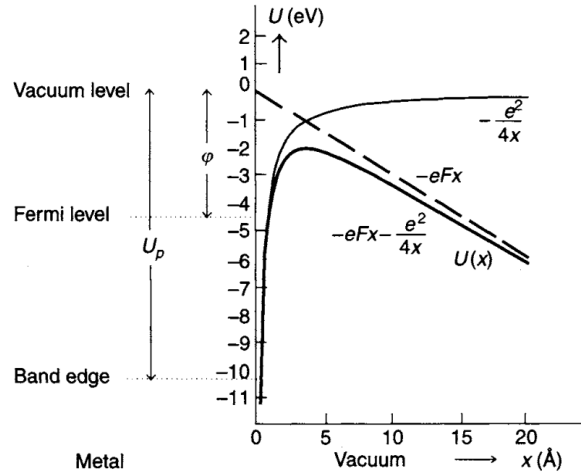


Рисунок 1. – Потенциальная энергия электрона $U(x)$ (в эВ), как функция расстояния x (в Å) от поверхности металла; $-e^2/4x$ – потенциал силы изображения; $-eFx$ – внешний приложенный потенциал; $U(x)$ – общая глубина потенциальной ямы в металле; U_p – общая потенциальная глубина ямы в металле; ϕ – работа выхода; F – напряженность электрического поля [38].

Плотность тока полевой эмиссии определяется главным образом прозрачностью потенциального барьера, которая представляет собой вероятность туннелирования электронов сквозь потенциальный барьер. Для того чтобы вывести величину прозрачности потенциального барьера, необходимо решить уравнение Шредингера. Прозрачность элементарного барьера выражается как

$$D = \exp \left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_e}\phi^{3/2}}{3heF} \right] \quad (3)$$

Для потенциальных барьеров сложных форм невозможно получить точное решение через элементарные функции. Прозрачность барьера рассчитывается с использованием полуклассического метода приближения Венцеля-Крамерса-Бриллюэна (WKB) [39, 40]. Если мы знаем, сколько электронов переходит из металла на потенциальный барьер и знаем его прозрачность, то возможно провести расчет полного эмиссионного тока j электронов, переходящих сквозь барьер в вакуум. При помощи прозрачности потенциального барьера Шоттки-Нордгейма получен основной закон полевой эмиссии, такой как уравнение Мерфи-Гуда [41]:

$$j = \frac{e^3 F^2}{8\pi\hbar\phi t^2(y)} \cdot \exp \left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_e}\phi^{\frac{3}{2}}}{3heF} \theta(y) \right] \quad (4)$$

где $\theta(y)$ и $t(y)$ – эллиптические функции, которые учитывают влияние на величину тока эмиссии степени понижения треугольного потенциального барьера за счет сил зеркального изображения [42]. Эти две функции могут быть представлены в виде функции одного параметра y , параметра Нордгейма:

$$y = \frac{\Delta\Phi_m}{\varphi} = \frac{e\sqrt{eF}}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}\varphi} \quad (5)$$

имеющей физический смысл отношения понижения потенциального барьера $\Delta\Phi_m$ к работе выхода φ . При $y = 1$ для электронов, находящихся на уровне Ферми, происходит полное снятие барьера. Отсюда получим поле, при котором происходит снятие барьера. Обозначим его как F_R

$$F_R = \varphi^2 \frac{4\pi\epsilon_0}{e^3} = \varphi^2 0.69 \cdot 10^9 \quad (6)$$

В данной работе применяется обновленная версия уравнения Мерфи-Гуда, в приближении Елинсона–Шредника, учитывающая потенциальный барьер Шоттки-Нордгейма, при котором зависимость тока от напряжения описывается с достаточно высокой точностью [43]:

$$I = S_{eff} \frac{a_{FN}}{1.1} \varphi^{-1} \alpha_{eff}^2 U^2 \exp(1.03\eta) \exp(-0.95b_{FN}\varphi^{3/2} \frac{1}{\alpha_{eff}U}) \quad (7)$$

$$\beta_{eff} = \alpha_{eff} d_{sep}, \quad (8)$$

где $\eta = b_{FN}\varphi^{3/2}/F_R = b_{FN}c_s^2\varphi^{-1/2}$, $F_R = \varphi^2 c_s^{-2}$ – поле снятия барьера, $c_s^2 = 1.439965 \cdot 10^{-9}$ эВ²м/В – постоянная Шоттки, $a_{FN} = 1.541433 \cdot 10^{-6}$ [А·эВ/В²] и $b_{FN} = 6.830890 \cdot 10^9$ [эВ^{-3/2}·В/м] – первая и вторая константы Фаулера-Нордгейма, φ – работа выхода эмиттера [эВ], β_{eff} – эффективный коэффициент усиления поля на острие эмиттера, который указывает на то, во сколько раз величина электрического поля на острие превышает величину поля, создаваемого в межэлектродном пространстве, S_{eff} – эффективная площадь эмиссии, U – прикладываемое внешнее напряжение, d_{sep} – межэлектродное расстояние.

Среди современных экспериментаторов имеет широкое распространение метод определения площади эмиссии S и коэффициента усиления поля β аппроксимацией вольтамперных характеристик (ВАХ) эмиссии [44-45] при задаваемой работе выхода φ при помощи уравнений Фаулера-Нордгейма. Для оценки эффективных коэффициентов усиления поля β_{eff} и площади эмиссии S_{eff} , сначала происходит регистрация ВАХ, затем перевод ВАХ в координаты Фаулера-Нордгейма, т.е. аппроксимация прямолинейной зависимостью, что позволяет найти наклон S_{fit} и отсечку $\ln(R_{fit})$. Она заключается в написании уравнения в полулогарифмических координатах Фаулера-Нордгейма X_F и Y_F , в

которых теоретическая вольтамперная характеристика становится прямой линией, причем в аппроксимации Елинсона–Шредника математически точно:

$$Y_F = \ln \left(\frac{A_\varphi \cdot S_{eff} \cdot \beta_{eff}^2}{d^2} \right) + \frac{B_\varphi \cdot d}{\beta_{eff}} \cdot X_F = \ln(R_{fit}) + S_{fit} \cdot X_F, \quad (9)$$

где $X_F = 1/U$ и $Y_F = \ln(I / U^2)$, A_φ и B_φ – постоянные сомножители, зависящие только от работы выхода. По найденным величинам R_{fit} и S_{fit} вычисляются значения эффективных параметров S_{eff} и β_{eff} :

$$\beta_{eff} = \frac{B_\varphi \cdot d}{S_{fit}}, \quad S_{eff} = \frac{R_{fit} \cdot d^2}{A_\varphi \cdot \beta^2} \quad (10)$$

То есть эффективные характеристики находятся из условия совпадения теоретической ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма идеального эмиттера с линией тренда, построенной для экспериментальной ВАХ. Следует заметить, что для реальных эмиттеров площадь эмиссии не является постоянной величиной, а изменяется в зависимости от напряженности поля на вершинах наноострий [46, 47].

1.2. Экспериментальные исследования полевой эмиссии УНТ

В литературе описано большое разнообразие полевых эмиттеров, обеспечивающих большие плотности тока. Среди способов повышения эффективности полевой эмиссии широко используется создание катодов с геометрическими особенностями, которые позволяют наилучшим образом фокусировать электрическое поле на УНТ. Например, в работе [48] описана катодная структура, состоящая из УНТ на металлической подложке в форме гексагональных сот с толщиной стенок 1 мкм (см. Рисунок 2а-б). Проведенные автоэмиссионные измерения показали, что вертикально выровненный сетчатый полевой катод из углеродных нанотрубок площадью 16 мм² обеспечивает плотность тока до 1.5 А/см² при напряженности поля менее 5 В/мкм, а пороговое электрическое поле составило 1.5 В/мкм для плотности тока 1 мА/см². Более высокие плотности тока получены в работе [49]. Структуры формировались на созданных на подложке из кремния островках катализатора, включающего последовательно нанесенные слои никеля (150 нм), алюминия (2 нм) и железа (2 нм). Использование такого сэндвича обеспечивало прочное соединение УНТ к подложке. Рост УНТ производился с использованием метода микроволнового плазмохимического осаждения из паровой фазы (Microwave Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition – MWPCVD). В результате синтезированы однородные по высоте пучки УНТ квадратного сечения площадью 3.5×3.5 мкм² и расстоянием между их центрами 10 мкм (Рисунок 2в-г). Пучки дополнительно обрабатывались в плазме для снижения плотности УНТ в них. Катод обеспечивал ток и плотность тока эмиссии равные 710 мА и 3.5 А/см²,

соответственно, в импульсном режиме при частоте напряжения 100 Гц. При постоянной нагрузке ток эмиссии составил 15 мА. В [50] были исследованы катоды со структурами УНТ, выращенными на островковом катализаторе круглой формы (Рисунок 2д-е). Была установлена оптимальная плотность расположения столбиков с точки зрения получения наибольшего тока эмиссии, составившего 47 мА при напряженности поля 7 В/мкм и площади катода 2.9 мм², что соответствовало расположению столбиков на расстоянии 150 мкм друг от друга.

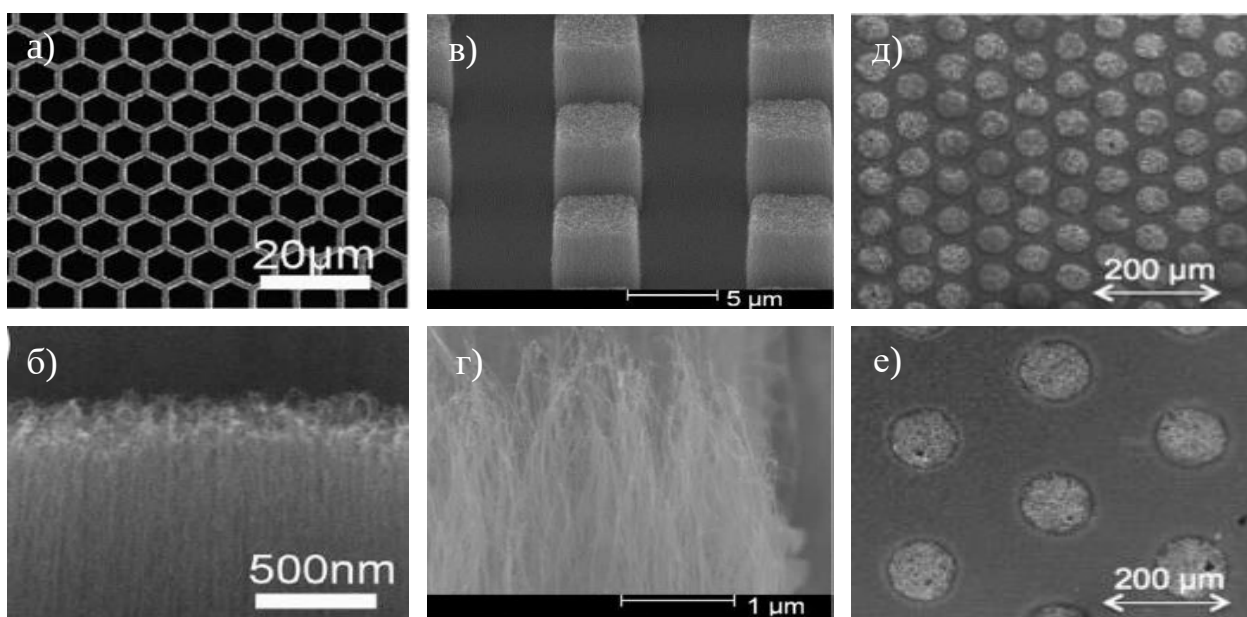


Рисунок 2. – СЭМ - изображения катодов с различной формой: гексагональной сеткой (а, б) [48], пучки квадратного (в, г) [49] и круглого (д, е) [50] сечений.

Одним из морфологически простых эмиттеров на основе УНТ являются толстые массивы неориентированных «спагетти-образных» нанотрубок. Авторами работы [51], было продемонстрировано, что для достижения плотности тока эмиссии 1 мкА/см² требуются поля 2.6 В/мкм для массива, выращенного при 450 °С, и 3.7 В/мкм при 500 °С. Для обеспечения плотности тока 1 мА/см² для УНТ, выращенных при 450°С и 500°С, необходимы поля 3.5 В/мкм и 5.54 В/мкм, соответственно. Результат показал, что существует оптимальная температура подложки, при которой происходит рост УНТ, дающих наибольший ток эмиссии. Образцы эмиттеров из УНТ были приготовлены в оптимизированных плазменных условиях с помощью процесса плазменно-стимулированного химического осаждения из газовой фазы (Plasma-enhanced chemical vapor deposition - PECVD) (см. Рисунок 3). Спектр комбинационного рассеяния синтезированных УНТ показал их высокое структурное совершенство (Рисунок 3е). Пиковое значение плотности тока при площади катода 0.1377 см² составило 7 мА/см² при напряженности электрического поля 5.24 В/мкм для катодной структуры подобного типа,

указанной в статье [52]. Измерения были проведены в импульсном режиме при частоте напряжения 1 кГц.

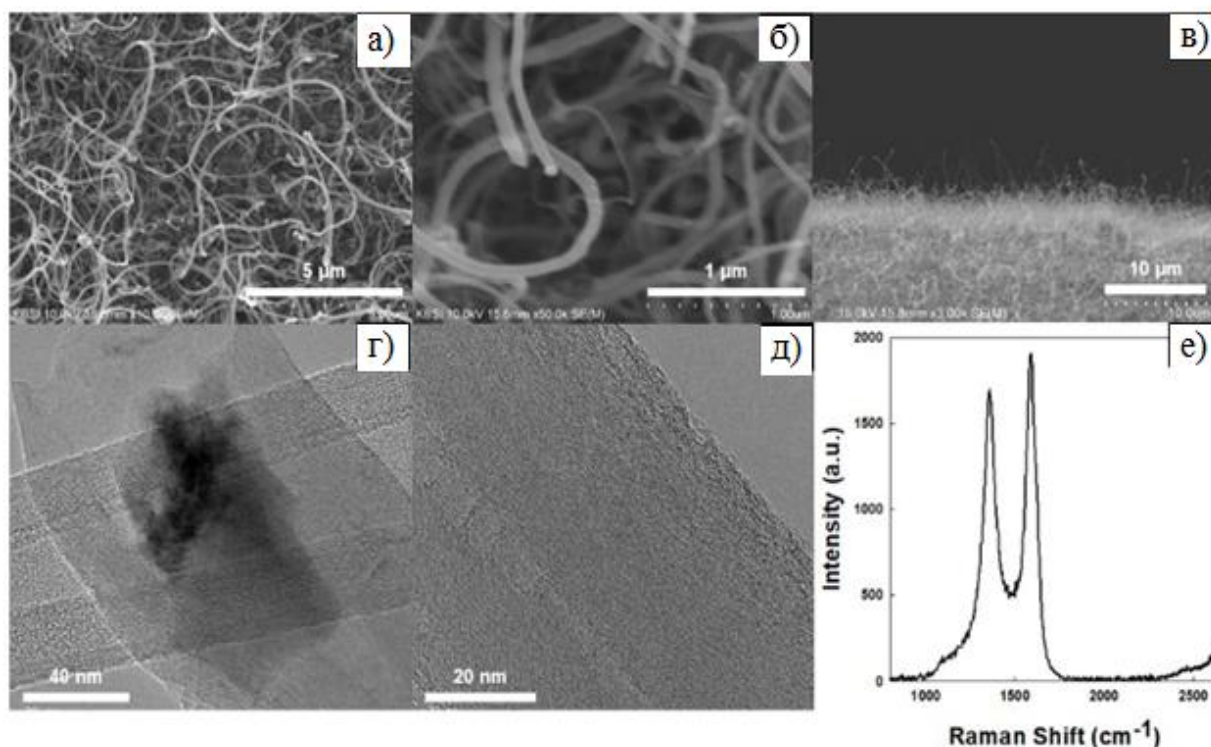


Рисунок 3. – (а, б) СЭМ изображения УНТ, выращенных на металлической подложке, синтезированной методом PECVD, (в) вид сбоку, (г, д) ПЭМ изображения УНТ, (е) спектр комбинационного рассеяния света для УНТ [52].

В работе [53] приведено сравнение массивов этого типа, полученных при введении реактивного газа NH_3 в синтез УНТ. Наиболее удачные варианты структур имели поле включения (E_{on}) равное 2.5 В/мкм и коэффициент усиления поля $\beta \approx 6200 - 7800$ для образцов, обработанных в NH_3 и с включением NH_3 во время синтеза УНТ (см. рисунок 4). Авторы пришли к выводу, что введение NH_3 приводит к более высокой плотности центров зародышеобразования для роста УНТ за счет снижения образования аморфного углерода на начальной стадии синтеза. Влияние разных условий роста на эмиссионные характеристики одних и тех же массивов УНТ показано в [54]. Наилучший результат показал, что пороговое электрическое поле и поле включения составили 2.48 и 3.98 В/мкм, соответственно, а плотность тока эмиссии достигла 30 мА/см² при анодном электроде диаметром 2 мм. В статье [55] сообщается о выращивании вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (ВОУНТ) на нескольких подложках с использованием химического осаждения из газовой фазы с горячей нитью (CVD) и структуры каталитического буферного слоя. Буферный слой представлял собой тонкую пленку алюминия, используемую вместе с железом в качестве катализатора. Было обнаружено, что

нижний слой алюминия имел решающее значение для получения ВОУНТ с высокой чистотой и хорошим электрическим контактом. Массив УНТ толщиной 185 мкм обладал полем включения $E_{on} = 0.67$ В/мкм, а электрическое поле для получения тока эмиссии 1 мА составило 1.52 В/мкм при коэффициенте усиления поля $\beta = 3976$ и площади катода 3.14×10^{-2} см².

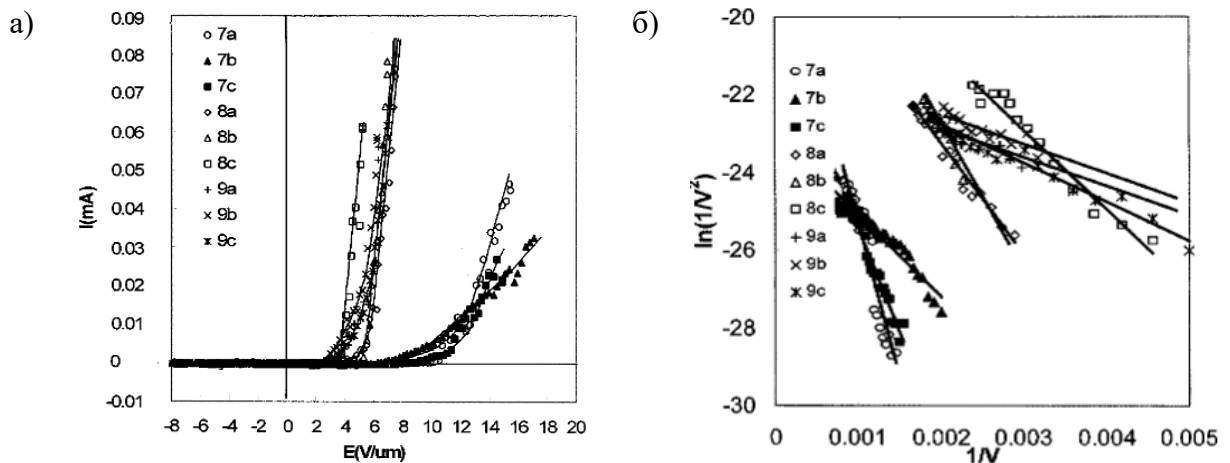


Рисунок 4. – (а) ВАХ эмиссии для УНТ: Буквы а, b и с обозначают толщины пленок Pd равные 10, 20 и 30 нм. ВАХ с обозначением 7а–с соответствуют образцам без предварительной обработки NH_3 с участием NH_3 в процессе синтеза. ВАХ для УНТ с обозначением 8а–с для образцов, обработанных в NH_3 в течение 1 мин с участием NH_3 во время синтеза. ВАХ с обозначением 9а–с соответствуют образцам, которые были обработаны в NH_3 на протяжении 10 минут с участием NH_3 во время синтеза. (б) Соответствующие ВАХ эмиссии в координатах Фаулера-Нордгейма [53].

В опытах с очень большой плотностью ВОУНТ было показано, что эмиссионные центры практически отсутствовали по всей площади катода, а располагались по краям матрицы, что является прямым экспериментальным свидетельством эффекта взаимной экранировки и «краевого эффекта» [56]. Для типа структур с плотно расположенными УНТ в работе [57] показано, что массив ВОУНТ, выращенный на подложке из нержавеющей стали, имеет лучшие автоэмиссионные свойства, включая более низкие поля включения и пороговые поля, лучшую стабильность и повторяемость эмиссии, по сравнению с массивом, выращенным на подложке из кремниевой пластины (см. Рисунок 5). Электрическое поле для получения плотности тока эмиссии 10 мкА/см² и поле для плотности тока эмиссии 10 мА/см² для ВОУНТ, выращенных на кремниевой пластине, составили 2.3 и 5.1 В/мкм, в то время как соответствующие значения для массива УНТ, выращенного на подложке из нержавеющей стали, сравнительно низкие и составили 1.9 и 3.9 В/мкм. Что более важно, высокая плотность тока 18 мА/см² достигается для массива ВОУНТ, выращенного на подложке из нержавеющей стали в электрическом поле 4.1 В/мкм.

Эффективная площадь образца составила около $2.8 \times 2.8 \text{ мм}^2$. Все измерения полевой эмиссии были проведены при постоянном токе. Превосходные автоэмиссионные свойства ВОУНТ в основном объясняются низким контактным сопротивлением, высокой теплопроводностью, хорошей прочностью адгезии. В другой статье [58] УНТ выращивались непосредственно на нержавеющей стали SS304 с использованием химического осаждения из газовой фазы с горячей нитью. В результате была получена эффективная электронная эмиссия с полями включения 0.66 В/мкм с плотностью тока 85 мА/см^2 при приложенном поле 1.5 В/мкм при диаметре круглого катода 1.5 мм . Эмиттер УНТ-SS304 также продемонстрировал высокую стабильность тока эмиссии 860 мкА ($\pm 12.5 \text{ мкА}$), что даже лучше, чем у УНТ, выращенных на обычном кремнии. Измерения полевой эмиссии были проведены при постоянном токе.

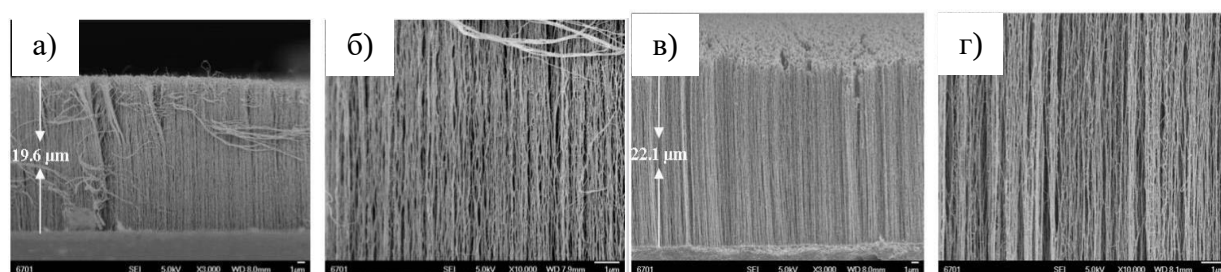


Рисунок 5. – Морфология поперечного сечения массива УНТ на кремниевой пластине: СЭМ изображение при малом увеличении (а) и при большом увеличении (б). Морфология поперечного сечения массива УНТ на нержавеющей стали: СЭМ - изображения при малом (в) и большом увеличении (г) [57].

В литературе также описываются характеристики полевых эмиттеров с короткими и плотно расположенными УНТ. В работе [59] ВОУНТ были синтезированы на подложках из нержавеющей стали. Ток эмиссии также сравнивался с током УНТ, синтезированных на стали с покрытием Ni/Cr, поскольку Cr, обеспечивает стабильную адгезию УНТ к подложке. Поле включения (при 1 мкА/см^2) для УНТ-эмиттеров, синтезированных на чистой и покрытой Ni/Cr подложке, составляло 4.7 В/мкм и 5.5 В/мкм соответственно, а соответствующие пороговые поля (для 1 мА/см^2) составляли 8.3 В/мкм и 10 В/мкм . Коэффициент усиления поля был оценен как 1140 и 950 для УНТ, выращенных на чистой стальной подложке и подложке из стали с покрытием Ni/Cr. Отличными эмиссионными характеристиками обладают эмиттеры с ВОУНТ, у которых нанотрубки расположены на расстоянии по отношению друг к другу. В таких системах достижима повышенная плотность центров эмиссии и наилучшая степень однородности тока по площади. В работах [60] показано, как при уменьшении плотности расположения УНТ можно уменьшить поля, необходимые для возникновения эмиссии. Электрическое поле, соответствующее

плотности тока эмиссии 1 мкА/см^2 для плотно расположенных УНТ, составляло 7.96 В/мкм . Поле удалось снизить до 5.19 В/мкм за счет уменьшения плотности взаимного расположения нанотрубок. Аналогичные результаты были получены в работе [61], в которой плотность углеродных нановолокон может быть уменьшена для снижения эффекта взаимной экранировки остриев, что улучшает характеристики эмиссии полевых катодов. Наилучший результат был достигнут при плотности массива углеродных нановолокон 10^6 см^{-2} , при которой плотность тока эмиссии составила 15 мА/см^2 при электрическом поле 14 В/мкм с образцов диаметром 3 мм . В работе [62] плотность УНТ контролировалась третьим электродом в виде сетки в триодном реакторе PECVD при постоянном задаваемом уровне тока. Плотные УНТ демонстрировали поле включения 3 В/мкм и плотность тока эмиссии 0.2 мА/см^2 при напряженности поля 3.5 В/мкм . УНТ, выращенные при оптимальном напряжении смещения на третьем электроде, имели наибольшую плотность тока и наименьшее поле включения, которые составили 1.5 мА/см^2 и 2.7 В/мкм .

1.3. Практические применения и требуемые характеристики полевых эмиттеров

Источники электронов являются основой для создания приборов и устройств в вакуумной микро- и нанoeлектронике. Для получения потока электронов часто используются накаливаемые катоды, которые работают на эффекте термоэлектронной эмиссии при температурах от 1000 до 3000 К . Автоэлектронная эмиссия известна тем, что не требует высокотемпературного накала, что делает ее источником с мгновенной реакцией на изменение поля. Экспоненциальная зависимость тока от напряжения также является преимуществом, так как небольшое изменение напряжения может привести к значительному изменению тока эмиссии. Кроме того, миниатюрность катодов является еще одним преимуществом. Стоит также отметить совместимость холодных источников электронов с современными технологиями микро- и нанoeлектроники, а также возможность создания катодных структур больших площадей. В случае матричных катодов это достигается увеличением количества эмитирующих ячеек [49, 50]. Автоэмиссионные источники электронов имеют более узкие пики энергетического распределения эмиттированных электронов по сравнению с термоэмиссионными, что делает их применимыми в микроскопии (Field Emission Scanning Electron Microscopy) [63] и в источниках рентгеновского излучения [64]. Таким образом, перечисленные преимущества холодных источников электронов делают их перспективными для использования в различных приборах и устройствах вместо традиционных термокатодов.

Углеродные нанотрубки могут быть привлекательным вариантом для ненакаливаемых катодов, поскольку их можно использовать в качестве основного

материала для производства мощных катодов. УНТ уже находят применение в устройствах автоэлектронной эмиссии, таких как вакуумные переключатели [12], газоразрядные трубки [13], источники рентгеновского излучения [14-17], полноцветные дисплеи [18-19], осветительные элементы [20-21], дезинфицирующие ультрафиолетовые лампы [22], датчики касания и давления [23-24] и др. Использование источника электронов на основе УНТ для генерации тока автоэмиссии до 30 мА позволило создать гиротрон мощностью 0.5 Вт на частоте 0.22 ТГц [65]. Эксперименты по применению источников холодных электронов на основе УНТ в сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) представлены в статье [66]. Проведенные исследования показали, что использование многостенных УНТ на вольфрамовом острие как источника электронов приводит к существенному улучшению характеристик электронно-лучевых приборов высокого разрешения. Яркость таких приборов оказывается в десять раз выше, чем у современных источников электронов, используемых в электронных микроскопах [67]. Автоэмиссионные катоды на основе УНТ использовались при создании миниатюрных источников ионов для портативных масс-спектрометров [68-72]. Ранее были продемонстрированы коммерческие томографы с полевыми катодами, в которых используются линейные массивы источников рентгеновского излучения на основе углеродных нанотрубок [73], которые позволяют получать проецируемые изображения без перемещения источника рентгеновского излучения.

Исходя из вышесказанного, полевые эмиттеры должны соответствовать определенному набору критериев, специфика которых зависит от типа применяемого оборудования. Ключевые параметры, определяющие эффективность работы катодов, включают в себя распределение центров эмиссии и токоотдачи, ток электронов на единицу площади структуры, энергетическое распределение эмиттированных электронов, временные флуктуации тока, испарение материала с поверхности катода, способности катода работать в определенной среде, время жизни катода в заданных условиях работы. В контексте использования в микроскопии возникает потребность в максимальной фокусировке электронного луча при сохранении высокой плотности тока. Согласно лентмюровскому принципу, ограничивающему размер фокусируемого пятна в электронной оптике, необходимо достигать максимальной плотности тока, извлекаемой из катода, при минимизации разброса энергетических характеристик испускаемых электронов. В области применения холодных катодов для генерации рентгеновского излучения критически важным является достижение высоких и стабильных уровней тока. Например, в медицинских приложениях необходимы токи порядка нескольких десятков миллиампер, тогда как для рентгеноструктурного анализа требуются значения до 100 мА. Для датчиков

давления, работающих на принципе полевой эмиссии, критично важно поддержание рабочего диапазона давлений в пределах от 10^{-5} до 10^{-7} Торр. Для ультрафиолетовых и осветительных ламп, а также для дисплеев, основным требованием является обеспечение равномерности тока эмиссии на значительных площадях катодных структур. Применение полевых эмиттеров в космической технике, где они используются в качестве компонентов для усилителей сигнала и нейтрализаторов заряда, предполагает их устойчивость к воздействию космической радиации. Тем не менее, общие препятствия для широкого внедрения автоэмиттеров связаны с необходимостью обеспечения стабильности эмиссионных характеристик, надежности и воспроизводимости вольтамперных характеристик полевых катодов.

1.4. Основные проблемы полевой эмиссии УНТ

Стабильность отбираемого тока на заданном уровне напряжения любого полевого катода зависит от множества факторов. Изменение тока эмиссии во времени ограничивает применение эмиттеров и усложняет прогнозирование срока их эксплуатации. Основными причинами нестабильности полевых катодов являются морфологические изменения структуры и геометрии УНТ, переориентация УНТ под действие электрического поля, воздействие ионной бомбардировки молекул остаточных газов в невысоком вакууме, взаимодействие эмиссионных центров с молекулами остаточного газа.

Переориентация УНТ инициируется при небольших значениях напряженности электрического поля и является обратимым процессом [74]. В работе [75] с помощью просвечивающего электронного микроскопа при приложении напряжения наблюдалась переориентация УНТ, закрепленной на вольфрамовом острие. Было показано, что флуктуации эмиссионного тока обусловлены эффектом колебания УНТ при эмиссии электронов. Сообщалось, что выходящие нанотрубки, похожие на «спагетти», во время эмиссии под действием электрического поля ориентируются вертикально [74]. Также за счет поляризации нанотрубок в электрическом поле не исключен их отрыв от подложки, на которой они выращены [76, 77]. Приложение достаточно сильных электрических полей между катодом и анодом также может привести к удалению «крышки» УНТ, т.е. к открытию УНТ. Авторы работы [78] продемонстрировали процесс контролируемого удаления атомов углерода на конце УНТ. При уровне тока эмиссии с УНТ более 10 мкА активирует процесс полевого испарения эмитирующей поверхности нанотрубок. После удаления вершины открытая ОУНТ будет постепенно становится короче за счет удаления конечных атомов [74, 79]. Для многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) процесс полевого испарения сопровождается расслоением и расщеплением внешних слоев [75].

Исследование влияния больших токовых нагрузок на УНТ выявило их разрушение, сопровождающееся локальным истончением [80]. Разрушение отдельных многостенных углеродных нанотрубок в процессе автоэмиссии исследовано при помощи СЕМ. Большие токи эмиссии привели к расколу трубки в ее середине или вблизи нее из-за резистивного нагрева [81].

Также одной из причин нестабильности эмиссионных характеристик полевых катодов является активное участие молекул остаточной атмосферы. В работе [5] были исследованы свойства одиночной и нескольких одностенных УНТ, закрепленных на вольфрамовом острие в полевом эмиссионном микроскопе. Авторы наблюдали воспроизводимый эффект смещения ВАХ при удалении адсорбата с поверхности УНТ. Ступенчатое изменение уровня напряжения приводило к изменению стабильности уровня тока, причем как для одиночной ОУНТ, так и для массива из 15 штук ОУНТ. Аналогичное исследование было проведено в работе [82]. Было отмечено, что при низких токах после повышения уровня напряжения ток плавно растет со временем, а при высоких – начинает падать. В области высоких токов джоулев разогрев эмитирующих УНТ вызывает десорбцию адсорбированных молекул и смену состояния эмиссии [5]. 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.

Ток электронного пучка, испускаемый эмиттерами на УНТ, может колебаться или ухудшаться, поскольку УНТ повреждаются обратной бомбардировкой ионов, образующихся из остаточного газа [83-84]. В ходе эксперимента в работе [85] было установлено, что ионная бомбардировка влияет на долговременную токовую стабильность автоэмиссионных катодов из углеродных нанотрубок. Значительный сдвиг вольтамперной характеристики в область более высоких напряжений произошел при работе катода в условиях технического вакуума.

1.5. Способы улучшения характеристик полевых эмиттеров

Для улучшения эмиссионных характеристик катодов на основе УНТ, были разработаны несколько методов управления морфологией эмиттера, включая оптимизацию плотности УНТ с целью уменьшения эффекта экранирования поля [86], увеличение остроты эмиттеров для достижения высокого коэффициента усиления электрического поля [87-88], и подготовка вертикально ориентированных массивов УНТ для увеличения количества эффективных эмиссионных центров [60,89-90].

Также специальной обработке подвергают поверхности самих эмиттеров, что улучшает их стабильность. Самым распространенным является прогрев поверхности эмиттера [5, 91]. Однако опция встроенной системы откачки и нагрева в корпусированном приборе не всегда возможна и приводит к значительному удорожанию производства. Согласно результатам исследований, улучшение эмиссионных характеристик УНТ было достигнуто за счет их плазменной обработки и лазерного облучения [92-93]. Для обеспечения долговременной стабильности работы прибора на основе полевой эмиссии также используют эмиттеры большой площади, которые повышают надежность всего прибора, поскольку в случае выхода из строя одного из эмиттеров начальная мощность может быть сохранена за счет увеличения токов оставшихся эмиттеров [94-96].

Проблемой реализации серийно выпускаемых автоэмиссионных устройств на основе УНТ, как уже было сказано, является достижение высокой стабильности и длительного срока службы эмиттеров. В связи с этим, много усилий было направлено на достижение низкого напряжения включения, высокой стабильности в течение длительного времени работы эмиттеров УНТ. Недавняя деятельность по изучению автоэмиссионных свойств материалов с широкой запрещенной зоной (wide band gap materials - WBGM) была инициирована демонстрацией благоприятных эмиссионных свойств алмаза на металлических наконечниках [97]. Первоначально эти эмиссионные свойства были связаны исключительно с отрицательным электронным сродством (ОЭС) алмаза [98], которое считалось свойством, уникальным для поверхности алмаза. Однако ОЭС также присущ другим WBGM, таким как LiF, [99] CaF₂, [100] AlN, [101] и c-BN [102]. Кроме того, исследования показали, что выход электронов в вакуум обеспечивается небольшим положительным электронным сродством [103]. Таким образом, WBGM можно рассматривать с точки зрения активной и пассивной роли. Активная роль WBGM заключается в уменьшении эффективной работы выхода, что соответственно увеличивает эффективность полевой эмиссии [104]. Пассивная роль WBGM заключается в том, чтобы действовать как защитный слой для катодов от ионного распыления. При условии разработки стабильного интерфейса можно предотвратить или свести к минимуму нестабильность эмиссии, поскольку автокатод защищен от адсорбции молекул остаточного газа и ионной бомбардировки.

1.6. Структуры УНТ/MeO как перспективные полевые эмиттеры

Тонкий слой оксида металла (MeO) как материал с широкой запрещенной зоной (WBGM), нанесенный на поверхность УНТ, может быть многообещающим в качестве защитного слоя для достижения высокостабильной и однородной автоэлектронной

эмиссии. Среди нанокompозитных систем можно выделить такие, как УНТ покрытые TiO_2 [25], ZnO [26, 27], MgO [28], NiMoO_4 наноленты [29], RuO_2 [30, 31], CuO [32], NiO [33], IrO_2 [34, 35], HfO_2 [36] и др. Большинство имеющихся в литературе отчетов об этом типе нанокompозита сосредоточено на поиске нового оксидного покрытия для объединения с углеродными нанотрубками или расширении уже известных структур в более сложные системы. Ниже рассмотрим ряд исследований, в которых оценивалось влияние различных модифицирующих металл-оксидных покрытий на полевые эмиссионные характеристики УНТ.

Среди возможных покрытий, улучшающих характеристики полевой эмиссии УНТ, авторами работы [32] была рассмотрена пленка CuO . Авторы пришли к выводу, что для покрытий, содержащих CuO , поле включения составляло 1.53 В/мкм для достижения 10 мкА/см², а пороговое поле составляло 2.62 В/мкм для 1 мА/см²; максимальная плотность тока 20.15 мА/см². Автоэмиссионные свойства гибридной структуры УНТ/ CuO сравнивали с образцом чистых УНТ в работе [105]. Поле включения УНТ/ CuO по сравнению с чистыми УНТ уменьшено с 8.07 В/мкм до 3.73 В/мкм. Плотность тока автоэмиссии при 10 В/мкм для УНТ/ CuO и чистых УНТ составляет 555.86 и 34.55 мкА/см², соответственно. Поле включения УНТ/ CuO по сравнению с УНТ уменьшается с 8.07 В/мкм до 3.73 В/мкм.

Другим возможным оксидным покрытием на УНТ для обеспечения низких полей включения и стабильной полевой эмиссии может выступать HfO_2 . Как было показано в работе [36], углеродные нанотрубки, покрытые HfO_2 (см. Рисунок 6), имеют низкое напряжение включения 2 В/мкм, высокий коэффициент усиления поля и плотность тока эмиссии на уровне 0.12 мА/см² при электрическом поле 5 В/мкм.

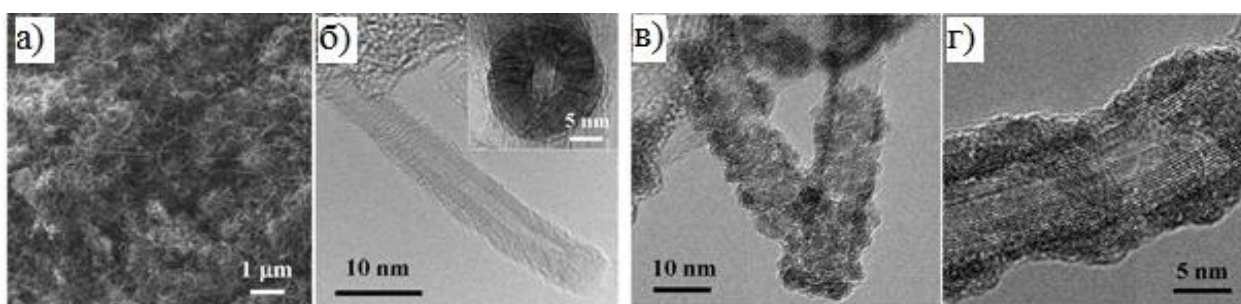


Рисунок 6. – (а) СЭМ изображения многостенных углеродных нанотрубок. ПЭМ изображения углеродных нанотрубок, покрытых HfO_2 (б), (в) и (г) [36].

Для применения устройства на основе УНТ с автоэмиссионными свойствами была синтезирована многофункциональная структура ядро-оболочка из углеродных нанотрубок, покрытых ZnO [106]. Просвечивающий электронный микроскоп показал, что оболочка ZnO образует поликристаллическое покрытие с наночастицами в форме шариков на кончиках

нанотрубок. По мере увеличения времени распыления покрытие в форме шариков превращается в толстослойную пленку ZnO, полностью герметизирующую кончики УНТ. Нанесение пленки ZnO на УНТ привело к снижению порогового поля до 3.20 В/мкм, в то время как для чистых УНТ пороговое поле составило 4.90 В/мкм (см. Рисунок 7).

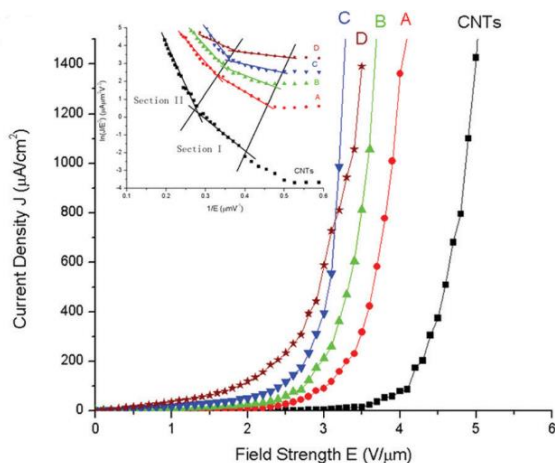


Рисунок 7. – Плотность тока автоэмиссии в зависимости от электрического поля (на вставке: ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма). Образцы УНТ с покрытием из ZnO с различным временем напыления покрытий ZnO: 2, 6, 12 и 20 минут (образцы А, В, С и D соответственно) [106].

Наноструктуры ZnO были успешно нанесены на углеродные нанотрубки с методом дугового разряда [107]. Исследования морфологии УНТ, включавшие нанесение ZnO (УНТ/ZnO), показали, что наночастицы ZnO прикреплены к внешней стороне УНТ. Такие структуры показали низкое поле включения ~ 1.5 В/мкм при плотности тока 0.1 мкА/см², низкое пороговое поле ~ 2.9 В/мкм при плотности тока 1 мА/см² и стабильный ток эмиссии. Чтобы улучшить автоэмиссионные свойства углеродных нанотрубок, напечатанных методом трафаретной печати, в работе [108] наноструктуры ZnO были осаждены на УНТ с использованием метода газовой фазы транспорта. Благодаря комбинации высокого аспектного отношения, которым обладают УНТ, и низкого электронного сродства ZnO (~ 2.1 эВ) в сравнении с УНТ (~ 4.8 эВ), наноструктуры УНТ/ZnO обладали низким полем включения 0.7 В/мкм при плотности тока 0.1 мкА/см², низким пороговым полем 2.3 В/мкм при плотности тока 1 мА/см². УНТ с покрытием ZnO показали ток эмиссии 1 мА/см² при высоком коэффициенте усиления поля $8.2 \cdot 10^3$ и однородное распределение центров эмиссии на люминофорном экране с плотностью последних 10^5 см⁻². Значительное улучшение эмиссионных характеристик УНТ достигнуто при нанесении на них наночастиц ZnO, как сообщается в работе [109]. Образцы УНТ, покрытые наночастицами ZnO, обладали лучшим эмиссионными характеристиками среди всех остальных образцов серии. Поле включения УНТ снизилось с 8.91 до 3.64 В/мкм, когда к ним были прикреплены

частицы ZnO, в то время как β было увеличено с 1628 до 4076. В работе [110] представлены автоэмиссионные характеристики массива УНТ и композитов УНТ/ZnO. Было замечено, что УНТ обеспечивают ток эмиссии 10 мкА/см^2 при электрическом поле 1.70 В/мкм , тогда как композиты УНТ/ZnO при 1.17 В/мкм демонстрирует заметное уменьшение электрического поля включения. В частности, ток эмиссии для УНТ/ZnO достигает 500 мкА в электрическом поле 1.70 В/мкм , а для чистых УНТ – 60 мкА , хотя и с той же площадью эмиссии ($2.5 \text{ см} \times 2.5 \text{ см}$). Для остриев ZnO ток автоэмиссии составил 100 мкА при поле включения около 8.25 В/мкм . Таким образом, эмиттеры на основе ZnO требуют более сильное электрическое поле, в то время как чистые УНТ и УНТ/ZnO достигают лучших характеристик полевой эмиссии при довольно низком электрическом поле.

Исследование автоэмиссионных свойств как чистых УНТ, так и УНТ, покрытых наноструктурами SnO_2 , было проведено в работе [111]. Результаты автоэлектронной эмиссии сравнивались с чистыми УНТ и чистым SnO_2 . Было обнаружено, что присоединение наноструктуры SnO_2 может эффективно усилить автоэлектронную эмиссию УНТ при снижении поля включения с 6.57 до 2.15 В/мкм . Считается, что улучшение автоэмиссионных характеристик связано с повышенной шероховатостью стенки покрытых УНТ, а также с более низкой работой выхода внешнего материала SnO_2 . Сообщается, что полевые эмиссионные свойства ВОУНТ были дополнительно сильно улучшены за счет покрытия внешней поверхности УНТ однородным слоем кристаллических наночастиц SnO_2 [112]. В результате E_{on} и E_{th} были снижены до 1.18 и 2.01 В/мкм , в то время как массивы чистых УНТ имели поле включения ($E_{on} = 1.40 \text{ В/мкм}$) и пороговое электрическое поле ($E_{th} = 2.31 \text{ В/мкм}$). Улучшение свойств при нанесении покрытия SnO_2 на УНТ также было объяснено повышенной шероховатостью стенок ВОУНТ, как это было отмечено в большинстве работ.

В работе [31] использовался метод MOCVD для покрытия УНТ тонкой однородной пленкой RuO_2 и изучались их характеристики полевой эмиссии. Покрытые УНТ продемонстрировали более высокую плотность тока по сравнению с исходными образцами нанотрубок при том же приложенном электрическом поле. Кроме того, невероятная стабильность тока была достигнута благодаря защите УНТ равномерным покрытием RuO_2 . Уникальная работа была проведена исследователями в статье [30], в которой сравнивались характеристики эмиссии чистых УНТ, игольчатых структур RuO_2 и композитов УНТ/ RuO_2 , содержащих игловидные кристаллиты RuO_2 . Нанокompозит УНТ/ RuO_2 требовал наименьшее электрическое поле равно 1.8 В/мкм для обеспечения плотности тока 10^{-2} мА/см^2 , в то время как наноиголки RuO_2 требовали значительно большего электрического поля $\sim 5.3 \text{ В/мкм}$, а чистые УНТ около 2.5 В/мкм . Авторы пришли к выводу, что на

улучшение автоэмиссионных характеристик УНТ повлиял возросший коэффициент усиления поля при нанесении дополнительных острий на УНТ, которыми являлись игловидные кристаллы RuO_2 . Игольчатые RuO_2 на каждой УНТ увеличивают количество центров автоэмиссии. Каждую иглу RuO_2 можно рассматривать как отдельный автоэмиттер, что приводит к возрастанию тока полевой эмиссии всей структуры.

Низкое электрическое поле, требуемое для возникновения стабильного тока эмиссии, было достигнуто в массивах пучков углеродных нанотрубок с нанокристаллическим покрытием IrO_2 [34]. Такие катодные структуры обладали полем включения 0.7 В/мкм при плотности тока эмиссии 0.1 мкА/см², низким пороговым полем 2.3 В/мкм при плотности тока 1 мА/см² и высоким коэффициентом усиления поля $\beta \sim 10^4$ (см. Рисунок 8). Улучшение автоэмиссионных характеристик объясняется совместным влиянием высокого аспектного отношения УНТ, а также повышенной стойкости к окислению слоев IrO_2 , предохранявших УНТ. Аналогичные результаты были получены авторами в работе [35], в которой УНТ/ IrO_2 обладали низким полем включения 0.9 В/мкм при плотности тока эмиссии 0.1 мкА/см², низким пороговым полем 2.7 В/мкм при плотности тока 1 мА/см² и долговременной стабильностью.

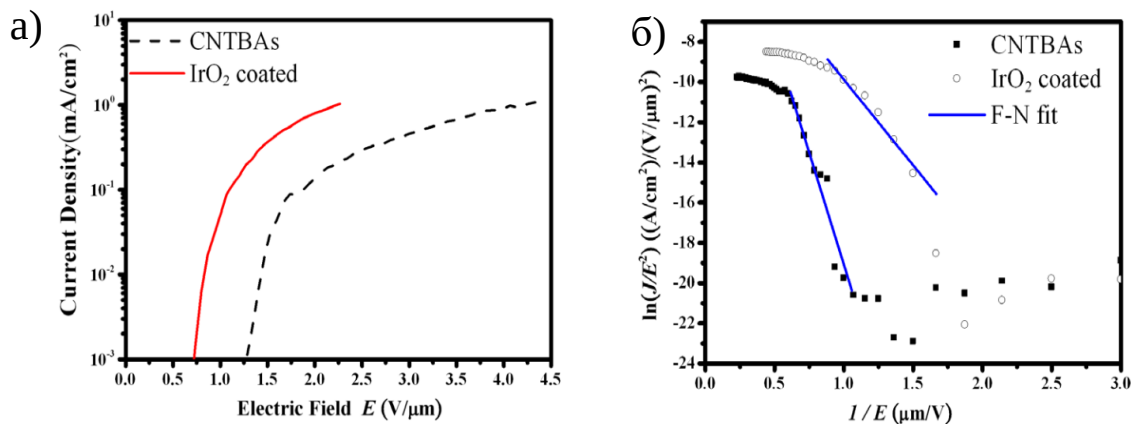


Рисунок 8. – (а) Плотность тока автоэмиссии J в зависимости от напряженности электрического поля E для УНТ непокрытых и покрытых IrO_2 . (б) ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма, соответствующие чистым УНТ и покрытым пленками IrO_2 [34].

Улучшенные характеристики автоэлектронной эмиссии наблюдались для образцов УНТ, покрытых MoO_2 , при 400°C с полем включения 1.33 В/мкм и коэффициентом усиления поля β , оцененным в 7000 [113]. Улучшение характеристик может быть связано как с формой эмиттеров с покрытием, так и с уменьшением эффективной высоты барьера.

В работе [114] были проведены исследования характеристик полевой эмиссии однослойных углеродных нанотрубок, покрытых пленками In_2O_3 . Поле включения чистых УНТ уменьшилось с 3.82 до 3.27 В/м при нанесении на них покрытых In_2O_3 . Максимальная плотность тока эмиссии достигла 3.5 мА/см², что в пять раз выше, чем у чистых УНТ (0.68

мА/см²) при электрическом поле 7 В/м. Аналогичные результаты были получены в работе [115], в которой электрическое поле включения исходных УНТ уменьшилось с 3.44 до 3.05 В/мкм для УНТ/In₂O₃. Максимальная плотность тока эмиссии достигла 0.81 мА/см² для образца УНТ/In₂O₃, что в три раза выше, чем у исходных УНТ (0.28 мА/см²) при электрическом поле 4.2 В/мкм, а плотность эмиссионных центров выше по сравнению с исходным массивом УНТ.

Исследование электронной автоэмиссии было проведено для гибридной наноструктуры на основе УНТ, покрытых MnO₂ [116]. Эффективность полевой эмиссии УНТ значительно возросла, при равномерном нанесении на них наночешуек MnO₂. Поле включения, необходимое для получения плотности тока эмиссии 10 мкА/см², было уменьшено с 7.17 до всего 3.82 В/мкм с увеличением коэффициента усиления поля с 2428 до 6965. Исследование методом конечных элементов теоретически подтверждает улучшение автоэмиссионных характеристик УНТ, покрытых наночешуйками MnO₂.

В [25] подробно рассмотрено влияние кристалличности TiO₂ и наличия дефектов на автоэмиссионные характеристики нанокompозита УНТ/TiO₂. Установлено, что УНТ в сочетании со свежевращенным аморфным TiO₂ толщиной 12–14 нм обладают меньшим полем включения (~0.56 В/мкм) по сравнению с кристаллическим состоянием TiO₂ (анатазом) (~0.72 В/мкм) после отжига при 500 °С. На рисунке 9 представлены микрофотографии УНТ/TiO₂. Исходные УНТ без покрытия имели поле включения 1.22 В/мкм. Максимальные измеренная плотности тока для чистых УНТ и трубок, покрытых аморфным и кристаллическим оксидами, составила 0.5, 1,75 и 0.75 мА/см² соответственно при площади катодов ~1 см². Установлено, что содержание нерешеточного кислорода в свежесажженном TiO₂ (57.87 %) значительно выше, чем в отожженном образце (32.08 %). Этот результат был объяснен наличием кислородных вакансий в аморфном TiO₂, что приводило к более высокой концентрации доступных носителей заряда в покрытиях.

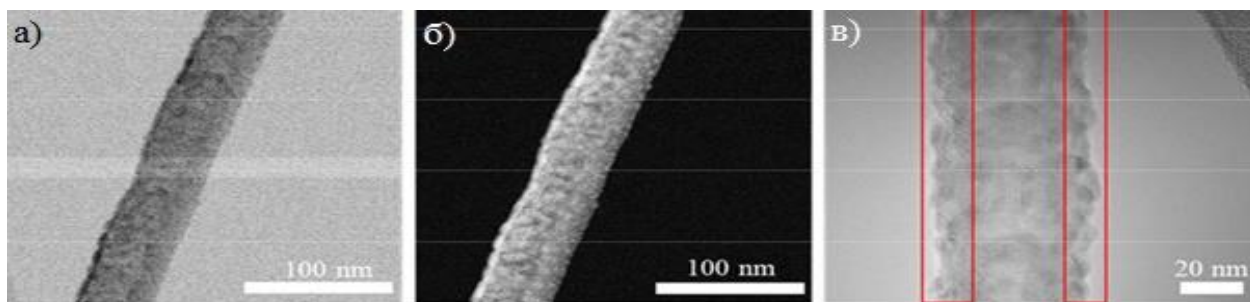


Рисунок 9. – (а) Светлопольное и (б) темнопольное ПЭМ-изображения композита УНТ/TiO₂ отожженного при 500°С, (в) ПЭМ - изображение того же нанокompозита, демонстрирующее пленки TiO₂ на поверхности УНТ [25].

В работе [117] представлен простой метод изготовления композита УНТ/TiO₂ в различных пропорциях и исследованы его автоэмиссионные свойства в сравнительных экспериментах. Установлено, что пленки TiO₂ демонстрируют пренебрежимо малый ток эмиссии в электрическом поле до 10 В/мм, а композитные пленки УНТ/TiO₂ с оптимальной пропорцией (7–10 мас %) наночастиц TiO₂ демонстрируют резко улучшенные полевые эмиссионные свойства по сравнению с чистыми УНТ.

Результаты исследований [118] показали, что комбинация высокого аспектного отношения УНТ и низкого сродства к электрону TiO₂, легированного азотом, привели в структурах УНТ/TiO₂ к низкому полю включения 1.0 В/мкм при плотности тока 10 мкА/см² (см. Рисунок 10), низкому пороговому полю 1.9 В/мкм при плотности тока 1 мА/см², высокому коэффициенту усиления поля 3.0×10^3 и долговременной стабильности для TiO₂, легированного азотом.

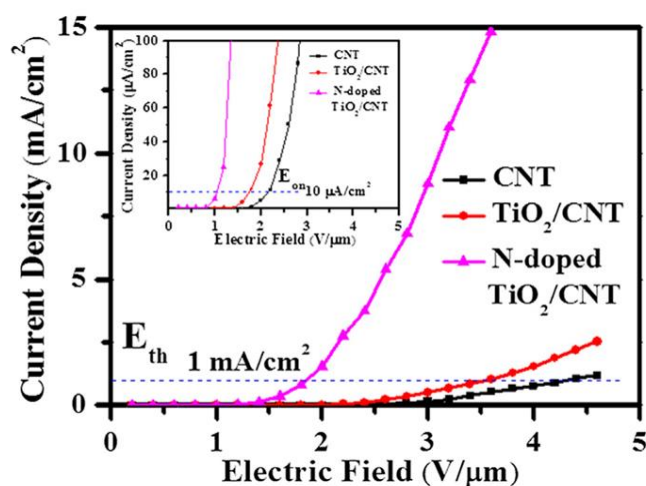


Рисунок 10. – Зависимость плотности тока J от напряженности электрического поля E для УНТ, УНТ/TiO₂ и УНТ/TiO₂ легированных N [118].

Автоэмиссионные свойства пленок УНТ, напечатанных трафаретной печатью, значительно улучшаются после покрытия TiO₂ методом золь-гель/центрифугирования [119]. За счет управления морфологией эмиттера поле включения и пороговое поле резко уменьшаются с 0.91 и 1.25 В/мкм для пленки УНТ с трафаретной печатью до 0.38 и 0.66 В/мкм для композитной пленки УНТ/TiO₂, что является самыми низкими эмиссионными полями до настоящего времени. При тщательном изучении изменения морфологии катодов были обнаружены уменьшение эффекта экранирования поля и усиления краевого эффекта для композитного катода УНТ/TiO₂, за исключением общепринятого влияния пониженной работы выхода. Кроме того, по словам авторов, слой TiO₂, обладающий превосходной химической стабильностью, предотвращает ионную бомбардировку УНТ, что обеспечивает выдающуюся стабильность электронной эмиссии. Уменьшение поля включения (E_{on}) для

УНТ/ TiO_2 по сравнению с исходными УНТ наблюдали авторы работы [120]. Сообщается, что превосходное усиление электронной эмиссии связано с возрастанием коэффициента усиления поля, которое достигается с помощью наночастиц TiO_2 на УНТ, по сравнению с чистыми УНТ. Катодные структуры УНТ/ TiO_2 обладали наивысшей стабильностью электронной эмиссии.

В последнее время в некоторых работах были предприняты попытки уменьшить работу выхода УНТ путем введения тонкого покрытия с низкой работой выхода материалов. В работе [121] исследовали влияние SrTiO_3 покрытий на полевую эмиссию УНТ. Серия образцов УНТ/ SrTiO_3 была приготовлена с различной толщиной оксида. Пороговое поле E_{th} достигло минимума, когда толщина пленки SrTiO_3 составила $\sim 30\text{--}40$ нм. Фактически, E_{th} для выращенного образца без покрытия SrTiO_3 составляет ~ 3.8 В/мкм. E_{th} для образца STO-УНТ, покрытого SrTiO_3 толщиной 10 нм, остался неизменным, но начал снижаться только при увеличении толщины SrTiO_3 до 20-40 нм.

Карбиды переходных металлов имеют низкую работу выхода (порядка 3.5 эВ), хорошую химическую инертность, чрезвычайно высокую температуру плавления. В работе [122] были исследованы автоэмиссионные характеристики пленок УНТ до и после модификации их пленками TiC толщиной порядка нескольких десятков нанометров. По результатам РФЭС и РФА, при отжиге частиц Ti на поверхности УНТ подтвердилось образование TiC . Доказано, что TiC обладает очень низкой работой выхода (~ 3.5 эВ). Таким образом, эффективная работа выхода эмиттеров УНТ была снижена из-за образования TiC на поверхности УНТ, что способствовало эмиссии электронов при значительно низком электрическом поле. По сравнению с чистыми УНТ электрическое поле включения у УНТ/ TiC уменьшилось с 1.21 до 1.04 В/мкм, а плотность автоэмиссионного тока при приложенном электрическом поле составила 2.34. В/мкм увеличилось с 2.3 до 13.5 mA/cm^2 .

Практически все рассмотренные в данной работе исследования показали, что продолжительность и стабильность автоэмиссии можно улучшить, покрыв поверхность УНТ оксидами металлов. В работе [123] было показано, что токи полевой эмиссии УНТ, покрытых SiO_2 или MgO , больше, чем для чистых УНТ. Более того, покрытые эмиттеры демонстрируют более низкие поля включения, и показано, что пленки MgO или SiO_2 защищают УНТ во время полевой эмиссии, что увеличивает срок службы этих эмиттеров. Прикрепленные наночастицы на поверхности УНТ могут защищать стенки УНТ от ионного распыления во время полевой эмиссии, продлевая срок службы. Обнаружено, что флуктуации тока в значительной степени уменьшаются при покрытии MgO [124]. Среднеквадратическая амплитуда колебаний тока эмиссии на уровне тока 10^{-6} А снизилась с 25% до 9%, а амплитуда колебаний тока на уровне 10^{-7} А уменьшилась с 39% до 4%.

В научных работах также рассматриваются многослойные покрытия, наносимые на УНТ с целью улучшения характеристик полевой эмиссии. Была исследована полевая эмиссия одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) с широкозонным покрытием из CsI/MgO [125]. Ток эмиссии постепенно увеличивался после нанесения покрытия MgO и двойного покрытия CsI/MgO. Поле включения уменьшилось с 3.26 В/мкм для исходных УНТ до 2.43 и 1.61 В/мкм для УНТ с однослойным и двухслойным покрытиями. Также на примере оксидов сложного химического состава авторы в работе [29] обнаружили, что нанолиты NiMoO_4 обладают хорошими характеристиками электронной эмиссии и являются многообещающим катодным материалом для применения в вакуумной наноэлектронике. Для $\beta\text{-NiMoO}_4$ пороговое электрическое поле составило 1.3 В/мкм и была достигнута максимальная плотность тока 1.006 мА/см² при электрическом поле 2.7 В/мкм.

Итак, в различных исследованиях отмечается, что нанесение металлических оксидных покрытий на полевые катоды способствует улучшению характеристик полевой эмиссии, независимо от метода их нанесения. Эти покрытия способствуют снижению порогового электрического поля, а также стабилизируют ток автоэмиссии. Результаты исследований характеристик полевой эмиссии нанокompозитных катодов типа «УНТ/MeO» представлены в таблице 1.

Таблица 1. Автоэмиссионные характеристик нанокompозитных катодов типа «УНТ/MeO».

Структура	E , В/мкм	J , мА/см ²		Метод нанесения покрытия	Ссылка
		Чистые УНТ	Покрытые УНТ		
УНТ/CuO	5	10.65	20.1	Окисление частиц Cu	[32]
УНТ/In ₂ O ₃	7	0.68	3.5	Химическое осаждение	[114]
УНТ/NiO	5	0.25	0.8	Окисление частиц Ni	[33]
УНТ/HfO ₂	5	0.04	0.12	Атомно-слоевое осаждение	[36]

Структура	J , мА/см ²	E , В/мкм		Метод нанесения покрытия	Ссылка
		Чистые УНТ	Покрытые УНТ		
УНТ/ZnO	1	4.0	2.7	Транспорт в газовой фазе	[27]
УНТ/TiO ₂	0.01	1.22	0.56	Атомно-слоевое осаждение	[25]
УНТ/TiO ₂	1	4.0	3.1	Смешивание УНТ и TiO ₂	[117]
УНТ/TiO ₂	1	4.4	3.6	МOCVD	[118]
УНТ/TiO ₂	1	1.25	0.65	Золь-гель	[119]

Продолжение Таблицы 1					
УНТ/TiO ₂	1.66	4.5	1.75	Смешивание УНТ и TiO ₂	[120]
УНТ/ZnO	1	4.9	3.2	Магнетронное напыление	[106]
УНТ/ZnO	1	12.3	2.9	Дуговой разряд	[107]
УНТ/ZnO	1	6.2	2.3	Транспорт в газовой фазе	[108]
УНТ/ZnO	0.02	8.91	3.64	Смешивание УНТ и ZnO	[109]
УНТ/ZnO	0.01	1.7	1.17	Смешивание УНТ и ZnO	[110]
УНТ/RuO ₂	1	5.0	3.3	MOCVD	[31]
УНТ/IrO ₂	1	3.6	2.7	MOCVD	[35]
УНТ/MgO	0.01	5.2	4.8	Магнетронное осаждение	[123]
УНТ/MnO ₂	0.01	7.17	3.82	Химическое осаждение	[116]
УНТ/RuO ₂	0.01	2.5	1.8	MOCVD	[30]
УНТ/MoO ₂	0.01	2.34	1.33	CVD	[113]

1.7. Физические закономерности и модели полевой эмиссии острий, покрытых оксидами металлов

На полевую эмиссию острий, покрытых различными модифицирующими пленками, в разной степени могут оказывать влияние разнообразные процессы. Ниже рассмотрим ряд исследований, в которых выделены основные факторы, причастные к полевой эмиссии электронов из УНТ, покрытых оксидами металлов.

Чтобы раскрыть механизм усиления автоэмиссионных свойств, авторы работы [126] использовали эквипотенциальную модель электростатического поля на стенке УНТ, покрытой наночастицами ZnO, как показано на рисунке 11, где r - средний радиус покрытой частицы ZnO (соответствующий секциям I и II), d — средняя толщина слоя ZnO, нанесенного на стенку УНТ (соответствует сечению III), а r , как правило, меньше d . УНТ-ZnO размещаются параллельно аноду, поскольку УНТ в основном имеют изогнутую форму из-за веса частиц ZnO после покрытия. Поскольку локальная напряженность поля преобладает, ток эмиссии сильнее в верхней части частицы ZnO, чем на стенке УНТ, электроны могут эмитировать из верхней части частицы ZnO в вакуум, и ток эмиссии будет увеличиваться с возрастанием количества частиц ZnO на стенке УНТ. При увеличении времени нанесения покрытия произойдет срастание частиц ZnO в единую пленку на стенках УНТ, что приведет к противоположному эффекту: уменьшению локальной напряженности поля из-за эффекта электростатического экранирования между плотнорасположенными частицами ZnO, в предельном случае образующих сплошную однородную пленку на поверхности УНТ. Это, в свою очередь, негативно скажется на

свойства автоэмиссии. Следовательно, для достижения оптимальных автоэмиссионных характеристик необходимо контролировать расстояние между частицами и время нанесения покрытия, как представлено на рисунке 11.

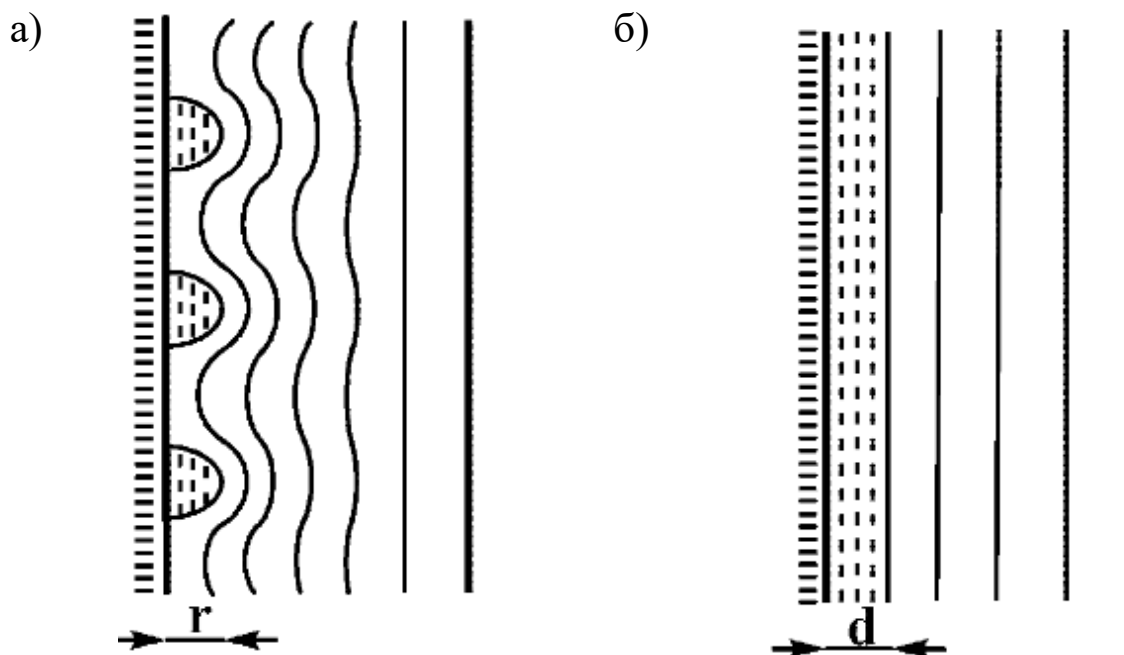


Рисунок 11. – Эквипотенциальная модель электростатического поля для стенок УНТ, покрытых наночастицами ZnO (а) и сплошной пленкой ZnO (б) [126].

В материале остриев, внесенных в электрическое поле, наблюдается проникновение этого поля, что приводит к искривлению его энергетических зон. В работе [127] рассчитываются проникновение поля и изгиб зон в слоях пространственного заряда для полупроводников плоской, сферической и цилиндрической геометрии с радиусом в диапазоне от 200 до 1000 Å. Сферическая геометрия выбрана для аппроксимации полевых эмиттеров. При поверхностном поле выше $5 \cdot 10^{-2}$ В/Å изгиб зон и проникновение поля в приповерхностных слоях как сферических, так и цилиндрических полупроводников незначительно отличаются от таковых для планарного полупроводника независимо от того, является ли полупроводник собственным или сильно легированным примесями, при условии, что радиус сферы или цилиндра ненамного меньше 200 Å. Когда поверхностное поле ниже $5 \cdot 10^{-2}$ В/Å, как изгиб зоны, так и проникновение поля для сферических и цилиндрических полупроводников сильно зависят от радиуса, если полупроводник сильно легирован примесями n-типа и поверхностное поле положительно, или если полупроводник сильно легирован примесями p-типа и поверхностное поле отрицательно.

Усиление автоэмиссии для образцов УНТ/PbS авторы работы [128] объяснили тем фактом, что, когда УНТ покрыты наночастицами PbS, шероховатость поверхности эмиттера увеличивается и, следовательно, геометрическое усиление поля становится

намного выше. Меньшее значение работы выхода для PbS по сравнению с работой выхода УНТ являются другим ключевым фактором наблюдаемого улучшения характеристик автоэмиссии катодов УНТ/PbS. К схожему выводу пришли авторы работ [107, 105]. Повышенную плотность тока для нанокompозитного образца также можно объяснить наличием сферических наночастиц SnO_2 , которые действуют как дополнительные независимые центры эмиссии, помимо кончиков УНТ, и более низкой работой выхода прикрепленных наночастиц SnO_2 . В том случае, когда УНТ были равномерно покрыты частицами SnO_2 , автоэмиссия улучшилась только за счет более низкой работы выхода материала покрытия. В случае, когда частицы, прикрепляющиеся к стенке УНТ, не образуют сплошного однородного покрытия, а являются отдельными остриями, шероховатость поверхности эмиттеров значительно увеличивается, что приводит к дополнительному улучшению характеристик эмиссии. В работе [129] предположили, что повышенные коэффициенты усиления поля для катодов УНТ/MgO могут быть связаны с подавлением эффекта экранирования поля, вызванного близостью соседних нанотрубок в пленках УНТ, поскольку смешивание наночастиц MgO с УНТ могут отделять последние друг от друга. Тем не менее, слишком большое количество наночастиц MgO, смешанных с УНТ, уменьшит общее количество эффективных эмиттеров УНТ, так что существование оптимальной доли MgO является разумным.

Механизм полевой эмиссии для катодных систем вида УНТ/MeO можно более конкретно проанализировать с помощью зонной диаграммы на примере полевого эмиттера на основе УНТ/ZnO, представленной на рисунке 12а [126]. Поскольку ширина запрещенной зоны УНТ составляет несколько сотен миллиэлектронвольт при комнатной температуре, что значительно уже, чем у ZnO, переход УНТ-ZnO можно рассматривать как переход металл-полупроводник. В условиях внешнего электрического поля электроны инжектируются с уровня Ферми УНТ в зону проводимости ZnO за счет туннелирования через барьер Шоттки, образующегося на интерфейсной границе УНТ-ZnO. Эти электроны переносятся на границу раздела ZnO-вакуум и эмитируются через потенциальный барьер. ZnO имеет меньшее сродство к электрону (2.1 эВ), чем УНТ (4,8 эВ), что обеспечивает очень низкий энергетический порог для выхода электронов из зоны проводимости в вакуум. Таким образом, авторы объясняют электронную эмиссию при помощи двухбарьерной модели. Аналогичная двухбарьерная модель эмиссии была рассмотрена в работах [105-109]. Вероятно, что при малых толщинах металл-оксидного слоя, независимо от того образовало ли оно сплошное покрытие или нет, электрическое поле также способно проникать к интерфейсной границе УНТ-ZnO и снижать высоту барьера Шоттки, увеличивая вероятность туннелирования электронов через него.

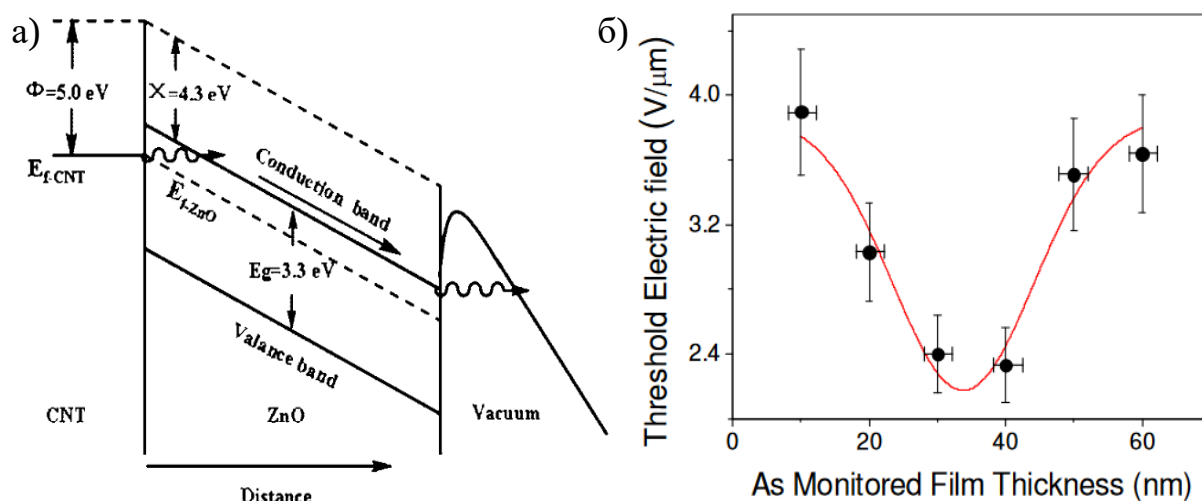


Рисунок 12. – (а) Зонная диаграмма автоэмиссии для УНТ/ZnO [126], (б) пороговое электрическое поле E_{th} в зависимости от толщины пленки покрытий SrTiO₃ [121].

В работе [121] также предложено объяснение улучшения автоэмиссии при помощи диаграммы энергетических зон для УНТ/SrTiO₃. Авторы также пришли к выводу, что существует оптимальная толщина, при которой пороговое электрическое поле E_{th} достигает минимума, как показано на рисунке 12б. Из-за большой диэлектрической проницаемости дальнейшее увеличение толщины покрытия SrTiO₃ снижает проникновению поля к УНТ, что уменьшает степень изгиба зоны и увеличивает ширину потенциального барьера для туннелирования электронов. В результате происходит уменьшение тока эмиссии при том же приложенном электрическом поле. Общий эффект заключается в увеличении E_{th} при чрезмерной толщине покрытия SrTiO₃. В работе [28] также наблюдалась четкая зависимость эмиссионных свойств УНТ от изменения толщины покрытия MgO. На рисунке 13 представлена зависимость ВАХ эмиссии от толщины слоя MgO наносимого на УНТ. Значительное возрастание токов автоэмиссии наблюдалось при покрытии УНТ слоем MgO толщиной 10 нм. Токи эмиссии составили 0.5×10^{-4} А для чистых УНТ и 1.4×10^{-4} А для УНТ, покрытых оксидным слоем. Напряжение включения составило 116 В при межэлектродном расстоянии 150 мкм, а стабильность тока составил 9 %, в то время как для чистых УНТ стабильность составила 31 %. При слишком тонких или толстых слоях MgO (2 или 20 нм) происходило значительное снижение токов эмиссии УНТ. Такой характер влияния толщины на ток эмиссии объяснялся тем, что изгиб зоны проводимости MgO при приложенном напряжении зависит от толщины покрытия. Показано, что для УНТ, покрытых слоем MgO толщиной 2 нм, высота барьера увеличивается значительно больше, чем для непокрытых УНТ, что соответствует наблюдаемому в эксперименте увеличению напряжения включения. Высота барьера значительно снижается для УНТ, покрытых слоем MgO толщиной 10 нм. Это значение является минимальным в эксперименте и соответствует

минимальному напряжению включения. Высота барьера снова увеличивается для УНТ, покрытых 20 нм MgO, и, как следствие, снова увеличивается напряжение включения.

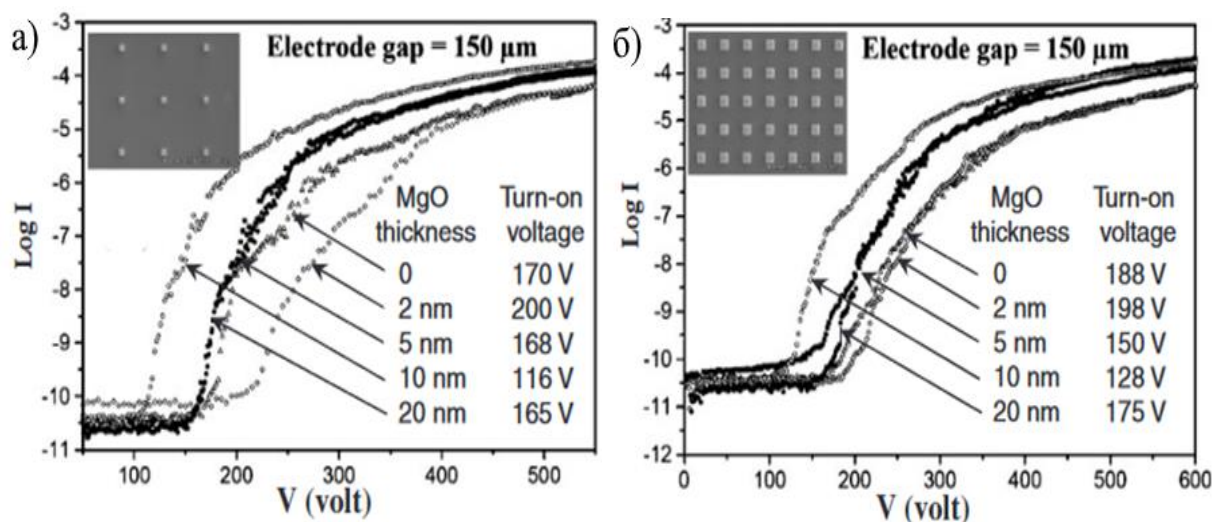


Рисунок 13. – (а, б) ВАХ автоэмиссии ориентированных УНТ без покрытия и УНТ/MgO с различной толщиной оксида (во вставках представлены СЭМ изображения соответствующих паттернов УНТ) [28].

Чтобы исследовать автоэмиссионные свойства УНТ, покрытых пленкой MgO, в работе [28] рассчитали распределение потенциала с использованием метода конечных элементов при разной толщине оксидной пленки. На рисунке 14а показано распределение электрического потенциала для УНТ с покрытием MgO и без него. Зонная диаграмма УНТ без покрытия и УНТ с покрытием MgO различной толщины показана на рисунке 14б. Было принято, что работа выхода УНТ равна 4.5 эВ, а MgO – 4.94 эВ. Изгиб зоны проводимости MgO при низком приложенном напряжении различен для разных толщин. Из распределения потенциала вдоль УНТ, покрытых MgO, была рассчитана высота барьера для различной толщины MgO. Было показано, что для УНТ, покрытых 2 нм слоем MgO, высота барьера на интерфейсной границе УНТ/MgO стала значительно выше, чем у УНТ без покрытия, что соответствует увеличению напряжения включения для автоэмиссии. Далее было показано значительное уменьшение высоты барьера для УНТ с покрытием MgO 10 нм, которое стало минимальным для УНТ с покрытием MgO толщиной 10 нм, что соответствует минимальному напряжению включения. Высота барьера снова увеличивается для УНТ, покрытых 20 нм MgO, и в результате напряжение включения снова увеличивается. Это хорошо подтвердило экспериментальные результаты, поскольку наблюдалось аналогичное увеличение и уменьшение напряжения включения.

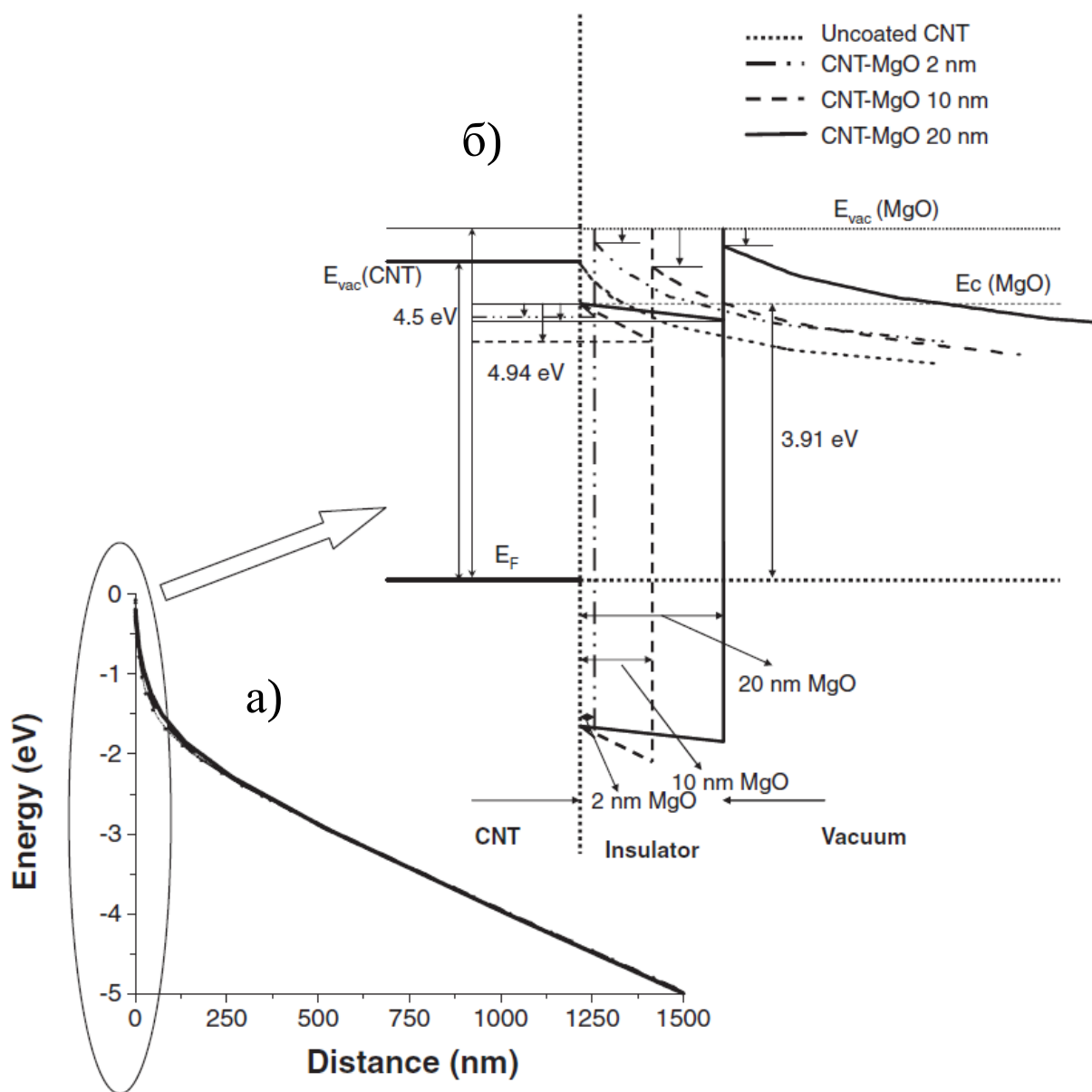


Рисунок 14. – (а) Распределение потенциала вдоль УНТ, покрытых MgO и (б) зонная диаграмма УНТ с покрытием MgO различной толщины [28].

Авторы работы [130] предложили модель эмиссии электронов для катодов на основе УНТ, покрытых WBGM, такими как MgO и CsI. Электроны сначала инжектируются в зону проводимости путем внутренней эмиссии на границе раздела нанотрубок и MgO, как показано на рисунке 15, а затем туннелируют в вакуум через потенциальный барьер. В случае УНТ с двухслойным покрытием CsI/MgO, минимум зоны проводимости MgO расположен на 1 эВ выше, чем у CsI, поскольку ширины запрещенных зон для MgO и CsI составляют около 8 и 6 эВ. Следовательно, эмиссия электронов через границу раздела MgO и CsI может быть легко достигнута проникающим полем, даже если на границе раздела существует низкий потенциальный барьер. Впоследствии электроны могут легче уйти с поверхности CsI в вакуум по сравнению с поверхностью MgO, поскольку сродство к

электрону CsI (0.1 эВ) ниже, чем у MgO (1.3 эВ). Исследователи пришли к выводу, что процесс вакуумной эмиссии должен контролироваться внутренней эмиссией на границе раздела УНТ-MgO. Таким образом высота потенциального барьера для чистых УНТ оказываться значительно выше, чем для нанокompозитных систем УНТ/ MgO и УНТ/CsI/MgO. Также в работе [125] было показано, что рассчитанные работы выхода составили 3.34 и 3.01 эВ для УНТ с покрытиями MgO и CsI/MgO, при условии, что работа выхода первичных УНТ была равна 5 эВ. В случае УНТ, покрытых CsI/MgO, если потенциальный барьер на границе раздела MgO и CsI низкий, электрон проводимости MgO может легко переноситься в зону проводимости CsI.

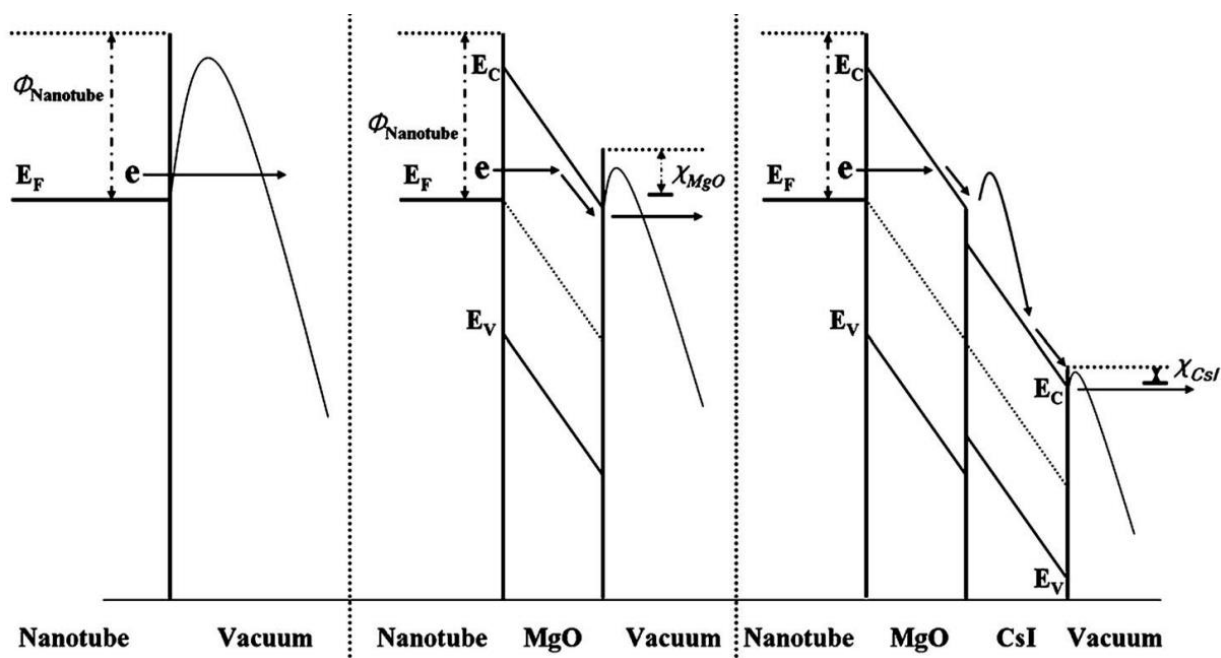


Рисунок 15. – Зонная диаграмма процесса квазитуннелирования, связанного с (а) чистыми УНТ, (б) УНТ, покрытыми MgO, и (в) УНТ, покрытыми CsI/MgO [130].

Измерения энергетического распределения эмитированных электронов (FEED - Field Emission Energy Distribution) в зависимости от напряжения смещения были выполнены для выяснения физических механизмов, управляющих процессом полевой эмиссии из эмиттеров на основе УНТ с покрытием из материала с широкой запрещенной зоной [123]. Рисунок 16а иллюстрирует взаимосвязь между измеренной кинетической энергией E_{kin} электрона, вылетевшего с энергетического уровня E , потенциалом V , приложенным между катодом и анализатором, и работой выхода анализатора Φ_A . Уровень Ферми УНТ E_F может служить эталонным энергетическим уровнем, если его энергия относительно уровня Ферми анализатора зависит только от приложенного напряжения. Следовательно, удобно построить все спектры FEED в терминах $E - E_F = E_{kin} - eV + \Phi_A$. Эта энергетическая шкала неявно учитывает любые изменения энергии электронов E_{kin} из-за изменений извлекающего

напряжения V . Работа выхода эмиттера Φ не влияет на величину энергетического сдвига $(E-E_F)$ эмитируемых электронов, но определяет вероятность туннелирования и, следовательно, ток автоэмиссии.

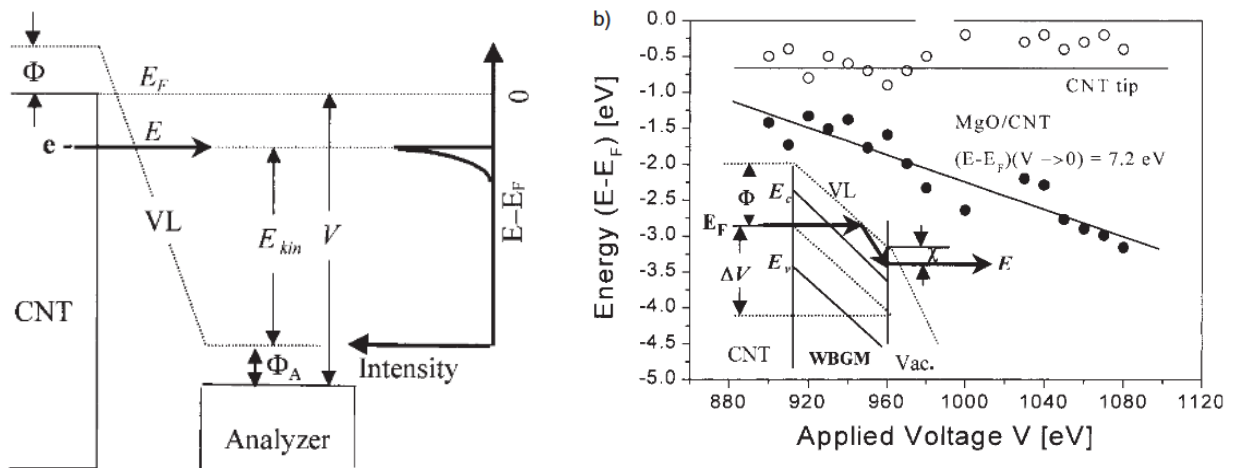


Рисунок 16. – (а) Зонная диаграмма и теоретический спектр FEED, б) измеренные положения пиков FEED для эмиттеров из УНТ без покрытия и с покрытием MgO [123].

В случае эмиттеров УНТ с оксидным покрытием энергетический сдвиг между уровнем Ферми УНТ и уровнем Ферми анализатора определяется приложенным напряжением V . В зависимости от толщины, диэлектрической проницаемости и проводимости материала покрытия происходит изгиб зон, индуцированный объемный заряд или проникновение приложенного электрического поля могут сместить уровень Ферми на границе раздела материал покрытия - вакуум относительно его положения на границе раздела УНТ - материал покрытия, что показано во вставке к рисунку 16б. Было обнаружено, что в случае эмиттеров УНТ с покрытием MgO положение пика FEED линейно зависит от приложенного напряжения V , как показано на рисунке 16б, в отличие от эмиттеров УНТ без покрытия. Наблюдаемое линейное уменьшение кинетической энергии с приложенным напряжением можно объяснить с помощью модели, которая учитывает падение напряжения на диэлектрическом покрытии MgO. Экстраполяция измеренного положения пика FEED в сторону $V=0$ была использована для определения происхождения электронов для УНТ, покрытых MgO, в результате эмиссии. Эта экстраполяция дает приблизительную энергию зоны в MgO, из которой эмитируются полевые электроны. Линейная экстраполяция положений пиков FEED к $V=0$ привела к $(E-E_F) = (7.2 \pm 0.5)$ эВ. Это положительное смещение указывает на эмиссию из зоны проводимости, поскольку эмиссия из валентной зоны привела бы к $(E-E_F) < 0$ при $V=0$ (вставка к рисунку 16.20б).

Важным следствием нанесения тонкой изолирующей пленки на металлическую подложку является индуцированное изменение работы выхода металлической подложки,

которая может быть уменьшена или увеличена в зависимости от характера интерфейса. Модель, предложенная Шоттки [131], утверждает, что при соединении металла и диэлектрика перенос заряда через границу раздела отсутствует, а высота барьера Шоттки определяется разницей между работой выхода металла и вершины валентной зоны диэлектрика. Однако модель Шоттки в целом не соблюдается. Фактически волновая функция металла затухает в диэлектрике в области энергий, где зона проводимости металла перекрывается с запрещенной зоной изолятора [132]. Это приводит к появлению щелевых состояний, индуцированных металлом [133-135], которые могут быть обусловлены просто пространственным проникновением хвостов волновой функции металла в диэлектрик или образованием истинной химической связи на границе раздела [136]. Наличие состояний на интерфейсе вызывает перенос заряда через интерфейс, создавая диполь, который смещает положение энергии Ферми металла E_F , (см. Рисунок 17). В частности, диполь, который соответствует отрицательному заряду над металлом, приводит к увеличению работы выхода, тогда как обратный диполь способствует снижению работы выхода. В результате эффективная работа выхода системы металл/диэлектрик отличается от работы выхода чистого металла.

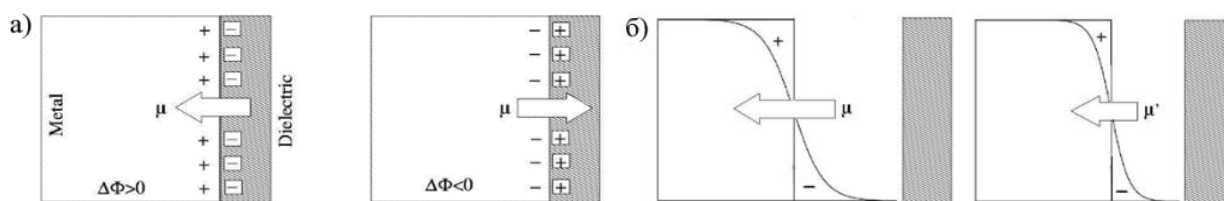


Рисунок 17. – Схематическое изображение двух основных факторов, влияющих на изменение работы выхода, вызванное осаждением ультратонкого диэлектрического слоя на металлическую подложку. (а) Перенос заряда на границе раздела и (б) электростатический эффект сжатия.

В литературе описаны примеры изменения работы выхода за счет нанесения тонких изолирующих слоев. Методом Андерсона установлено, что монослой Al_2O_3 , выращенный на Mo (110), снижает работу выхода на 0.7 эВ [137]. Исследования тонких пленок хлоридов щелочных металлов с помощью зондовой силовой микроскопии Кельвина и сканирующей туннельной микроскопии на Au (111) и Ag (100) показали снижение работы выхода на 0.5–1.2 эВ [138-139]. Резкое снижение работы выхода происходит на поверхности вольфрама (100) после модификации поверхности ErO и LuO . Рассчитанные работы выхода с помощью графика Фаулера-Нордгейма составляют 1.8 эВ для ErO/W (100) и 2.3 эВ для LuO/W (100). Эти работы выхода чрезвычайно низкие по сравнению с 4.6 эВ для чистого W (100), так и с 2.9 эВ для ZrO/W (100). Элементы Er и Lu , образующие с кислородом оксиды, дают

большие дипольные моменты, чем Zr на поверхности W (100). На основе экспериментальных данных было показано, что уменьшение работы выхода почти пропорционально увеличению электрического дипольного момента [140]. Снижение работы выхода вольфрамового острия наблюдалось при нанесении Y_2O_3 . Расчет работы выхода по наклону ВАХ эмиссии в координатах Фаулера-Нордгейма демонстрирует чрезвычайно низкое ее значение 2.0 эВ. Это значение намного ниже, чем 4.6 эВ для вольфрама (100) и ниже, чем 2.7 эВ для катода ZrO/W (100) [141]. Теоретические расчеты предсказали снижение работы выхода ϕ для NaCl и MgO на различных металлах [136, 139, 142]. Было показано, что границы раздела MgO/металл приводят к существенным изменениям работы выхода, несмотря на относительно небольшой, почти незначительный перенос заряда [142, 143]. Этот эффект приписывают электростатическому механизму, в результате которого поляризация зарядов в оксидном слое вызвана контактом с металлической подложкой, который был предложен также для адсорбатов на металлических поверхностях [142, 144-146]. В частности, подчеркивается роль обменного (или Паули) отталкивания в определении изменений работы выхода, вызванных инертными газами на металлах. «Жесткая стенка», представленная верхним слоем диэлектрика, выталкивает электронный заряд, который перетекает с поверхности металла обратно в металл, изменяя, таким образом, поверхностный диполь даже при отсутствии переноса заряда между металлом и изолирующей пленкой. Более того, изменение работы выхода может существенно различаться для разных металлов даже в присутствии одного и того же диэлектрика.

1.8. Технологии создания УНТ и нанесение на них покрытий из оксидов металлов

Технологии изготовления и упорядочения УНТ многообразны. От структуры и морфологии УНТ сильно зависят электрофизические и эмиссионные свойства материалов на их основе. Наилучшими эмиссионными характеристиками обладают эмиттеры ВОУНТ. В таких системах достижима повышенная плотность эмиссионных центров и наилучшая степень однородности тока по площади [147]. На сегодняшний день существует множество способов роста УНТ на различных подложках. Среди них можно выделить электродуговой метод [148-149], лазерную абляцию [150], химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [151]. Метод CVD имеет существенное преимущество перед другими методами, в частности, из-за относительно низкой температуры роста (600–950 °C) [152].

Добавление катализатора в методе CVD увеличивает массовый процент УНТ, а также позволяет управлять их положением [153]. Обычно каталитическая структура формируется на подложке из слоя подходящего для катализа металла (Ni, Fe, Co и др.),

подготовленного вакуумно-термическим или магнетронным напылением. Для еще большего снижения температуры в CVD карбонизация газа-прекурсора осуществляется в плазме (PECVD). Такое низкотемпературное осаждение становится важным, когда в качестве катализатора используются металлы, быстро диффундирующие в подложку и образующие там силициды [154]. В некоторых случаях удается снизить температуру до 150 °C [155].

Для создания массива ВОУНТ необходимо наличие внешнего фактора, задающего вектор роста УНТ, такого как внешнее электрическое или магнитное поле. Известно, что метод PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), в котором направляющим фактором является электрическое поле плазмы, является самым надежным для выращивания массивов УНТ [156]. Метод дает лучшие показатели по вертикальности и правильности формы УНТ, независимо от плотности их зародышеобразования, а также по совершенству структуры стенок УНТ и уровню их загрязнения инородными фазами. Введение дополнительных электродов может улучшить ориентацию УНТ [62].

Регулярность расположения и обособленность небольших массивов ВОУНТ позволяет снизить эффект взаимной экранировки и повысить общий эмиссионный ток. Для этого используется катализатор в виде отдельных островков. Применение методов электронно-лучевой литографии позволяет создать регулярную и достаточно разреженную структуру островков катализатора [157-158]. Методы литографии являются самыми надежными по воспроизводимости, но в то же время самыми дорогими и неэффективными для обработки подложек большой площади (эмиттеры с большой площадью нужны для увеличения полного тока). Другим, более дешевым методом является покрытие подложки сплошным слоем катализатора, который затем подвергается термической обработке, в результате чего целостность слоя нарушается под действием поверхностных сил, и он превращается в островковый [159-160]. Причем размер и плотность расположения островков строго зависят от исходной толщины металлического слоя. Этот метод обладает существенным недостатком: плотность островков зачастую оказывается слишком высокой, так что расстояние между ними не позволяет убрать эффект экранировки растущих ВОУНТ.

Особой актуальностью обладают структуры ВОУНТ, выращенные на кремнии, что позволяет совмещать технологию изготовления источников электронов с современными технологическими процессами кремниевой микроэлектроники. В работе [154] изучалось взаимодействие кремниевых пластин и Fe в качестве катализатора, нанесенного методом CVD. Было показано, что Fe вступает в реакцию и образует силицид железа (FeSi_2) и силикат железа (Fe_2SiO_4) с кремнием при высоких температурах, теряя свою

каталитическую способность для роста УНТ. Эту проблему помогает решить ведение дополнительного буферного слоя. Слой окисла SiO_2 зарекомендовал себя как идеальный носитель катализатора для выращивания ВОУНТ, так как образованный им подслой изолирует взаимодействие катализатора с кремниевой подложкой. Такой буферный слой обладает высокой шероховатостью поверхности, улучшающей адгезию наночастиц и предотвращающей их агломерацию [161]. С другой стороны, слой SiO_2 создается настолько тонким, что для электронов он туннельно прозрачен. Возможно использование других перспективных буферных слоев. Например, в работах [162-163] показано применение слоя TiN .

Влияние разных условий роста на эмиссионные характеристики массивов УНТ показано в [54]. Влияние давления плазмы и присутствия азота на рост углеродных нанотрубок (УНТ) изучались методами MWPCVD (при давлениях 600–3300 Па) и методами химического осаждения из паровой фазы с помощью электронного циклотронного резонанса (electron cyclotron resonance - chemical vapour deposition – ECR-CVD) (при давлении 0.3–0.6 Па). Наилучший результат показывает, что пороговое электрическое поле и поле включения составляют 2.48 и 3.98 В/мкм, соответственно (см. Рисунок 18а), а плотность тока эмиссии достигает 30 мА/см² при В/мкм для процесса MWPCVD в плазме CH_4/H_2 (образец МР-1).

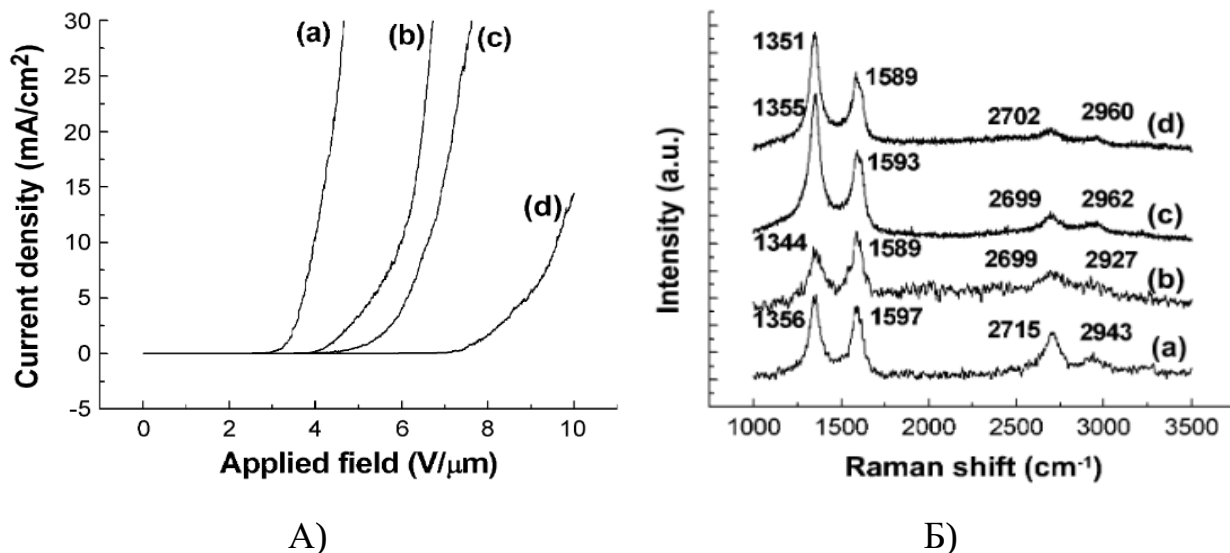


Рисунок 18. – А) ВАХ полевой эмиссии, Б) Спектр комбинационного рассеяния УНТ выращенных на Со-катализаторе. (а) MWPCVD, плазма CH_4/H_2 (образец МР-1). (б) MWPCVD, плазма CH_4/N_2 (образец МР-2). (с) ECR-CVD, плазма CH_4/H_2 (образец ECR-1). (d) ECR-CVD, плазма CH_4/N_2 (образец ECR-2) [54].

Результат показывает, что УНТ, изготовленные с помощью системы с более высоким давлением плазмы, имеют более высокую скорость роста (обычно 1–3 мкм/мин), меньший

диаметр трубки, лучшие автоэмиссионные свойства и лучшее качество трубки. Наличие азотной плазмы может иметь следующие эффекты: увеличение диаметра трубки, увеличение прямолинейности УНТ, формирование бамбукоподобных УНТ, ухудшение автоэмиссионных свойств и смещение пика комбинационного рассеяния света в сторону более низких частот (см. Рисунок 18б).

Технология создания нанокompозитных структур, представляющих УНТ покрытые оксидами металлов, можно разделить на два этапа: 1 - изготовление массива УНТ и 2 – нанесение на их поверхность оксида металла. В настоящее время гибридные структуры, представляющие собой УНТ, покрытые оксидами металлов, успешно получены различными методами. Например, [164] получили гибриды ядро-оболочка УНТ/ NiO методом химического осаждения в ванне с последующим термическим отжигом. Среди методов нанесения оксидных покрытий на УНТ также используют магнетронное распыление (УНТ/ MgO) [123], металлоорганическое химическое осаждение из паровой фазы (УНТ/ TiO_2) [118], электронно-лучевое испарение (УНТ/ MgO) [124], окисление металла в кислороде (УНТ/ ZnO) [165] и другие методы.

Но для этих традиционных методов нанесения оксидов металлов на поверхность УНТ необходимо множество сложных процедур предварительной обработки, а однородность покрытия и стабильность сочетания слоев оксида также не контролируются должным образом. Следовательно, крайне желательно использовать простой и осуществимый подход для контролируемого синтеза таких гибридных наноструктур, чтобы повысить скорость, улучшить циклическую стабильность и повысить эффективность использования активных материалов для автоэмиссии.

Атомно-слоевое осаждение как универсальный метод нанесения покрытий из паровой фазы широко используется при модификации поверхности материалов и создании сложных наноструктурированных материалов [166-168]. Основываясь на самоограничивающихся поверхностных химических реакциях в газовой фазе, АСО может обеспечить точный контроль толщины, превосходную однородность, четкую границу раздела.

Электрофизические свойства пленки оксида металла зависят от ее толщины, морфологии, химического и фазового составов. АСО-метод обеспечивает отличное качество нанесения пленок оксидов металлов на УНТ, конформность поликристаллического покрытия, однородность толщины пленок, воспроизводимость химического состава материала. В работах [36, 169] представлен пример композитных структур УНТ/ MeO созданных методом АСО. В статье [170] показано, что путем одновременного использования O_3 и H_2O в качестве окислителей, технически возможно

получать пленки NiO равномерно нанесенные на поверхность УНТ методом АСО (см. Рисунок 19). Было показано, что процесс нанесения NiO методом АСО имеет высокую скорость роста (около $0.3 \text{ \AA}/\text{цикл}$), а толщину пленки можно легко контролировать путем регулирования циклов АСО.

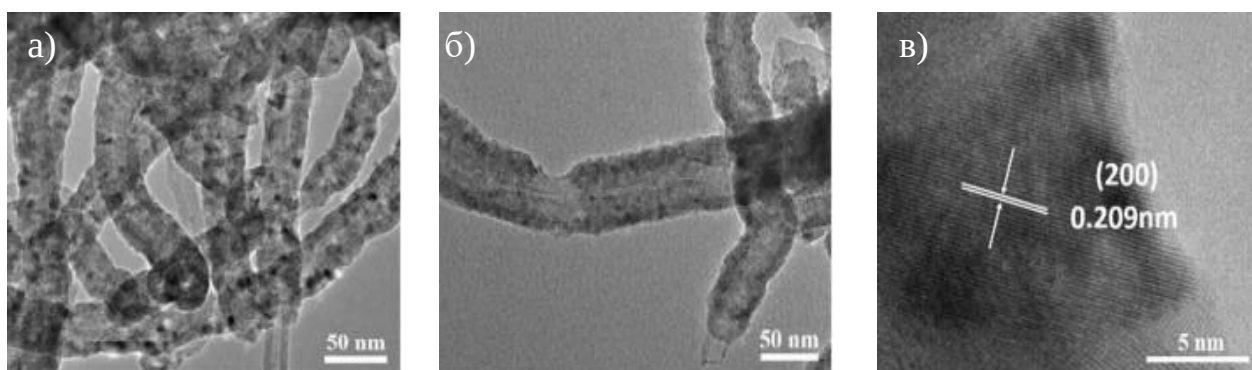


Рисунок 19. – (а, б) ПЭМ изображение УНТ/NiO при 400 циклах АСО, (в) детальное изображение пленки NiO на УНТ [170].

1.9. Актуальность методик исследования энергетических параметров зонного строения полевых эмиттеров УНТ/оксиды металлов

Согласно литературному обзору, представленному выше, нанесение оксидов металлов ведет к улучшению характеристик полевой эмиссии УНТ. В большинстве исследований отслеживаются изменения пороговых полей включения, максимальных токов отбора, коэффициентов усиления поля и структурных аспектов для объяснения наблюдаемых автоэмиссионных свойств. В сущности, такие работы носят лишь пробный характер. В свою очередь, подробные исследования структурных и электронных особенностей оксидов металлов и их корреляции с улучшенными полевыми эмиссионными характеристиками нанокompозитов УНТ/MeO были представлены лишь незначительно.

Значения работ выхода для оксидов переходных металлов могут находиться в диапазоне от 3.5 до 7 эВ и могут зависеть от структуры и состава материала, в частности, стехиометрии и присутствия легирующих примесей. В таблице 2 представлена выборка работ выхода для различных металлов и оксидов металлов, полученных путем окисления металлов прямыми измерениями отсечек вторичных электронов методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопией (УФЭС) [171]. Работы выхода представляют собой среднее значение наиболее термодинамически стабильных кристаллических граней каждого оксида. Кроме того, поскольку оксиды были получены путем окисления in-situ (и вакуумного отжига в случае восстановленных оксидов), все они должны состоять из стабильных поверхностей с концевыми кислородными группами.

Таблица 2. Работы выхода различных металлов и соответствующих оксидов [171].

Материал	ϕ , эВ	Материал	ϕ , эВ	Материал	ϕ , эВ
TiO ₂	5.4 ± 0.2	TiO	4.7 ± 0.2	Ti	3.7 ± 0.2
MoO ₃	6.82 ± 0.05	MoO ₂	5.9 ± 0.2	Mo	4.4 ± 0.2
CuO	5.9 ± 0.1	Cu ₂ O	4.9 ± 0.1	Cu	4.63 ± 0.03
NiO	6.3 ± 0.2	-	-	Ni	4.99 ± 0.07
WO ₃	6.8 ± 0.4	W ₁₈ O ₄₉	6.4 ± 0.1	W	4.8 ± 0.3
V ₂ O ₅	6.8 ± 0.1	V ₂ O ₃	4.9	V	4.0 ± 0.2
CrO ₃	6.75 ± 0.2	Cr ₂ O ₃	5.0 ± 0.5	Cr	4.0 ± 0.3
Ta ₂ O ₅	5.2 ± 0.2	-	-	Ta	4.1 ± 0.4
Co ₃ O ₄	6.3 ± 0.3	CoO	4.6 ± 0.2	Co	4.8 ± 0.2

Схематические диаграммы энергетических уровней различных оксидов переходных металлов показаны на рисунке 20а [172]. Согласно рисунку 20б, график зависимости работы выхода оксида металла (и металла) от средней степени окисления катиона показывает, что снижение степени окисления катиона оксида ведет к снижению его работы выхода. Вероятно, это является следствием уменьшения химического потенциала электронов по мере восстановления оксида (то есть по мере удаления кислорода). Причина снижения химического потенциала электронов состоит в том, что электроотрицательность катиона уменьшается по мере уменьшения его степени окисления [171].

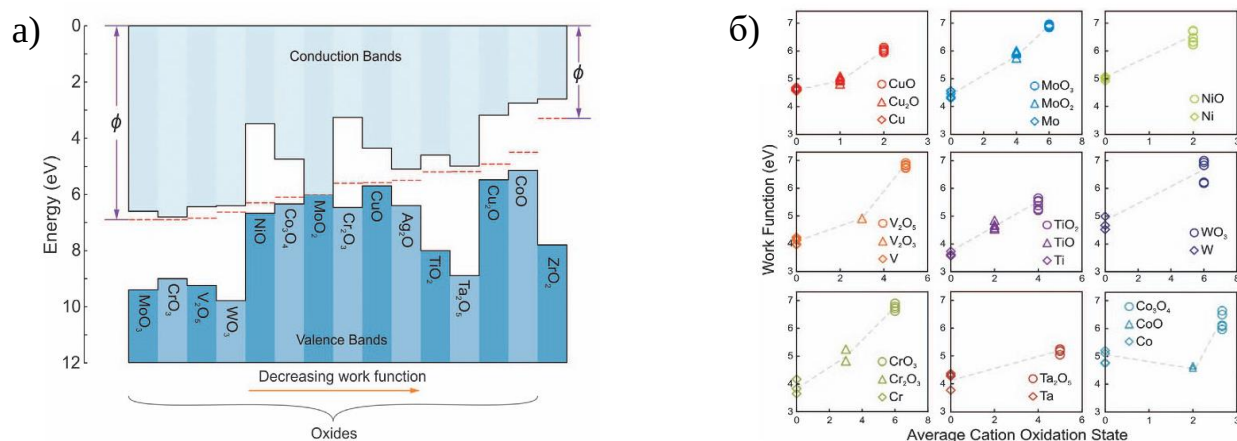


Рисунок 20. – (а) Диаграммы энергетических уровней. Нижние заштрихованные области - валентная зона, а верхние - зоны проводимости. Красные пунктирные линии указывают положение уровня Ферми для каждого оксида [172]. (б) Графики зависимости работы выхода от средней степени окисления атомов металлов [171].

Однако электронное строение оксидов металлов, в частности, работа выхода, при толщине в несколько единиц нанометров может существенно отличаться от электронного строения толстых пленок или объемных материалов. Например, чтобы лучше понять

повышенную эмиссионную способность нанокompозитов УНТ/NiO, в работе [33] были проведены полевые эмиссионные исследования чистых УНТ, УНТ с покрытием наночастиц Ni и нанокompозитов УНТ с покрытием NiO. Результаты показали, что работа выхода, определенная методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии для многостенных УНТ, равная 4.8 эВ, практически идентична той, что приводится в литературе (см. Рисунок. 21а). Было установлено, что работы выхода равны и 4.6 и 4.45 эВ, соответственно, для структур УНТ/Ni и УНТ/NiO, согласно чему, NiO должен иметь большую работу выхода чем Ni. Очевидно, что УНТ/Ni и УНТ/NiO имеют более низкие работы выхода, чем чистые УНТ. Для наноструктур УНТ/Ni и УНТ/NiO пороговые поля эмиссии также оказались меньше, чем для чистых УНТ, как представлено на рисунке 21б. Однако авторами не была выявлена корреляция работ выхода, полученных методом фотоэмиссионной спектроскопии, с реальным эмиссионным экспериментом, путем аппроксимации ВАХ эмиссии уравнениями Фаулера-Нордгейма.

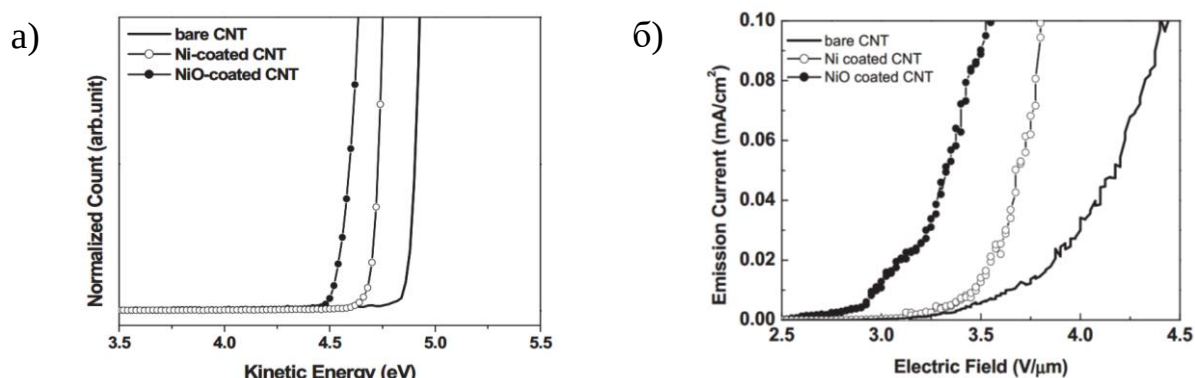


Рисунок 21. – (а) работы выхода УНТ, Ni/УНТ и NiO/УНТ, нормированные на работу выхода графита, полученные из спектров ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) по отсечкам вторичных электронов; (б) плотность тока автоэмиссии УНТ, УНТ/Ni, УНТ/NiO в зависимости от напряженности поля [33].

Большой разброс в сообщаемых значениях работы выхода обусловлен тем, что работа выхода очень чувствительна к ряду факторов. Такие факторы, как шероховатость поверхности [173, 174], открытая грань кристалла [175], и покрытие адсорбатом [176], наличие примесей и стехиометрия материала [171] оказывают влияние на работу выхода. В связи, с чем необходим контроль изменения работы выхода систем УНТ – оксид металла прямыми методами анализа.

Также работа выхода электронов может зависеть от фазового состава оксидов, покрывавших острийные эмиттеры, как это наглядно было продемонстрировано авторами работы [32], в которой исследовались автоэмиссионные свойства углеродных нанотрубок, покрытых медью, до и после окисления. Установлено, что плотность тока максимальна (20 mA/cm^2) для УНТ, покрытых частицами CuO, после окисления. Анализ электронной

структуры показывает важность присутствия Cu_2O на границе раздела CuO и УНТ, который, согласно мнению авторов, «контролирует» плотность тока эмиссии в таких катодных системах. Возможность настройки характеристик автоэмиссионной эмиссии путем управления фазовым составом вещества также показана в работе [29]. Было обнаружено, что нанолиты $\beta\text{-NiMoO}_4$ обладают лучшими характеристиками автоэлектронной эмиссии по сравнению с $\alpha\text{-NiMoO}_4$, для которых поле включения при плотности тока эмиссии 1 мкА/см^2 составили 1.3 В/мкм и 2.2 В/мкм , соответственно. Из этих результатов следует, что возникает необходимость контроля, как фазового состава оксидных покрытий, так и работы выхода для выявления физических закономерностей работы нанокompозитных катодов такого вида.

Оксиды металлов проявляют легирующую асимметрию [177]. Это означает, что некоторые оксиды склонны к образованию одного типа дефектов по сравнению с другим. Из-за своих собственных дефектов многие оксиды имеют n- или p-тип проводимости. Например, собственные вакансии O в оксидах, таких как MoO_3 , TiO_2 , WO_3 и V_2O_5 , делают их «собственными» материалами n-типа, тогда как собственные межузельные атомы O в оксидах, таких как NiO , делают их «собственными» полупроводниками p-типа. Влияние вакансий на электронное строение MoO_3 было наглядно продемонстрировано авторами работы [171], в которой отслеживалось влияние дефицита кислорода в структуре пленки $\text{Mo}_x\text{O}_{3-x}$ на ее работу выхода (см. Рисунок 22б) и строение валентной зоны на рисунке 22в-г.

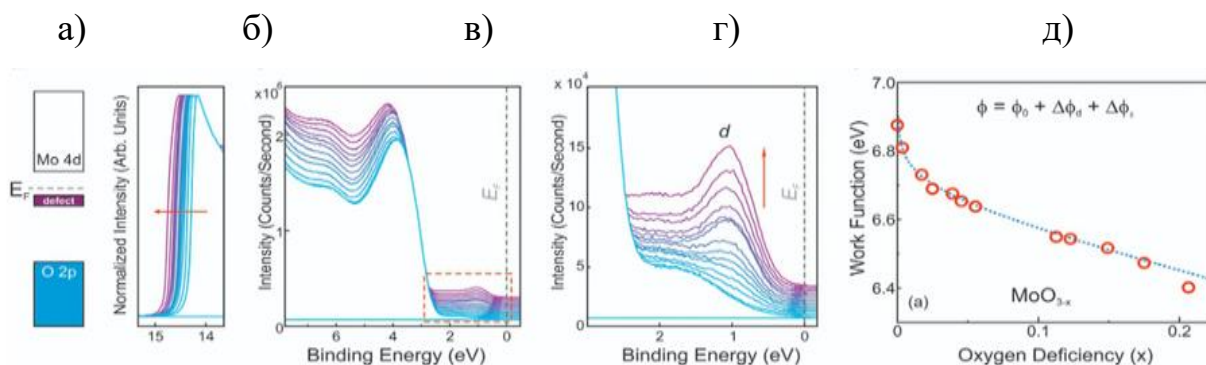


Рисунок 22. – (а) Схема энергетических уровней MoO_3 с дефицитом атомов O, показывающая положение уровня Ферми (E_F), зоны O2p, зоны Mo4d и дефектной зоны. (б – г) Спектры УФЭС для MoO_3 с различным содержанием вакансий атомов O, включая (б) отсечение вторичных электронов, (в) валентную зону и (г) расширенное представление об особенностях валентной зоны. (д) График работы выхода в зависимости от дефицита кислорода, x . Красные кружки - экспериментальные измерения, а пунктирная синяя кривая – прогнозируемая тенденцию на основе аргументов состояния примеси $\Delta\phi_d$ и электроотрицательности $\Delta\phi_x$ [171].

На рисунке 22д также представлена зависимость работы выхода от количества вакансий в структуре пленки. Схема энергетических уровней MoO_3 с дефицитом атомов О, показывающая положение уровня Ферми (E_F), зоны O_{2p} , зоны Mo_{4d} и дефектной зоны показана на рисунке 22а.

В работе [178] показано изменение положения потолка валентной зоны пленки TiO_2 в зависимости от условий ее получения. На электронное строение оксидов металлов способно оказывать влияние температура синтеза (см. Рисунок 23а). В работе [179] показано, как меняется работа выхода TiO_2 в зависимости от температуры роста при помощи метода АСО. Согласно результатам исследований методом зонда Кельвина, работа выхода при 200 °С соответствует 4.5 эВ, а с увеличением температуры роста до 500 °С увеличивается вплоть до 5.2 эВ (см. Рисунок 23б). Для оксидных слоев изменениям также могут быть подвержены и другие энергетические параметры в зависимости от условий их роста.

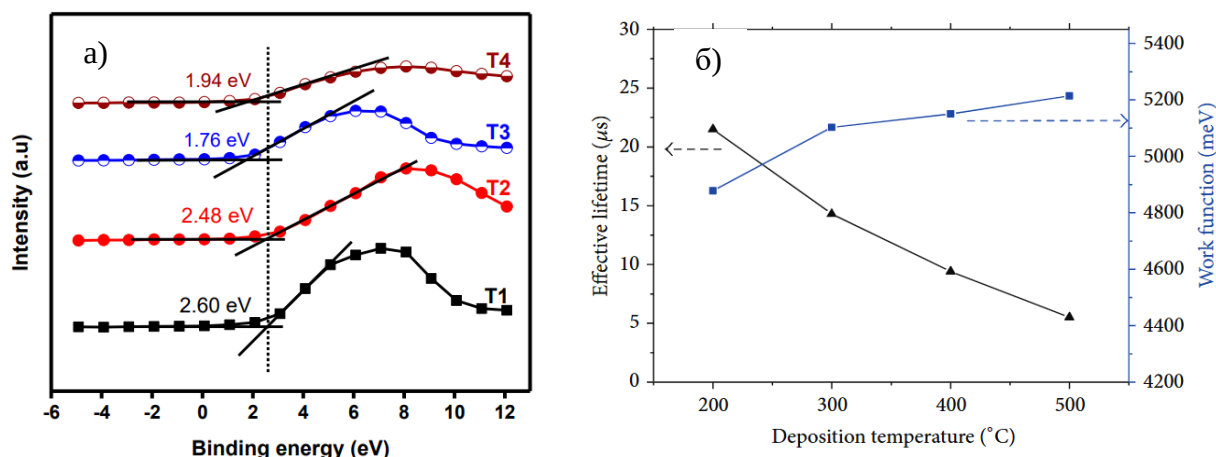


Рисунок 23. – (а) Положение потолка валентной зоны для TiO_2 [178]; (б) Работа выхода (справа) и эффективное время жизни заряженных частиц для тонких пленок TiO_2 при различных температурах осаждения (слева) [179].

Дефектность оксидов за счет отклонения от стехиометрии приводит к n- или p-типу проводимости. Влияние вакансий кислорода на работу выхода и строение валентной зоны MoO_{3-x} было наглядно продемонстрировано авторами работы [171]. Высокая концентрация кислородных вакансий в структуре NiO может давать значение работы выхода 4.26 эВ, а это весьма низкое значение для данного соединения [180]. Собственно, снижение работы выхода при нанесении TiO_2 на УНТ проявлялось, хотя и в меньшей степени (снижение с 4.41 эВ для УНТ до 4.23 эВ при нанесении 20 нм TiO_2), в раннем исследовании [181]. Данные по работе выхода АСО слоев из TiO_2 на гладких подложках показывают значения 4.0-4.27 эВ [181-182]. В работе [183] пришли к выводу, что с увеличением толщины пленки

$\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$, осажденной методом АСО, ширина запрещенной зоны уменьшается за счет накопления кислородных вакансий и образования Ti^{3+} (см. Рисунок 24).

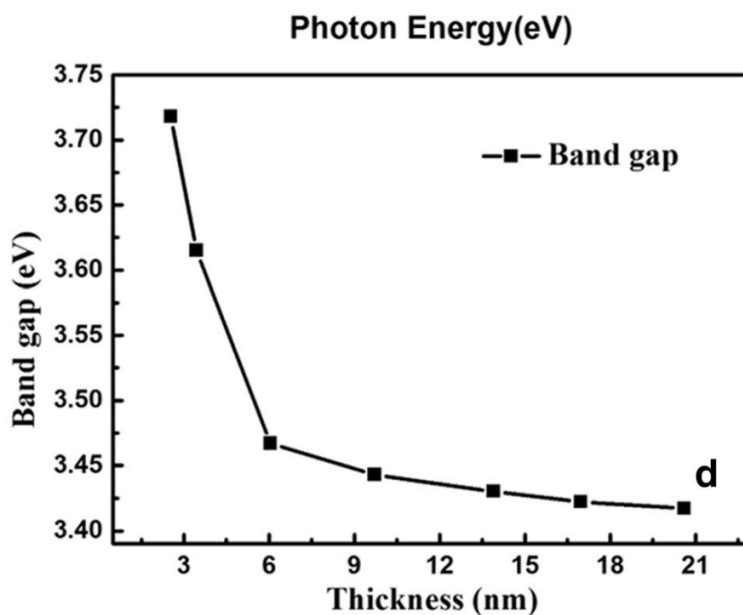


Рисунок 24. – Зависимость ширины запрещенной зоны от толщины TiO_2 [183].

Для изучения закономерностей и механизмов полевой эмиссии нанокompозитных катодов, представляющих собой УНТ, покрытые нанометровыми слоями оксидов металлов, важно осуществлять измерения параметров их зонной структуры. Учитывая влияние сверхтонких пленок оксидов на работу выхода УНТ, необходимо провести исследование изменений работы выхода нанокompозитных структур типа УНТ/MeO с использованием спектральных методов анализа. Работа выхода пленок оксида металла на поверхности УНТ, на которые она наносится, зависят от множества факторов. В данном контексте, выявление зависимости характеристик электронной структуры от особенностей покрытия позволит глубже понять процессы эмиссии и их оптимизацию для различных приложений. Исследование этих аспектов имеет существенное значение для разработки более эффективных катодов и улучшения функциональных свойств нанокompозитных материалов. Немаловажными являются другие параметры зонного строения оксидов, такие как ширина запрещенной зоны, положения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны относительно уровня Ферми, характеризующие интерфейс УНТ – оксид металла на энергетической диаграмме. Методы анализа РФЭС в сочетании с прямыми автоэмиссионными испытаниями позволяют оценить ключевые энергетические параметры оксидных пленок, покрывающих УНТ.

Выводы к Главе 1

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

1. Разработка и верификация новых теоретических и экспериментальных подходов по изучению влияния оксидов металлов на улучшение полевой эмиссии УНТ.
2. Устранение расхождения представлений о влиянии покрытий из оксидов металлов на полевую эмиссию УНТ с помощью проведения измерений характеристик полевой эмиссии и спектральных методов исследования нанокompозитных полевых катодов УНТ/MeO.
3. Изучение закономерностей и механизма полевой эмиссии нанокompозитных катодов, представляющих собой УНТ, покрытые нанометровыми пленками оксидов металлов, проведением измерений параметров их электронного строения.
4. Установление связи между структурными, энергетическими и эмиссионными характеристиками нанокompозитных катодов на основе УНТ, покрытых оксидами металлов.
5. Выявление оптимальных электрофизических параметров сверхтонких оксидных пленок, нанесенных на УНТ, обеспечивающих наилучшие эмиссионные характеристики нанокompозитных катодов УНТ/MeO.
6. Разработка новых полевых эмиссионных структур на основе УНТ, покрытых оксидами металлов с оптимальными эмиссионными характеристиками.

Глава 2. Объект и методы исследования

2.1. Отработка технологии синтеза УНТ

Отработка технологии синтеза УНТ проводилась согласно следующему технологическому маршруту:

Приготовление Si-подложек. Перед изготовлением композиционных структур подложку Si марки КЭФ 7.5 очищали от природного оксида в HF кислоте, промывали дистиллированной водой от остатков продуктов травления и кипятили в растворе ацетона для удаления органических загрязнений. Для изготовления структур, представленных в данной работе, мы использовали два разных подхода. Один из них — рост нанотрубок на Fe-катализаторе, другой — рост УНТ на пленке NiO. Все подложки имели форму квадрата размером 1x1 см².

Осаждение наноструктур Fe. В случае выращивания УНТ на Fe-катализаторе использовался ферроцен (бис(η-циклопентадиенил)-железо), который служит источником металла в процессе металлоорганического химического осаждения из газовой фазы (Metal Organic Chemical Vapor Deposition - MOCVD) для получения наноструктур Fe на Si подложку. Выделившиеся пары реагентов потоком аргона передаются в подстиляющую зону осаждения, где расположена кварцевая подставка со встроенным нагревателем. Имеется графитовая шайба диаметром 45 мм с подложками, представляющими собой полированные пластины кремния без естественного слоя SiO₂. Для образца, представленного в данной работе, осаждение проводилось в течение 30 мин при температуре постаumenta 700 °C и общем давлении 700 Па. Расход Ar и ферроцена составил 50 и 0.27 см³ соответственно. На гладкой поверхности полученного слоя Fe (номинальной толщиной ≈ 30 мкг/м²) морфологических особенностей не обнаружено. Этот подход был использован для получения структур C1 и C2.

Нанесение пленки NiO. В случае роста УНТ на Ni-катализаторе процесс осаждения NiO проводился в реакторе ACO Picosun R-150 закрытого типа с горячими стенками. NiCr₂ и O₃-H₂O были выбраны в качестве прекурсоров для выращивания NiO, а N₂ высокой чистоты (99.999%) использовался как газ-носитель и продувочный газ. NiO наносился последовательным воздействием УНТ на NiCr₂ и O₃-H₂O. Длительность импульса для NiCr₂ и O₃-H₂O составляла 1 с и 6 с соответственно, а время продувки газом N₂ — 10 с. Один цикл выглядит как NiCr₂/продувка/O₃/продувка = 1.0/10.0/6.0/10.0 с. Температуру осаждения поддерживали на уровне 250 °C, а температуру сублимации NiCr₂ - на уровне 110°C. Толщина исходной пленки NiO для интенсивного роста УНТ находилась в

диапазоне от 3.5 до 3.9 нм [184]. Этот подход был использован для получения структур С3 и С4.

Восстановление Ni из NiO. Непосредственно перед осаждением УНТ в реакторе CVD для их синтеза покрытие NiO подвергалось термообработке в атмосфере аммиака путем последовательного нагрева до температуры 680°C и выдержки в течение 5 минут. Это привело к образованию слоя отдельных наночастиц металлического никеля. Восстановительная атмосфера создавалась в рабочей смеси NH_3 (10 мл/мин.) и Ar (50 мл/мин.) при общем давлении 300 Па путем каталитического разложения аммиака на поверхности слоя оксида никеля и восстановленного никеля.

Синтез УНТ. Выращивание массивов УНТ осуществлялось при помощи технологии PECVD с использованием разряда на постоянном токе. Реактор PECVD был оснащен следующей системой электродов: катодом служила графитовая шайба. Анодом служил диск из нержавеющей стали ($\varnothing$ 45 мм). Зазор между электродами составлял 40 мм. Представленные в работе образцы были получены осаждением в течение 10 мин при температуре постаumenta 740 °C и общем давлении 300 Па. Рабочая среда создавалась из аммиака, подаваемого с расходом 200 см³, ацетилена - 100 см³. Подложкой служили образцы, полученные после осаждения Fe или NiO. Разряд характеризовался током 7.5 мА и анодным напряжением 480 В. Обобщенная схема, поясняющая схему изготовления образцов с массивами УНТ, представлена на рисунке 25.

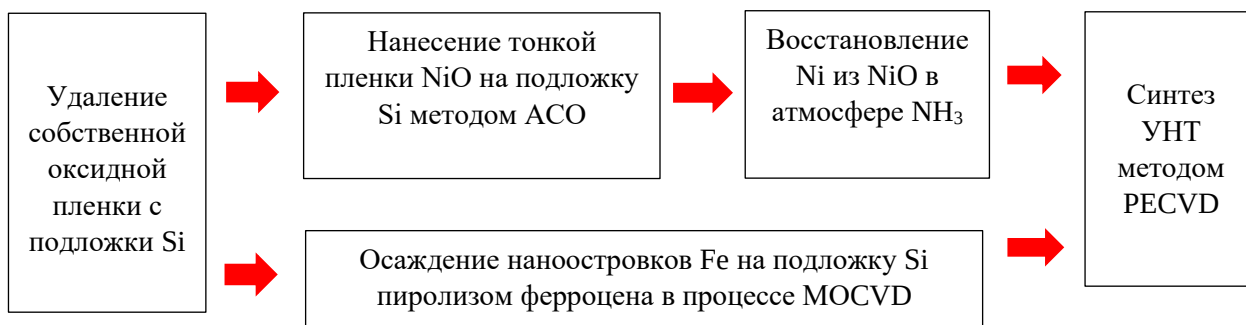


Рисунок 25. – Диаграмма синтеза УНТ для образцов С1-С4.

2.2. Технология изготовления нанокмполитов УНТ/NiO и УНТ/TiO₂

Образцы нанокмполитных катодов УНТ/TiO₂ и УНТ/NiO были изготовлены при последовательном формировании слоя катализатора из никеля, выращивания с его помощью массивов УНТ и их последующего декорирования слоями NiO или TiO₂ методом АСО. Для изготовления катодных структур использовались кремниевые подложки КЭФ 7.5 (100). Никелевый катализатор изготавливался через нанесение сплошного тонкого слоя NiO методом АСО, химико-термической его обработки для восстановления никеля и

образования островковой металлической пленки. Изготовление нанокompозитных структур УНТ/NiO и УНТ/TiO₂ проводилось согласно следующему технологическому маршруту:

Приготовление Si-подложек. Перед изготовлением композиционных структур подложку Si марки КЭФ 7.5 очищали от природного оксида в HF кислоте, промывали дистиллированной водой от остатков продуктов травления и кипятили в растворе ацетона для удаления органических загрязнений.

Нанесение NiO. АСО проводилось на установке "Picosun R-150" (Финляндия) (см. Рисунок 26а) в системе реагентов бис(циклопентадиенил)никель (II) – озон. Азот (марки ВЧ) использовался в качестве газа-носителя и продувочного газа. Один цикл процесса можно представить как: подача NiCr₂/продувка/подача O₃/продувка с длительностью этапов 1.0/10.0/6.0/10.0 с. Температура осаждения поддерживалась на уровне 250 °С, сублимации NiCr₂ – при 110 °С. В данной работе NiO был выращен толщиной 3.8 нм.

Восстановление Ni из NiO. Непосредственно перед осаждением УНТ в реакторе для их синтеза покрытие NiO подвергалось термообработке в атмосфере на основе аммиака при последовательном нагревании до температуры 680 °С и выдержке в течение 5 минут. Это приводило к образованию слоя из отдельных наночастиц металлического никеля. Восстановительная атмосфера создавалась в рабочей смеси NH₃ (10 мл/мин.) и Ar (50 мл/мин.) при общем давлении 300 Па путем каталитического разложения аммиака на поверхности слоя оксида никеля и восстановленного никеля.

Рост массивов УНТ. Выращивание массивов УНТ осуществлялось при помощи PECVD с использованием разряда на постоянном токе. Подложки размещались на нагреваемом катоде из графита, анодом служил диск из нержавеющей стали. Оба электрода имели ø 45 мм, зазор между ними составлял 40 мм. Осаждение длилось 4 минуты, температура подложки составляла 680 °С, общее давление рабочей среды – 300 Па. Атмосфера создавалась из аммиака (135 мл/мин.) и ацетилена (55 мл/мин.). Разряд характеризовался током 5 мА и напряжением 480 В. Дополнительные детали методики синтеза УНТ можно найти в [184]. Схема и фотография установки показаны на рисунках 26б, в.

Нанесение покрытий TiO₂ на УНТ. Тонкие слои TiO₂ были выращены на подложках с УНТ на уже указанной установке АСО ("Picosun R-150") в системе реагентов тетроизопропилат титана (ТИПТ) – вода. Один цикл можно представить как: подача ТИПТ/продувка/подача H₂O/продувка, с длительностью этапов 4/16/1/12 с. Температура осаждения поддерживалась на уровне 250 °С, испарения первого реагента – при 100 °С, второго – при 25 °С. Формальный прирост за цикл составлял около 0.4 Å. Для проведения исследований влияния TiO₂ на эффективность полевой эмиссии были созданы образцы с

массивами УНТ без оксидного покрытия (В1) и с разной толщиной TiO_2 (В2 и В3), образовавшие УНТ/ TiO_2 . Количество АСО-циклов нанесения TiO_2 на УНТ составило 93 и 186 для образцов В2 (толщина созданного оксида около 3 нм) и В3 (толщина около 6 нм), соответственно.

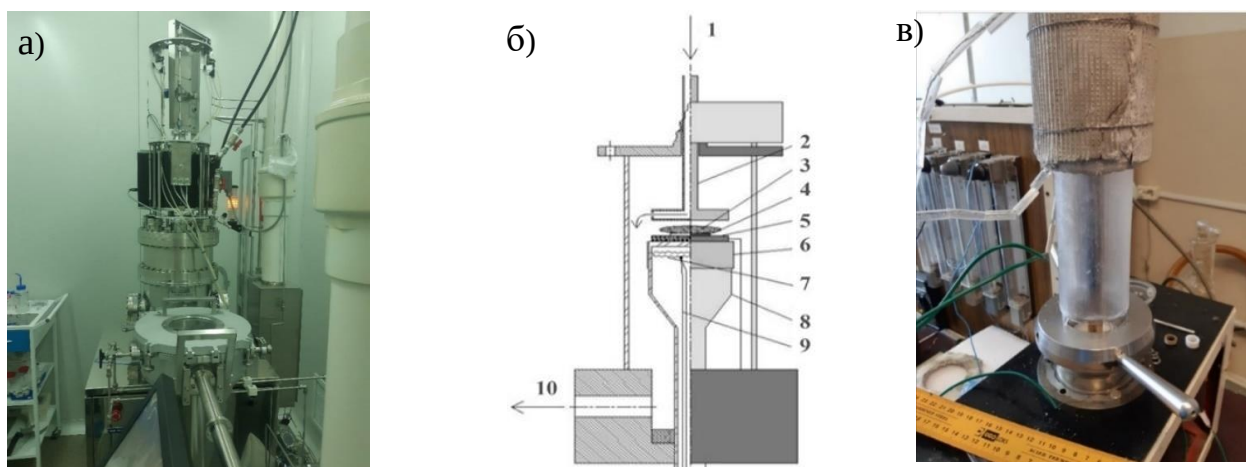


Рисунок 26. – (а) Фотография установки АСО Picosun R-150 для получения пленок оксидов металлов; (б) схема установки PECVD для выращивания массив УНТ: 1 - подача газовой смеси, 2 - анод, 3 - плазма, 4 - подложка, 5 - катод, 6 - танталовый щит, 7 - нагреватель, 8 - пьедестал, 9 - термопара, 10 - вакуумный насос; (в) фотография установки PECVD с газораспределительной системой для роста УНТ на плоских подложках.

Нанесение покрытий NiO на УНТ. Пленки NiO были выращены на массивах УНТ методом АСО для образцов S2-S4 с использованием тех же параметров роста, что и в случае получения каталитического слоя NiO на поверхности Si на начальных этапах на установке "Picosun R-150". Для изготовления образцов С2 и С4 количество циклов АСО составляло 95, а для С3 - 180. Изготовленные образцы С1-С4 подвергались термообработке при температуре 350 °С в вакуумной камере при давлении 10 атм. Все изготовленные образцы имели форму квадрата размером 1x1 см². После всех вышеуказанных технологических процедур композитный катод вида УНТ/MeO можно схематически представить на рисунке 27.

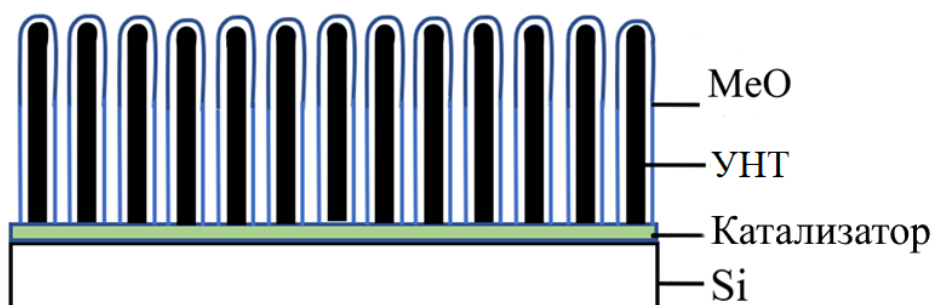


Рисунок 27. – Схематическое представление композитных структур вида УНТ/MeO.

2.3. Методы структурной характеристики образцов

Полевые эмиссионные характеристики композитных катодов УНТ/MeO, согласно литературному обзору в Главе 1, зависят от геометрических особенностей как всего эмиттера в целом, так и от толщины и качества оксидного слоя на УНТ. Более того, электрофизические характеристики оксидных тонкопленочных покрытий в нанокompозитных катодах типа УНТ/MeO зависят от их химического состава. В связи с чем возникает необходимость привлечения комплекса методов анализа структуры композитов.

Для полной характеристики структур композитных катодов вида УНТ/MeO привлечен комплекс методов исследования.

Сканирующую электронную микроскопию (СЕМ) (микроскоп SUPRA 55-25-78) использовали для анализа результатов роста массивов УНТ, морфологии и микроструктуры композитных катодов, а также равномерности распределения УНТ на подложках.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и дифракция электронов на выбранных участках (SAED) были реализованы с помощью Carl Zeiss Libra 200FE для характеристики морфологии оксидов металлов, покрывающих УНТ, и определения их локального фазового состава.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР) использовалась в качестве дополнительного метода характеристики УНТ, которая позволяет определить степень дефектности и кристаллическое качество материала [185-187]. Для измерения спектров комбинационного рассеяния света был использован спектрометр на базе конфокального микроскопа («Spectra», NT-MDT SI). Спектрометр имеет 100-кратный объектив с числовой апертурой 0.7, полупроводниковый лазер с длиной волны $\lambda = 532$ нм имеющий мощность возбуждения около 50 мВт и 100-мкм щель, что обеспечивает поперечное разрешение около 400 нм и осевое разрешение около 1.6 мкм. Спектры КР регистрируются с помощью монохроматора SolarIII и CCD-камеры Andor.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) использовалась для исследования химического состава, химического состояния элементов для поверхности нанокompозитов УНТ/NiO и УНТ/TiO₂. РФЭС-измерения образцов проводились в Ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» СПбГУ на фотоэлектронном спектрометре «Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi» (Waltham, MA, USA), оборудованном монохроматическим источником излучения AlK α (энергия фотонов 1486.6 эВ). Спектрометр откалиброван по линии Au 4f_{7/2} (энергия связи 84.0 эВ). Для нейтрализации заряда образца во всех измерениях использовалась комбинированная ионно-электронная система компенсации заряда. В данной работе спектры записывали в режиме

постоянной энергии пропускания при 50 эВ с размером пятна 650 мкм. Обзорные спектры регистрировались с шагом 0.50 эВ при числе проходов, равном 5. Спектры высокого разрешения регистрировались с шагом 0.10 эВ при числе проходов, равном 25. Исследования проводились при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме (давление не выше $1\text{--}2 \times 10^{-10}$ мбар).

2.4. Методика исследования электронного строения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией

Существует множество экспериментальных методов исследования электронной структуры твердых тел, среди которых наиболее известным и информативным является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS – X-ray photoelectron spectroscopy). Метод РФЭС является мощным инструментом для получения информации об элементном и химическом составе поверхности твердого тела, а также о ее электронной структуре [188-190].

В зависимости от используемого источника первичного излучения энергия кванта $\hbar\omega$ может меняться от нескольких десятков до нескольких тысяч эВ, поэтому регистрируемые спектры часто условно разделяют на фотоэлектронные и рентгеноэлектронные [191]. Если используется ультрафиолетовое излучение ($5 \text{ эВ} < \hbar\omega < 50 \text{ эВ}$), то говорят о ультрафиолетовых фотоэлектронных спектрах (УФЭС). Обычно используют квант излучения энергией 21.2 эВ, который соответствует линии спектра He (I), или 40.8 эВ (линия спектра He (II)). Если используется рентгеновское излучение ($100 \text{ эВ} < \hbar\omega < 5000 \text{ эВ}$), то говорят о рентгеноэлектронных спектрах (РФЭС). В качестве возбуждающих линий чаще всего используют линии Mg K α с $\hbar\omega = 1254 \text{ эВ}$ и Al K α с $\hbar\omega = 1486.6 \text{ эВ}$. Информативная глубина для РФЭС составляет до 5 нм при использовании стандартного лабораторного оборудования (рентгеновские трубки с Al или Mg анодами) в то время, как в УФЭС глубина анализа составляет несколько атомных слоев, этот метод весьма чувствителен к состоянию поверхности, кроме того, УФЭС имеет более высокое энергетическое разрешение, чем РФЭС.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии основан на явлении фотоэффекта. Когда энергия падающего фотона на поверхность твердого тела $\hbar\omega$ больше работы выхода из твердого тела ϕ , некоторые электроны могут покинуть твердое тело и быть зарегистрированы. В результате поглощения электроном, находящимся внутри твердого тела и имеющим энергию связи $E_{\text{связи}}$, фотона с энергией $\hbar\omega$, электрон выйдет в вакуум с кинетической энергией: $E_{\text{кин}} = \hbar\omega - E_{\text{связи}} - \phi$, причем $E_{\text{кин}}$ отсчитывается от уровня вакуума, а $E_{\text{связи}}$ отсчитываются от уровня Ферми [192]. Это означает, что без учета

эффектов рассеяния электронов и других поправок, энергетическое распределение фотоэлектронов напрямую отражает электронную структуру валентной зоны и основных уровней твердого тела.

Процесс фотоэлектронной эмиссии разделен на три этапа, которые рассматриваются независимо друг от друга [193-194]. На первом этапе происходит возбуждение электронов валентной зоны при поглощении энергии, передаваемой им фотонами, в результате чего электроны переходят в возбужденное состояние выше уровня Ферми. Вторым этапом является транспорт возбужденного электрона к поверхности твердого тела. Последним этапом является выход фотоэлектрона в вакуум через поверхностный потенциальный барьер. РФЭС позволяет определять энергии связи основных уровней в твердом теле. Для каждого элемента существует свой набор уровней с определенной энергией связи. Определяя энергии основных уровней по фотоэлектронным спектрам, можно получить информацию об элементном составе изучаемой системы. Помимо информации об элементном составе образца, метод РФЭС позволяет определять химическое состояние атомов. Формирование химической связи между атомами твердого тела, сопровождающееся перераспределением электронной плотности, может приводить к изменению энергии связи электронов ($E_{связи}$), что естественно будет проявляться и в изменении кинетической энергии фотоэлектронов. Изменение энергии связи при формировании той или иной химической связи называется химическим сдвигом. По величине химического сдвига и его направлению можно судить о типе и силе химического взаимодействия.

Методика РФЭС позволяет провести исследования спектров валентной зоны и определить положение потолка валентной зоны относительно уровня Ферми [195]. Спектр эмитированных фотоэлектронов в шкале кинетических энергий повторяет энергетическое распределение электронов в твердом теле (см. Рисунок 28) [196]. Анализируя количественное распределение фотоэлектронов по их кинетическим энергиям, можно получить прямую экспериментальную информацию о полной плотности занятых электронных состояний твердого тела, сорте и зарядовом состоянии атомов на поверхности исследуемого материала. Также методами РФЭС и УФЭС позволяют оценивать работу выхода материалов при помощи отсечки вторичных электронов. Работа выхода представляет собой разницу между энергией фотонов зондирующего излучения и энергетическим положением отсечки вторичных электронов, как представлено на рисунке 29 [197].

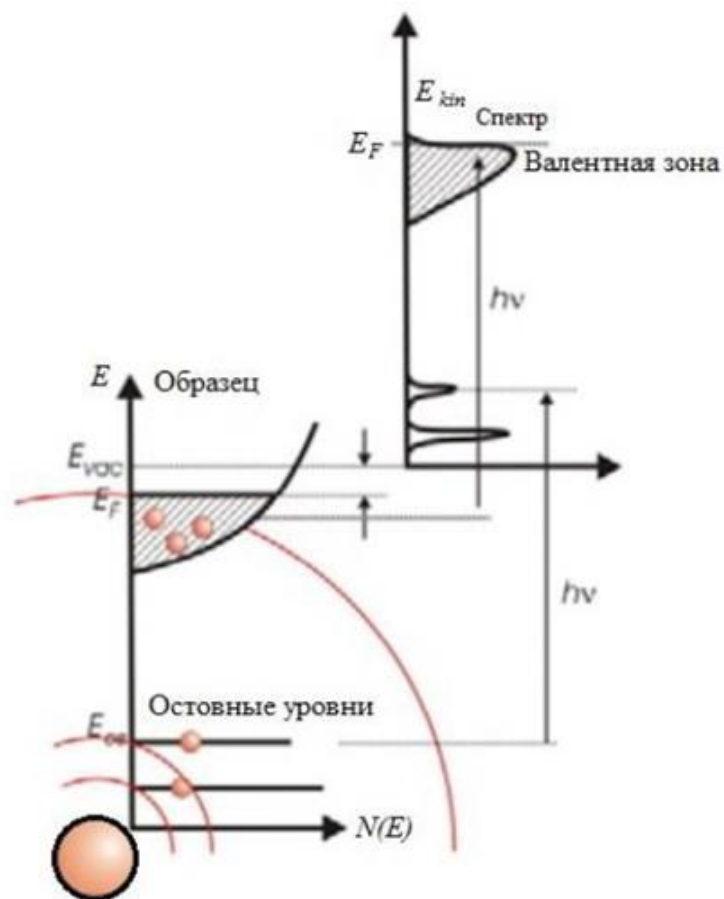


Рисунок 28. – Связь между энергетическими состояниями электронов в твердом теле и энергетическим распределением электронов при фотоэмиссии [196].

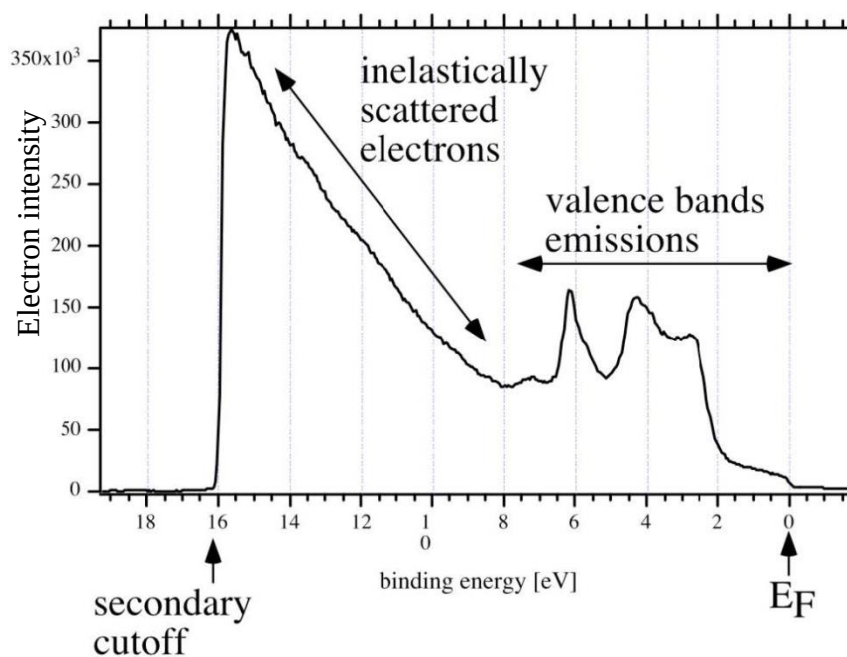


Рисунок 29. – Отсечка вторичных электронов фотоэлектронного спектра поверхности золота [197].

В настоящем исследовании рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия была использована для измерения спектров валентной зоны (для определения потолка валентной зоны относительно уровня Ферми) и работы выхода по отсечке вторичных электронов при помощи установки «Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi» ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» в СПбГУ.

В случае измерений работы выхода по отсечке вторичных электронов, используемых для определения работы выхода материалов, спектры записывали в режиме постоянной энергии пропускания при 10 эВ с размером пятна 650 мкм с шагом 0.10 эВ при числе проходов равном 10.

В случае измерений спектров валентной зоны материалов спектры записывали в режиме постоянной энергии пропускания при 50 эВ с размером пятна 650 мкм с шагом 0.10 эВ при числе проходов равном 50.

2.5. Методика исследования полевой эмиссии

Исследования нанокompозитных многоострийных эмиттеров большой площади, а также одноострийных полевых эмиттеров осуществлены на базе многоканальной компьютеризированной системы регистрации эмиссионных сигналов, и обработки эмиссионных данных в режиме реального времени (real-time), именуемой «полевым эмиссионным проектором», разработанной в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Методика включает в себя сканирование автокатодов высоким напряжением и регистрацию эмиссионных центров на люминофорном экране с последующей обработкой картин свечений люминофора при помощи программ, реализованных в среде LabView. Такой аппаратно-программный комплекс позволяет эффективно изучать различные автоэмиссионные процессы в реальном времени, получать практически все параметры эмиссии, из которых происходит составление полного описания характеристик эмиттера, (паспорта образца), а также получать косвенную информацию о свойствах эмиттера, посредством регистрации сопутствующих физических явлений. Рассмотрим устройство исследовательского комплекса и методику, с помощью которых проводились эксперименты и исследования эмиссионных характеристик.

Для исследования эмиссионных характеристик образец помещается в механизированную измерительную камеру. Общая схема установки показана на рисунке 30а. Камера изготовлена из нержавеющей стали. По бокам камеры расположены четыре фланца, к которым крепятся высоковольтные вводы 1, измерительные вводы 2, смотровое вакуумное окно 4 и подключение к вакууму 10. Исследуемый образец (эмиттер) 3 располагается на специальном металлическом катоде 9. Расстояние между местом

крепления вольфрамовой сетки 5 и катодом регулируется микрометрическим винтом. Над вольфрамовой сеткой на расстоянии 3 мм установлен стеклянный коллектор 6 с ИТО покрытием и слоем люминофора для получения картины распределения эмиссионных наночетров. Длиннофокусный USB микроскоп 7 фиксирует процессы, происходящие в камере через свинцовое вакуумное стекло 4.

На рисунке 30б представлена электрическая схема экспериментальной установки. Схема состоит из нескольких функциональных блоков. Блок 1 формирует синусоидальное напряжение высокой амплитуды с частотой сети (50 Гц). Он состоит из двух автотрансформаторов (Т1 и Т2), управляющих амплитудой напряжения (0 - 250 В), и высоковольтного трансформатора, который повышает это напряжение до величины ~ 10 кВ. Блок 2 представляет собой фильтр низких частот (RC контур: R1 и C1). Далее установлены три последовательно соединенных диода (VD1, VD2 и VD3), которые служат для создания полусинусоидального напряжения. Резистор R2 является защитным. Блок 3 состоит из измерительной камеры и последовательного включенного с ней магазина сопротивления RP2, позволяющего менять проходящий через камеру ток. Напряжение URP2 на RP2, поступающее на канал PS2, пропорционально проходящему через камеру току. Для защиты системы сбора данных от резких скачков тока (наблюдаемых, например, при вакуумных разрядах) установлен супрессор VD4 (ограничитель напряжения). Амперметр FA1 служит для прямого контроля протекающего через камеру тока IА-К. Высоковольтный вольтметр PV1 с пределами измерения от 0 до 7.5 кВ служит для контроля поданного на камеру напряжения. Блок 4 состоит из последовательно соединенных сопротивлений R3 и R4, магазина сопротивлений RP1, подключенного параллельно R4, а также супрессора VD4 для защиты системы сбора данных. Данное соединение позволяет получить на выходе канала PS1 сигнал (URP1), пропорциональный напряжению, приложенному к измерительной камере. Блок 5 служит для регистрации получаемых значений тока и напряжения при помощи осциллографа PG1 и платы сбора данных, на которую выходят измерительные каналы PS1 и PS.

Методика изготовления флуоресцирующего покрытия основана на технологии изготовления кинескопов цветного и черно-белого изображения. По этой методике на предварительно очищенное и обезжиренное (в звуковой ванне при помощи раствора ацетона) металлизированное стекло наносится тонкий слой ортофосфорной кислоты (H_3PO_4). Затем на высушенное на открытом воздухе стекло наносится порошок люминофора «Светосостав – 430» ($ZnS + CdS + Cu$) с зеленым цветом свечения.

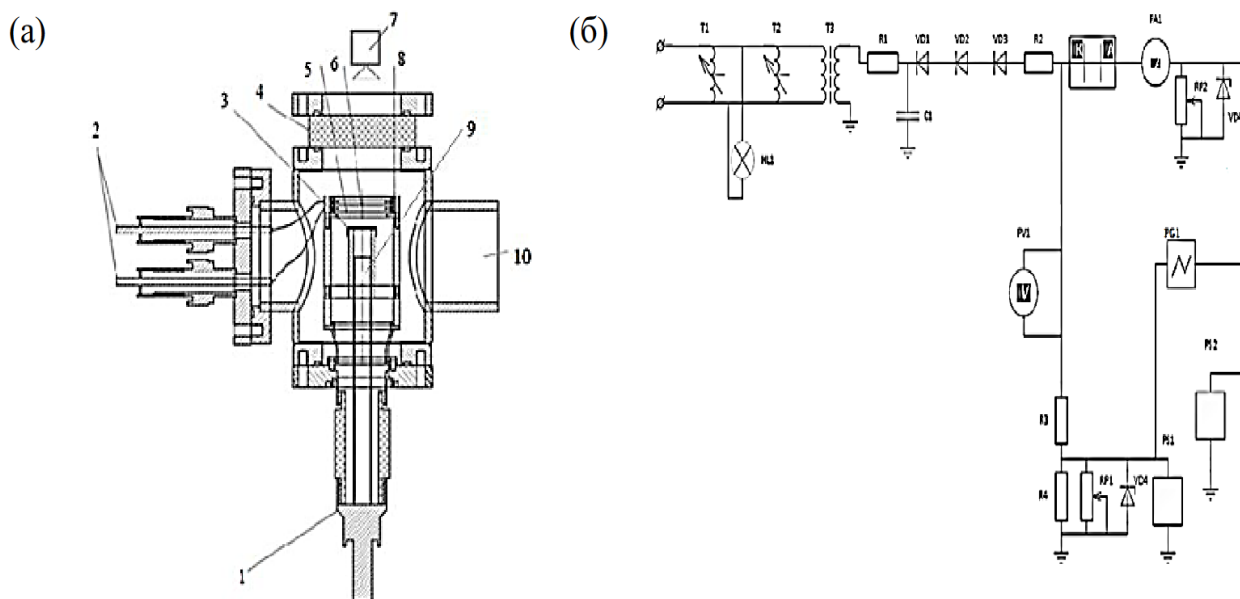


Рисунок 30. – Общая схема установки (а): 1 – высоковольтный ввод, 2 – измерительные вводы, 3 – полевой катод, 4 – толстое вакуумное стекло, 5 – место крепления вольфрамовой сетки, 6 – плоский стеклянный коллектор со слоем люминофора, 7 – длиннофокусный USB-микроскоп (DP-M12 USB eScore), 8 – анодная система, 9 – катод, 10 – разъем для подключения вакуумного насоса; Электрическая схема экспериментальной установки (б). Параметры электрической схемы: T1: 0-250 В; T2: 0-250 В; C2 = 1,7 нФ; VD1, VD2, VD3 – импульсные столбы из кремниевых диффузионных диодов с максимальным импульсным обратным напряжением 6000 В; R1 = 3,9 кОм; R2 = 9,8 кОм; R3 = 30 МОм; R4 = 200 кОм.

К достоинствам методического комплекса можно отнести возможность оценивать параметры эмиссии всего образца в целом, вести измерения ВАХ, как в медленном режиме возрастания и убывания высокого напряжения заданной формы, так и в режиме быстрых ВАХ (одна ВАХ за 20 мс), проводить измерения давления в камере, масс-спектров остаточной атмосферы газов, регистрацию свечений люминофора, распределения эмиссионных центров по площади катода синхронно с измерениями ВАХ. На рисунке 31 представлены возможности измерительного комплекса для эмиссионных исследований. Помимо возможности определения параметров эмиссии по ВАХ, методический комплекс позволяет проводить оценки параметров отдельных эмиссионных центров. Для получения ВАХ отдельных эмиссионных центров используется регистрация и компьютерная обработка картин свечения люминофора.

Компьютерная обработка регистрируемых данных выполняется с использованием программ, созданных на платформе LabView. Программа включает в себя три независимых, но синхронно работающих модуля: модуль получения, записи и обработки видеоизображения полевого эмиссионного проектора; модуль записи и обработки ВАХ;

модуль постобработки собранных данных и вычисления на их основе микроскопических параметров эмиттеров [198].

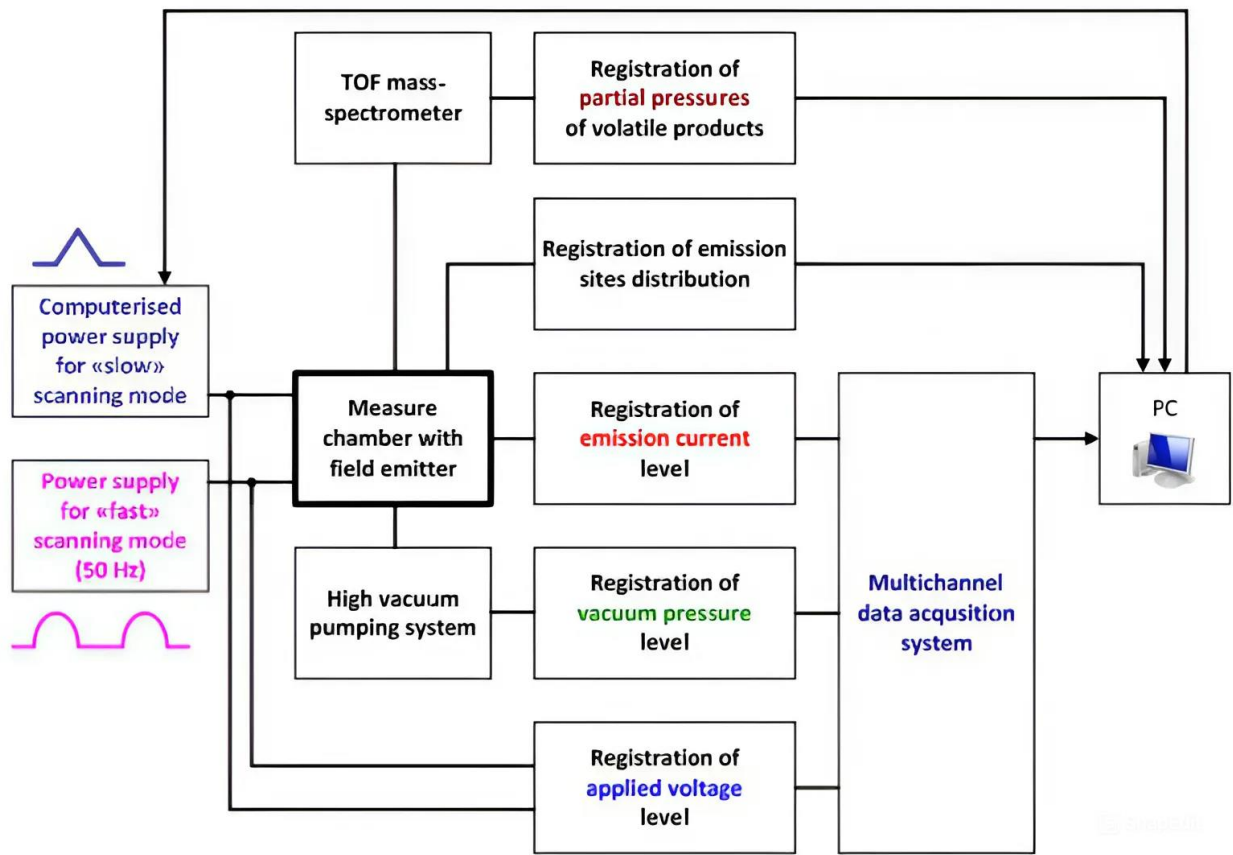


Рисунок 31. — Блок-схема методики полевого эмиссионного проектора с многоканальной системой регистрации данных эмиссии [195].

Предполагается, что уровень яркости каждого эмиссионного центра на картине свечений пропорционален соответствующему локальному эмиссионному току I_{loc} . Таким образом, токовые нагрузки эмиссионных центров могут быть рассчитаны из общего макроскопического тока I , измеренного при помощи модуля записи и обработки ВАХ, при использовании яркости эмиссионных наночентров Y_{es} в виде весовых коэффициентов

$$I_{loc} = Y_{es} \frac{I}{\sum Y_{es}} \quad (11)$$

В результате такой обработки картин свечений мы имеем мгновенное распределение эмиссионных центров по токовой нагрузке. По получаемым гистограммам токовых нагрузок мы можем судить об однородности эмиссии нанокмполитов. Перевод распределения локальных токов в распределение эффективных коэффициентов усиления поля β_{loc} осуществляется при помощи уравнения Фаулера-Нордгейма. Описание методики исследований полевой эмиссии изложено в работе [199].

2.6. Методика компьютерного моделирования электростатических полей методом конечных элементов

В данной работе в качестве среды моделирования был использован программный пакет COMSOL Multiphysics, использующий метод конечных элементов для расчета распределений электрических полей на поверхности острых катодов.

Физический интерфейс Electrostatics использовался для вычисления электрического поля E , электрического поля смещения D и распределения потенциалов V в диэлектриках в условиях, когда распределение электрического заряда ρ известно заранее. Расчет электрических полей происходит при помощи уравнения Пуассона с использованием скалярного электрического потенциала V в качестве зависимой переменной:

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \nabla V) = -\rho, \quad (12)$$

где ϵ_0 и ϵ_r – диэлектрическая постоянная и проницаемость среды, соответственно, $-\nabla V = E$ – напряженность поля, представленная в виде градиента скалярного электрического потенциала, ρ – объемная плотность электрического заряда. Уравнение является стационарным.

В решаемых нами электростатических задачах свободный объемный заряд отсутствует в расчетной области, следовательно, уравнение Пуассона преобразовывается в уравнение вида

$$-\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \nabla V) = 0. \quad (13)$$

В этом случае решается уравнение Лапласа с использованием скалярного электрического потенциала V в качестве зависимой переменной.

Для обеспечения единственности решения уравнения (13) в COMSOL задаются необходимые граничные условиями для искомого потенциала V . В случае двумерной электростатической задачи все возможные граничные условия вида

$$V(x_1, y) = g_1(y), V(x_n, y) = g_2(y), V(x, y_1) = g_3(x), V(x, y_n) = g_4(x) \quad (14)$$

называются граничными условиями первого рода (Дирихле), где x_1, x_n – координаты граничных точек области $x_{\min}, x_{\max}$; y_1, y_n – координаты граничных точек области $y_{\min}, y_{\max}$; g – некоторые непрерывные функции соответствующих координат.

Граничные условия второго рода (Неймана) имеют вид:

$$\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x_1, y} = q_1(y), \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x_n, y} = q_2(y), \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x, y_1} = q_3(x), \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x, y_n} = q_4(x), \quad (15)$$

где q – некоторые непрерывные функции соответствующих координат.

Выводы к Главе 2

Для точного определения вклада различных факторов в автоэмиссию необходимы современные методы исследования, такие как высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектроскопия электронной потери энергии (EELS), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), электронная дифракция по выбранной области, спектрометрия комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющие анализировать структуру и электронное состояние на нанометровом уровне. Более того, необходим комплексный подход, учитывающий как локальные, так и макроскопические свойства материала. Благодаря комплексным исследованиям можно оптимизировать состав и структуру металл-оксидных покрытий на УНТ для создания высокоэффективных автоэмиссионных источников. Широкие возможности описанных методик исследований открывают возможность разработки и верификации теоретических и экспериментальных подходов к исследованию полевых эмиссионных катодов с модифицирующими покрытиями.

Глава 3. Характеризация структуры и электронного строения катодов

В главе 3 представлены результаты комплексной структурной характеристики массивов УНТ различной морфологии, полученных на этапе отработки технологии PECVD синтеза, а также нанокompозитных катодов УНТ/NiO и УНТ/TiO₂. Для катодных структур УНТ/NiO и УНТ/TiO₂ исследованы параметры зонного строения оксидов, такие как работа выхода и строение валентной зоны.

3.1. Изучение массивов УНТ различной морфологии

На рисунке 32 показаны СЭМ изображения массивов УНТ различного вида, полученных на этапе отработки технологии их роста PECVD методом. Образец С1 представляет собой дискретно разнесенные друг от друга УНТ с плотностью размещения $\sim 1.7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (см. Рисунок 32а). Подавляющее большинство УНТ ориентированы вертикально, имеют слегка коническую форму и небольшой разброс по высоте (см. Рисунок 32б). Их усредненная длина составляет более 200 нм. На свободных концах трубок наблюдаются частицы железного катализатора.

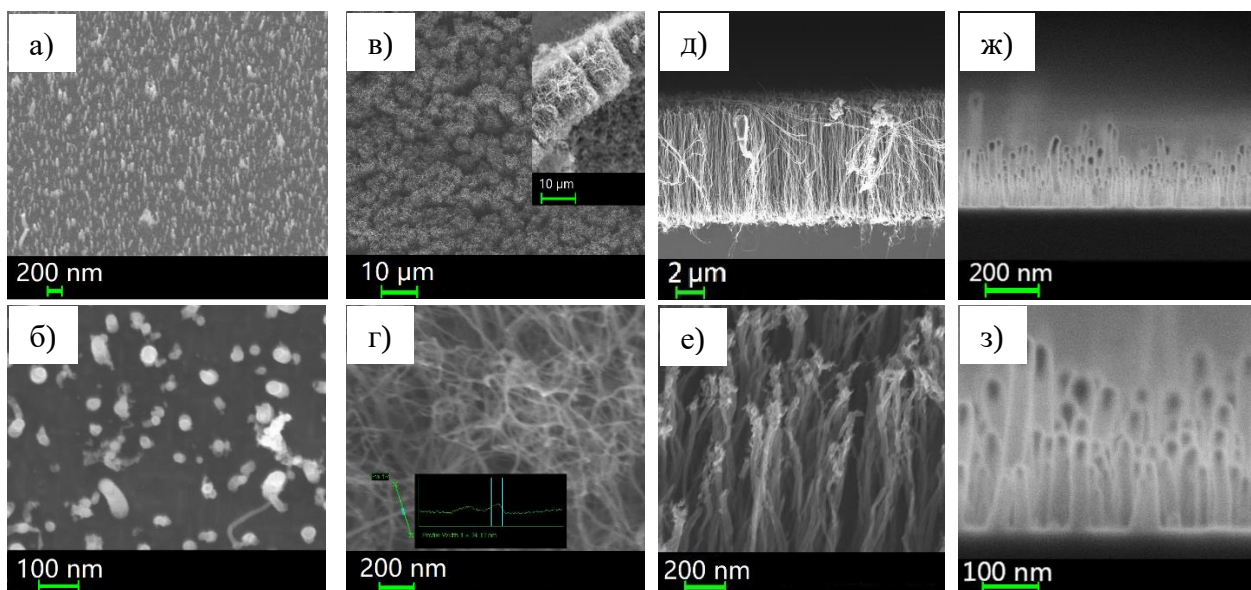


Рисунок 32. – СЭМ изображения различных массивов углеродных нанотрубок: С1 – дискретные вертикально ориентированные короткие УНТ (а), детальное изображение (б); С2 – толстый «ковровый» покров из УНТ (в), детальное изображение (г); С3 – плотный массив с вертикально ориентированными длинными УНТ (д), детальное изображение (е); С4 – плотный массив с короткими трубками (ж), детальное изображение (з).

Образец С2 представляет собой толстое покрытие из УНТ (см. Рисунок 32в). На вставке показано поперечное сечение массива, толщина которого оценена в 20 мкм. Трубки

имеют неоднородное распределение по диаметру со средним значением 12 нм, как показано на рисунке 32г, на концах видны частицы Ni-катализатора. Образец С3 представляет собой сплошной плотный массив УНТ, как показано на рисунке 32д, высота трубок 7 мкм. На рисунке 32е показано их детальное изображение, на котором видно равномерное распределение трубок диаметром 10 нм. На рисунке 32ж показано СЭМ - изображение общего вида Образца С4. Они представляют собой плотный массив коротких трубок со средней длиной 300 нм. Более детальное изображение структур представлено на рисунке 32з. Также стоит подчеркнуть, что в массиве имеются трубки значительных размеров, длина которых как минимум в два раза больше, чем длина остальных трубок. Согласно изображениям, полученным с помощью электронной микроскопии, все УНТ имеют в головке никелевый катализатор.

ПЭМ изображения массивов УНТ, выращенных методом PECVD с использованием каталитического слоя Ni, показали, что углеродные образования действительно представляют собой нанотрубки с одинаковой структурой в каждом образце. На рисунке 33а хорошо видно их внутреннее строение, в котором имеются дефекты роста внутренних стенок, возникшие из-за прохождения частиц катализатора в процессе их роста, из чего можно сделать вывод, что рост УНТ происходил по механизму поднятия частиц катализатора. На детальном изображении на рисунке 33б видно, что Ni-катализатор, расположенный на свободных концах трубок, является монокристаллом и имеет вытянутую форму. На рисунке 33в показано количество стенок нанотрубок, которое достигает 30.

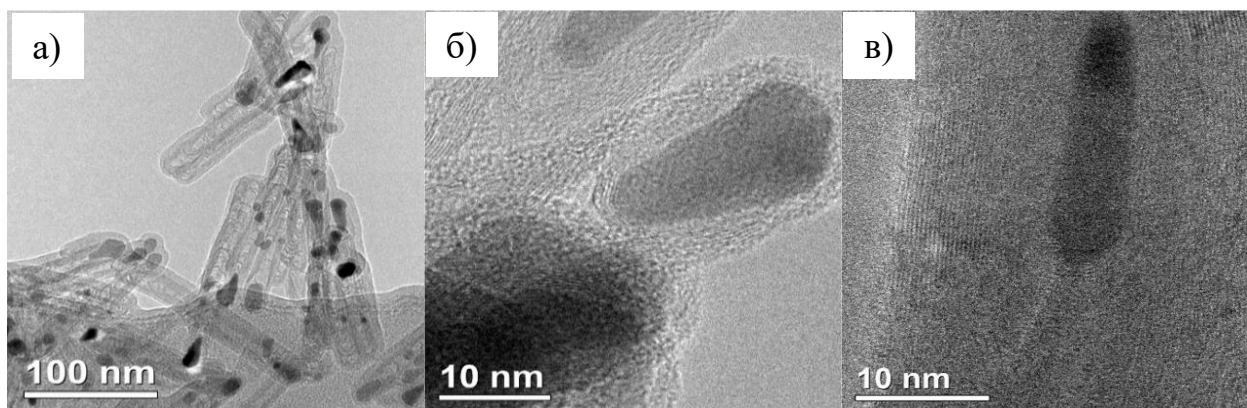


Рисунок 33. – ПЭМ изображения (а) общего вида УНТ, помещенных на углеродную сетку, (б) частиц катализатора в верхней части нанотрубок, (в) внутренней структуры УНТ.

Для исследования химического состава синтезированных УНТ методом PECVD были проведены РФЭС измерения. Выборочный анализ образца С3 методом РФЭС в УНТ показал содержание углерода 91.04% и только 6.47 и 2.49% кислорода и азота, соответственно, что означает высокую степень чистоты полученных нанотрубок в условиях

PECVD-процесса (см. Рисунок 34а). Детальный анализ пика C1s (см. Рисунок 34б) показал наличие следующих связей: sp^2 C=C (284.44 эВ), sp^3 C-C (285.16 эВ), C–O–C (286.35 эВ) и O=C–O (290,68 эВ). Анализ показал отсутствие пика потерь, связанного с возбуждением π -плазмона в структуре УНТ. Спектр O1s (см. Рисунок 34в) имеет две компоненты с энергиями связи C–O–C (532.80 эВ) и O=C–O (531.94 эВ), что согласуется с результатами деконволюции спектра C1s.

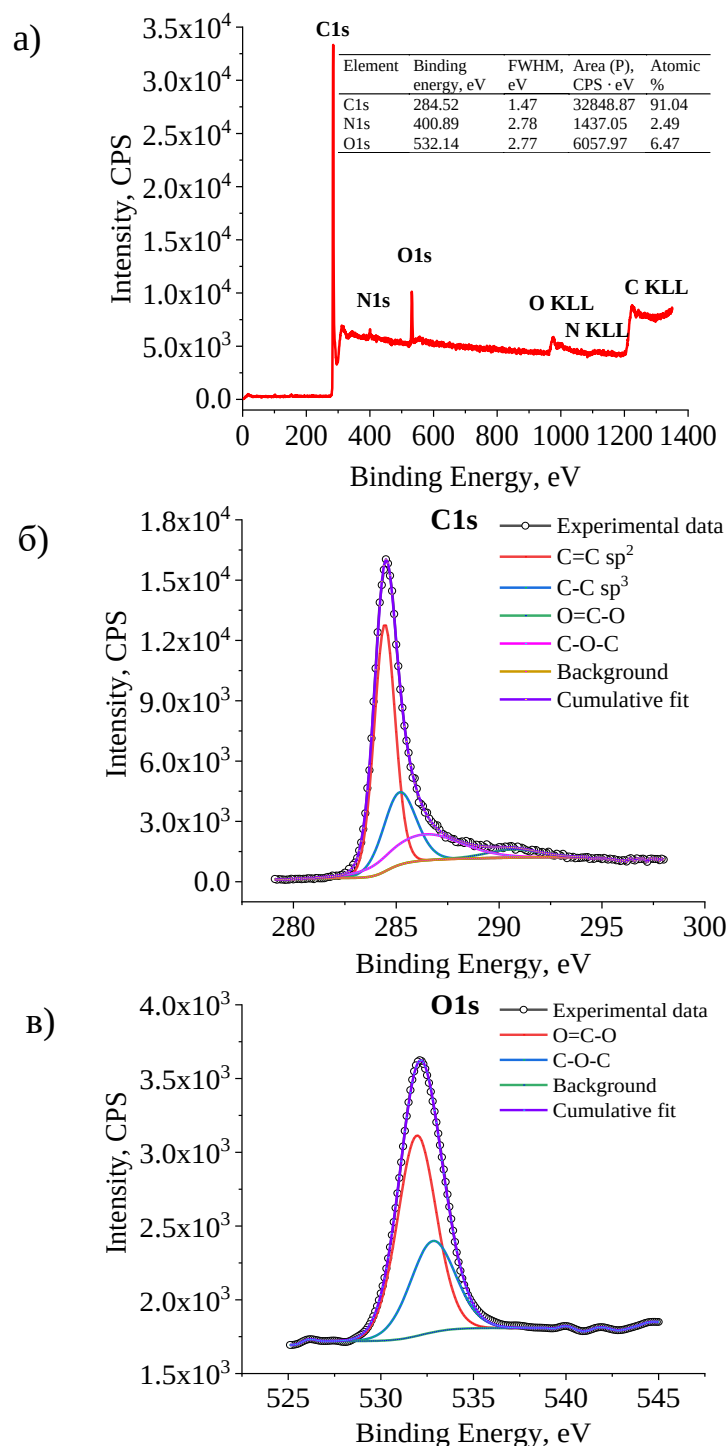


Рисунок 34. –Обзорный РФЭС (а) и РФЭС высокого разрешения пиков C1s (б), O1s (в) для УНТ образца СЗ.

3.2. Характеризация структур нанокompозитов УНТ/NiO

Образцы S1 – S4 представляют собой массивы УНТ, выращенные на Si-подложке методом PECVD, которые покрывают площадь подложки $1 \times 1 \text{ см}^2$ (см. Рисунок 35). СЭМ в широком поле зрения показывает равномерное распределение трубок по поверхности подложки.

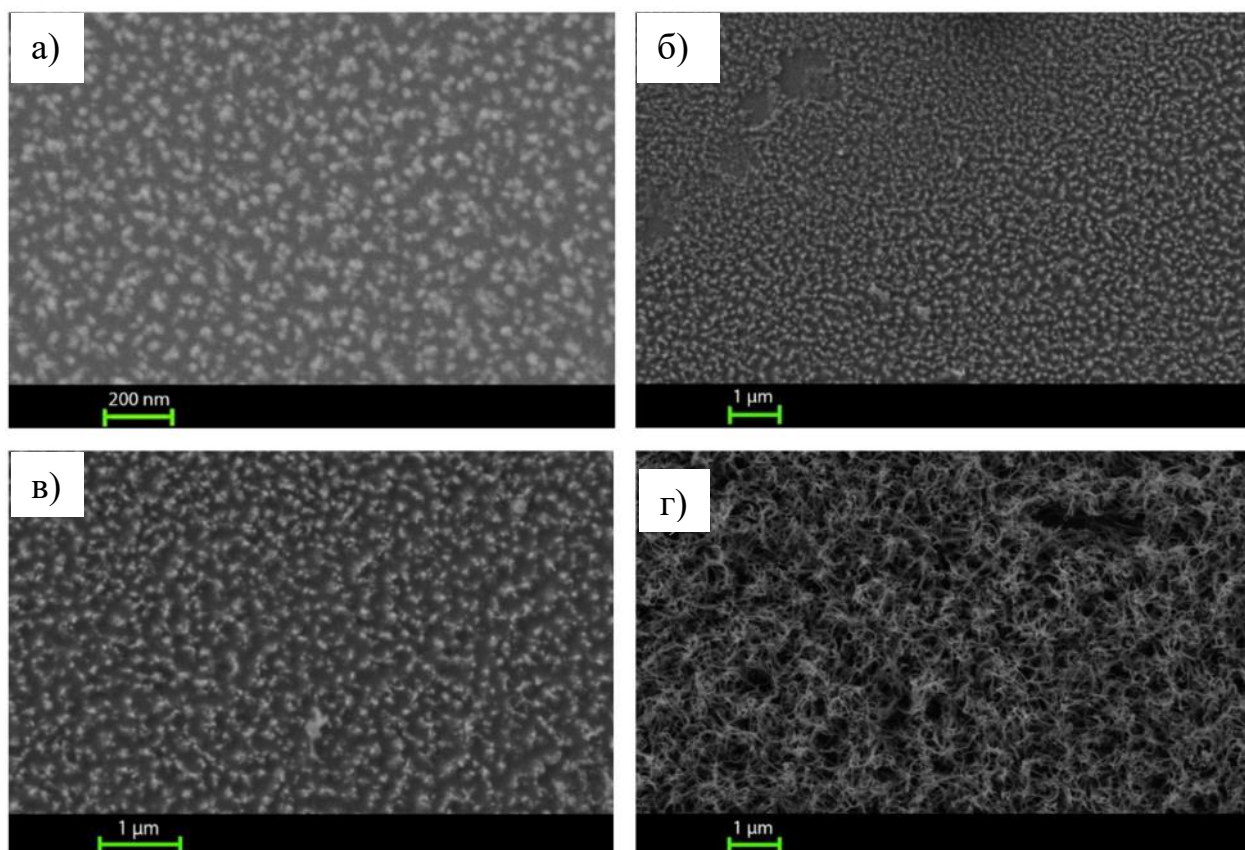


Рисунок 35. – СЭМ изображения образцов S1 (а), S2 (б), S3 (в) и S4 (г).

На рисунке 36 представлены подробные СЭМ изображения образцов с УНТ, использованных в данном исследовании. В один из них входят образцы с ультракороткими массивами нанотрубок, имеющими среднюю длину 300 нм (см. Рисунок 36а). Среди них один образец имеет чистые УНТ (S1) и два образца имеют покрытия NiO толщиной 3.8 нм (S2) и 7.6 нм (S3). Детальное изображение структуры такого типа показано на рисунке 36б. Другой тип структуры включает в себя образец УНТ длиной 7 мкм (см. Рисунок 36в) в качестве контрольного образца. УНТ этого образца покрыты слоем NiO толщиной 3.8 нм (S4). Детальное изображение структуры такого типа показано на рисунке 36г.

ПЭМ изображение для УНТ образца S1 (см. Рисунок 37а) демонстрирует, что Ni-катализатор, расположенный на свободных концах нанотрубок, представлял собой монокристалл и имел вытянутую форму. Для образца S1 четко различимо число стенок УНТ, в среднем равное 30 (см. Рисунок 37б).

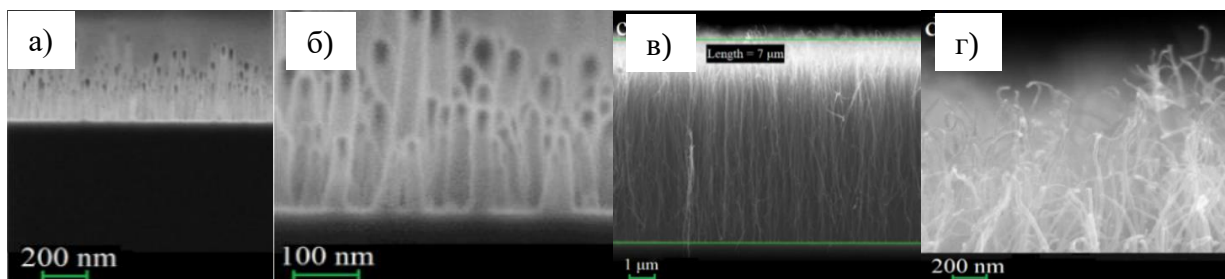


Рисунок 36. – СЭМ изображения структур с ультракороткими нанотрубками (S1-S3) средней длиной 300 нм (а); (б) детальное изображение ультракоротких нанотрубок; (в) – структура с длинными УНТ длиной 7 мкм; (г) детальное изображение структур с длинными нанотрубками S4.

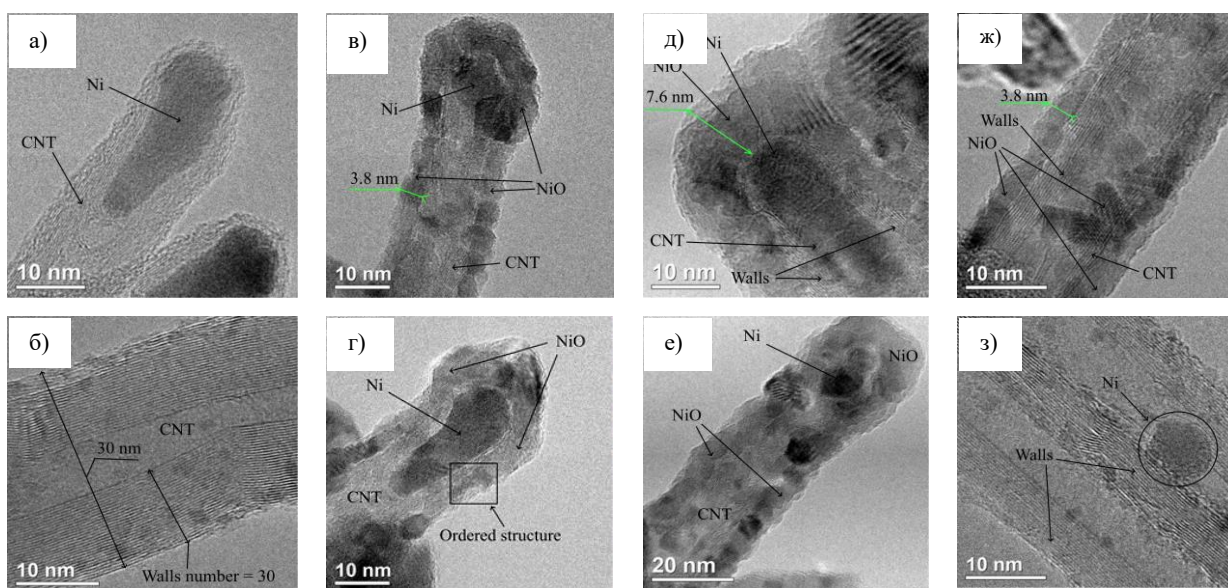


Рисунок 37. – ПЭМ изображения ультракоротких трубок (300 нм) из образца S1 (а, б), S2 (в, г), S3 (д, е) и длинных трубок (7 мкм) из образца S4 (ж, з).

На рисунке 37в-г и 37ж, з представлены ПЭМ-изображения образцов S2 и S4. Как видно из изображений, УНТ покрыты сплошным слоем NiO. Четко различимая граница между внешними стенками трубок и оксидным слоем позволяет оценить толщину оксида примерно в 3.8 нм для S2 и S4. Оксидное покрытие имело поликристаллическую структуру. Также, согласно ПЭМ изображениям, в пленке присутствовала аморфная фаза NiO, не проявившая периодичности в расположении атомов. Композит с большим количеством циклов АСО роста пленки NiO показан на рисунке 37д, е. Изображения показывают, что толщина пленки возросла до 7.6 нм, что привело к увеличению содержания кристаллической фазы в покрытии, а также к увеличению размеров самих кристаллитов NiO.

Электронная дифракции по выделенной области (SAED) (см. Рисунок 38а) свидетельствует о том, что частицы Ni имеют пространственную группы симметрии Fm3m

(ICDD PDF-2, выпуск 2014, № 00-004-0850 [200]), которые находится в вершинах УНТ. Для Ni определены характерные межплоскостные расстояния: {111} (2.04 Å), {200} (1.77 Å), {220} (1.25 Å), {311} (1.07 Å). На рисунке 38б-г видны четко выраженные дифракционные кольца, указывающие на кристаллические характеристики фазы NiO в композите УНТ/NiO до термообработки. Эти кольца можно легко отнести к межплоскостным расстояниям: {101} (2.41 Å), {012} (2.08 Å), {110} (1.48 Å), {113} (1.26 Å), {202} (1.21 Å) и {024} (1.04 Å), характерным ромбоэдрической фазы NiO с пространственной группой R-3m. (166) (ICDD PDF-2, выпуск 2014, № 00-044-1159 [201]).

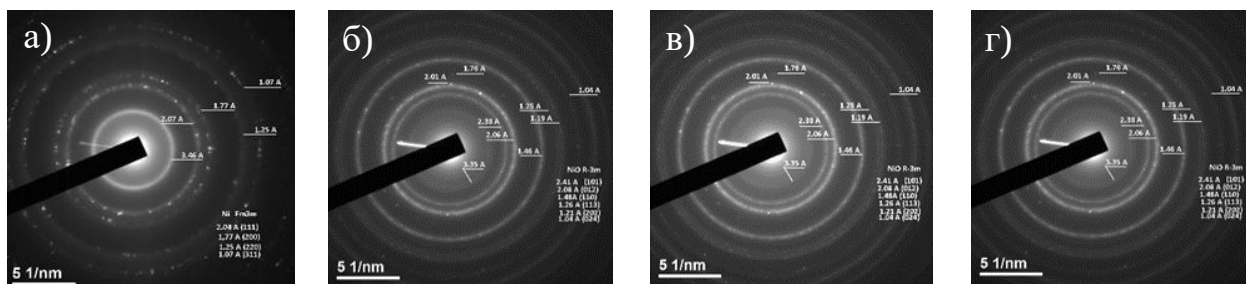


Рисунок 38. – Отдельные области электронограмм для S1 (а), S2 (б), S3 (в) и S4 (г).

Чтобы получить комплексное представление о структуре термообработанных композитов УНТ/NiO, с помощью РФЭС было исследовано химическое состояние элементов в синтезированных продуктах. Для сравнения химического состояния элементов на плоскую кремниевую подложку методом АСО была нанесена пленка NiO толщиной 20 нм (S0). РФЭС-спектры (См. Рисунок 39) отчетливо показывают наличие элементов Ni, O и C в образцах S1, S2, S3, S4 и S0. Кроме того, РФЭС некоторых образцов содержат пики, соответствующие кремнию, из которого изготовлены подложки, а также фосфору, которым легированы подложки.

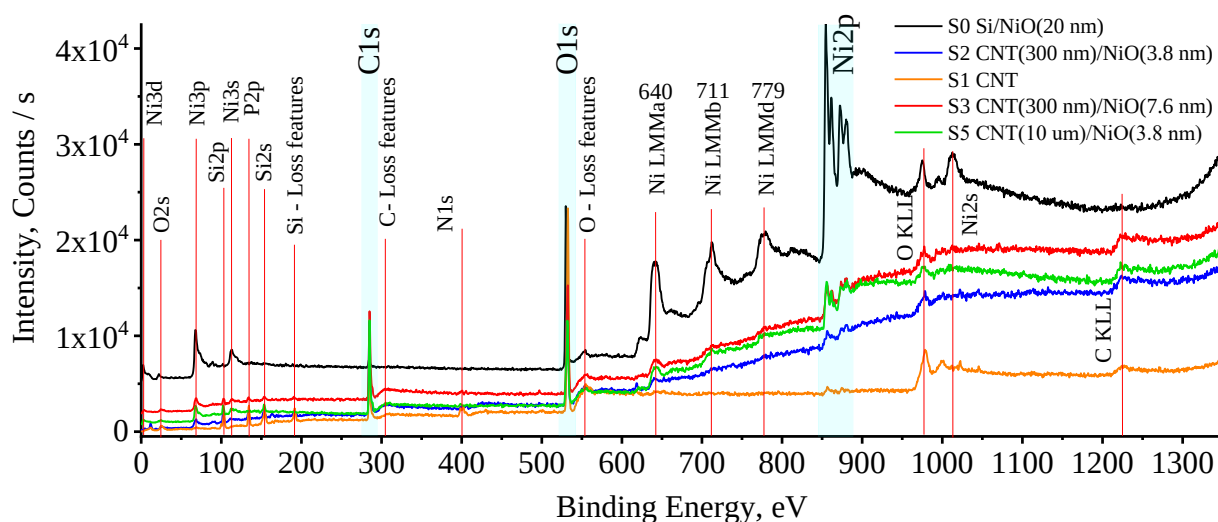


Рисунок 39. – Обзорный РФЭС для образцов S1, S2, S3, S4 и S0

В таблице 3 приведены положения основных пиков, их полуширины, площади и процентное содержание каждого элемента в серии образцов. Замечено, что процентное содержание атомов Ni и O в образце Si/NiO (S0) практически одинаково, что свидетельствует о близком к стехиометрическому составу NiO. В образце S1, где нанотрубки не были покрыты NiO, наночастицы Ni служили катализатором, процентное содержание которого значительно ниже и составило 2%. Это подтверждается спектром, поскольку инкапсулированный Ni обнаруживается в вершинах нанотрубок и в остаточных количествах на подложке Si. По мере увеличения толщины оксида в нанокompозитах, естественно, увеличивается и процентное содержание Ni.

Таблица 3. Химический состав образцов S0-S4.

Пик	ЭС, эВ	FWHM, эВ	Пл. пика, cps·эВ	ат. %	Пик	ЭС, эВ	FWHM, эВ	Пл. пика, cps·эВ	ат. %
S1					S0				
O1s	532.56	2.47	57611.56	50.08	C1s	284.70	1.53	8483.47	26.07
C1s	284.70	1.97	12281.30	27.85	Ni2p	854.17	2.35	159181.1	31.84
Si2p	103.19	2.32	4874.48	11.49	O1s	529.41	1.46	35588.13	42.09
P2p	134.22	2.26	5138.52	8.13	S2				
N1s	401.37	3.06	1413.55	1.99	C1s	284.70	1.73	21870.94	52.93
Ni2p	856.76	3.06	3161.67	0.47	O1s	532.02	2.45	32649.63	30.45
S3					Si2p	102.30	1.92	3055.91	7.73
C1s	284.70	1.80	23512.29	55,41	P2p	133.73	2.19	3030.06	5.15
O1s	531.98	2.54	32952.14	29,90	Ni2p	856.26	2.97	16897.58	2.67
Ni2p	855.72	4.24	38877.93	5,97	S4				
Si2p	102.64	2.59	1928.00	4,74	C1s	284.70	1.69	22252.13	57.45
P2p	133.48	2.55	1845.77	3,05	O1s	531.91	2.33	26938.65	26.81
N1s	399.89	1.32	629.97	0,93	Ni2p	855.17	4.26	47064.32	7.92
					N1s	397.76	2.11	807.25	1.30
					Si2p	102.06	2.11	2404.58	6.49

На рисунке 40а показана деконволюция спектров C1s с различными функциональными группами, включая C-C с энергией связи 285.03 эВ, C-O-C с энергией 286.57 эВ и O=C-O при 288.76 эВ. В спектре O1s имеется четыре пика (см. Рисунок 40а). В соединении NiO можно наблюдать интенсивный пик с энергией связи 529.66 эВ, представляющий взаимодействие между атомами Ni-O. Энергия связи при 533.11 эВ была приписана типичной связи C-O-C, при 531.80 эВ была приписана O = C - O, а пик энергии связи при 531.19 эВ был приписан O-OH. Образец S1 с чистыми УНТ (см. Рисунок 40б), показывает характерные компоненты [202] C1s и положения их при деконволюции: углерод-углеродные взаимодействия, генерируемые sp^2 -гибридизированным C (C=C) при 284.63 эВ; sp^3 -гибридизированный C (C-C, C-H) при энергии 285.1 эВ связан с фотоэлектронами, эмитированными из аморфных атомов углерода; дополнительный пик с относительной площадью 25.48% при энергии 286.26 эВ обусловлен наличием групп C-O-C, а компонент, соответствующий O=C-O, расположен при энергии связи 288.67 ± 1.0 эВ. Плазменные пики при энергии 290 ± 1 эВ, соответствующие потере энергии электронов за счет π -плазменных возбуждений [203], не появились для всей серии образцов. Вероятно, атомарная структура УНТ, полученных в условиях PECVD-процесса, имеет множество дефектов, на которых происходит затухание плазменных колебаний электронов. На рисунке 40б показаны результаты аппроксимации O1s следующими компонентами: нестехиометрическая форма NiO при энергии 530.95 эВ; C-O-C при 533.39 эВ; O=C-O при 532.57 эВ; OH при 531.86 эВ и SiO_x из окисленной подложки Si при 533.02 эВ. Такие же пики появились при деконволюции спектров C1s и O1s образцов (S2-S4) с небольшими сдвигами энергий связи компонентов (см. Рисунок 40в-д).

Для образца S0 (см. Рисунок 41а) положение и форма основного уровня Ni2p, а также аналогичная аппроксимация спектров NiO совпадают с литературными данными [204]. Спектр подтверждает наличие в пленках основных кислородсодержащих соединений NiO и Ni₂O₃. Пики при энергиях связи 853.97, 871.35 эВ соответствуют Ni²⁺. Поэтому было предположено, что пики при энергиях связи 855.63 и 873.04 эВ для областей спектра Ni2p_{3/2} и Ni2p_{1/2} соответственно соответствуют Ni³⁺. Пик Ni²⁺ соответствует связям Ni-O. Ni³⁺ возникает из-за дефицита металла. Ионы Ni³⁺, индуцированные квазилокализованными дырками вокруг вакансий Ni²⁺ в решетке, генерируют проводимость p-типа в тонкой пленке NiO [205]. Пики при энергиях связи 860.82, 863.76 и 866.54 эВ для Ni2p_{3/2} и 877.93, 880.87 и 883.65 эВ для Ni2p_{1/2} являются сателлитами связей Ni-O. Тщательный анализ разложенных РФЭС-спектров показал, что отношение площадей пиков для компонент Ni³⁺/Ni²⁺ эталонного образца S0 свидетельствует о преобладании фазы Ni₂O₃ над фазой NiO.

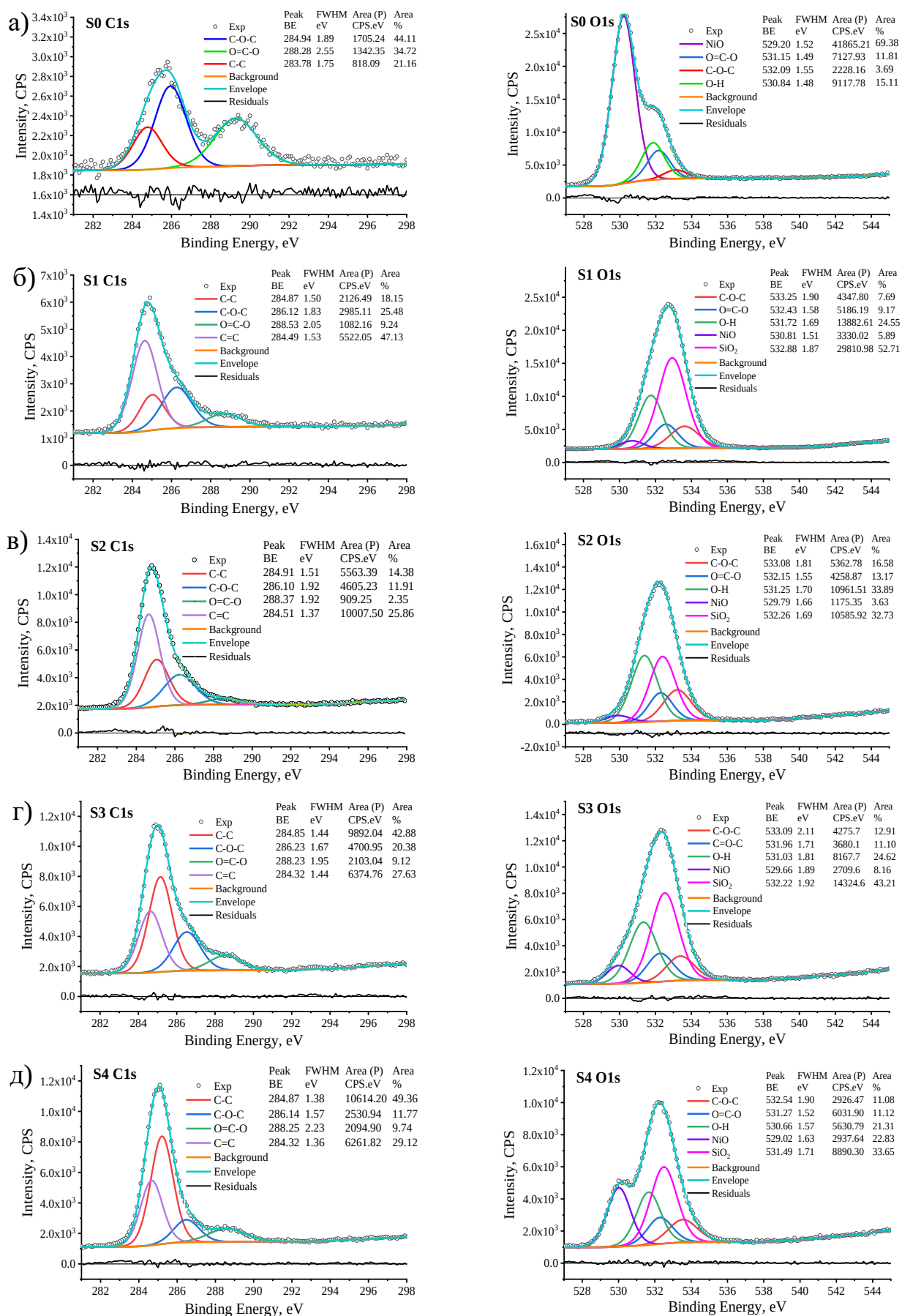


Рисунок 40. – Деконволюция РФЭС высокого разрешения пиков C1s, O1s для образцов S0 (а), S1 (б), S2 (в), S3 (г) и S4 (д).

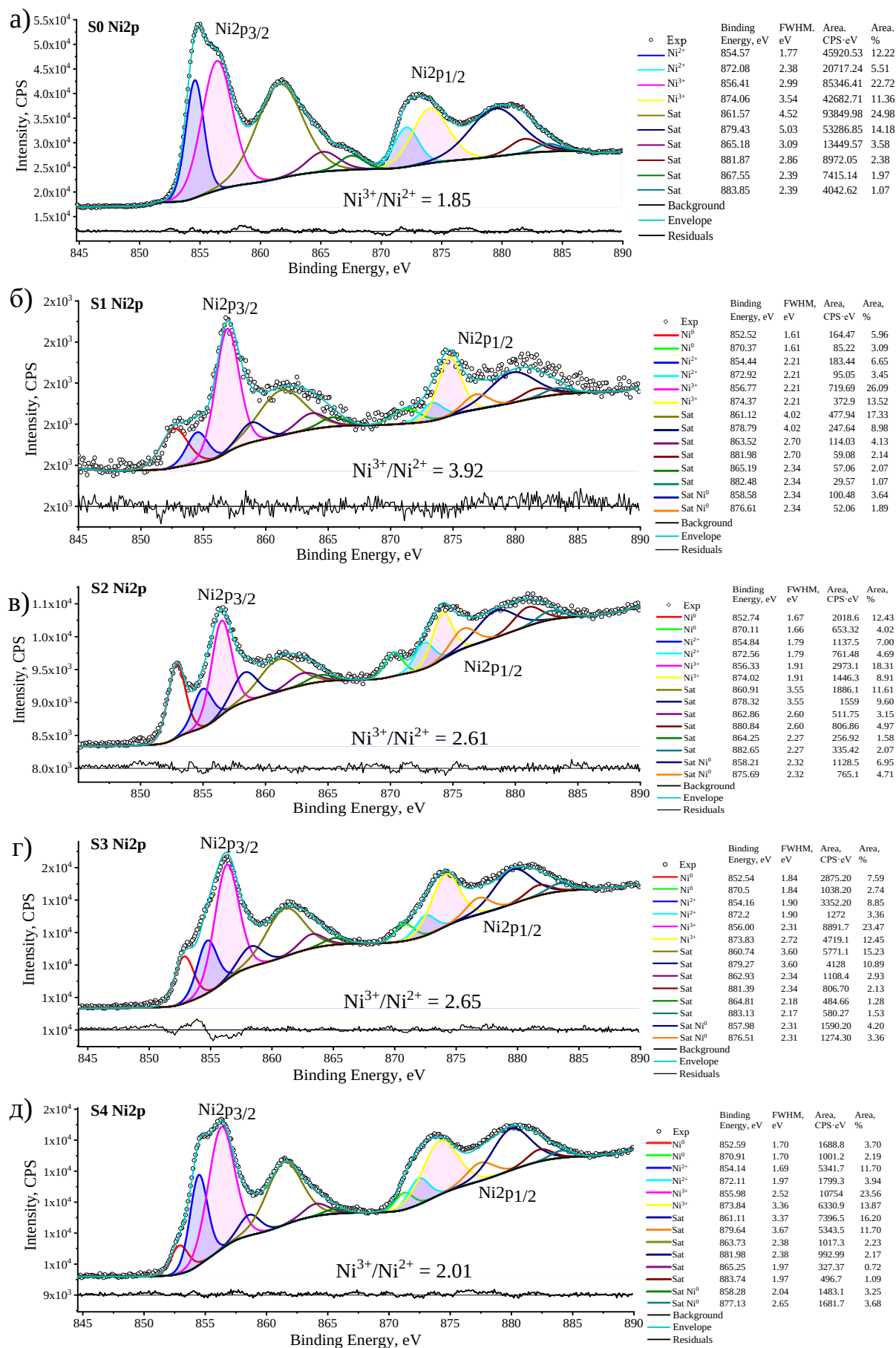


Рисунок 41. – Деконволюция РФЭС высокого разрешения пиков Ni2p для образцов S0 (а), S1 (б), S2 (в), S3 (г) и S4 (д).

Эмпирическую аппроксимацию спектров Ni2p проводили с использованием параметров, полученных из стандартного образца S0, как представлено на рисунке 41б-е. Интенсивность спектров Ni2p для S1 относительно невысока из-за небольшого количества NiO (УНТ, не покрытых NiO), который служил лишь источником Ni-катализатора для роста УНТ. В S1 наблюдался небольшой сигнал от Ni при энергиях связи 852.52 и 870.37 эВ, кристаллиты которого расположены на вершинах УНТ, как показано на рисунке 37а. Интенсивность заметно возрастает для образцов с NiO, нанесенным на УНТ, и возрастает с увеличением их толщины. РФЭС-анализ показал, что спектры Ni2p для всей серии образцов S1-S4 отличаются от аналогичного спектра эталонного образца S0, имеющего состав, близкий к стехиометрическому. В случае образцов C2-C4 при температурной обработке наблюдалось изменение степени окисления Ni в покрытиях NiO. Для этих образцов, отожженных в вакууме при температуре 350 °C, соотношение площадей пиков Ni^{3+}/Ni^{2+} увеличивается (см. Рисунок 41б-д).

Наиболее интенсивная компонента для Ni^{3+} сохраняется, как и в случае образца S0. Условия термообработки УНТ/NiO в вакууме способствуют образованию кислородных вакансий в пленках NiO. Также разница в положении энергий связи Ni-O коррелирует с изменчивостью энергий связи пиков O1s, что указывает на различие в стехиометрическом составе NiO для серий образцов. Кроме того, при термообработке произошло частичное восстановление металлического Ni, что также может быть причиной уменьшения интенсивности пика Ni^{2+} . Также указаны положения пиков, полная ширина на половине высоты (FWHM), расстояние между пиками и проценты занимаемой ими площади (см. Рисунок 41) для соответствующих образцов. В работе [206] был получен другой результат, где увеличение интенсивности пика NiO при уменьшении интенсивности пика Ni_2O_3 наблюдалось во всех спектрах основных уровней с увеличением температуры отжига после осаждения.

На химическое состояние Ni в оксидной пленке влияют условия термообработки и способ получения NiO. В статье [207] было показано, что при различных условиях отжига (в вакууме и атмосфере) для пленок NiO, полученных разными методами, изменяется соотношение площадей пиков Ni^{3+}/Ni^{2+} . Таким образом, в настоящей работе мы приходим к выводу, что NiO при толщинах в несколько нанометров, выращенный методом ACO на УНТ при температуре около 350 °C, может изменять свой фазовый и стехиометрический состав в сторону образования кислородных вакансий, поскольку при этом увеличивается соотношение площадей пиков Ni^{3+}/Ni^{2+} . Различие форм спектров Ni2p наглядно представлено на рисунке 42.

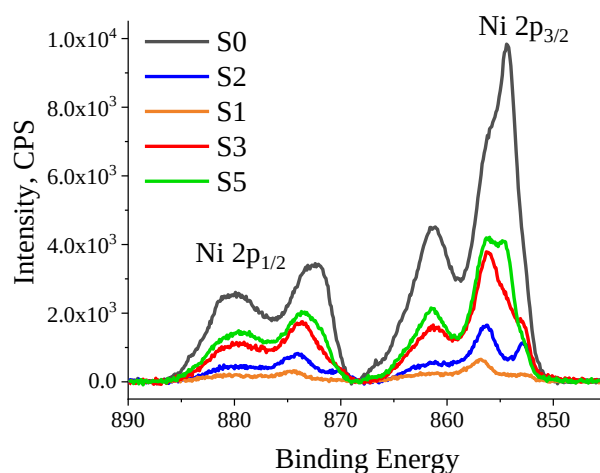


Рисунок 42. – РФЭС-пики высокого разрешения Ni2p для образцов S1, S2, S3, S4 и S0.

Итак, согласно РФЭС, пики Ni2p для всей серии образцов S1-S4 отличался от эталонного образца S0, состав которого был близок к стехиометрическому. Интенсивность линии Ni2p для S1 была сравнительно невелика, так как образец содержал небольшое количество Ni, вероятно частично восстановленного из NiO, который служил катализатором роста УНТ. Интенсивность Ni2p была заметно выше для УНТ с нанесенным NiO и увеличивалась с возрастанием толщины оксида.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (см. Рисунок 43) выявила характеристические для УНТ пики: D (1345 1/см), G (1579 1/см), D' (1604 1/см) и G' (2686 1/см). Отношение интенсивностей пиков D/G (I_D/I_G) контролирует количество структурных дефектов или степень отклонения кристаллической структуры от идеальной гексагонально организованной плоской углеродной сети. Для синтезированных многостенных УНТ методом PECVD выявлено высокое отношение интенсивностей пиков I_D/I_G равное 0.89 для УНТ указывает на достаточно высокую дефектность.

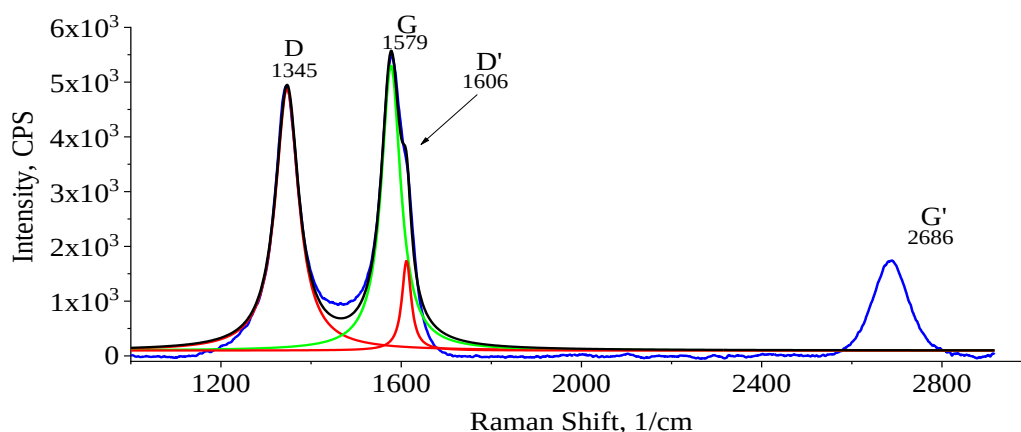


Рисунок 43. – Спектры КРС для УНТ образца S1, измеренные на длине волны возбуждения 580 нм.

Отношение G'/D весьма чувствительно к общему качеству кристаллической структуры графитовой сетки и улучшается с увеличением среднего расстояния между дефектами

и/или дальнего порядка. Соотношения интенсивностей пиков $I_G/I_D = 0.35$ низкое, что указывает на малое расстояние между дефектами в углеродных плоскостях УНТ.

3.3. Характеризация структур нанокompозитов УНТ/ TiO_2

В данном разделе представлены результаты экспериментов по характеризации структур УНТ/ TiO_2 . На рисунке 44 представлены СЭМ - изображения образцов, в которых массивы УНТ имеют одинаковую морфологию. Они представляют собой достаточно толстое покрытие УНТ на Si толщиной до 10 мкм. В1 представляет исходный массив УНТ без покрытий (см. Рисунок 44а, б), В2 (см. Рисунок 44в, г) и В3 (см. Рисунок 44д, е) - УНТ с покрытием TiO_2 .

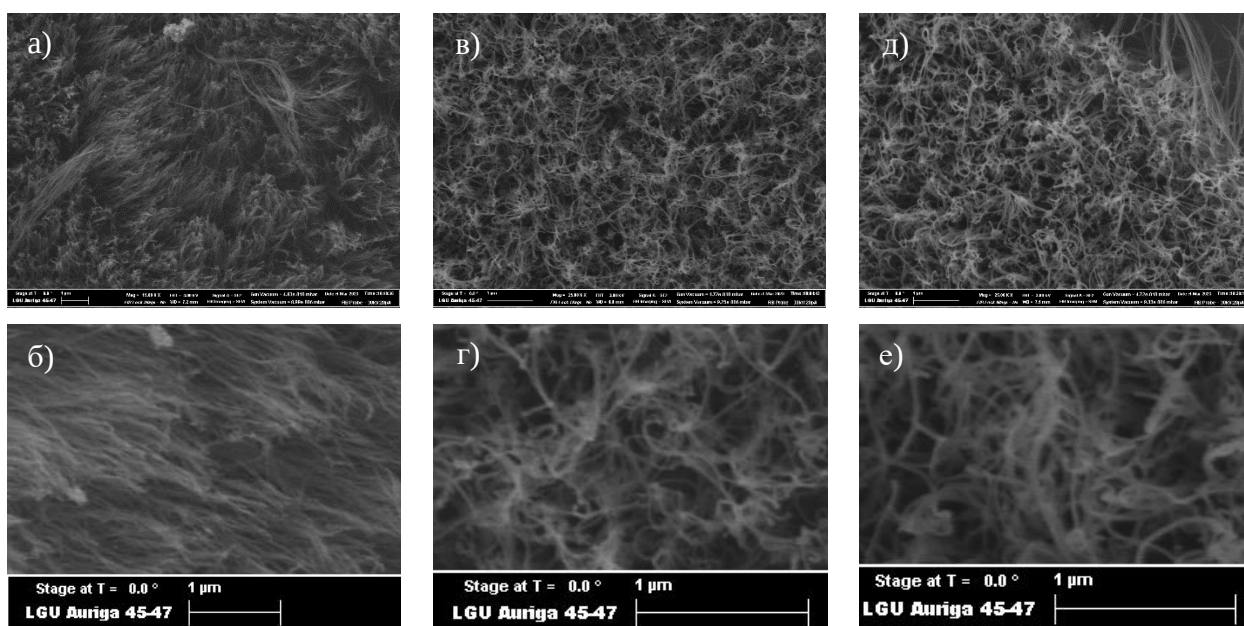


Рисунок 44. – СЭМ-изображения образцов: В1 с исходными УНТ (а-б), В2 – УНТ, покрытые TiO_2 с толщиной оксида 3 нм (в-г) и В3 – УНТ, покрытые TiO_2 с толщиной оксида 6 нм (д-е).

Перейдем к более подробному рассмотрению структуры образцов. На детальных ПЭМ-изображениях видно, что все УНТ имеют в своей вершине никелевый катализатор (см. Рисунок 45а). Карты EELS на рисунке 45г демонстрируют присутствие никелевого катализатора в макушках УНТ. Средний диаметр УНТ в массиве составил 15 нм, среднее число стенок из графеновых слоев около 20. Осаждение пленки TiO_2 на нанотрубки показывает, что на начальных стадиях ее роста для В2 образуются отдельные кристаллиты TiO_2 , как показано на рисунке 45б. Толщина оксида составляет 3 нм. С увеличением толщины пленки (В3) формируется сплошное конформное покрытие (см. Рисунок 45в), равномерно покрывающее нанотрубки вблизи их вершин. При увеличении толщины покрытия TiO_2 до 5 нм (В3) размер и количество кристаллитов TiO_2 в его составе заметно

увеличиваются (Рисунок 45в). Распределение Ti для B3 на рисунке 45е показывает, что покрытие действительно сформировано TiO_2 . Параметр решетки для кристаллитов TiO_2 , оцененный при помощи ПЭМ, составляет 4.18 Å, что соответствует фазе анатаза.

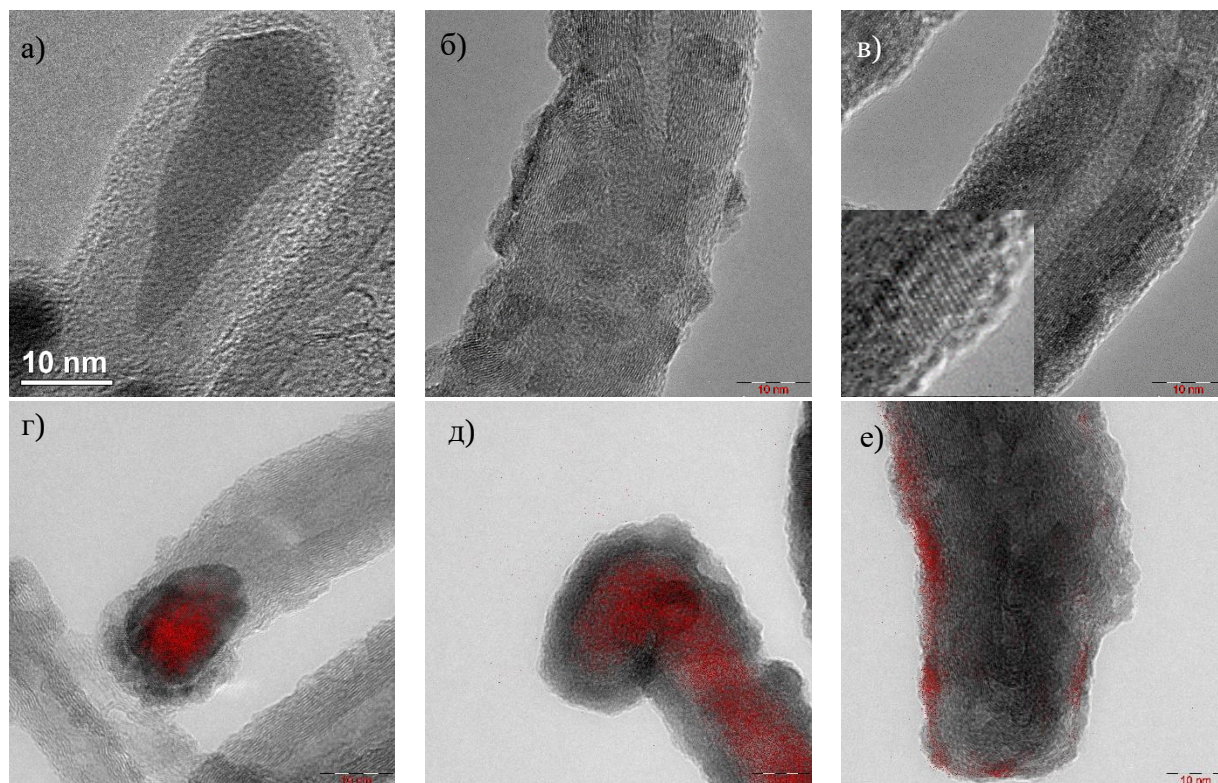


Рисунок 45. – ПЭМ-изображения B1 (а), B2 (б) и B3 (в). Карты EELS показывают наличие Ni катализатора в макушках УНТ (г) и распределение C и Ti для образца B3 (д-е).

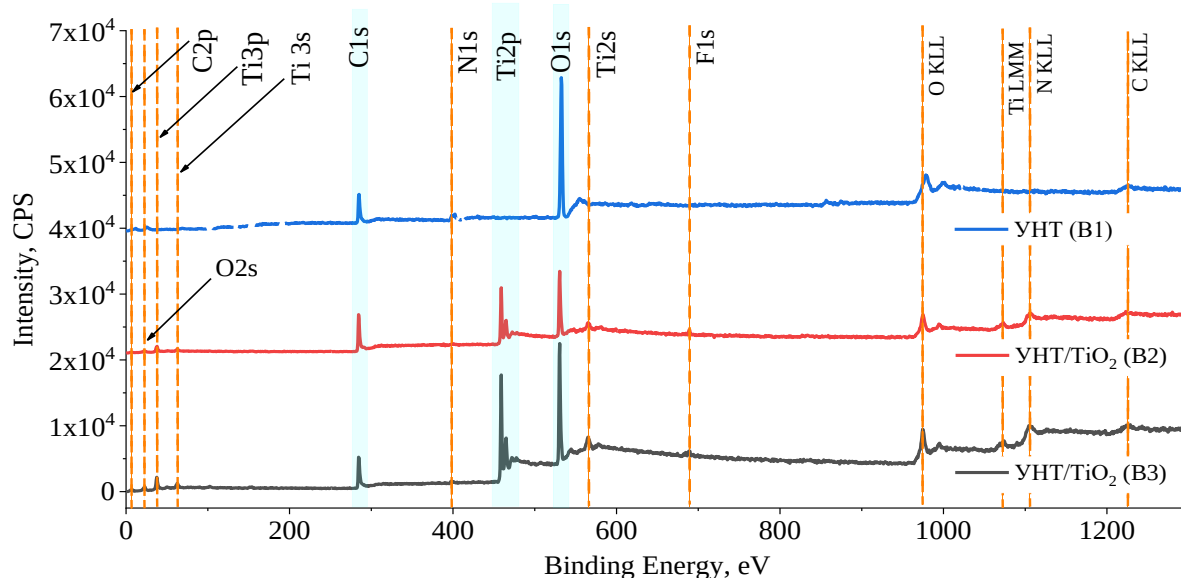


Рисунок 46. – РФЭС для образцов B1, B2 и B3.

Для изучения состава нанокompозитов УНТ/ TiO_2 были проведены исследования химического состава методом РФЭС. Спектры на рисунке 46 демонстрируют наличие во

всех образцах C, O, Ni и следов N. Никель использовался как катализатор роста УНТ. Он инкапсулирован в виде наночастиц в нанотрубках (см. Рисунок 45а), а также находится на поверхности кремниевой пластины. Образцы В2 и В3 включают в себя также и титан. Доля Ti и O ожидаемо растет при переходе от В2 к В3. В таблице 4 приведены положения основных пиков элементов, их полуширина (FWHM) и площадь, а также процентное содержание элементов.

Таблица 4. Химический состав поверхности образцов УНТ/TiO₂.

Пик	Энергия связи, эВ	FWHM, эВ	Площадь пика, cps·эВ	Содержание, ат. %
В1				
C1s	284.52	1.47	32848	91.04
N1s	400.89	2.78	1437	2.49
O1s	532.14	2.77	6057	6.47
В2				
C1s	284.60	1.63	12978	50.22
Ti2p	458.98	1.44	23692	15.20
O1s	530.44	1.62	22098	32.93
F1s	689.03	1.95	1453	1.65
В3				
C1s	284.69	1.89	12221	33.66
O1s	530.39	1.59	40868	43.34
Ti2p	458.94	1.41	44823	20.47
F1s	689.08	2.88	3134	2.53

Образцы В2 и В3 (см. Рисунок 47 а–г), показали характерные для УНТ компоненты C1s и положения их при деконволюции [208]: энергии связи для углерода sp^2 -гибридизации при 284.44 эВ и sp^3 -гибридизации при 285.13 эВ. Также наблюдаются компоненты при энергиях 286.37 эВ и 288.96 эВ, положения которых согласуются с данными в работе [209], где они ассоциированы с группами C-O-C и O=C-O, соответственно. Имеющийся при 291.89 эВ пик обусловлен потерями энергии фотоэлектронами на возбуждение π -плазмонов [203].

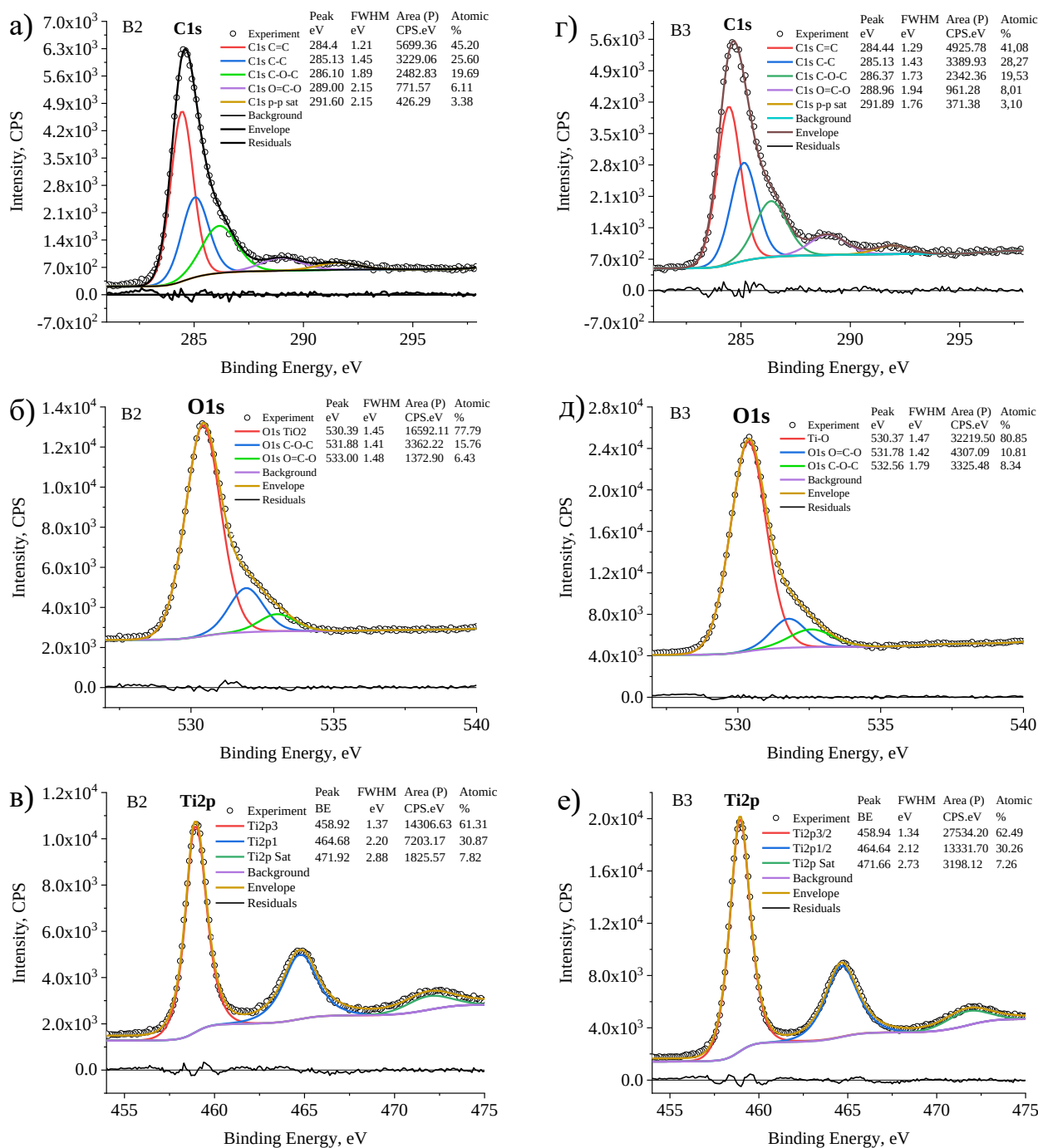


Рисунок 47. – РФЭС пиков C1s, O1s, и Ti2p и их деконволюция для образцов B2 (а – в) и B3 (г – е).

Интенсивный пик, отвечающий химической связи кислорода с титаном, на спектрах O1s находится на уровне энергии 530.37 эВ. Наличие небольшого сигнала кислорода в группах C-O-C и O=C-O проявляется при 531.78 и 532.56 эВ (см. Рисунок 47б, д). Участки спектра для Ti2p образцов B2 и B3 (см. Рисунок 47в, е) имеют типичный вид для TiO₂ [210]. Химические связи Ti с O расположены на энергиях 471.66 и 464.64 эВ и относятся к уровням Ti2p_{3/2} и Ti2p_{1/2}. В данном случае также наблюдается дополнительный

сателлитный пик $Ti2p$ с энергией связи 458.94 эВ. Анализ спектров показал, что состав TiO_2 для образцов В2 и В3 близок стехиометрическому.

3.4. Исследование энергетических параметров зонного строения УНТ/ NiO

Для изучения закономерностей и механизма полевой эмиссии нанокompозитных катодов, представляющих собой УНТ, покрытые нанометровыми пленками оксидов металлов (УНТ/ MeO), в данном разделе проведены серии уточняющих измерений энергетических параметров их зонного строения. Контролировались структура валентных зон (ВЗ) и значения работы выхода (ϕ) оксидных покрытий нанокompозитных структур УНТ/ NiO . На рисунке 48а показан спектр ВЗ, соответствующий чистым УНТ [211] образца S1. Эталонный образец S0 также имел спектр ВЗ для NiO , близкий к справочным данным, у которого потолок валентной зоны (ПВЗ) находился на уровне 0.48 эВ. В термообработанных образцах S2-S3 выявлены изменения структуры валентной зоны нанокompозитов УНТ/ NiO , связанные с изменением химического состава. Для образца S4 форма ВЗ была близка к спектру эталонного образца пленки NiO , а ПВЗ составил 1.05 эВ.

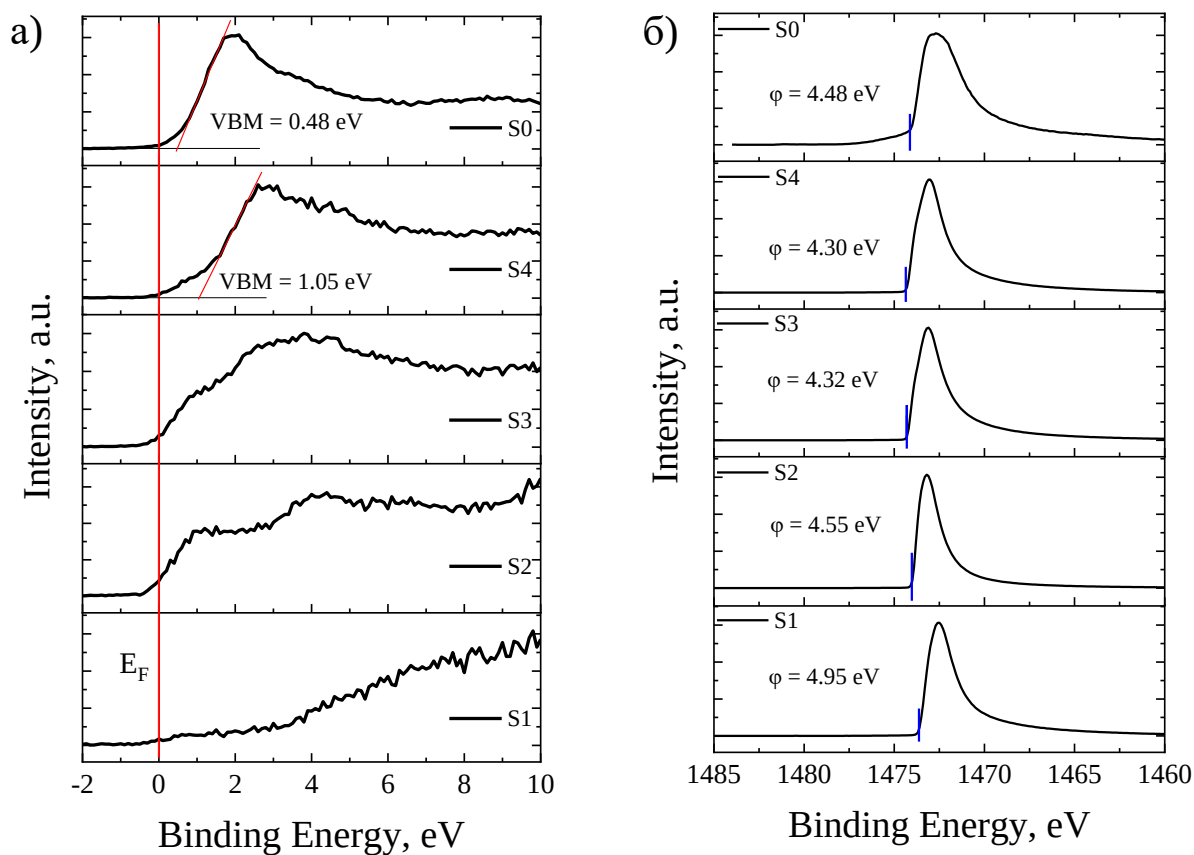


Рисунок 48. – Спектры валентной зоны (а) и работы выхода ϕ , определенные по отсечкам вторичных электронов (б), измеренные методом РФЭС для образцов S0-S4.

Далее мы измерили работу выхода ϕ для чистых УНТ без нанесения оксидных покрытий. На рис. 48 (б) показаны спектры S1, полученные отсечкой вторичных электронов методом РФЭС. Как видим, работа выхода составила 4.95 эВ и находилась в диапазоне 4.6 – 5.0 эВ, описанном в литературе [212]. Кроме того, спектральный анализ ясно показал, что пленка NiO толщиной 20 нм на подложке Si (S0) имеет значение работы выхода 4.48 эВ. На рисунке 48б наблюдалось уменьшение работы выхода для нанокompозитов УНТ/NiO (S2-S4) после термической обработки при температуре 350 °С в вакууме. Для термообработанных композитов УНТ/NiO работы выхода составили 4.55 и 4.32 эВ при толщинах слоев NiO 3.8 и 7.6 нм, соответственно. Контрольный образец S4 обладал работой выхода 4.30 эВ, что было близко к работе выхода для нанокompозита S3.

В различных литературных источниках указывается, что работа выхода тонких слоев NiO, полученных методом АСО, варьируется. Например, в статье [33] она равна 4.45 эВ. В результате, по сравнению с массивами чистых нанотрубок S1, спектры на рис. 48б демонстрируют, что нанокompозитные структуры УНТ/NiO имеют меньшие значения работы выхода, чем чистые УНТ, а также меньшие значения по сравнению с литературными данными для аналогичных композитов. Смещение положения энергий связей Ni-O и увеличение соотношения площадей пиков $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ означает образование кислородных вакансий в пленках NiO, что приводит к уменьшению работы выхода в термообработанной серии образцов C1-C4. Уменьшение работы выхода и смещение основных пиков Ni2p, O1s и валентного, вероятно, являются результатом изменения положения уровня Ферми оксида из-за присутствия кислородных вакансий. В [180] также было показано, что из-за наличия большого количества дефектов в виде кислородных вакансий в структуре NiO может произойти снижение работы выхода до 4.26 эВ. В работе [206] получен противоположный результат: работа выхода $\text{Ni}_x\text{O}_{1-x}$ увеличивается с 3.4 до 5.1 эВ. При этом, в отличие от настоящей работы, интенсивность пика NiO относительно Ni_2O_3 увеличивается с увеличением температуры отжига. Вполне вероятно, что разные температурные условия обработки могут привести к различиям в соотношении площадей пиков $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, что приведет к увеличению или уменьшению работы выхода. Очевидно, что работа выхода имеет корреляцию с химическим составом оксида, что позволяет регулировать ее с помощью термообработки при различных температурах. Детальное исследование локальных распределений работ выхода нанокompозитов такого типа по поверхности эмиттеров представляет научный интерес и выходит за рамки настоящего исследования.

3.5. Исследование энергетических параметров зонного строения УНТ/TiO₂

Контроль строения валентной зоны и работы выхода поверхности образцов показал следующее. Спектр валентной зоны образца В1 показан на рисунке 49а, который характерен для УНТ [208]. Спектры валентной зоны для образцов В2 и В3 заметно отличаются от первого случая и очень близки между собой. Положения ПВЗ относительно уровня Ферми составили 3.11 эВ для образца В2 и 3.13 эВ для В3. Спектры валентной зоны и положения ПВЗ свидетельствуют о том, что полученные покрытия TiO₂ на УНТ имеют n-тип проводимости [213].

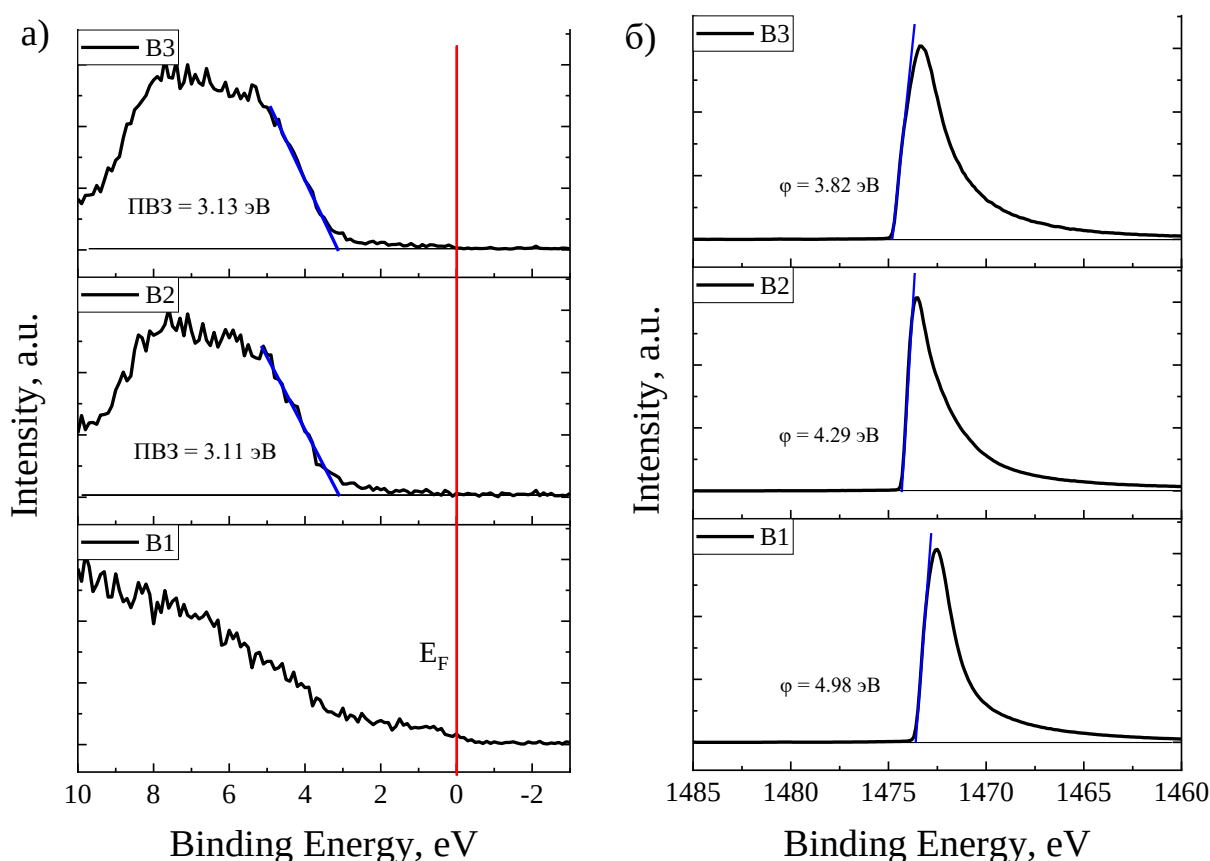


Рисунок 49. – Спектры валентной зоны (а) и области отсечки вторичных электронов (б) для образцов В1, В2 и В3.

Для измерения работы выхода ϕ образцов использовались спектры РФЭС, полученные в окрестностях отсечек вторичных электронов (см. Рисунок 49б). Для УНТ образца В1 работа выхода составила 4.98 эВ и находилась в диапазоне 4.6 – 5.0 эВ, описанном в литературе [212]. Образцы В2 и В3 обладали работой выхода 4.29 и 3.82 эВ. Различие в электронном строении поверхности нанокompозитов УНТ/TiO₂, в частности, в ϕ может быть связано с влиянием толщины оксидной пленки, равной 3 нм для образца В2 и 6 нм для В3. Снижение ϕ при нанесении TiO₂ на УНТ проявлялось в раннем исследовании [181], где для чистых УНТ она была 4.41 эВ, а при нанесении 20 нм слоя TiO₂ работа выхода

составила 4.23 эВ. В работах [181-182] также было показано, что работа выхода АСО-слоев TiO_2 на гладких подложках лежала в диапазоне 4.0-4.27 эВ. Таким образом, переход к структурам типа УНТ/ TiO_2 привел к ожидаемому уменьшению работы выхода электронов за счет оксида.

Выводы к Главе 3

В результате отработки технологии синтеза УНТ в процессе PECVD с участием катализаторов получены массивы УНТ с разными морфологиями. Среди них можно выделить: дискретные вертикально ориентированные короткие УНТ общей длиной 200 нм; толстый покров из УНТ, толщина которого достигает 20 мкм; плотный массив с вертикально ориентированными длинными УНТ с общей длиной 7 мкм и плотный массив с короткими неоднородными по длине нанотрубками со средней длиной 300 нм.

Для синтезированных УНТ число внутренних стенок в среднем достигает 30 при диаметре 30 нм. Выборочный анализ одного из образцов с УНТ методом РФЭС показал содержание углерода 91.04% и только 6.47 и 2.49% кислорода и азота, соответственно, что означает высокую степень чистоты получаемых углеродных нанотрубок в условиях синтеза данного PECVD процесса. Детальный анализ углеродного и кислородного пиков показал наличие связей углерода с кислородом, что свидетельствует о небольшой степени окисленного состояния УНТ.

При помощи спектров комбинационного рассеяния проведена оценка структурного совершенства синтезированных УНТ методом PECVD. Высокое отношение пиков $I_D/I_G = 0.89$ для многостенных УНТ, указывает на то, что их структура содержит достаточно высокую плотность дефектов. Низкие соотношения пиков $I_G/I_D = 0.31$ и $I_G/I_G = 0.35$ указывает на низкое кристаллическое качество и масштаб, на котором распространяется графитовый порядок УНТ, соответственно.

Работа выхода для массивов чистых УНТ, полученных методом PECVD, согласно методу РФЭС по отсечке вторичных электронов, составила 4.95-4.98 эВ, которая, согласно данным литературы, находятся в диапазоне 4.6 – 5.0 эВ.

Тонкие пленки NiO , нанесенные на УНТ методом АСО, характеризовались как конформные, однородные по толщине и состоящие, согласно SAED, из одной ромбоэдрической фазы. Предложена эмпирическая аппроксимация рентгеновских фотоэлектронных спектров $\text{Ni}2p$, на которых выделены пики при энергиях связи 853.97, 871.35 эВ, соответствующие Ni^{2+} , пики при энергиях связи 855.63 и 873.04 эВ для областей спектра $\text{Ni}2p_{3/2}$ и $\text{Ni}2p_{1/2}$ соответствуют Ni^{3+} . Пики при энергиях связи 860.82, 863.76 и

866.54 эВ для $\text{Ni}2p_{3/2}$ и 877.93, 880.87 и 883.65 эВ для $\text{Ni}2p_{1/2}$ являются спутными для связей Ni-O. Тщательный анализ разложенных РФЭС-спектров показал, что соотношение площадей пиков $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ для эталонного образца NiO на Si, не подвергнутого термообработке, означает преобладание фазы Ni_2O_3 над фазой NiO.

Исследование химической структуры термообработанных нанокompозитных катодов УНТ/NiO при 350 °C методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что соотношение площадей пиков $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ увеличилось по сравнению с эталонным образцом NiO. Обнаружено различие в положении энергий связи пиков Ni-O, коррелирующее с изменением энергий связи пиков O1s. Установлено, что условия термообработки УНТ/NiO в вакууме способствуют частичному переходу Ni^{2+} в металлический Ni и образованию кислородных вакансий в пленках NiO, приводящих к образованию нестехиометрического $\text{Ni}_x\text{O}_{1-x}$.

Контролировались структура валентных зон оксидных покрытий нанокompозитных структур УНТ/NiO при термическом отжиге при температуре 350 °C. Спектр валентной зоны для пленки NiO, выращенной на кремниевой подложке, согласно литературным источникам, близок к эталонному спектру и имеет потолок валентной зоны на уровне 0.48 эВ. В термообработанных образцах УНТ/NiO при температуре 350 °C выявлены изменения структуры валентной зоны нанокompозитов УНТ/NiO, связанные с изменением химического состава. Для образца УНТ/NiO (7.5 нм) форма спектра валентной зоны была близка к спектру эталонного образца пленки NiO, а положение потолка валентной зоны составило 1.05 эВ.

РФЭС анализ показал, что пленка NiO толщиной 20 нм на подложке Si имеет работу выхода 4.48 эВ. Показана тенденция к снижению работы выхода нанокompозитов УНТ/NiO после термообработки при 350 °C в вакуумной камере, которая ниже по сравнению с чистыми УНТ и исходной пленкой NiO на кремнии. Для термообработанных композитов УНТ/NiO работы выхода составили 4.55 и 4.32 эВ при толщинах слоев NiO 3.8 и 7.6 нм, соответственно. Контрольный образец УНТ/NiO (7.6 нм) имел работу выхода 4.30 эВ, что близко к работе выхода образца УНТ/NiO (3.5 нм).

Работа выхода может быть уменьшена за счет наличия кислородных вакансий в нестехиометрическом NiO, о чем свидетельствуют сдвиги основных пиков $\text{Ni}2p$, O1s и спектра валентной зоны, что является результатом изменения положения уровня Ферми пленки $\text{Ni}_x\text{O}_{1-x}$ после термообработки. Ее снижение также возможно и в результате частичного восстановления Ni, что способствует изменению электронной структуры пленок оксидов металлов и, как следствие, приводит к уменьшению работы выхода $\text{Ni}_x\text{O}_{1-x}$ пленки.

Тонкие пленки TiO_2 , нанесенные на УНТ методом атомно-слоевого осаждения, характеризовались как конформные, однородные по толщине и состоящие из одной фазы - анатаза. Толщины покрытий TiO_2 , согласно ПЭМ, составили 3 и 6 нм для структур УНТ/ TiO_2 .

Участки спектра для $\text{Ti}2p$ образцов УНТ/ TiO_2 (3 нм) и УНТ/ TiO_2 (6 нм) имеют типичный вид для TiO_2 . Химические связи титана с кислородом расположены на энергиях 471.66 и 464.64 эВ и относятся к $\text{Ti}2p_{3/2}$ и $\text{Ti}2p_{1/2}$, соответственно. Присутствует спутанный пик $\text{Ti}2p$ для энергии связи 458.94 эВ. Количественный анализ показал, что состав TiO_2 образцов близок стехиометрическому. Нанесенные пленки TiO_2 на УНТ стабильны и воспроизводимы по химическому составу независимо от их толщины.

Спектры валентной зоны для образцов УНТ/ TiO_2 с толщинами оксида 3 и 6 нм очень близки между собой и соответствуют стехиометрическому TiO_2 . Уровни для потолка валентной зоны относительно уровня Ферми составили 3.11 и 3.13 эВ для образцов УНТ/ TiO_2 (3 нм) и УНТ/ TiO_2 (6 нм), соответственно, что характерно для n-типа собственной проводимости TiO_2 .

Согласно методике отсечки вторичных электронов, реализованной РФЭС, работы выхода для нанокompозитов УНТ/ TiO_2 с толщинами оксидного слоя 3 нм и 6 нм составили 4.29 и 3.82 эВ, соответственно. Уменьшение работы выхода электронов, вероятно, в основном связано с более низкой работой выхода TiO_2 , которая, согласно литературным данным, находится на уровне 4.0-4.27 эВ, по сравнению с УНТ. Полученные в данной главе результаты опубликованы в работах [7а - 10а].

Глава 4. Экспериментальные исследования полевой эмиссии

В главе 4 проведена проверка условий измерений вольтамперных характеристик полевой эмиссии, включающая исследования влияния межэлектродного расстояния на ВАХ эмиссии полевых катодов, определение эффективных параметров эмиссии и накопление их статистических распределений, регистрация картин свечений люминофорного экрана, визуализирующих местоположение эмиссионных центров многоострийных автокатодов. Проведены исследования характеристик полевой эмиссии массивов УНТ разных морфологий, полученных на этапе отработки технологии синтеза УНТ в процессе каталитического PECVD. Для массивов УНТ с наилучшими автоэмиссионными показателями, проведены исследования влияния сверхтонких пленок NiO и TiO₂ на полевые эмиссионные характеристики УНТ. На основе результатов полевых эмиссионных исследований в сочетании с результатами структурного, химического анализа и анализа энергетических параметров выявлены физические закономерности механизма полевой эмиссии нанокompозитов УНТ/NiO и УНТ/TiO₂.

4.1. Отработка методик исследования полевых эмиттеров

Важнейшим параметром эмиссионных систем является расстояние между плоским анодом и вершиной катода. Это расстояние влияет на смещение ВАХ эмиттера, распределение электростатического поля и определяет эмиссионные характеристики системы. В [214] показана масштабная инвариантность эмиссии электронов в зависимости от расстояния от острия эмиттера до плоскости анода (от нескольких нм до нескольких мм). Наблюдалось смещение ВАХ вольфрамовой проволоки (эмиттер длиной несколько мм и диаметром 250 мкм) при изменении межэлектродного расстояния. Исследования [215] показали, что величина электрического поля на поверхности одной эмитирующей электроны иглы может зависеть от расстояния между электродами по типичному степенному закону:

$$\Phi(z, d) \propto \Phi_d \cdot (z/d)^\lambda \quad (16)$$

где $\Phi(z, d)$ - электростатический потенциал для точки с координатой z в цилиндрической симметричной системе, Φ_d - потенциал на плоскости анода, d - расстояние анод-катод. Расчет λ производился на основе полевых эмиссионных исследований для двух типов образцов: катода с вольфрамовым острием и эмиттера с множеством острий на основе нанокompозита «углеродные нанотрубки/полистирол» (см. Рисунок 50а-б).

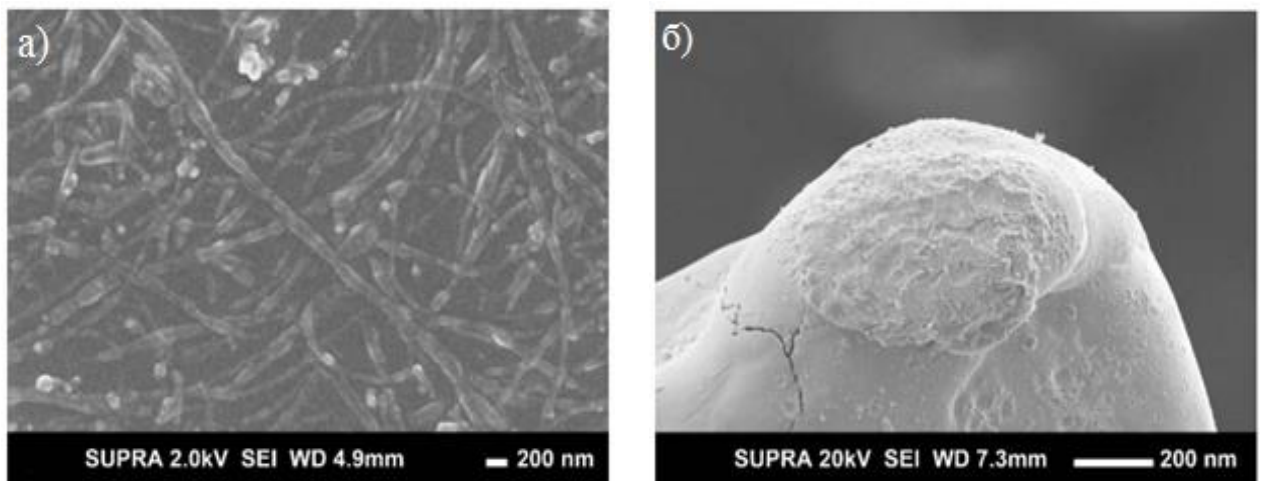


Рисунок 50. – СЭМ - изображения исследуемых эмиттеров: наноккомпозит на основе УНТ и полистирола (а) и вольфрамовый острый эмиттер (б).

Проведенные эксперименты показали, что форма ВАХ эмиссии зависит от межэлектродного расстояния для обоих исследуемых эмиттеров (см. Рисунок 51а-б). Равенство токов (с учетом полного тока эмиссии) при разных межэлектродных расстояниях предполагает равенство соответствующих электрических полей E на поверхности эмиттера, поэтому известный степенной закон зависимости поля от межэлектродного расстояния можно использовать для вычисления значения степени λ по любым двум измеренным ВАХ на расстояниях d_1 и d_2 :

$$E = \frac{U_1}{d_1^\lambda} = \frac{U_2}{d_2^\lambda} \quad (17)$$

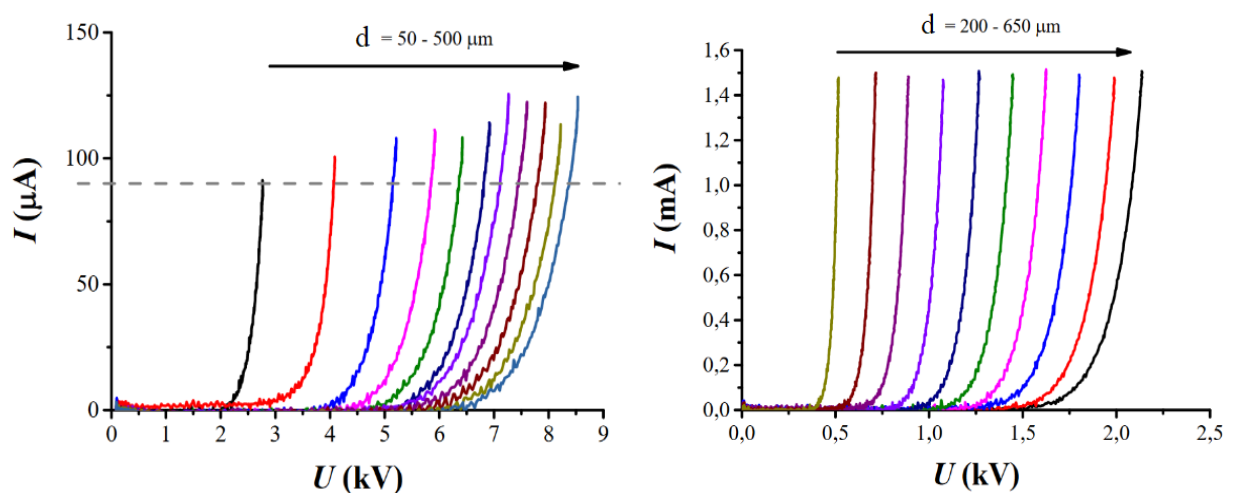


Рисунок 51. – Изменение положения ВАХ с увеличением расстояния между анодом и катодом для вольфрамового острейного эмиттера (а) и наноккомпозита на основе УНТ и полистирола (б).

Для повышения точности расчета использовалась серия экспериментальных ВАХ. Значения U_1 и d_1 были фиксированы (они соответствовали ВАХ с минимальным пороговым напряжением при минимальном межэлектродном расстоянии d), а значения U_2 и d_2 варьировались. Построенные зависимости U_2 от d_2 аппроксимировались степенной зависимостью для определения искомых коэффициентов λ для обоих исследуемых эмиттеров (см. Рисунок 52а-б).

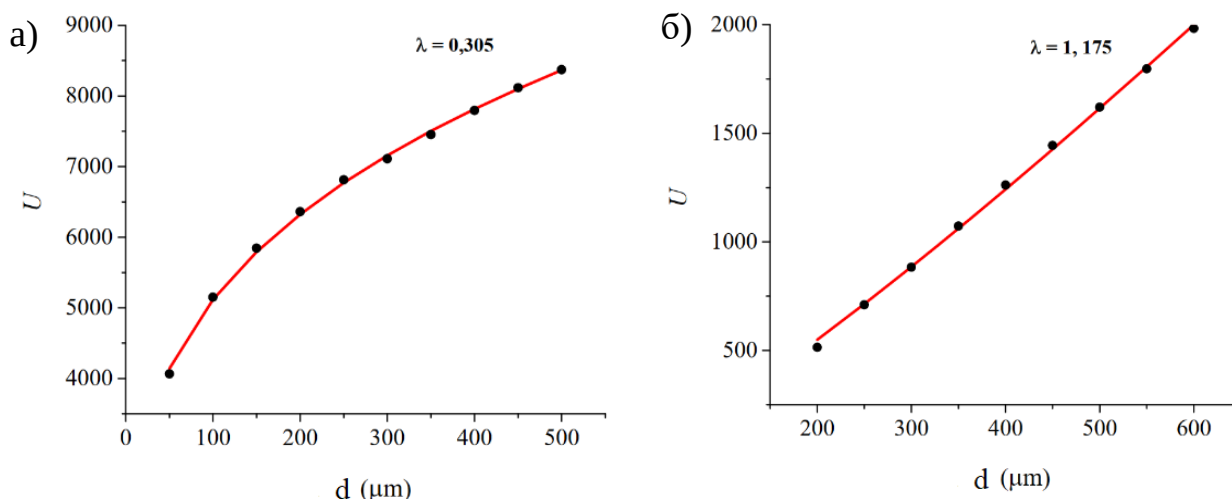


Рисунок 52. – Соответствующие зависимости напряжения при $I = 90$ мкА от расстояния анод-катод для вольфрамового острья (а) и нанокompозита на основе УНТ (б). Красные линии — это линии тренда: $y = y_0 \cdot x^\lambda$.

Полученное эмпирическое значение λ составило ~ 0.3 для вольфрамового острья и ~ 1.1 для нанокompозитного эмиттера. Близость коэффициента λ к 1 указывает на близость нанокompозитов к планарной конденсаторной системе, а отличия от единицы может быть связано с выступами на поверхности катода. Результат показывает, что коэффициент λ для многоострийных катодов практически не зависит от межэлектродного расстояния.

Теперь покажем, как экспериментальные зависимости согласуются с результатами проведенного ниже моделирования. На рисунке 53 представлена модельная система полевого эмиттера «эллипсоид на цилиндрической стойке». Параметры системы: диаметр анодной пластины $D_a = 5$ мм, высота острья $H = 5$ мм, диаметр острья $D_o = 10$ мкм, вершина острья - эллипсоид с малым радиусом $r1 = 5$ мкм и большим радиусом $r2 = 15$ мкм, расстояние между вершиной острья и пластиной анода d варьировалась от 5 до 500 мкм. На рисунках 53а-б показано распределение электрического потенциала вблизи вершины острья для расстояния $d = 100$ мкм и приложенного напряжения $U = 10$ кВ. Данные получены решением дифференциального уравнения Пуассона с помощью метода конечных элементов, реализованного в программном пакете COMSOL Multiphysics 5.0.

Расчет напряженности поля F в вершине острия (см. Рисунок 53в-г) на фиксированном расстоянии d позволяет рассчитать коэффициент усиления поля β данной эмиссионной системе:

$$\beta = \frac{F}{U} d \quad (18)$$

где U – разность потенциалов, приложенная между катодом и анодом. Полученный коэффициент усиления поля β , в свою очередь, позволяет рассчитать напряжения U_0 , необходимые для получения заданного значения электрического поля F_0 в вершине острия (при фиксированном значении d):

$$U_0 = \frac{F_0}{\beta} d \quad (19)$$

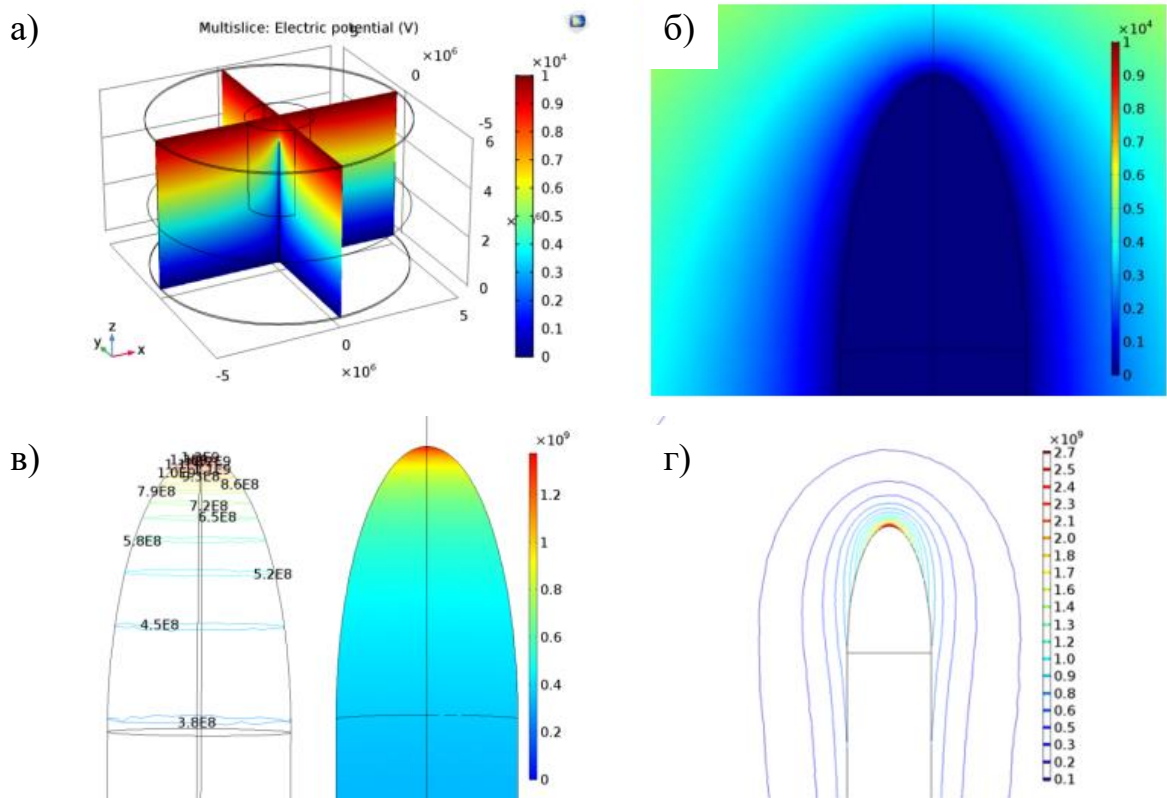


Рисунок 53. – Результаты моделирования при приложенном напряжении 10 кВ: распределение электрического потенциала в межэлектродном промежутке (а), электрический потенциал у вершины иглы (б), напряженность электрического поля на поверхности иглы (в), напряженность поля у поверхности иглы (г).

На рисунке 54а показана зависимость электрического поля E_0 в вершине острия от расстояния d при приложенном напряжении $U = 10$ кВ (красная линия), а также зависимость напряжения U , необходимого для получения значения поля $E_L = 10^{10}$ В/м (этого достаточно, чтобы произошло туннелирование электронов) на расстоянии d (синяя линия). Стоит

отметить, что изменение заданного значения E_L приводит к соответствующему линейному изменению напряжения U .

На рисунке 54б показаны аналогичные зависимости, полученные для эмиттера «полусфера на цилиндре», моделирующего УНТ. Параметры системы: диаметр анодной пластины $D_a = 4$ мкм, диаметр катодной пластины $D_c = 4$ мкм, высота острия $H = 500$ нм, вершина острия - полусфера радиусом $r = 4$ нм, расстояние между вершиной острия и плоскостью анода d варьировалось от 1 до 10 мкм. Графики указывают на отсутствие степенной зависимости электрического поля от расстояния d для нанотрубок на расстояниях микронного масштаба. Полученные зависимости на рисунках 54 хорошо согласуются с результатами измерений ВАХ, проведенных при варьировании межэлектродного расстояния в аналогичных эмиссионных системах, которые также демонстрируют степенную зависимость электрического поля от расстояния.

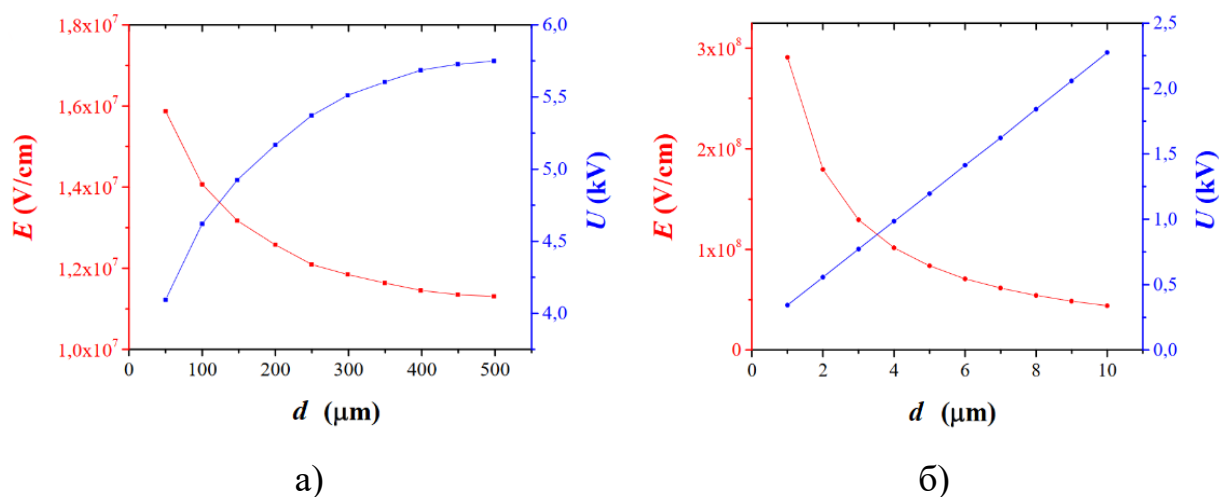


Рисунок 54. – Зависимость электрического поля в вершине острия от напряжения U , необходимого для получения заданной локальной напряженности поля E_L на вершине острия на расстоянии анод-катод. (а) Макроскопический катод «эллипсоид на цилиндрической стойке», (б) микроскопический катод «полусфера на цилиндрической стойке».

Представленные результаты показывают, что коэффициент λ для многоострийных катодов практически не зависит от межэлектродного расстояния. Это означает, что локальное электрическое поле вблизи острий для многоострийного катода, зависит линейно от напряжения, прикладываемаемого в диодной системе электродов, в отличие от одиночных острийных катодов, для которых зависимость напряженности электрического поля от расстояния носит нелинейный характер. Случайная разница в дистанциях приведет лишь к линейному искажению локальных электрических полей в случае массивов УНТ. Это

обстоятельство важно для дальнейших исследований эмиссионных характеристик катодов в настоящей работе.

Один из способов оценки эффективных микроскопических параметров (коэффициента усиления поля β_{eff} и площади эмиссии S_{eff} для заданной работы выхода $\phi = 4.5$ эВ) заключается в обработке общей ВАХ эмиссии образца при помощи координат Фаулера-Нордгейма. Для примера приведем результат обработки ВАХ эмиссии катода, который представляет собой кремниевый многоострыйный полевой эмиттер на основе массива кремниевых пирамидальных микроструктур, представленный на рисунке 55а. Из обработки ВАХ (см. Рисунок 55б) вышеуказанным методом получены значения $\beta_{eff} = 1263$ и $S_{eff} = 16,81 \text{ nm}^2$, характеризующие тестовый образец.

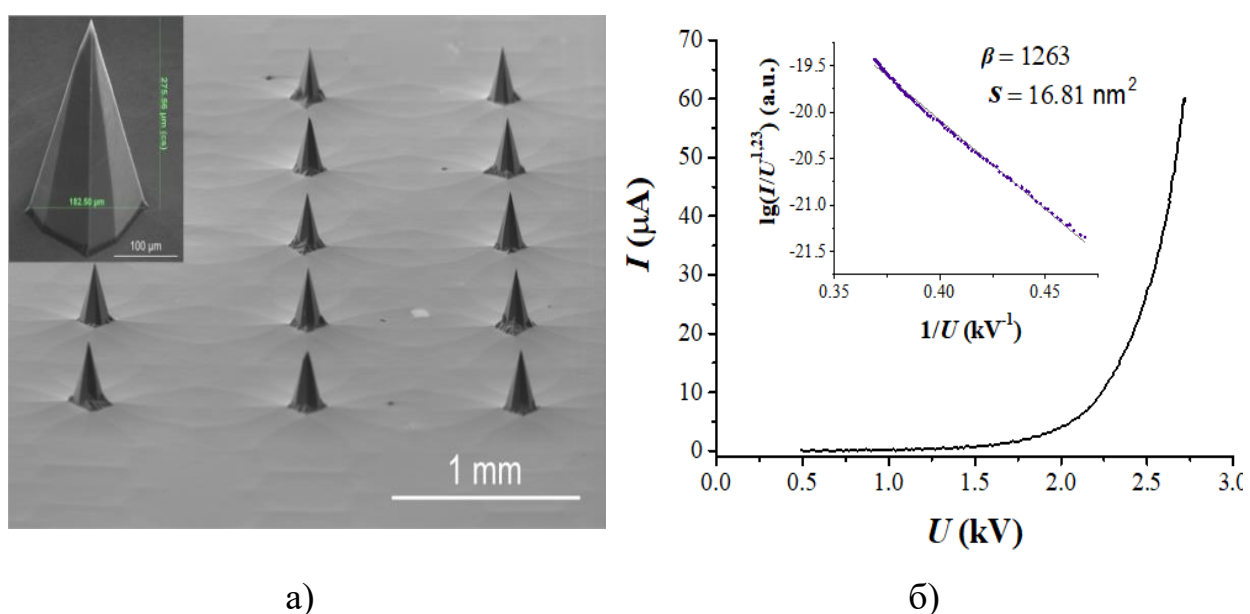


Рисунок 55. – (а) СЭМ-изображение многоострийного полевого эмиттера на основе массива кремниевых пирамидальных микроструктур. На вставке: одиночный кремниевый эмиттер пирамидальной формы, (б) ВАХ эмиссии и ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма на вставке для кремниевого многоострийного полевого эмиттера.

Однако ряд особенностей может сделать такую оценку неадекватной, так как происходит искривление ВАХ эмиссии под действием различных факторов. К ним относятся упругие или необратимые изменения формы центров эмиссии; сильный нагрев этих участков джоулевым теплом, что приводит к появлению термоэлектронного вклада в общий ток эмиссии; наличие на поверхности катода групп эмиссионных центров, сильно различающихся по параметрам и т.д. Наиболее распространенным эффектом является влияние процессов адсорбции-десорбции на поверхности эмиттера. Эти процессы приводят к флуктуациям эффективных параметров эмиссии (β_{eff} и S_{eff}).

Ниже представлена отработка методики получения таких статистических распределений для автокатода на основе кремниевых конусов Тейлора (см. Рисунок 56а). На рисунке 56б показана экспериментальная ВАХ исследуемого катода в координатах Фаулера-Нордгейма с межэлектродным расстоянием 200 мкм. Вершина кривой соответствовала стабильному уровню тока $I = 370$ мкА (амплитуда импульсов в режиме быстрого высоковольтного сканирования). Подробное описание методики измерения характеристик полевой эмиссии изложено в главе 2.

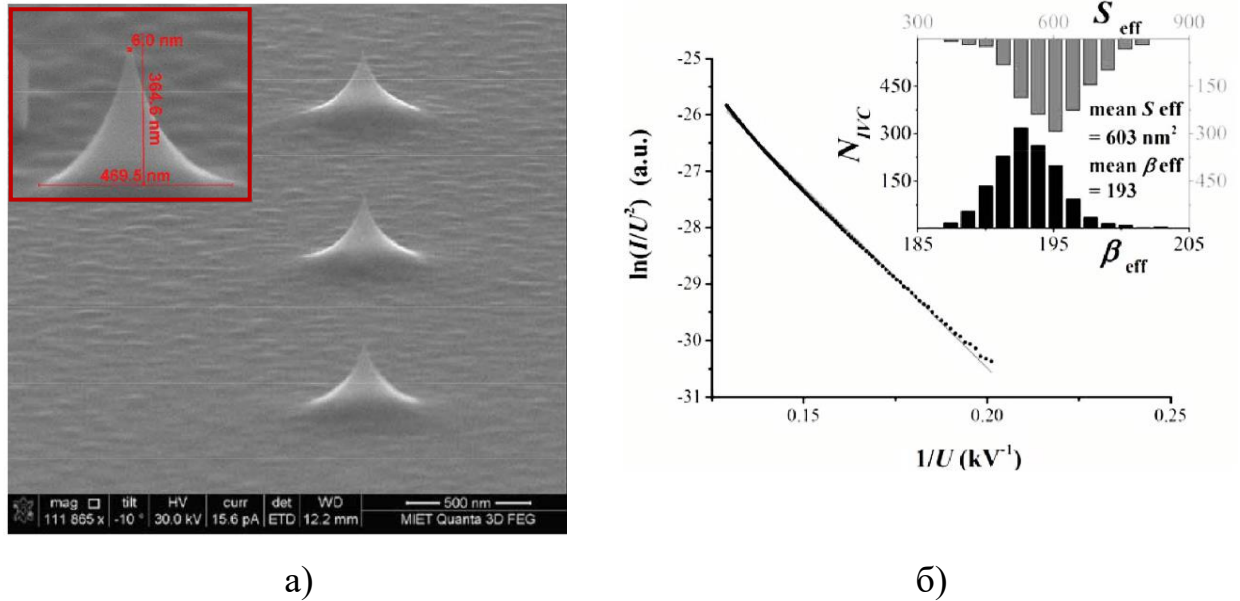
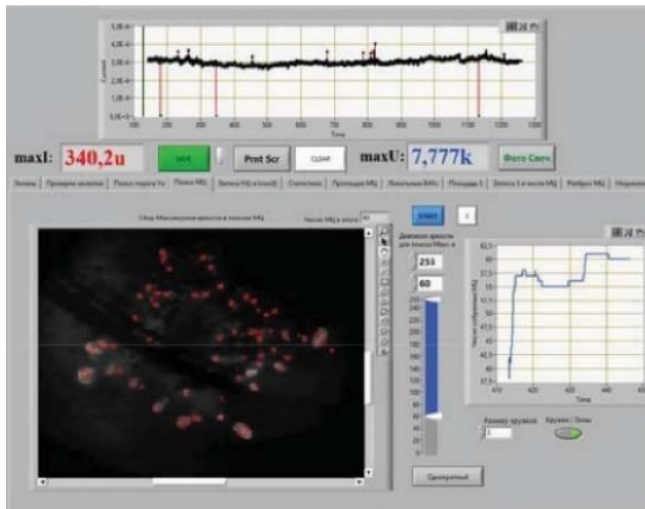


Рисунок 56. – Макроскопический анализ ВАХ: (а) ВАХ эмиссии в координатах Фаулера-Нордгейма и (б) статистика эффективных коэффициентов усиления β_{eff} и площади эмиссии S_{eff} для ВАХ на вставке (интервал времени - 30 с).

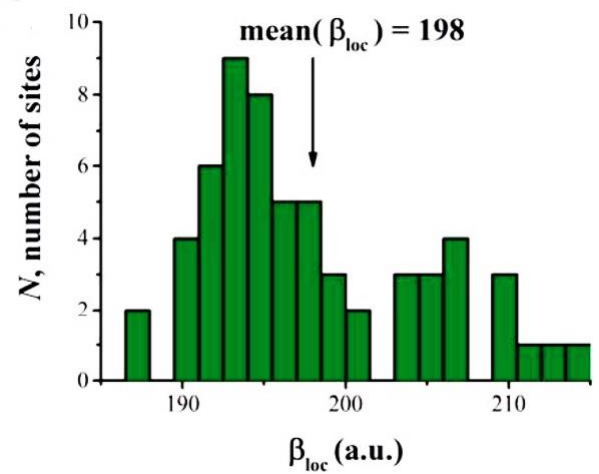
Далее представлена оценка эффективных параметров S_{eff} и β_{eff} на основе анализа картин свечения, полученных при помощи компьютеризированного автоэмиссионного проектора с люминофорным экраном. В качестве тестового образца был использован массив кремниевых острий в форме конусов Тейлора, представленный на рисунке 56а. На рисунке 57а представлен интерфейс программы, обрабатывающей изображения свечений люминофорного экрана. Гистограмма локальных эффективных коэффициентов усиления поля $\beta_{eff-loc}$ центров эмиссии, рассчитанных по картинам свечений люминофорного экрана с использованием компьютеризированного автоэмиссионного проектора изображена на рисунке 57б. Локальная площадь автоэмиссии, приходящаяся на единичный эмиссионный центр, была установлена как $S_{eff-loc} = S_{eff}/N_{sites} = 10$ нм².

Характеристикой автокатодов, как уже было сказано, является площадь полевой эмиссии, которая служит одним из ключевых параметров для оценки эффективности

работы эмиттеров. Площадь эмиссии многоострийного эмиттера изменяется в зависимости от прикладываемого напряжения.



а)



б)

Рисунок 57. – Сбор статистики о локальном коэффициенте усиления поля эмиссионных центров на поверхности катода. (а) интерфейс программы, обрабатывающей изображения свечения люминофорного экрана, (б) гистограмма локальных эффективных коэффициентов усиления поля β_{loc} .

Ниже представлено исследование зависимости эффективной площади эмиссии S_{eff} на основе экспериментальной ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма от напряжения, прикладываемого к межэлектродному промежутку. В качестве исследуемого образца нами был взят многоострийный полевой эмиттер на основе нанокompозита «полимер/углеродные нанотрубки». Поверхность таких катодов далека от идеальной и обладает своим распределением коэффициентов усиления поля по поверхности. Результат такой неоднородности сказывается на прямолинейности ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма. На рисунке 58а представлена экспериментальная ВАХ, а также ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма, построенная с применением двух различных координат $Y = \ln(I/U^2)$ и $Y = \ln(I/U^{1.23})$ для двух теоретических приближений – Елинсона-Шредника и Форбса-Дина. На рисунке 58б представлены результаты расчета эффективной площади эмиссии S_{eff} по линии тренда для ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма в зависимости от напряжения межэлектродного промежутка. Зависимости площадей ($S_{eff-Elns}$ и $S_{eff-Frbs}$) от напряжения межэлектродного промежутка близки по форме, что говорит о том, что соответствующие ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма также имеют одинаковую форму. Из результатов следует, что площадь эмиссии зависит нелинейно от электрического поля. При использовании площади эмиссии для сравнительного анализа эффективности работы

катодов необходимо учитывать нелинейный характер зависимости S_{eff} от внешнего электрического поля.

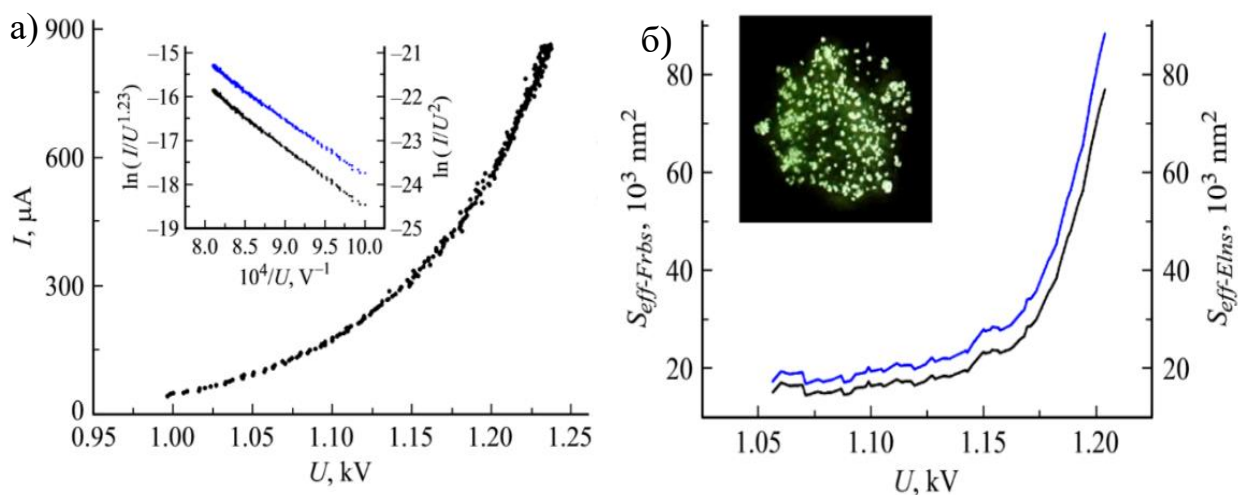


Рисунок 58. – Экспериментальные данные: (а) полная ВАХ полевого катода (на вставке ВАХ с применением координат $Y = \ln(I/U^2)$ и $Y = \ln(I/U^{1.23})$ для теоретических приближений Елинсона и Форбса, (б) зависимость эффективной площади эмиссии от середины диапазона аппроксимации шириной $2\Delta U = 100$ В, полученная для двух теоретических приближений Елинсона и Форбса (на вставке свечение эмиссионных центров).

4.2. Исследование автоэмиссионных свойств массивов УНТ различной морфологии

Далее представлен сравнительный анализ автоэмиссионных характеристики массивов УНТ с различной морфологией, изготовленных методом PECVD на подложке Si, который позволит выбрать наиболее геометрически оптимальные структуры для проведения дальнейших исследований влияния оксидных покрытий на эффективность полевой эмиссии, а также определить направления дальнейших работ по оптимизации катодов на основе УНТ для достижения наибольших эмиссионных токов, наилучшей стойкости к отрыву от подложки в сильных электрических полях и равномерности распределения эмиссионных центров по всей площади катодов большой площади.

На первом этапе автоэмиссионных измерений образцы С1 - С4 (микрофотографии которых представлены в Главе 3, на рисунке 32) подверглись высоковольтной ступенчатой тренировке, при которой происходила активация центров эмиссии, а также разрушение наиболее нестабильных остриев. На рисунке 59а, г, ж, к представлены временные зависимости амплитуд импульсов напряжения и соответствующих импульсов эмиссионного тока (уровни напряжения и тока). Ток эмиссии при тренировке в сильных электрических полях достигал 916.6, 92.6 мкА и 2.88, 2.83 мА для С1, С3 и С2, С4.

На рисунке 59б, д, з, л показаны ВАХ эмиссии, полученные в режиме быстрой развертки напряжения на каждом шаге ступенчатой зависимости тока (один ВАХ за 20 мс). ВАХ измерялись в моменты, когда ток находился в насыщении, каждый номер ступени напряжения соответствует номеру ВАХ. Все ВАХ также представлены в координатах Фаулера-Нордгейма, согласно уравнению (7).

В результате ступенчатых тренировок катодов по мере повышения напряжения в каждой серии ВАХ (см. Рисунок 59б, д, з, л) происходит сдвиг зависимостей тока от напряжения в правую сторону. Аналогичная тенденция наблюдалась ранее в работе [216], в которой эволюция ВАХ при ступенчатом увеличении и уменьшении напряжения объясняется изменением адсорбционно-десорбционного баланса на поверхности эмиттера.

В результате процедуры аппроксимации ВАХ были определены эффективные коэффициенты усиления поля излучателей β_{eff} . Поле включения E_{on} определяется как приложенное электрическое поле, необходимое для достижения плотности тока эмиссии 10 мкА/см^2 , а пороговое поле E_{th} определяется как поле, необходимое для получения плотности тока 1 мкА/см^2 . Ниже приведены параметры ВАХ эмиссии с наибольшим зафиксированным током под номерами 7, 4, 3, 7 для образцов С1, С2, С3 и С4.

Образец С1, представляющий собой ультракороткие и дискретно расположенные нанотрубки, проявил следующие эмиссионные характеристики: поле включения $E_{on} = 8.1 \text{ В/мкм}$, пороговое поле $E_{th} = 6.5 \text{ В/мкм}$, максимальная плотность тока $J_{max} = 916.6 \text{ мкА/см}^2$ и коэффициент усиления поля $\beta_{eff} = 1100$. Для дискретных трубок плотность тока 1.5 мА/см^2 наблюдалась и в [62], что очень близко к нашему случаю. Образец С2 имеет наименьшее из всех структур поле включения $E_{on} = 3.0 \text{ В/мкм}$ и пороговое поле $E_{th} = 2.3 \text{ В/мкм}$, максимальную зарегистрированную плотность тока $J_{max} = 2.88 \text{ мА/см}^2$ и наибольшее значение $\beta_{eff} = 2821$. Структуры, представленные в работе [51], также обладают низкими пороговыми полями. Для образца С3 токи эмиссии и другие его характеристики оказались худшими из рассмотренных структур. Его поле включения $E_{on} = 9.8 \text{ В/мкм}$ и пороговое поле $E_{th} = 9.0 \text{ В/мкм}$ оказались самыми большими среди представленных матриц, максимальная регистрируемая плотность тока составила всего 93.5 мкА/см^2 при относительно невысоком $\beta_{eff} = 617$. Однако однотипные структуры, показанные в работах [57-58], имеют меньшие пороговые поля и более высокие токи эмиссии. Возможно, разница обусловлена различиями в плотности взаимного расположения трубок, радиусах их кривизны или даже состоянии вершин. Поле включения для образца С4 составило $E_{on} = 6.1 \text{ В/мкм}$, пороговое поле $E_{th} = 4.8 \text{ В/мкм}$, максимальная зарегистрированная плотность тока $J_{max} = 2862.9 \text{ мА/см}^2$, а β_{eff} для него оказался равным 1380. Параметры автоэмиссии для серии образцов С1-С4 представлены в таблице 5.

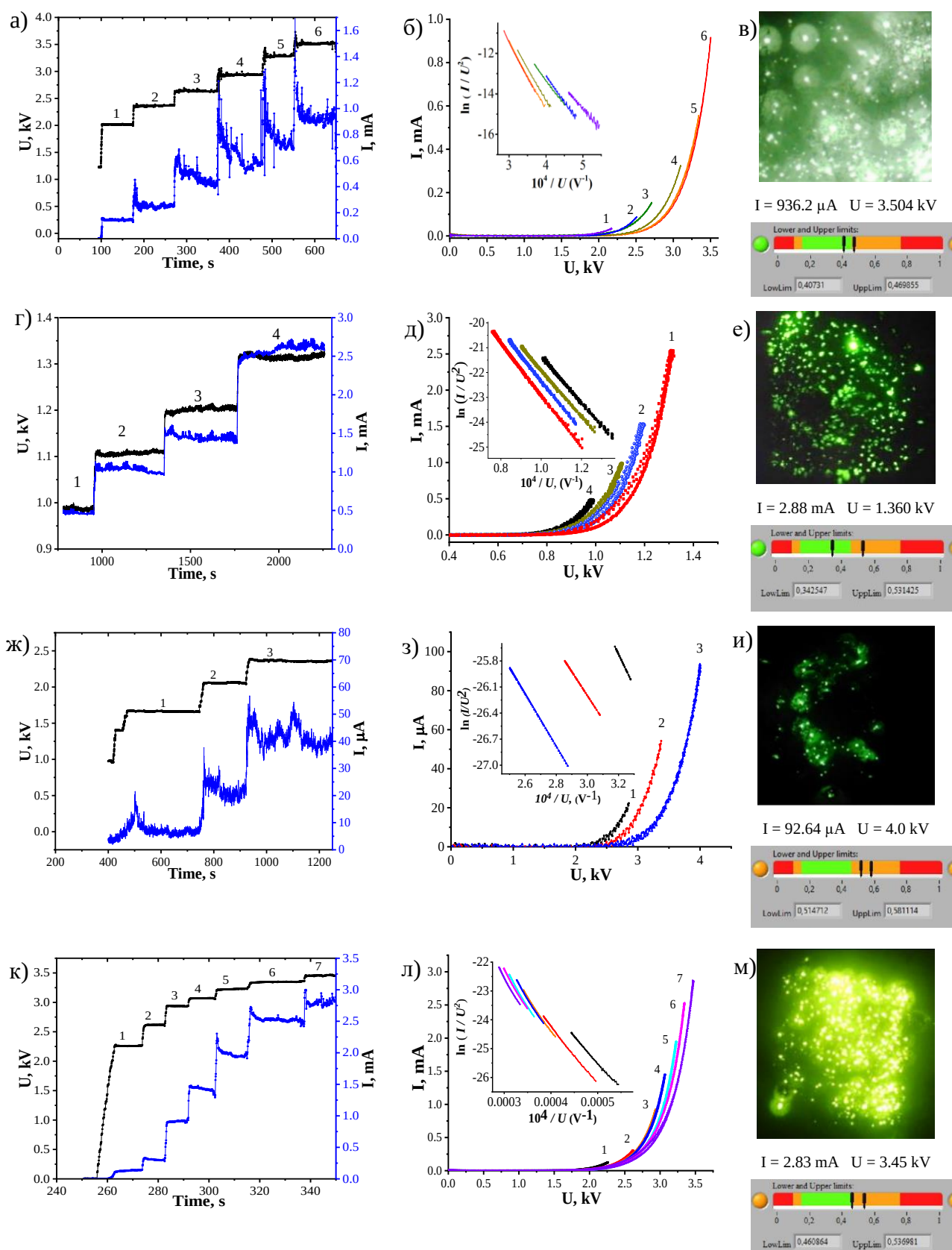


Рисунок 59. – Ступенчатая тренировка катодов напряжением для C1 (а), C2 (г), C3 (ж) и C4 (к), ВАХ для C1 (б), C2 (д), C3 (з) и C4 (л) (каждый номер ВАХ соответствует номеру ступени) и соответствующие ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма (на вставках), картины свечения люминофорного экрана для C1 (в), C2 (е), C3 (и) и C4 (м).

Таблица 5. Эмиссионные параметры массивов УНТ с различной морфологией.

№	Описание образца	E_{th} , В/мкм	$E_{оп}$, В/мкм	E_{max} , В/мкм	J_{max} , мкА/см ²	β_{eff}
C1	Дискретные УНТ (длина 200 нм)	6.5	8.1	11.6	936.6	1100
C2	Толстое покрытие из УНТ (длина 20 мкм)	2.3	3.0	4.53	2880	2821
C3	Плотный массив УНТ (длина 7 мкм)	9.0	9.8	13.3	93.5	617
C4	Массив УНТ с хаотичным распределением по длине (средняя длина 300 нм)	4.8	6.1	11.5	2862.9	1380

На рисунке 59в, е, и, м показаны картины свечения люминофора для каждого образца при максимальном зарегистрированном уровне тока. Программная обработка картин свечения выявила около 600 центров эмиссии для образца C1, 1070 для образца C2 и около 1210 для образца C4, тогда как среднее количество центров на образце C3 составляло всего 60. Такая разница в количестве центров объясняет, почему на образцах C1 и C4 зафиксированы более высокие уровни токов эмиссии по сравнению с C3. Очевидно, количество центров зависит от морфологических особенностей структур. В более плотных массивах трубок меньше эмиссионных центров, так как эффект взаимного экранирования снижает уровень электрического поля на УНТ и, следовательно, число острий, способных излучать ток, уменьшается, а на более разряженных массивах поля, сфокусированные на УНТ выше, и, следовательно, большее количество трубок имеет возможность снизить потенциальный барьер для высвобождения электронов. Возможно, это объясняет, почему лишь небольшой процент трубок участвует в процессе эмиссии. Образцы C1, C2 и C4 демонстрируют достаточно равномерное распределение центров эмиссии. В работе [51] показана такая же неоднородность распределения эмиссионных центров для катодов с морфологией массивов УНТ, как и в образце C2. При этом яркость свечения на всех образцах сильно различается из-за сильной разницы в высоте нанотрубок. Самые высокие дают больший ток, так как на них сильнее происходит фокусировка электрического поля. Для достижения равномерности выдаваемого тока необходимо изготавливать катодные структуры с минимальным разбросом острий по высоте

Для образца C1, обладавшего равномерным распределением центров эмиссии представлены гистограммы флуктуаций эффективных параметров эмиссии - коэффициента усиления поля β_{eff} и площади эмиссии S_{eff} при невысоком уровне тока 150 мкА (см. Рисунок 60а).

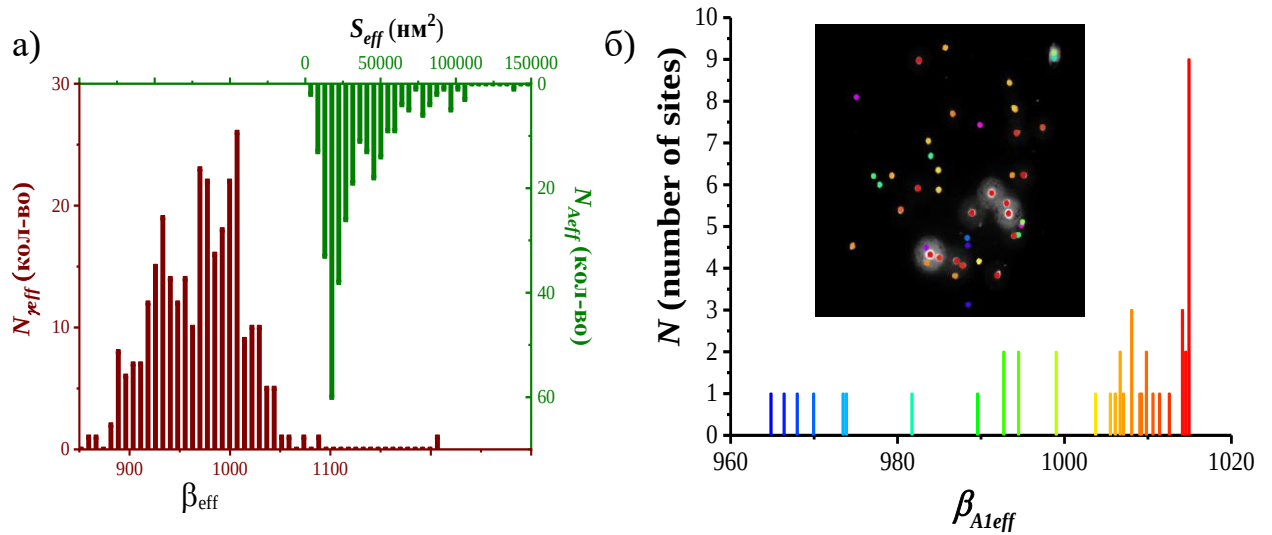


Рисунок 60. – (а) Гистограммы флуктуаций эффективного коэффициента усиления поля β_{eff} и площади эмиссии S_{eff} . (б) Распределение коэффициентов усиления поля β_{eff} между центрами эмиссии.

Для расчета параметров применялся стандартный регрессионный анализ ВАХ в полулогарифмических координатах Фаулера-Нордгейма. Средние значения: $\langle \beta_{eff} \rangle = 1007$ и $\langle S_{eff} \rangle = 17620 \text{ нм}^2$. На рисунке 60б показан результат анализа картины свечений люминофора. Красные квадраты на картине свечений указывают на положения отдельных эмиссионных центров. Количество центров эмиссии оказалось $N_{es} = 44$ при эмиссионном токе 150 мкА. Оценена площадь одного центра эмиссии путем деления эффективной площади всего эмиттера на количество найденных центров на картине свечений люминофора: $S_{eff} = \langle S_{1eff} \rangle / N_{es} = 400 \text{ нм}^2$. Эта площадь соизмерима с геометрической площадью вершины УНТ равной 628 нм^2 .

Далее проверим, соответствуют ли токовые режимы образцов классическому закону автоэмиссии с помощью теста Форбса (так называемого теста на «ортодоксальность»), подробное описание которого содержится в работе [217]. Для прохождения испытания необходимо, чтобы величина безразмерного электрического поля f не превышала верхнюю границу допустимого диапазона с соответствующей работой выхода для УНТ. Образцы С1 и С2 успешно прошли испытания, поэтому эмиссия электронов в экспериментах соответствует закону Фаулера-Нордгейма, поскольку безразмерное поле $f = 0.4$ не превышает установленного для УНТ значения f (для работы выхода 4.6 эВ), равного 0.45 (см. вставку к рисунку 59в, е). Это означает, что заданные электрические поля для этих структур лежат в допустимых пределах и соответствуют нормальному режиму работы по току. Как видно из обработки ВАХ эмиссии в координатах Фаулера-Нордгейма, С3 и С4 не проходят автоэмиссионный тест Форбса. Верхний предел безразмерного поля f при

проверке на соответствие режима работы поля для работы выхода 4.6 эВ превышает $f = 0.45$ (см. Рисунок 59и, м). Это означает, что для эмиссионных структур указанные электрические поля чрезвычайно велики и катоды работают практически на пределе своих возможностей.

После эмиссионных испытаний были проведены повторные СЭМ исследования устойчивости УНТ к действию сильных электрических полей. Для образцов с С2 – С4 после испытания катодов заметных морфологических изменений в массивах нанотрубок не обнаружено (см. Рисунок 61а–в). Однако массив коротких дискретных нанотрубок из С1 имеет существенный недостаток. УНТ подвержены поляризации при воздействии внешнего электрического поля, и поэтому сила, которую электрические поля оказывают на нанотрубки во время полевой эмиссии, может привести к их отрыву от подложки. Это произойдет в том случае, если прочность связей трубки с подложкой окажется ниже той силы, которая действует со стороны внешнего электрического поля. На рисунке 61г представлено СЭМ изображение структуры с короткими УНТ после эмиссионных испытаний, из которого видно, что в массиве трубок имеются проплешины, которых не было до измерений токов эмиссии. Детальные изображения показали, что УНТ на одних участках катода лежат на кремниевой подложке, а на других отсутствуют (см. Рисунке 61д–е). Проблема слабой связи нанотрубок с подложкой остается актуальной.

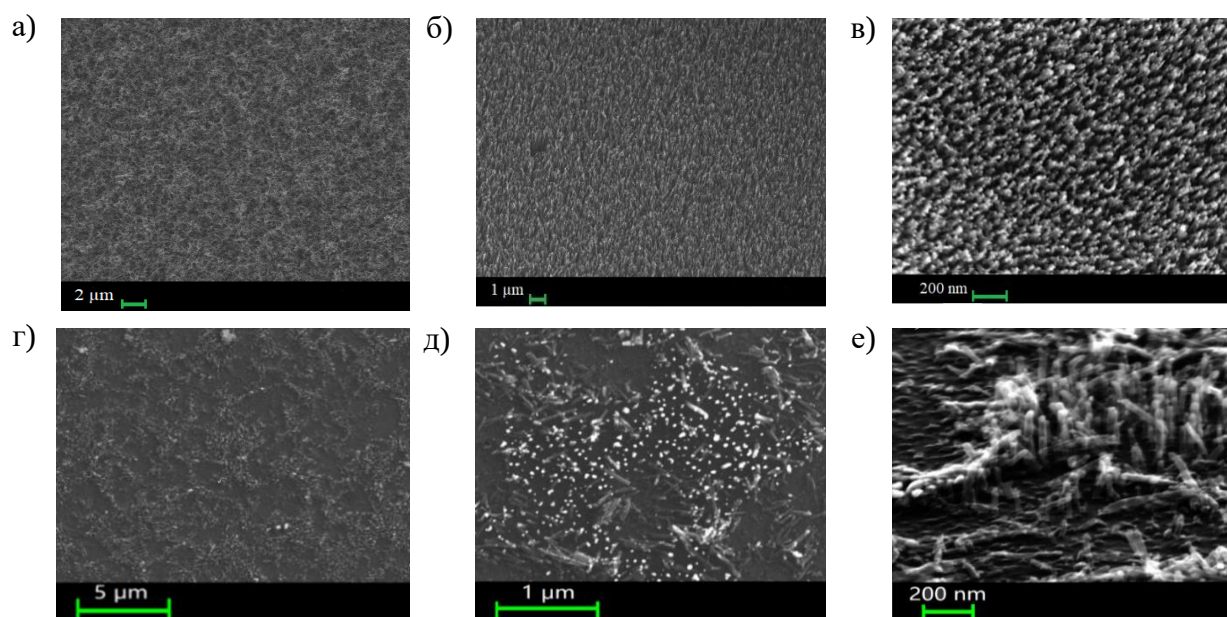


Рисунок 61. – СЭМ изображения образцов С2 (а), С3 (б), С4 (в) и С1 (г-е) после автоэмиссионных испытаний.

Возможно, стабильность плотных массивов нанотрубок связана с проявлением эффекта взаимного экранирования, в результате чего величина электрического поля, сфокусированного на УНТ, существенно ниже. Нанотрубки в структуре С4 также оказались

устойчивыми к расслаиванию, поскольку массив более плотный по сравнению с С1. Более того, общая масса коротких нанотрубок, расположенная под сильно выступающими, также может защитить последние от отрыва в сильных электрических полях, частично экранируя их у основания. В случае С1 поле, действующее на УНТ, гораздо сильнее, поскольку взаимное экранирование трубок минимально.

Таким образом, массивы с плотнорасположенными УНТ с неоднородным распределением по высоте, а также массивы с толстым «ковровым» покрытием из УНТ наиболее перспективны для различных практических применений, так как они продемонстрировали высокую стойкость к действию электрического поля, достаточно хорошую равномерность распределения эмиссионных центров, наиболее низкие пороговые поля и высокие токи полевой эмиссии. Такие морфологии массивов УНТ идеально подходят как для исследования влияния оксидных покрытий на полевую эмиссию, так и для различных практических приложений, обладая большим потенциалом в этих областях.

4.3. Автоэмиссионные характеристики нанокompозитных структур УНТ/NiO

В данном пункте работы проведено исследование влияния температурной обработки нанокompозита УНТ/NiO на их автоэмиссионные характеристики. Для этого были проведены измерения характеристик эмиссии нанокompозитных структур УНТ/NiO до и после температурной обработки. В связи с техническими трудностями получения партии образцов с массивами УНТ одинаковой морфологии наше исследование ограничено только образцами с АСО покрытием NiO с толщинами 3.5 нм (S2) и 7.5 нм (S3). Исходный образец с чистыми УНТ обозначен как S1.

Исходные образцы с чистыми УНТ S1 и композит УНТ/NiO (7.5 нм) до термической обработки подвергались высоковольтной ступенчатой нагрузке. При первичных эмиссионных испытаниях нанокompозитных катодов УНТ/NiO отсутствует режим тренировки, характерный для катодов на основе чистых УНТ, а именно: не происходит заметного выгорания центров эмиссии и пробоев при первичных эмиссионных испытаниях, характерных для катодов на основе чистых УНТ.

На рисунке 62а, г показаны временные зависимости амплитуд импульсов напряжения и соответствующих импульсов эмиссионного тока (уровни напряжения и тока) для исходных образцов УНТ и УНТ/NiO соответственно. На ступенчатой зависимости тока от времени наблюдается насыщение тока эмиссии, т. е. ток после каждого увеличения напряжения резко падает до определенного постоянного уровня. На рисунках 62б, д показаны ВАХ тока эмиссии для чистых УНТ и УНТ/NiO соответственно, измеренные от

нуля до уровня тока токовой ступени в режиме быстрого измерения (один ВАХ за 20 мс). Номера ВАХ соответствуют номерам шагов во время обучения. Каждая ВАХ также представлен на вставках в координатах Фаулера – Нордгейма. Для обработки ВАХ использовалось уравнение типа Фаулера–Нордгейма с применением приближения Елинсона–Шредника (7).

Такие характеристики, как поле включения E_{on} и пороговое поле E_{th} , также определяются из ВАХ эмиссии. Поле включения E_{on} определяется как приложенное электрическое поле, необходимое для получения плотности тока эмиссии 10 мкА/см² от эмиттеров, а для порогового поля E_{th} составляет 1 мкА/см². Измеренные ВАХ для чистых УНТ и УНТ/NiO под номерами 8 и 5, соответственно показали, что снижение эффективности автоэмиссии при нанесении NiO на УНТ без термической обработки привело к увеличению поля для создания плотности эмиссионного тока 10 мкА/см² с 6.16 В/мкм (чистые УНТ) до 9.66 В/мкм (УНТ/NiO). Как видно, для достижения того же уровня тока для структуры УНТ/NiO необходимо подать более высокое напряжение. Это указывает на негативное влияние покрытий NiO толщиной порядка нескольких нанометров.

На рисунке 62в, е показаны картины свечений люминофорного экрана для чистых УНТ и УНТ/NiO (картины свечений под номерами 1 и 2 получены с использованием светофильтра). Каждая картинка свечения люминофора соответствует номеру шага процесса обучения. На закономерностях люминесценции люминофора видно, как количество мест эмиссии увеличивается с увеличением напряжения. Оба образца показали достаточно равномерное распределение центров эмиссии по всей площади кремниевой подложки.

Далее после термообработки образцов при температуре 350 °С были проведены повторные испытания полевой эмиссии для композитных структур УНТ/NiO. Автоэмиссионные исследования проводились после остывания катодов. На первом этапе автоэмиссионных измерений образцы (см. Рисунок 63а, г, ж) подвергались высоковольтной тренировке. Каждому этапу высоковольтной тренировки соответствовала быстрая вольтамперная характеристика (ВАХ) (скорость записи одной вольтамперной характеристики - 20 мс), амплитуды токов соответствуют уровням токов этапов ступенчатой диаграммы тренировки напряжения (см. Рисунок 63б, д, з). Номера ступеней соответствуют номерам вольтамперных характеристик. Также вольтамперные характеристики в координатах Фаулера – Нордгейма представлены на рисунке 63в, е, и. Картины свечения люминофорного экрана в моменты наибольших токов для S1 и S3 имели достаточно равномерное распределение центров свечения по всей площади образцов (см.

Рисунок 63б, д, з). При больших эмиссионных токах пятна на картинах свечения люминофора засвечиваются и перекрываются, из-за чего перестают быть различимым, поэтому уровни токов для катодных структур в данной работе не превышали 5 мА.

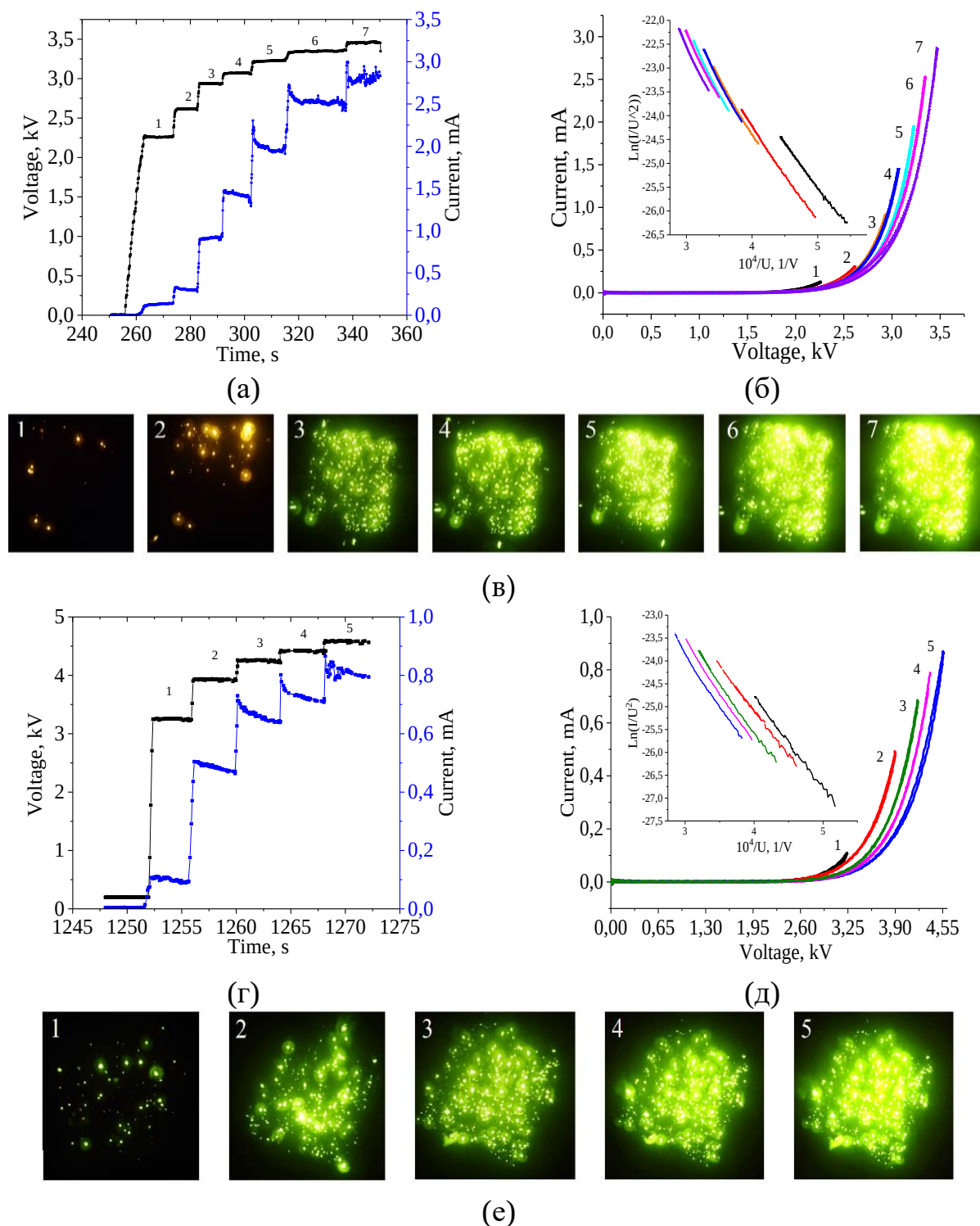


Рисунок 62. – Тренировка катодов ступенями напряжения для исходных УНТ (а) и УНТ/NiO (г), ВАХ для образцов (соответствующих номерам шагов и картинам свечения (б, д)) и соответствующие ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма (на вставках). Картины свечения люминофорного экрана для образцов (в) УНТ и (е) УНТ/NiO (7.5 нм).

Вольтамперные характеристики, полученные после ступенчатой тренировки электрическим полем, показали, что поля для создания плотности эмиссионного тока 10 мкА/см^2 составили 5.54 В/мкм для чистых нанотрубок (S1), 4.32 В/мкм и 4.19 В/мкм. для УНТ с покрытием NiO (S2 и S3) соответственно. Параметры полевой эмиссии образцов С1-С3 приведены в таблице 6. Таким образом, согласно значениям E_{th} и результатам обработки вольтамперных характеристик, нанокompозитные катоды УНТ/NiO после термообработки при 350°C имели улучшенные полевые эмиссионные характеристики, так как работа выхода эмиттеров, как было показано в предыдущем пункте работы, снижается.

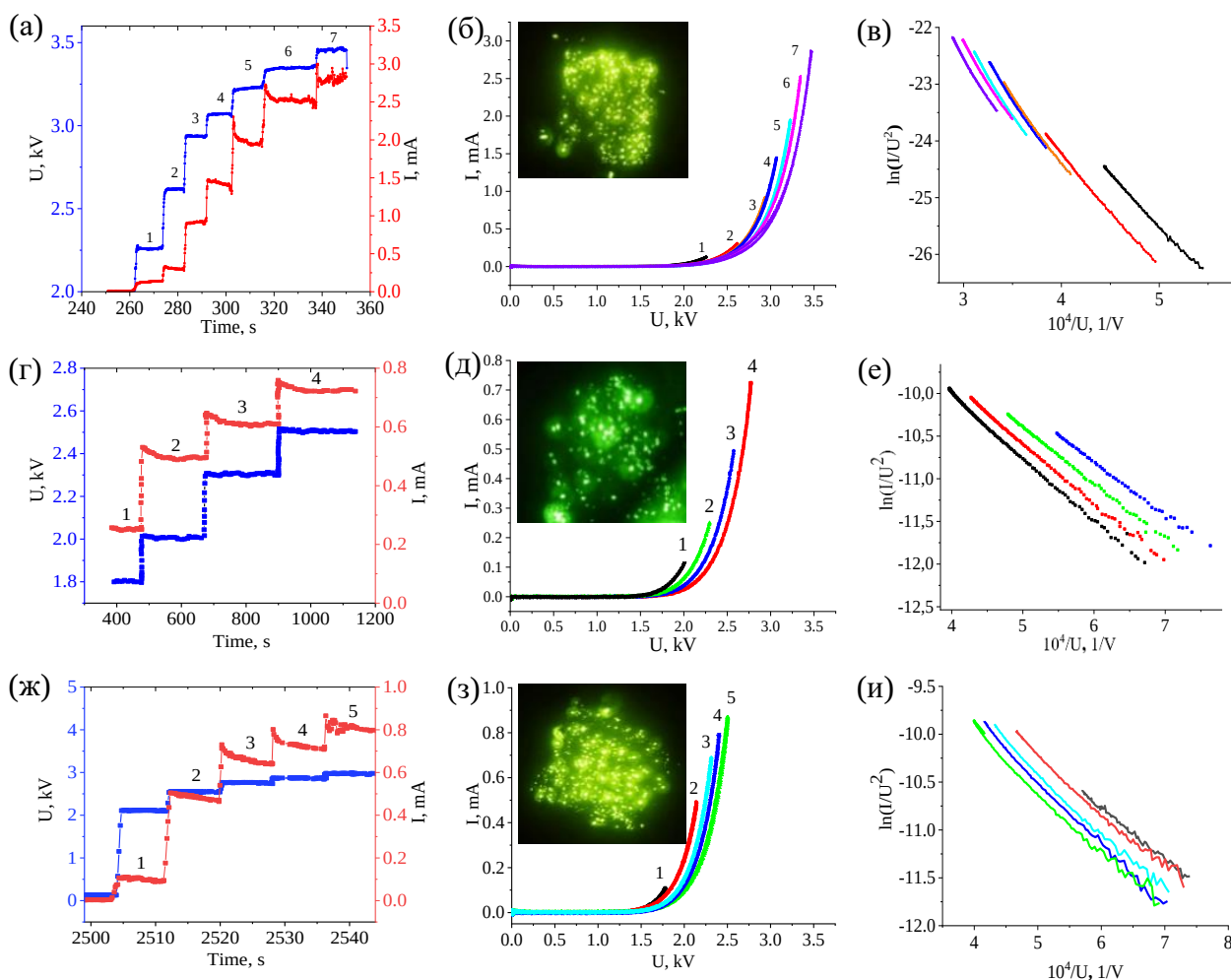


Рисунок 63. – Ступенчатая тренировка образцов S1 (а), S2 (г), S3 (ж), представляющая временные зависимости тока эмиссии от напряжения; ВАХ для S1 (б), S2 (д) и S3 (з) и картины свечения люминофорного экрана на последних этапах тренировки (на вставках); ВАХ эмиссии в координатах Фаулера-Нордгейма для S1 (в), S2 (е) и S3 (и).

Далее был проведен детальный анализ каждой ВАХ эмиссии с использованием уравнения Мерфи–Гуда в приближении Елинсона–Шредника (7). Работы выхода для УНТ (S1) и нанокompозитов УНТ/NiO (S2-S3) были определены после термообработки при 350°C методикой РФЭС по отсечке вторичных электронов (см. пункт 3.4). Для чистых УНТ

эффективный коэффициент усиления поля был равен 1453, а для образца S3 (с наиболее толстым оксидным покрытием) он был снижен до 1191. Следует отметить, что уменьшение β_{eff} приводит к увеличению S_{eff} . При переходе от образца с чистыми УНТ (S1) к композитам УНТ/NiO площадь эмиссии заметно увеличивается. Средние значения S_{eff} составляют $2.32 \cdot 10^3$ нм² для S1, $6.82 \cdot 10^3$ нм² для S2 и $7.74 \cdot 10^3$ нм² для S3. Вероятно, увеличение эффективной площади автоэмиссии связано с геометрическим увеличением радиуса скругления остриев эмиттера.

Таблица 6. Эмиссионные характеристики УНТ и композитов УНТ/NiO.

№	Образец	($I = 10$ мкА/см ²), В/мкм	φ , эВ	β_{eff}	S_{eff} , нм ²
S1	УНТ	5.54	4.95	1453	$2.32 \cdot 10^3$
S2	УНТ/NiO (3.8 нм)	4.32	4.55	1286	$6.82 \cdot 10^3$
S3	УНТ/NiO (7.6 нм)	4.19	4.32	1191	$7.74 \cdot 10^3$

Цель дальнейших исследований – выявление влияния покрытий Ni_xO_{1-x} на статистические распределения эффективных эмиссионных характеристик катодов β_{eff} и S_{eff} . Следует отметить, что такие распределения используются для численной оценки диапазона флуктуаций эффективных параметров автоэмиссии. Процедура получения статистики заключалась в следующем. Во-первых, для нанокompозитов происходило накопление эмиссионных ВАХ, регистрируемых с периодичностью 20 мс в течение некоторого времени на этапах тренировки катода. Далее накопленные вольтамперные характеристики для каждого образца с помощью уравнения Фаулера-Нордгейма (7) с заданными соответствующими работами выхода преобразуются в гистограммы эффективных параметров. Гистограммы коэффициентов усиления поля и площади эмиссии автокатодов С1-С3 представлены на рисунке 64. Получены средние эффективные коэффициенты усиления поля β_{eff} для S1, S2, S3, которые имеют тенденцию к уменьшению от чистых УНТ к композитам УНТ/NiO, что связано с изменением геометрии остриев (увеличением радиусов скругления при использовании NiO). Применение оксидных покрытий, как сообщается в литературе (см. Главу 1, п. 1.6), приводило к временной стабильности тока эмиссии. Осаждение NiO на УНТ не привело к заметной стабилизации флуктуаций эффективных параметров автоэмиссии, поскольку стандартные отклонения σ статистических распределений S_{eff} и β_{eff} для УНТ/NiO не стали меньше по сравнению с чистым УНТ, оцененные для таких композитов впервые.

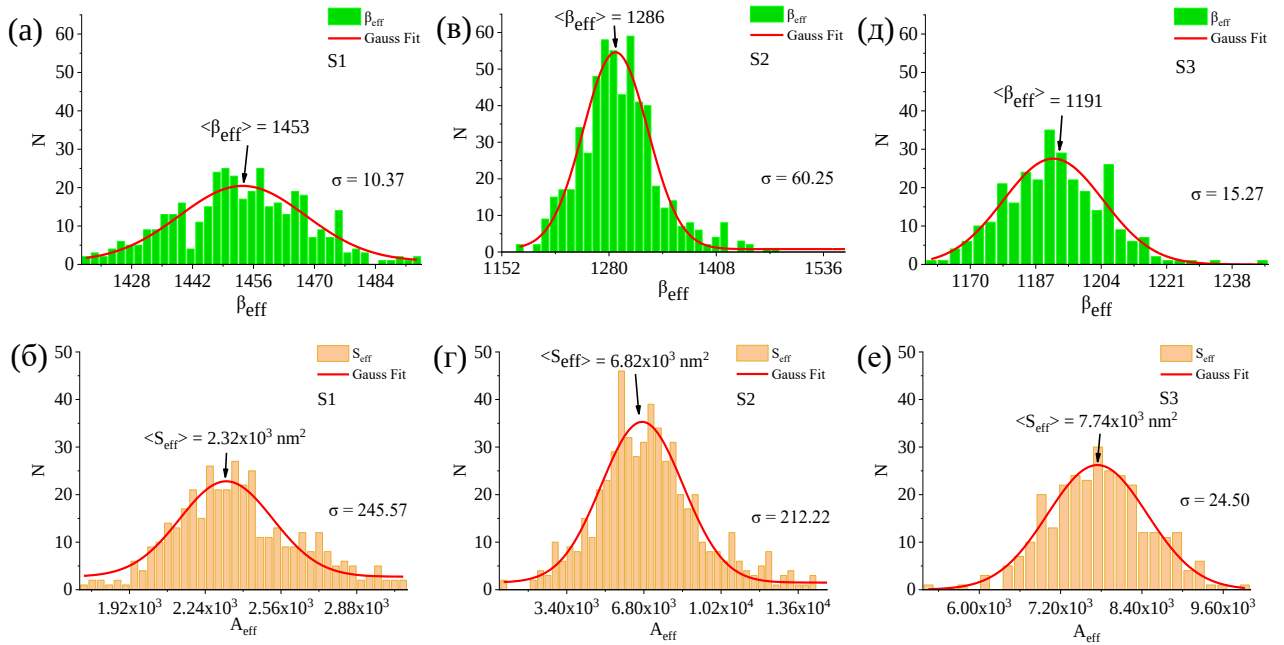


Рисунок 64. – Статистика эффективного коэффициента усиления поля β_{eff} и эффективной площади излучения S_{eff} для S1 (а, б), S2 (в, г) и S3 (д, е).

4.4. Эмиссионные параметры нанокompозитных структур УНТ/TiO₂

На начальном этапе автоэмиссионных измерений образцы подвергались высоковольтной ступенчатой нагрузке. Как видно, при первичных испытаниях нанокompозитных катодов УНТ/TiO₂ в высоком электрическом поле отсутствует режим тренировки, характерный для катодов на основе чистых УНТ, а именно: не происходит заметного выгорания центров эмиссии и пробоев при первичных эмиссионных испытаниях, характерных для катодов на основе чистых УНТ (см. рисунок 65а-в). На каждой ступени снималась быстрая ВАХ (скорость записи одной ВАХ равна 10 мс) со своим потолком по току на каждой ступени (см. Рисунок 65г-е).

После тренировки проводился основной комплекс измерений. Итоговые ВАХ образцов имели вид, как показано на рисунке 66а, и следующие пороговые значения напряженности поля E_{th} для плотности тока эмиссии 1 мА/см²: 3.11 В/мкм для В1, 3.51 В/мкм для В2 и 3.16 В/мкм для В3. ВАХ в координатах уравнения Фаулера-Нордгейма представлены на рисунке 66б. Детальный анализ каждой ВАХ эмиссии был проведен с использованием уравнения Мерфи-Гуда в приближении Елинсона-Шредника (7). Обработка этих зависимостей позволяет оценить эффективные параметры эмиссии УНТ β_{eff} и S_{eff} . По ВАХ эмиссии в логарифмических координатах Фаулера – Нордгейма извлекается угловой коэффициент K и отсечка S на оси ординат. Через них пересчитываются эффективные α_{eff} , площадь эмиссии S_{eff} и коэффициент усиления поля β_{eff} на остриях. Для обработки результата эмиссионных испытаний использованы значения работы выхода ϕ ,

полученные ранее для каждого образца по отсечке вторичных электронов методом РФЭС. То есть для В1, В2 и В3 приняты значения 4.98, 4.29 и 3.82 эВ.

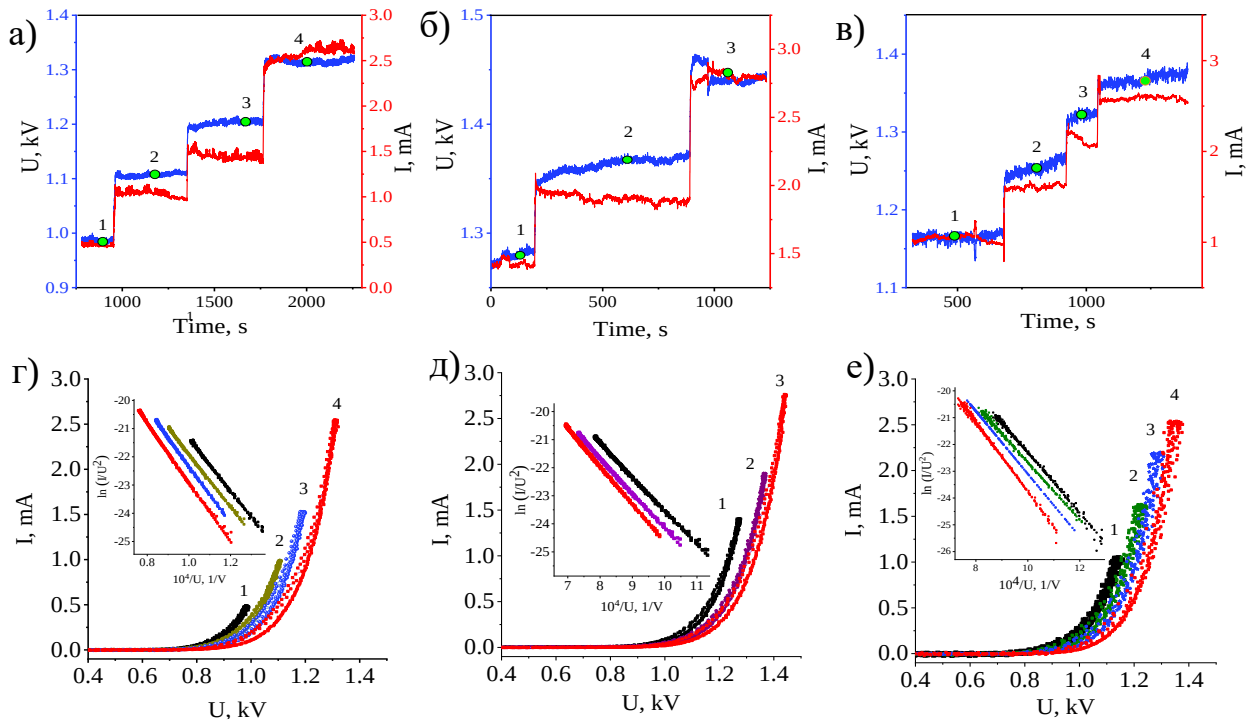


Рисунок 65. – Ступенчатая тренировка образцов В1 (а), В2 (б), В3 (в) и соответствующие ВАХ эмиссии для В1 (г), В2 (д), В3 (е) (во вставках ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма).

Вычисленные значения эффективного коэффициента усиления поля в ряду В1, В2, В3 имеют тенденцию к снижению, что вероятно обусловлено изменением геометрии остриев (например, увеличением радиуса кривизны трубок при нанесении TiO_2). Для образца с "чистыми" УНТ он близок к $2.53 \cdot 10^3$, для УНТ/ TiO_2 (6 нм) — снижен до $1.56 \cdot 10^3$. Следует отметить, что уменьшение β_{eff} сопровождается ростом S_{eff} . При переходе от образца В1 площадь эмиссии заметно увеличивается. Средние значения S_{eff} — $3.12 \cdot 10^3 \text{ нм}^2$ для В1, $8.33 \cdot 10^3 \text{ нм}^2$ для В2 и $1.31 \cdot 10^4 \text{ нм}^2$ для В3. На рисунке 66в показана зависимость тока эмиссии от F — микроскопического электрического поля на поверхности остриев.

Для образца В3 с наименьшей работой выхода для достижения заданного порога тока эмиссии (1 мА/см^2) потребовалось наименьшее электрическое поле. Напряженность этого поля определяется, как $F = \beta U / d_{\text{sep}}$, где β — коэффициент усиления поля, d_{sep} — межэлектродное расстояние. У нее наблюдается тенденция к снижению в ряду В1, В2, В3: $7.89 \cdot 10^9 \text{ В/м}$, $5.99 \cdot 10^9 \text{ В/м}$, $4.97 \cdot 10^9 \text{ В/м}$. Зависимости тока от безразмерного электрического поля $f_0 = F/F_R$, связанного с полем снятия потенциального барьера, практически совпадают для трех нанокompозитных эмиттеров (см. Рисунок 66г).

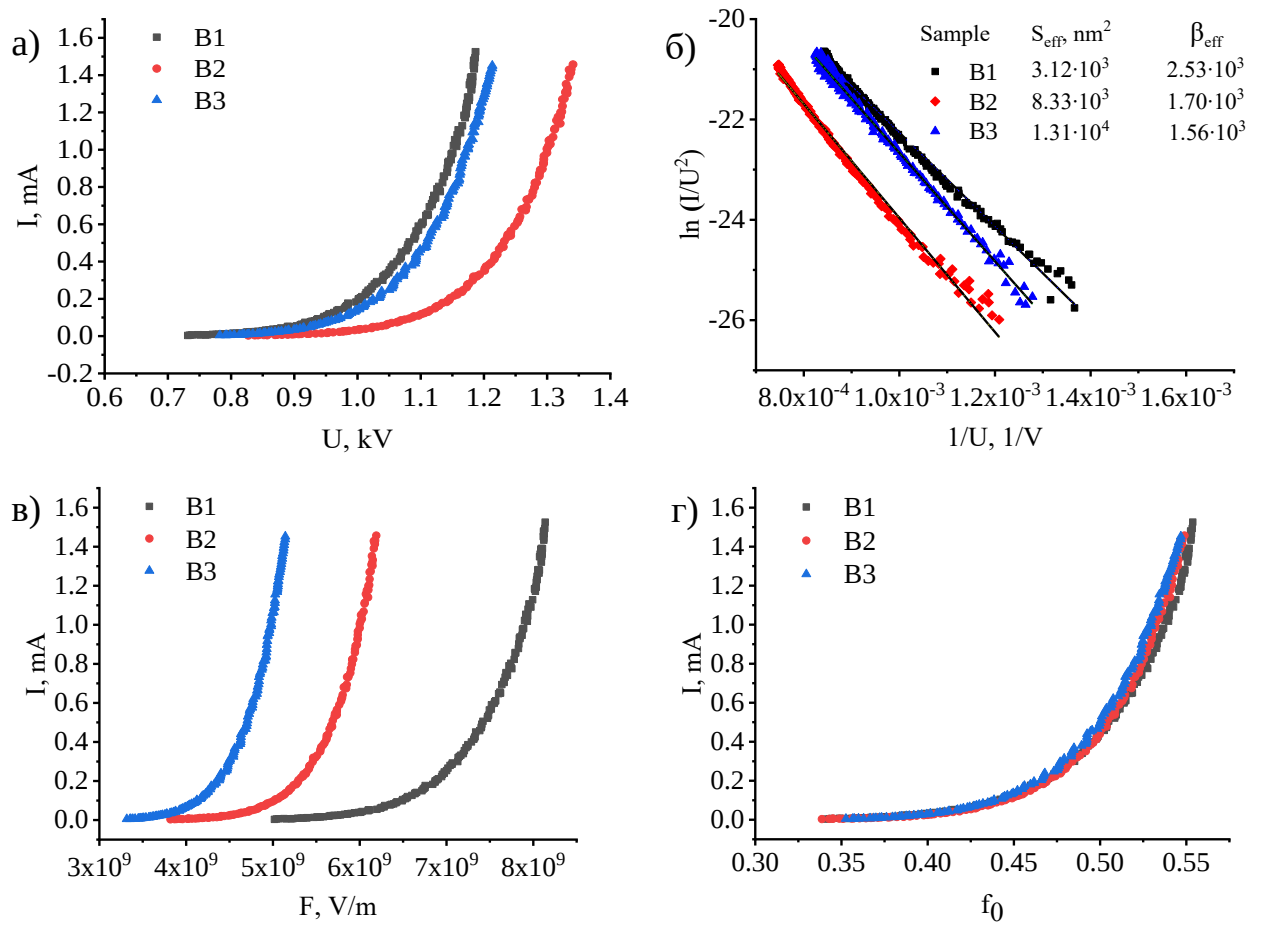


Рисунок 66. – ВАХ эмиссии для образцов В1, В2, В3 (а), соответствующие им ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма (б), зависимость тока от микроскопического поля F на остриях (в) и зависимость тока от безразмерного электрического поля f_0 (г).

При фиксированной плотности тока (1.5 mA/cm^2) образец В1 имел наибольшую плотность святящихся пятен люминофорного экрана – 636 cm^{-2} , а для В2 и В3 она составила 594 и 478 cm^{-2} . Оценку средней площади центра $\langle S_{\text{site}} \rangle$ можно представить, как отношение площади эмиссии образца к количеству центров:

$$\langle S_{\text{site}} \rangle = S_{\text{eff}} / N_{\text{site}}. \quad (20)$$

Для В1 она составила 4.90 nm^2 , для В2 – 14.02 nm^2 , для В3 – 27.40 nm^2 . Таким образом, нанесение TiO_2 привело к увеличению не только эффективной площади эмиссии катодных структур, но и площади, приходящейся на единичный визуализированный эмиссионный центр.

Важнейшие параметры эмиссии для серии образцов В1-В3 представлены в таблице 7. Значения получены через число центров N_{site} , измерение которых проводилось посредством катодолюминофорного экрана. На нем визуализировались области интенсивной бомбардировки анода электронами (см. Рисунок 67).

Таблица 7. Эмиссионные характеристики образцов.

№	Образец	E_{th} В/мкм	U_{max} кВ	I_{max} мкА	α_{eff} , м ⁻¹	β_{eff}	φ , эВ	S_{eff} , нм ²	$\langle S_{site} \rangle$ нм ²
B1	УНТ	3.11	1.18	1.53	$6.85 \cdot 10^6$	$2.53 \cdot 10^3$	4.98	$3.12 \cdot 10^3$	4.90
B2	УНТ/TiO ₂ (3 нм)	3.51	1.34	1.46	$4.61 \cdot 10^6$	$1.70 \cdot 10^3$	4.29	$8.33 \cdot 10^3$	14.02
B3	УНТ/TiO ₂ (6 нм)	3.16	1.21	1.46	$4.23 \cdot 10^6$	$1.56 \cdot 10^3$	3.82	$1.31 \cdot 10^4$	27.40

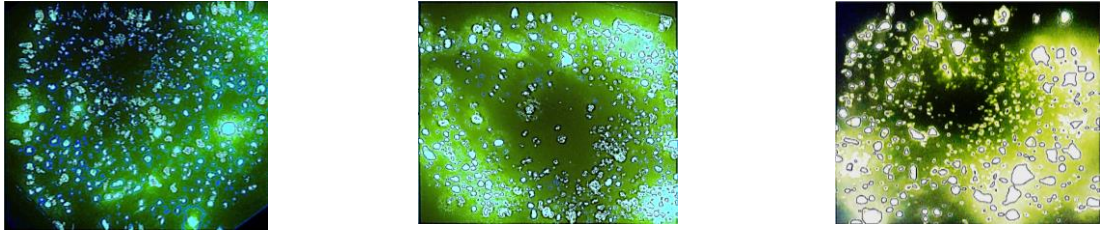


Рисунок 67. – Фотографии люминесцентного экрана при испытании эмиссии образцов B1 (а), B2 (б) и B3 (в).

Далее было оценено влияние покрытий TiO₂ на статистические распределения флуктуирующих эффективных характеристик полевой эмиссии β_{eff} и S_{eff} для исследуемых эмиттеров. Процедура получения такой статистики осуществлялась на финишном отрезке тренировки катодов через накопление ВАХ эмиссии, регистрируемых с периодом в 20 мс. Обработка массива данных при помощи уравнения Фаулера-Нордгейма (7) с учетом соответствующих значений работы выхода позволила сформировать гистограммы эффективных параметров. Как видно из рисунка 68, значения обеих величин для всех образцов описываются нормальным распределением.

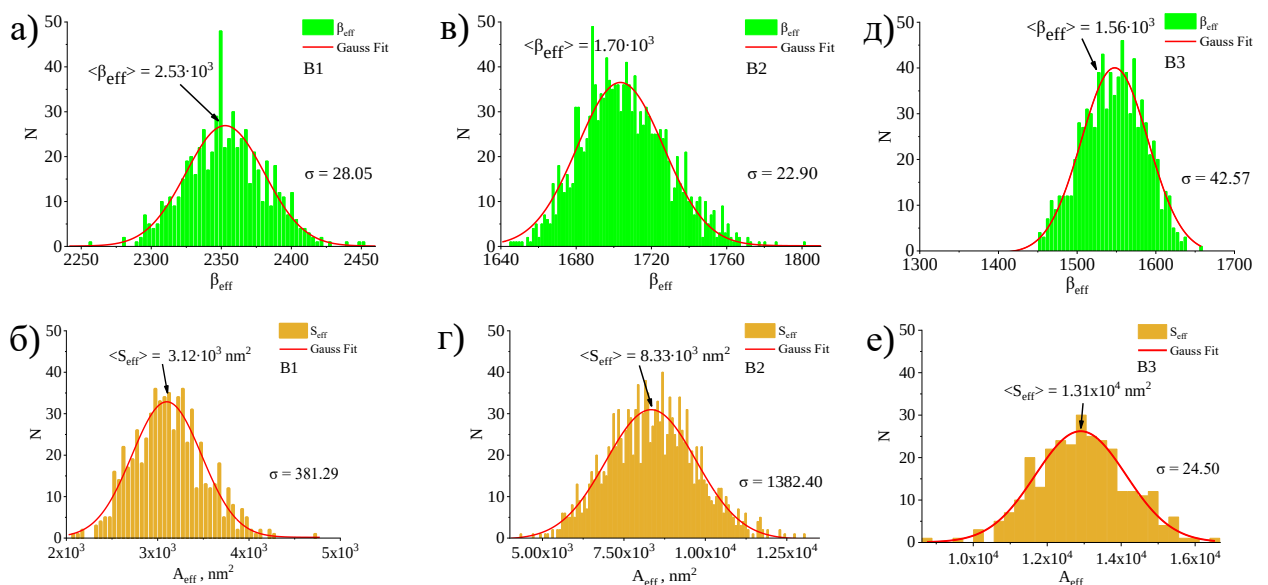


Рисунок 68. – Дисперсия коэффициента усиления поля β_{eff} и площади эмиссии S_{eff} для образцов B1 (а, б), B2 (в, г) и B3 (д, е).

Осаждение TiO_2 на УНТ не привело к заметной стабилизации флуктуаций эффективных параметров автоэмиссии, поскольку стандартные отклонения σ статистических распределений величин S_{eff} и β_{eff} для нанокompозитов УНТ/ TiO_2 не стали меньше по сравнению с чистым УНТ, оцененные для таких композитов впервые.

Выводы к Главе 4

Представленные экспериментальные результаты и результаты компьютерного моделирования показывают, что коэффициент λ для многоострийных катодов практически не зависит от межэлектродного расстояния. Это означает, что локальное электрическое поле вблизи острий для многоострийного катода зависит линейно от напряжения, прикладываемого в диодной системе электродов, в отличие от одиночных острийных катодов, для которых зависимость напряженности электрического поля от расстояния носит нелинейный характер.

В работе сравнивались массивы УНТ различной морфологии, полученные на стадии отработки технологии их синтеза в процессе PECVD, с использованием набора критериев. Толстое «ковровое» покрытие из УНТ (общая толщина 20 мкм) имеет наименьшее поле включения $E_{on} = 3.0$ В/мкм и пороговое поле $E_{th} = 2.3$ В/мкм, имеющее самый высокий коэффициент усиления поля $\beta_{eff} = 2821$, способное производить 2.88 мА/см^2 при 4.53 В/мкм. Достаточно хороший результат показал образец с массивом из плотно-расположенных УНТ с хаотичным распределением по длине (средняя длина 300 нм) обладающий плотностью тока автоэмиссии 2862.9 мА/см^2 при 11.5 В/мкм. Средний результат показал массив УНТ с дискретным расположением, у которого поле включения E_{on} , составило 8.1 В/мкм. Наихудший результат показала структура с плотно-расположенными вертикальными трубками одинаковой длины (7 мкм), в которой поле включения $E_{on} = 9.8$ В/мкм и пороговое поле $E_{th} = 9.0$ В/мкм оказались наибольшими среди представленных массивов УНТ, максимальная зарегистрированная плотность тока составила всего 93.5 мА/см^2 при относительно невысоком $\beta_{eff} = 617$. Возможно, что эффект взаимного экранирования в массивах УНТ этого типа ответственен за увеличение переключающих полей, уменьшение коэффициента усиления поля и соответственно для малых токов эмиссии.

Образцы с короткими УНТ (дискретно-расположенные УНТ и массив с плотнорасположенными УНТ с хаотичным распределением по длине) показали лучшие результаты с точки зрения равномерности распределения эмиссионных центров и равномерности распределения тока. Равномерность распределения центров эмиссии для толстых «ковровых» покрытия из УНТ (толщина 20 мкм) несколько хуже, а для образца с

плотнорасположенными УНТ одинаковой длины (7 мкм) равномерность распределения центров эмиссии по площади наихудшая.

Образцы с дискретно-расположенными УНТ и толстым «ковровым» покрытие из УНТ успешно прошли тест Форбса на «ортодоксальность», поэтому эмиссия электронов в экспериментах соответствует закону Фаулера-Нордгейма, поскольку безразмерное поле $f = 0.4$ не превышает установленного для УНТ значения f (для работы выхода 4.6 эВ), равного 0.45. Это означает, что заданные электрические поля для этих структур лежат в допустимых пределах и соответствуют нормальному токовому режиму. Плотный массив УНТ (длина 7 мкм) и массив с хаотичным распределением УНТ по длине (средняя длина 300 нм) не проходят автоэмиссионный тест Форбса. Верхний предел безразмерного поля f при проверке на соответствие режима работы поля для работы выхода 4.6 эВ превышает $f = 0.45$. Это означает, что для эмиссионных структур указанные электрические поля чрезвычайно большие, так как катоды работают практически на пределе своих возможностей.

Катоды с дискретно-расположенными УНТ отрываются от подложки в сильных электрических полях. Для эффективного использования дискретных массивов нанотрубок необходимо найти подходы, которые обеспечат надежное соединение с подложкой в области их контакта. Таким образом, массивы с плотнорасположенными УНТ с неоднородным распределением по высоте, а также массивы с толстым «ковровым» покрытием из УНТ наиболее перспективны для различных практических применений, так как продемонстрировали стойкость к действию электрического поля, достаточно хорошую равномерностью распределения эмиссионных центров, наиболее низкое пороговое поле, высокий ток полевой эмиссии.

Исследования автоэмиссионных характеристик нанокompозитных полевых катодов большой площади показали, что нанесение тонких пленок NiO на УНТ привело к увеличению требуемого электрического поля для создания плотности эмиссионного тока 10 мкА/см^2 с 6.16 В/мкм (чистые УНТ) до 9.66 В/мкм (УНТ/NiO), что свидетельствует о снижении эффективности автоэмиссии. Однако пониженная работа выхода нанокompозитов УНТ/NiO, нагретых при 350 °С, соответствовала уменьшению электрического поля для возникновения эмиссионного процесса. Измеренные вольтамперные характеристики показали, что поля для создания плотности эмиссионного тока 10 мкА/см^2 составляют 5.54 В/мкм для чистых нанотрубок, 4.32 В/мкм и 4.19 В/мкм для УНТ/NiO (3.8 и 7.6 нм). Были получены средние эффективные коэффициенты усиления поля β_{eff} , которые имеют тенденцию к снижению при переходе от чистых УНТ к композитам УНТ/NiO, что связано с изменением геометрии острий (увеличением радиусов скругления при нанесении NiO). Для чистых УНТ оно было равно 1453, а для образца УНТ/NiO

(толщиной 7.6 нм) уменьшено до 1191. Следует отметить, что уменьшение β_{eff} приводит к увеличению S_{eff} . При переходе от образца с чистыми УНТ к УНТ/NiO площадь автоэмиссии заметно увеличилась и средние значения S_{eff} составили $2.32 \cdot 10^3$ нм² для исходных УНТ, $6.82 \cdot 10^3$ нм² для УНТ/NiO (3.8 нм) и $7.74 \cdot 10^3$ нм² для УНТ/NiO (7.6 нм).

В результаты исследований было выявлено, что снижение работы выхода в нанокompозитах УНТ/TiO₂ сопровождается уменьшением локального электрического поля на их остриях: для структуры, имевшей наименьшую работу выхода (УНТ/TiO₂ (6 нм)), для обеспечения плотности тока эмиссии 1 мА/см² потребовалось наименьшее электрическое поле, составившее $4.97 \cdot 10^9$ В/м. Для сравнения, у катодов с чистыми УНТ и УНТ/TiO₂ (3 нм) электрические поля для получения плотности тока 1 мА/см² составили $7.89 \cdot 10^9$ и $5.99 \cdot 10^9$ В/м. Эффективный коэффициент усиления поля β_{eff} для серии образцов имеет тенденцию к уменьшению при переходе от чистых УНТ к композитам УНТ/TiO₂, что, вероятно, в большей мере определяется изменением геометрии остриев (увеличение радиуса кривизны). Для чистых УНТ β_{eff} был равен $2.53 \cdot 10^3$, а для образца с самым толстым оксидным покрытием он составил $1.56 \cdot 10^3$ при эффективной площади эмиссии $3.12 \cdot 10^3$ нм². Следует заметить, что спад β_{eff} сопровождается возрастанием S_{eff} . Для покрытых УНТ площадь эмиссии заметно увеличивается: $8.33 \cdot 10^3$ нм² для УНТ/TiO₂ (3 нм) и $1.31 \cdot 10^4$ нм² для УНТ/TiO₂ (6 нм). Также нанесение TiO₂ привело к увеличению средней площади эмиссионных центров. Для чистых УНТ средняя площадь, приходящаяся на единичный центр эмиссии, составила 4.90 нм², для УНТ/TiO₂ (3 нм) – 14.02 нм², для УНТ/TiO₂ (6 нм) – 27.40 нм².

Осаждение NiO и TiO₂ на УНТ не привело к заметной стабилизации флуктуаций эффективных параметров автоэмиссии, поскольку стандартные отклонения σ статистических распределений величин S_{eff} и β_{eff} для УНТ/NiO и УНТ/TiO₂ не стали меньше по сравнению с чистым УНТ.

Для нанокompозитных катодов УНТ/NiO и УНТ/TiO₂ отсутствует этап тренировки, а именно: не происходит заметного выгорания центров эмиссии и пробоев при первичных эмиссионных испытаниях, характерных для катодов на основе чистых УНТ.

Результаты исследования показывают, что использование покрытий из оксидов металлов открывает новые возможности для оптимизации характеристик полевых эмиттеров. Следующим шагом в этой работе должно стать проведение экспериментов с другими видами оксидов металлов, обладающих высокой химической стабильностью, а также имеющих низкие работы выхода.

Заключение

Подводя итоги работы, укажем важнейшие ее результаты:

1. Экспериментально определены коэффициенты λ для степенной зависимости электрического поля от расстояния между электродами вида $\Phi(z, d) \propto \Phi_d \cdot (z/d)^\lambda$ ($\Phi(z, d)$ - электростатический потенциал для точки с координатой z в цилиндрически симметричной системе, Φ_d - потенциал на плоскости анода, d - расстояние анод-катод) на поверхностях эмиттеров как для единичного вольфрамового острия, так и для катода на основе массива УНТ. Полученные значения λ составили ~ 0.3 для вольфрамового острия и ~ 1.1 для эмиттера на основе массива УНТ. Последнее значение близко к 1, что говорит о близости катода на основе УНТ к системе планарных конденсаторов. Результат означает, что локальное электрическое поле вблизи острий для многоострийного катода зависит линейно от межэлектродного расстояния в отличие от одиночных острийных катодов, для которых зависимость напряженности электрического поля от расстояния носит степенной характер.

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

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

4. Нанесение тонких пленок NiO на УНТ приводит к увеличению требуемого электрического поля для создания плотности эмиссионного тока 10 мкА/см^2 с 6.16 В/мкм (чистые УНТ) до 9.66 В/мкм (УНТ/NiO) за счет высокой работы выхода

стехиометрического NiO, что свидетельствует о снижении эффективности автоэмиссии. При термическом отжиге работа выхода может снизиться из-за возникновения кислородных вакансий в нестехиометрическом NiO. Это подтверждается сдвигами основных пиков в спектрах Ni2p, O1s и валентной зоны, что связано с изменением положения уровня Ферми в пленке Ni_xO_{1-x}. С другой стороны, снижение работы выхода возможно и в результате частичного восстановления Ni, обладающего меньшей работой выхода по сравнению с NiO. Таким образом, тонкопленочное покрытие NiO, нанесенное на УНТ, при термообработке при 350°C снизило пороговые электрические поля и увеличило токи полевой эмиссии УНТ. Это снижение связано с уменьшением работы выхода NiO.

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

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

7. Эффективный коэффициент усиления поля β_{eff} для серии образцов имеет тенденцию к уменьшению при переходе от чистых УНТ к композитам УНТ/NiO и УНТ/TiO₂, что, вероятно, в большей мере определяется увеличением суммарного радиуса кривизны остриев. При переходе от образца с чистыми УНТ наблюдается тенденция к увеличению эффективных площадей эмиссии.

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

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность: научному руководителю Попову Евгению Олеговичу и научному подразделению Циклотронной лаборатории ФТИ им. А.Ф. Иоффе за наставничество, неоценимую помощь и поддержку в работе; Максимову Максиму Юрьевичу и Филатову Леониду Анатольевичу за помощь в изготовлении образцов; сотрудникам лаборатории диагностики материалов и структур твердотельной электроники ФТИ им. А.Ф. Иоффе и сотрудникам ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» СПбГУ за помощь в характеристике структуры образцов.

Список использованных сокращений

ВАХ – вольтамперная характеристика

ВЗ – валентная зона

ПВЗ – потолок валентной зоны

ЗП – зона проводимости

ШЗП – ширина запрещенной зоны

ВОУНТ – вертикально ориентированные углеродные нанотрубки

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

УФЭС – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

УНТ – углеродные нанотрубки

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

АСО – атомно-слоевое осаждение

FEED – field emission electron distribution – распределение автоэлектронов по энергиям

CVD – chemical vapour deposition – химическое осаждение из газовой фазы

PECVD –plasma-enhanced chemical vapour deposition – плазменное химическое осаждение из паровой фазы

MOCVD – metal-organic chemical vapor deposition – металлоорганическое химическое осаждение из газовой фазы

SAED – selected area electron diffraction – электронная дифракция по выбранной области

EELS – electron energy loss spectroscopy – спектроскопия потерь энергии электронов

ИТО – оксид индия-олова

Список литературы

- [1] De Jonge N., Bonard J. M. Carbon nanotube electron sources and applications //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2004. – Т. 362. – №. 1823. – С. 2239-2266.
- [2] Milne W. I., Teo K. B. K., Amaratunga G. A. J., Legagneux P., Gangloff L., Schnell J. P., Semet V., Thien Binh V., Groening O. Carbon nanotubes as field emission sources //Journal of Materials Chemistry. – 2004. – Т. 14. – №. 6. – С. 933-943.
- [3] Robertson J. Realistic applications of CNTs //Materials today. – 2004. – Т. 7. – №. 10. – С. 46-52.
- [4] Zhou O., Shimoda H., Gao B., Oh S., Fleming L., Yue G. Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes //Accounts of chemical research. – 2002. – Т. 35. – №. 12. – С. 1045-1053.
- [5] Dean K. A., Chalamala B. R. Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters //Applied Physics Letters. – 2000. – Т. 76. – №. 3. – С. 375-377.
- [6] Paradise M., Goswami T. Carbon nanotubes–production and industrial applications //Materials & design. – 2007. – Т. 28. – №. 5. – С. 1477-1489.
- [7] Bocharov G. S., Belsky M. D., Eletskii A. V., Sommerer, T. Electrical field enhancement in carbon nanotube-based electron field cathodes //Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. – 2010. – Т. 19. – №. 1-2. – С. 92-99.
- [8] Mohsen O., Lueangaramwong A., Valluri S., Divan R., Korampally V., Sumant A., Piot P. 2019 In 10th Int. Particle Accelerator Conf. (IPAC19, Melbourne, Australia), – С. 2117–2120.
- [9] Tzeng Y. F., Wu H. C., Sheng P. S., Tai N. H., Chiu H. T., Lee C. Y., Lin I. N. Stacked silicon nanowires with improved field enhancement factor //ACS applied materials & interfaces. – 2010. – Т. 2. – №. 2. – С. 331-334.
- [10] Zhao L., Chen Y., Zhang Z., Cao X., Zhang G., She J., Deng S., Xu N., Chen J. Coplanar-gate ZnO nanowire field emitter arrays with enhanced gate-control performance using a ring-shaped cathode //Scientific Reports. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 12294.
- [11] Hallam T., Cole M. T., Milne W. I., Duesberg G. S. Field emission characteristics of contact printed graphene fins //Small. – 2014. – Т. 10. – №. 1. – С. 95-99.
- [12] Egorov N. V., Sheshin E. P. Carbon-based field emitters: properties and applications //Modern Developments in Vacuum Electron Sources. – 2020. – С. 449-528.
- [13] Rosen R., Simendinger W., Debbault C., Shimoda H., Fleming L., Stoner B., Zhou O. Application of carbon nanotubes as electrodes in gas discharge tubes //Applied Physics Letters. – 2000. – Т. 76. – №. 13. – С. 1668-1670.

- [14] Yue G. Z., Qiu Q., Gao B., Cheng Y., Zhang J., Shimoda H., Chang S. Lu J. P., Zhou O. Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode //Applied Physics Letters. – 2002. – Т. 81. – №. 2. – С. 355-357.
- [15] Jeong J. W., Kim J. W., Kang J. T., Choi S., Ahn S., Song Y. H. A vacuum-sealed compact x-ray tube based on focused carbon nanotube field-emission electrons //Nanotechnology. – 2013. – Т. 24. – №. 8. – С. 085201.
- [16] Heo S. H., Ihsan A., Cho S. O. Transmission-type microfocus x-ray tube using carbon nanotube field emitters //Applied physics letters. – 2007. – Т. 90. – №. 18.
- [17] Аунг Ч. М., Шешин Е. П., Хтыс Й. М., Хлаинг В. З., Аунг Х. В. Миниатюрные рентгеновские трубки с автоэлектронным катодом из углеродных материалов //Труды Московского физико-технического института. – 2020. – Т. 12. – №. 2 (46). – С. 99-110.
- [18] Lee N. S., Chung D. S., Kang J. H., Kim H. Y., Park S. H., Jin Y. W., Choi Y. S., Han I. T., Park N. S., Yun M. J., Jung J. E., Lee C. J., You J. H., Jo S. H., Lee C. G., Kim J. M. Carbon nanotube-based field-emission displays for large-area and full-color applications //Japanese Journal of Applied Physics. – 2000. – Т. 39. – №. 12S. – С. 7154.
- [19] Jiang K. Carbon Nanotubes for Displaying //Industrial Applications of Carbon Nanotubes. – Elsevier, 2017. – С. 101-127.
- [20] Knapp W., Schleussner D., Baturin A. S., Yeskin I. N., Sheshin E. P. CRT lighting element with carbon field emitters //Vacuum. – 2002. – Т. 69. – №. 1-3. – С. 339-344.
- [21] Sheshin E. P., Kolodyazhnyj A. Y., 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.
- [22] Yoo, S. T., Lee, J. Y., Rodiansyah, A., Yune, T. Y., Park, K. C. 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.
- [23] Wen Z., Wu Y., Zhang Z., Xu S., Huang S., Li Y. Development of an integrated vacuum microelectronic tactile sensor array //Sensors and Actuators A: Physical. – 2003. – Т. 103. – №. 3. – С. 301-306.
- [24] Kang S., Qian W., Liu R., Yu H., Zhu W., Liao X., Wang F., Huang W., Dong C. Miniature vacuum sensor based on gas adsorptions from carbon nanotube field emitters //Vacuum. – 2023. – Т. 207. – С. 111663.
- [25] Gurylev V., Chin T. K., Useinov A. Charge transfer and field emission characteristics of TiO₂@ CNTs nanocomposite: Effect of TiO₂ crystallinity //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 857. – С. 157598.

- [26] Li C., Fang G., Yuan L., Liu N., Ai L., Xiang Q., Zhao D., Pan C., Zhao X. Field emission from carbon nanotube bundle arrays grown on self-aligned ZnO nanorods //Nanotechnology. – 2007. – T. 18. – №. 15. – C. 155702.
- [27] Yan X., Tay B. K., Miele P. Field emission from ordered carbon nanotube-ZnO heterojunction arrays //Carbon. – 2008. – T. 46. – №. 5. – C. 753-758.
- [28] Chakrabarti S., Pan L., Tanaka H., Hokushin S., Nakayama Y. Stable field emission property of patterned MgO coated carbon nanotube arrays //Japanese Journal of Applied Physics. – 2007. – T. 46. – №. 7R. – C. 4364.
- [29] Bankar P. K., Ratha S., More M. A., Late D. J., Rout C. S. Enhanced field emission performance of NiMoO₄ nanosheets by tuning the phase //Applied Surface Science. – 2017. – T. 418. – C. 270-274.
- [30] Lian H. B., Lee K. Y., Chen K. Y., Huang Y. S. Growth of needle-like RuO₂ nanocrystals on carbon nanotubes and their field emission characteristics //Diamond and related materials. – 2009. – T. 18. – №. 2-3. – C. 541-543.
- [31] Chen C. A., Lee K. Y., Chen Y. M., Chi J. G., Lin S. S., Huang Y. S. Field emission properties of RuO₂ thin film coated on carbon nanotubes //Vacuum. – 2010. – T. 84. – №. 12. – C. 1427-1429.
- [32] Sreekanth M., Ghosh S., Srivastava P. Highly enhanced field emission current density of copper oxide coated vertically aligned carbon nanotubes: role of interface and electronic structure //arXiv preprint arXiv:1811.10951. – 2018.
- [33] Yang C. J., Park J. I., Cho Y. R. Enhanced Field-Emission Obtained from NiO Coated Carbon Nanotubes //Advanced Engineering Materials. – 2007. – T. 9. – №. 1-2. – C. 88-91.
- [34] Chen Y. M., Chen C. A., Huang Y. S., Lee K. Y., Tiong K. K. Characterization and enhanced field emission properties of IrO₂-coated carbon nanotube bundle arrays //Nanotechnology. – 2009. – T. 21. – №. 3. – C. 035702.
- [35] Chen Y. M., Chen C. A., Huang Y. S., Lee K. Y., Tiong K. K. Synthesis of IrO₂ nanocrystals on carbon nanotube bundle arrays and their field emission characteristics //Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – T. 487. – №. 1-2. – C. 659-664.
- [36] Il Song Y., Yang C. M., Ku Kwac, L., Gun Kim H., Ahm Kim Y. Atomic layer coating of hafnium oxide on carbon nanotubes for high-performance field emitters //Applied physics letters. – 2011. – T. 99. – №. 15.
- [37] Fowler R. H., Nordheim L. Electron emission in intense electric fields //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1928. – T. 119. – №. 781. – C. 173-181.

- [38] Fursey G. N. Field emission in vacuum micro-electronics //Applied Surface Science. – 2003. – T. 215. – №. 1-4. – C. 113-134.
- [39] Froman N., Froman P. O. JWKB approximation. – Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1965. – C. 168.
- [40] Bohm D. Quantum theory (Prentice-Hall, NY. – 1952.
- [41] Holgate J., Coppins M. Murphy-good emission theory for earthed spherical nanoemitters //2017 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2017. – C. 238-239.
- [42] Burgess R. E., Kroemer H., Houston J. M. Corrected values of Fowler-Nordheim field emission functions $v(y)$ and $s(y)$ //Physical Review. – 1953. – T. 90. – №. 4. – C. 515.
- [43] Shrednik V. N., Elinson M. I. Field emission theory //Sovietskoe Radio: Moscow, Russia. – 1974. – C. 165-207.
- [44] Liu H., Kato S., Saito Y. Empirical expression for the emission site density of nanotube film emitters //Nanotechnology. – 2009. – T. 20. – №. 27. – C. 275206.
- [45] Berdinsky A. S., Shaporin A. V., Yoo J. B., Park J. H., Alegaonkar P. S., Han J. H., Son G. H. Field enhancement factor for an array of MWNTs in CNT paste //Applied Physics A. – 2006. – T. 83. – C. 377-383.
- [46] Parmee R. J., Collins C. M., Milne W. I., Cole M. T. X-ray generation using carbon nanotubes //Nano Convergence. – 2015. – T. 2. – C. 1-27.
- [47] Chubenko O., Baturin S. S., Kovi K. K., Sumant A. V., Baryshev S. V. Electron Emission Area Depends on Electric Field and Unveils Field Emission Properties in Nanodiamond Films //arXiv preprint arXiv:1703.04033. – 2017.
- [48] Li C., Zhang Y., Mann M., Hasko D., Lei W., Wang B., Chu D., Pribat D., Amaratunga Gehan A. J., Milne W. I. High emission current density, vertically aligned carbon nanotube mesh, field emitter array //Applied Physics Letters. – 2010. – T. 97. – №. 11.
- [49] Chen Z., Zhang Q., Lan P., Zhu B., 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.
- [50] 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.
- [51] Kyung S. J., Voronko M., Lee Y. H., Kim C. W., Lee J. H., Yeom G. Y. Growth of carbon nanotubes by atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition using NiCr catalyst //Surface and Coatings Technology. – 2007. – T. 201. – №. 9-11. – C. 5378-5382.
- [52] Park S., Gupta A. P., Yeo S. J., Jung J., Paik S. H., Mativenga M., Kim S. H., Shin J. H., Ahn J. S., Ryu J. Carbon nanotube field emitters synthesized on metal alloy substrate by PECVD for

customized compact field emission devices to be used in X-ray source applications //Nanomaterials. – 2018. – T. 8. – №. 6. – C. 378.

[53] Wei S., Kang W. P., Hofmeister W. H., Davidson J. L., Wong Y. M., Huang J. H. Effects of deposition and synthesis parameters on size, density, structure, and field emission properties of Pd-catalyzed carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2005. – T. 23. – №. 2. – C. 793-799.

[54] Lin C. H., Lee S. H., Hsu C. M., Kou C. T. Comparisons on properties and growth mechanisms of carbon nanotubes fabricated by high-pressure and low-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition //Diamond and related materials. – 2004. – T. 13. – №. 11-12. – C. 2147-2151.

[55] Nguyen T. H., Dang N. M., Do Nhat M., Nguyen D. D., Luong N. H., Phan N. H., Nguyen T. H. Hot-filament CVD Growth of Vertically-aligned Carbon Nanotubes on Support Materials for Field Electron Emitters //VNU Journal of Science: Mathematics-Physics. – 2020. – T. 36. – №. 2.

[56] Pimenov S. M., Frolov V. D., Zavedeev E. V., Abanshin N. P., Du H. Y., Chen W. C., Chen L. C., Wu J. J., Chen K. H. Electron field emission properties of highly dense carbon nanotube arrays //Applied Physics A. – 2011. – T. 105. – C. 11-16.

[57] Li D., Cheng Y., Wang Y., Zhang H., Dong C., Li D. Improved field emission properties of carbon nanotubes grown on stainless steel substrate and its application in ionization gauge //Applied Surface Science. – 2016. – T. 365. – C. 10-18.

[58] Hiep N. K., Minh D. N., Hai N. T., Dung N. D., Hai L. N., Hong P. N., Hong N. T. Field Emission Properties of Vertically-Aligned Carbon Nanotubes Grown on Stainless Steel by Hot-Filament Chemical Vapor Deposition //Materials Transactions. – 2020. – T. 61. – №. 8. – C. 1555-1559.

[59] Neupane S., Yang Y., Li W., Gao Y. Synthesis and enhanced electron field emission of vertically aligned carbon nanotubes grown on stainless steel substrate //J Nanosci Lett. – 2014. – T. 4. – C. 14-20.

[60] Neupane S., Lastres M., Chiarella M., Li W., Su Q., Du G. Synthesis and field emission properties of vertically aligned carbon nanotube arrays on copper //Carbon. – 2012. – T. 50. – №. 7. – C. 2641-2650.

[61] Teo K. B. K., Chhowalla M., Amaratunga G. A. J., Milne W. I., Pirio G., Legagneux P., Wyczisk F., Pribat D., Hasko D. G. Field emission from dense, sparse, and patterned arrays of carbon nanofibers //Applied Physics Letters. – 2002. – T. 80. – №. 11. – C. 2011-2013.

- [62] Lim S. H., Moon J. H., Yoon H. S., Park K. C., Jang J. Field Emission from Carbon Nanotubes Grown by a Triode-type DC Plasma Enhanced CVD //SID Symposium Digest of Technical Papers. – Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, 2004. – T. 35. – №. 1. – C. 924-927.
- [63] Rose D. J. On the magnification and resolution of the field emission electron microscope //Journal of Applied Physics. – 1956. – T. 27. – №. 3. – C. 215-220.
- [64] Sheshin E. P., Phung D. M., Egorov N. V., Savichev I. A., Nikiforov K. A., Vekovtsev V. V., Jordan A. A. Field Emission Radiation Source and X-Ray Tube for Analytical Equipment //2024 Joint International Vacuum Electronics Conference and International Vacuum Electron Sources Conference (IVEC+ IVESC). – IEEE, 2024. – C. 1-2.
- [65] Yuan X., Zhu W., Zhang Y., Xu N., Yan Y., Wu J., Shen Y., Chen J., She J., Deng S. A fully-sealed carbon-nanotube cold-cathode terahertz gyrotron //Scientific Reports. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 32936.
- [66] Minh P. N., Hong N. T., Minh N. Q., Khoi P. H., Nomura Y., Ono T., Esashi M. Schottky emitters with carbon nanotubes as electron source //The 13th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 2005. Digest of Technical Papers. TRANSDUCERS'05. – IEEE, 2005. – T. 1. – C. 267-270.
- [67] De Jonge N., Lamy Y., Schoots K., Oosterkamp T. H. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube //Nature. – 2002. – T. 420. – №. 6914. – C. 393-395.
- [68] Radauscher E. J., Keil A. D., Wells M., Amsden J. J., Piascik J. R., Parker C. B., Stoner B. R., Glass J. T. Chemical ionization mass spectrometry using carbon nanotube field emission electron sources //Journal of The American Society for Mass Spectrometry. – 2015. – T. 26. – №. 11. – C. 1903-1910.
- [69] Evans-Nguyen T., Parker C. B., Hammock C., Monica A. H., Adams E., Becker L., Glass J. T., Cotter R. J. Carbon nanotube electron ionization source for portable mass spectrometry //Analytical chemistry. – 2011. – T. 83. – №. 17. – C. 6527-6531.
- [70] Velasquez-Garcia L. F., Gassend B. L. P., Akinwande A. I. CNT-based MEMS/NEMS gas ionizers for portable mass spectrometry applications //Journal of Microelectromechanical Systems. – 2010. – T. 19. – №. 3. – C. 484-493.
- [71] Amsden J. J., Herr P. J., Landry D. M., Kim W., Vyas R., Parker C. B., Kirley M. P., Keil A. D., Gilchrist K. H., Radauscher E. J., Hall S. D., Carlson J. B., Baldasaro N., Stokes D., Di Dona S. T., Russell Z. E., Grego S., Edwards S. J., Sperline R. P., Denton M. B., Stoner B. R., Gehm M. E., Glass, J. T. Proof of concept coded aperture miniature mass spectrometer using a cycloidal sector mass analyzer, a carbon nanotube (CNT) field emission electron ionization source, and an array detector //Journal of The American Society for Mass Spectrometry. – 2017. – T. 29. – №. 2. – C. 360-372.

- [72] 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. – T. 37. – №. 2.
- [73] 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. – T. 26. – №. 10. – C. 1363-1372.
- [74] 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. – T. 79. – №. 27. – C. 4527-4529.
- [75] 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. – T. 80. – №. 5. – C. 856–858.
- [76] 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.
- [77] Park C. K., Kim J. P., Yun S. J., Lee S. H., Park J. S. Field emission properties of carbon nanotubes grown on a conical tungsten tip for the application of a microfocus x-ray tube //Thin Solid Films. – 2007. – T. 516. – №. 2-4. – C. 304-309.
- [78] 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. – T. 88. – №. 24.
- [79] 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. – T. 7. – №. 1. C. 64-68.
- [80] Senthilkumar V. Some approximate buckling solutions of triple-walled carbon nanotube //Vietnam Journal of Mechanics. – 2022. – T. 44. – №. 3. – C. 212-232.
- [81] Bonard J. M., Klinker C., Dean K. A., Coll B. F. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters //Physical review B. – 2003. – T. 67. – №. 11. – C. 115406.
- [82] 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. – T. 41. – №. 19. – C. 195401.
- [83] Dean K. A., Chalamala B. R. The environmental stability of field emission from single-walled carbon nanotubes //Applied Physics Letters. – 1999. – T. 75. – №. 19. – C. 3017-3019.
- [84] Bocharov G. S., Eletskii A. V. Degradation of a carbon nanotube-based field-emission cathode during ion sputtering //Technical Physics. – 2012. – T. 57. – C. 1008-1012.

- [85] Bormashov V. S., Baturin A. S., Nikolskiy K. N., Tchesov R. G., Sheshin E. P. The influence of the ion bombardment on the current stability of field-emission cathodes of carbon nanotubes //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2006. – Т. 558. – №. 1. – С. 256-259.
- [86] Nilsson L., Groening O., Emmenegger C., Kuettel O., Schaller E., Schlapbach L., Kind H., Bonard J-M., Kern K. Scanning field emission from patterned carbon nanotube films //Applied Physics Letters. – 2000. – Т. 76. – №. 15. – С. 2071-2073.
- [87] Nayak P., Santhosh P. N., Ramaprabhu S. Enhanced electron field emission of one-dimensional highly protruded graphene wrapped carbon nanotube composites //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Т. 118. – №. 10. – С. 5172-5179.
- [88] Zhang Y. L., Zhang L. L., Hou P. X., Jiang H., Chang L. I. U., Cheng H. M. Synthesis and field emission property of carbon nanotubes with sharp tips //New Carbon Materials. – 2011. – Т. 26. – №. 1. – С. 52-56.
- [89] Liu P., Wei Y., Liu K., Liu L., Jiang K., Fan S. New-type planar field emission display with superaligned carbon nanotube yarn emitter //Nano letters. – 2012. – Т. 12. – №. 5. – С. 2391-2396.
- [90] Huang B. R., Lin T. C., Chu J. P., Chen Y. C. Long-term stability of a horizontally-aligned carbon nanotube field emission cathode coated with a metallic glass thin film //Carbon. – 2012. – Т. 50. – №. 4. – С. 1619-1624.
- [91] 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.
- [92] Kanazawa Y., Oyama T., Murakami K., Takai M. Improvement in electron emission from carbon nanotube cathodes after Ar plasma treatment //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2004. – Т. 22. – №. 3. – С. 1342-1344.
- [93] Sawada A., Iriguchi M., Zhao W. J., Ochiai C., Takai M. Emission site control in carbon nanotube field emitters by focused ion and laser irradiation //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2003. – Т. 21. – №. 1. – С. 362-365.
- [94] Морозов В. А., Егоров Н. В., Трофимов В. В., Никифоров К. А., Закиров И. И., Кац В. М., Ильин В. А., Иванов А. С. Характеристики матричного катода из карбида кремния в предпробойных и пробойных условиях //Журнал технической физики. – 2023. – Т. 93. – №. 4. – С. 568-574.

- [95] Nikiforov K., Trofimov V., Egorov N., Golubkov V., Ilyin V., Ivanov A. The energy spectrum of field emission electrons from 4H silicon carbide //2020 33rd International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2020. – C. 1-2.
- [96] Sheshin E. P., Melekescev V. S., Taikin A. Y., Ozol D. I. Multicathode field emission configurations and their optimization //2020 33rd International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). – IEEE, 2020. – C. 1-2.
- [97] Geis M. W., Efremow N. N., Woodhouse J. D., McAleese M. D., Marchywka M., Socker D. G., Hochedez J. F. Diamond cold cathode //IEEE Electron Device Letters. – 1991. – T. 12. – №. 8. – C. 456-459.
- [98] Himpsel F. J., Knapp J. A., VanVechten J. A., Eastman D. E. Quantum photoyield of diamond (111)—A stable negative-affinity emitter //Physical Review B. – 1979. – T. 20. – №. 2. – C. 624.
- [99] Lapiano-Smith D. A., Eklund E. A., Himpsel F. J., Terminello L. J. Epitaxy of LiF on Ge (100) //Applied physics letters. – 1991. – T. 59. – №. 17. – C. 2174-2176.
- [100] Poole R. T., Williams D. R., Riley J. D., Jenkin J. G., Liesegang J., Leckey R. C. G. Electronegativity as a unifying concept in the determination of Fermi energies and photoelectric thresholds //Chemical Physics Letters. – 1975. – T. 36. – №. 3. – C. 401-403.
- [101] Benjamine M.C., Wang C., Davis R.F., Nemanich R.J. Observation of a negative electron affinity for heteroepitaxial AlN on α (6H)-SiC (0001) //Applied physics letters. – 1994. – T. 64. – №. 24. – C. 3288-3290.
- [102] Powers M.J., Benjamine M.C., Porter L.M., Nemanich R.J., Davis R.F., Cuomo J.J., Doll G.L., Harris S.J. Observation of a negative electron affinity for boron nitride //Applied physics letters. – 1995. – T. 67. – №. 26. – C. 3912-3914.
- [103] Bayliss K. H., Latham R. V. An analysis of field-induced hot-electron emission from metal-insulator microstructures on broad-area high-voltage electrodes //Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. – 1986. – T. 403. – №. 1825. – C. 285-311.
- [104] Zhirnov V. V., Choi W. B., Cuomo J. J., Hren J. J. Diamond coated Si and Mo field emitters: diamond thickness effect //Applied surface science. – 1996. – T. 94. – C. 123-128.
- [105] Maity S., Das S., Sen D., Chattopadhyay K. K. Tailored CuO nanostructures decorated amorphous carbon nanotubes hybrid for efficient field emitter with theoretical validation //Carbon. – 2018. – T. 127. – C. 510-518.
- [106] Tan Z., Chua D. H. C. ZnO tip-coated carbon nanotubes core-shell structures for photoluminescence and electron emission properties //Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – T. 158. – №. 4. – C. K112.

- [107] Kennedy J., Fang F., Futter J., Leveneur J., Murmu P. P., Panin G. N., Kang T.W., Manikandan E. Synthesis and enhanced field emission of zinc oxide incorporated carbon nanotubes //Diamond and Related Materials. – 2017. – T. 71. – C. 79-84.
- [108] Yu, K., Zhang, Y. S., Xu, F., Li, Q., Zhu, Z. Q., Wan, Q. Significant improvement of field emission by depositing zinc oxide nanostructures on screen-printed carbon nanotube films //Applied physics letters. – 2006. – T. 88. – №. 15.
- [109] Nawn, D., Banerjee, D., Chattopadhyay, K. K. Zinc oxide nanostructure decorated amorphous carbon nanotubes: an improved field emitter //Diamond and related materials. – 2013. – T. 34. – C. 50-59.
- [110] Pan J. Y., Zhu C. C., Gao Y. L. Enhanced field emission characteristics of zinc oxide mixed carbon nano-tubes films //Applied surface science. – 2008. – T. 254. – №. 13. – C. 3787-3792.
- [111] Banerjee D., Nawn D., Chattopadhyay K. K. Synthesis of SnO₂ functionalized amorphous carbon nanotube for efficient electron field emission application //Journal of alloys and compounds. – 2013. – T. 572. – C. 49-55.
- [112] Thapa A., Jungjohann K. L., Wang X., Li W. Improving field emission properties of vertically aligned carbon nanotube arrays through a structure modification //Journal of Materials Science. – 2020. – T. 55. – №. 5. – C. 2101-2117.
- [113] Yu J., Sow C. H., Wee A. T., Chua D. H. Enhanced field emission of vertically aligned core-shelled carbon nanotubes with molybdenum oxide encapsulation //Journal of Applied Physics. – 2009. – T. 105. – №. 11.
- [114] Lee J., Lee W., Sim K., Han S. H., Yi W. Improved field emission properties from polycrystalline indium oxide-coated single-walled carbon nanotubes //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2008. – T. 26. – №. 6. – C. 1892-1895.
- [115] Lee J., Park T., Lee J., Lee S., Park H., Yi W. Electric field enhancements in In₂O₃-coated single-walled carbon nanotubes //Carbon. – 2014. – T. 76. – C. 378-385.
- [116] Sarkar S., Banerjee D., Das N. S., Chattopadhyay K. K. A simple chemical synthesis of amorphous carbon nanotubes–MnO₂ flake hybrids for cold cathode application //Applied Surface Science. – 2015. – T. 347. – C. 824-831.
- [117] He K. X., Su J., Guo D. Z., Xing Y. J., Zhang G. M. Mechanical fabrication of carbon nanotube/TiO₂ nanoparticle composite films and their field-emission properties //physica status solidi (a). – 2011. – T. 208. – №. 10. – C. 2388-2391.
- [118] Chen P. H., Huang Y. S., Su W. J., Lee K. Y., Tiong K. K. Characterization and enhanced field emission properties of carbon nanotube bundle arrays coated with N-doped nanocrystalline anatase TiO₂//Materials Chemistry and Physics. – 2014. – T. 143. – №. 3. – C. 1378-1383.

- [119] Xu J., Xu P., Ou-Yang W., Chen X., Guo P., Li J., Piao X., Wang M., Sun Z. Outstanding field emission properties of wet-processed titanium dioxide coated carbon nanotube based field emission devices //Applied Physics Letters. – 2015. – T. 106. – №. 7.
- [120] Raza M. M., Sadiq M., Khan S., Zulfequar M., Husain M., Husain S., Ali J. A single step in-situ process for improvement in electron emission properties of surface-modified carbon nanotubes (CNTs): Titanium dioxide nanoparticles attachment //Diamond and Related Materials. – 2020. – T. 110. – C. 108139.
- [121] Pandey A., Prasad A., Moscatello J. P., Engelhard M., Wang C., Yap Y. K. Very stable electron field emission from strontium titanate coated carbon nanotube matrices with low emission thresholds //ACS nano. – 2013. – T. 7. – №. 1. – C. 117-125.
- [122] Qin Y., Hu M. Characterization and field emission characteristics of carbon nanotubes modified by titanium carbide //Applied surface science. – 2008. – T. 254. – №. 11. – C. 3313-3317.
- [123] Yi W. K., Jeong T. W., Yu S., Heo J. N., Lee C. S., Lee J. H., Kim W. S., Yoo J.-B., Kim J. M. Field-Emission Characteristics from Wide-Bandgap Material-Coated Carbon Nanotubes //Advanced Materials. – 2002. – T. 14. – №. 20. – C. 1464-1468.
- [124] Pan L., Konishi Y., Tanaka H., Chakrabarti S., Hokushin S., Akita S., Nakayama Y. Effect of MgO coating on field emission of a stand-alone carbon nanotube //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2007. – T. 25. – №. 5. – C. 1581-1583.
- [125] Lee J., Park J., Kim J., Yi W. Effect of double layer coating on carbon nanotubes for field emission and secondary electron emission measurement //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2007. – T. 25. – №. 2. – C. 570-574.
- [126] Ho Y. M., Zheng W. T., Li Y. A., Liu J. W., Qi J. L. Field emission properties of hybrid carbon nanotube– ZnO nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – T. 112. – №. 45. – C. 17702-17708.
- [127] Tsong T. T. Field penetration and band bending for semiconductor of simple geometries in high electric fields //Surface Science. – 1979. – T. 85. – №. 1. – C. 1-18.
- [128] Jana S., Banerjee D., Jha A., Chattopadhyay K. K. Fabrication of PbS nanoparticle coated amorphous carbon nanotubes: structural, thermal and field emission properties//Materials Research Bulletin. – 2011. – T. 46. – №. 10. – C. 1659-1664.
- [129] Su J., Guo D. Z., Xing Y. J., Zhang G. M. Improved field emission properties of MgO-nanoparticle-doped carbon nanotube films and their application in miniature vacuum gauges //physica status solidi (a). – 2013. – T. 210. – №. 2. – C. 349-355.

- [130] Lee J., Park J., Sim K., Yi W. Double layer-coated carbon nanotubes: Field emission and secondary-electron emission properties under presence of intense electric field //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2009. – T. 27. – №. 2. – C. 626-630.
- [131] Schottky W. Discrepancies in Ohm's laws in semiconductors //Physikalische Zeitschrift. – 1940. – T. 41. – C. 570-573.
- [132] Heine V. Theory of surface states //Physical Review. – 1965. – T. 138. – №. 6A. – C. A1689.
- [133] Louie S. G., Cohen M. L. Electronic structure of a metal-semiconductor interface //Physical Review B. – 1976. – T. 13. – №. 6. – C. 2461.
- [134] Bordier G., Noguera C. Electronic structure of a metal-insulator interface: Towards a theory of nonreactive adhesion //Physical Review B. – 1991. – T. 44. – №. 12. – C. 6361.
- [135] Yeo Y. C., King T. J., Hu C. Metal-dielectric band alignment and its implications for metal gate complementary metal-oxide-semiconductor technology //Journal of applied physics. – 2002. – T. 92. – №. 12. – C. 7266-7271.
- [136] Giordano L., Cinquini F., Pacchioni G. Tuning the surface metal work function by deposition of ultrathin oxide films: Density functional calculations //Physical Review B. – 2006. – T. 73. – №. 4. – C. 045414.
- [137] Magkoev T. T., Vladimirov G. G. Aluminium oxide ultrathin-film growth on the Mo (110) surface: a work-function study //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – T. 13. – №. 28. – C. L655.
- [138] Loppacher C., Zerweck U., Eng L. M. Kelvin probe force microscopy of alkali chloride thin films on Au (111) //Nanotechnology. – 2003. – T. 15. – №. 2. – C. S9.
- [139] Pivetta M., Patthey F., Stengel M., Baldereschi A., Schneider W. D. Local work function Moiré pattern on ultrathin ionic films: NaCl on Ag (100) //Physical Review B. – 2005. – T. 72. – №. 11. – C. 115404.
- [140] Saito Y., Yada K., Minami K., Nakane H., Adachi H. Experimental relationship between work function and dipole moment on Er O/W (100) and Lu O/W (100) emitter surfaces //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2004. – T. 22. – №. 6. – C. 2743-2747.
- [141] Kawakubo T., Shimoyama Y., Nakane H., Adachi H. X-ray photoelectron spectroscopy and low-energy electron diffraction analyses on the extremely low work-function surface of W (100) modified by yttrium oxide //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2008. – T. 26. – №. 4. – C. 1395-1397.

- [142] Goniakowski J., Noguera C. Electronic states and Schottky barrier height at metal/MgO (100) interfaces //Interface science. – 2004. – T. 12. – C. 93-103.
- [143] Giordano L., Goniakowski J., Pacchioni G. Properties of MgO (100) ultrathin layers on Pd (100): Influence of the metal support //Physical Review B. – 2003. – T. 67. – №. 4. – C. 045410.
- [144] Pettersson L. G. M., Bagus P. S. Adsorbate ionicity and surface-dipole-moment changes: cluster-model studies of Cl/Cu (100) and F/Cu (100) //Physical review letters. – 1986. – T. 56. – №. 5. – C. 500.
- [145] Michaelides A., Hu P., Lee M. H., Alavi A., King D. A. Resolution of an ancient surface science anomaly: work function change induced by N adsorption on W {100} //Physical review letters. – 2003. – T. 90. – №. 24. – C. 246103.
- [146] De Renzi V., Rousseau R., Marchetto D., Biagi R., Scandolo S., Del Pennino U. Metal work-function changes induced by organic adsorbates: A combined experimental and theoretical study //Physical review letters. – 2005. – T. 95. – №. 4. – C. 046804.
- [147] Lan Y., Wang Y., Ren Z. F. Physics and applications of aligned carbon nanotubes //Advances in Physics. – 2011. – T. 60. – №. 4. – C. 553-678.
- [148] Zhao J., Zhang J., Su Y., Yang Z., Wei L., Zhang Y. Synthesis of straight multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air and their field emission properties //Journal of Materials Science. – 2012. – T. 47. – C. 6535-6541.
- [149] Wu S. X., Yang F., Xue S. L., Zhao X. L. Field Emission Properties of the Single-Wall Carbon Nanotubes Synthesized by Arc-Discharge Method //Advanced Materials Research. – 2012. – T. 535. – C. 465-468.
- [150] Chrzanowska J., Hoffman J., Małolepszy A., Mazurkiewicz M., Kowalewski T. A., Szymanski Z., Stobinski L. Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength //physica status solidi (b). – 2015. – T. 252. – №. 8. – C. 1860-1867.
- [151] Wong Y. M., Wei S., Kang W. P., Davidson J. L., Hofmeister W., Huang J. H., Cui Y. Carbon nanotubes field emission devices grown by thermal CVD with palladium as catalysts //Diamond and related materials. – 2004. – T. 13. – №. 11-12. – C. 2105-2112.
- [152] Kumar M., Ando Y. Carbon nanotube synthesis and growth mechanism //Carbon nanotubes-synthesis, characterization, applications. – 2011. – C. 147-170.
- [153] Melechko A. V., Merkulov V. I., McKnight T. E., Guillorn M. A., Klein K. L., Lowndes D. H., Simpson M. L. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly //Journal of applied physics. – 2005. – T. 97. – №. 4.
- [154] Jung Y. J., Wei Vajtai, R., Ajayan P. M., Homma Y., Prabhakaran K., Ogino T. Mechanism of selective growth of carbon nanotubes on SiO₂/Si patterns //Nano Letters. – 2003. – T. 3. – №. 4. – C. 561-564.

- [155] Boskovic B. O., Golovko V. B., Cantoro M., Kleinsorge B., Chuang A. T. H., Ducati C., Hofmann S., Robertson J., Johnson B. F. G. Low temperature synthesis of carbon nanofibres on carbon fibre matrices //Carbon. – 2005. – T. 43. – №. 13. – C. 2643-2648.
- [156] Neyts E. C., Van Duin A. C. T., Bogaerts A. Insights in the plasma-assisted growth of carbon nanotubes through atomic scale simulations: effect of electric field //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – №. 2. – C. 1256-1260.
- [157] Wen J. G., Huang Z. P., Wang D. Z., Chen J. H., Yang S. X., Ren Z. F., J. H. Wang, Calvet L. E., Chen J., Klemic J. F., Reed M. A. Growth and characterization of aligned carbon nanotubes from patterned nickel nanodots and uniform thin films //Journal of Materials Research. – 2001. – T. 16. – №. 11. – C. 3246-3253.
- [158] Jönsson M., Nerushev O. A., Campbell E. E. B. Dc plasma-enhanced chemical vapour deposition growth of carbon nanotubes and nanofibres: in situ spectroscopy and plasma current dependence //Applied Physics A. – 2007. – T. 88. – C. 261-267.
- [159] Chhowalla M., Teo K. B. K., Ducati C., Rupesinghe N. L., Amaratunga G. A. J., Ferrari A. C., Roy D., Robertson J., Milne A. W. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition //Journal of applied physics. – 2001. – T. 90. – №. 10. – C. 5308-5317.
- [160] Jeong K. Y., Jung H. K., Lee H. W. Effective parameters on diameter of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2012. – T. 22. – C. s712-s716.
- [161] Zhang Z. J., Wei B. Q., Ramanath G., Ajayan, P. M. Substrate-site selective growth of aligned carbon nanotubes //Applied Physics Letters. – 2000. – T. 77. – №. 23. – C. 3764-3766.
- [162] Ryazanov R., Kitsyuk E., Shamanaev A., Pavlov A., Savitskiy A. The Study of Contact Phenomena at the Interface of Silicon-CNT Array, Synthesized by PECVD Method //2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). – IEEE, 2019. – C. 1976-1979.
- [163] Cojocaru C. S., Kim D., Pribat D., Bourée J. E., Minoux E., Gangloff L., Legagneux P. Study of electron field emission from arrays of multi-walled carbon nanotubes synthesized by hot-wire dc plasma-enhanced chemical vapor deposition //Journal of non-crystalline solids. – 2006. – T. 352. – №. 9-20. – C. 1352-1356.
- [164] Yi H., Wang H., Jing Y., Peng T., Wang X. Asymmetric supercapacitors based on carbon nanotubes/NiO ultrathin nanosheets core-shell composites and MOF-derived porous carbon polyhedrons with super-long cycle life //Journal of Power Sources. – 2015. – T. 285. – C. 281-290.

- [165] Patra R., Ghosh S., Sharma H., Vankar V. D. High stability field emission from zinc oxide coated multiwalled carbon nanotube films //Advanced Materials Letters. – 2013. – T. 4. – №. 11. – C. 849-855.
- [166] Wang G., Ran G., Wan G., Yang P., Gao Z., Lin S., Fu C., Qin Y. Size-selective catalytic growth of nearly 100% pure carbon nanocoils with copper nanoparticles produced by atomic layer deposition //Acs Nano. – 2014. – T. 8. – №. 5. – C. 5330-5338.
- [167] Liu M., Li X., Karuturi S. K., Tok A. I. Y., Fan H. J. Atomic layer deposition for nanofabrication and interface engineering //Nanoscale. – 2012. – T. 4. – №. 5. – C. 1522-1528.
- [168] Wan G., Wang G., Huang X., Zhao H., Li X., Wang K., Yu L., Peng X., Qin Y. Uniform Fe₃O₄ coating on flower-like ZnO nanostructures by atomic layer deposition for electromagnetic wave absorption //Dalton Transactions. – 2015. – T. 44. – №. 43. – C. 18804-18809.
- [169] Green J. M., Dong L., Gutu T., Jiao J., Conley J. F., Ono Y. ZnO-nanoparticle-coated carbon nanotubes demonstrating enhanced electron field-emission properties //Journal of Applied Physics. – 2006. – T. 99. – №. 9.
- [170] Yu L., Wang G., Wan G., Wang G., Lin S., Li X., Wang K., Bai Z., Xiang Y. Highly effective synthesis of NiO/CNT nanohybrids by atomic layer deposition for high-rate and long-life supercapacitors //Dalton transactions. – 2016. – T. 45. – №. 35. – C. 13779-13786.
- [171] Greiner M. T., Chai L., Helander M. G., Tang W. M., Lu Z. H. Transition metal oxide work functions: the influence of cation oxidation state and oxygen vacancies //Advanced Functional Materials. – 2012. – T. 22. – №. 21. – C. 4557-4568.
- [172] Greiner M. T., Helander M. G., Tang W. M., Wang Z. B., Qiu J., Lu Z. H. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides //Nature materials. – 2012. – T. 11. – №. 1. – C. 76-81.
- [173] Smoluchowski R. Anisotropy of the electronic work function of metals //Physical Review. – 1941. – T. 60. – №. 9. – C. 661.
- [174] Li W., Li D. Y. On the correlation between surface roughness and work function in copper //The Journal of chemical physics. – 2005. – T. 122. – №. 6.
- [175] Strayer R. W., Mackie W., Swanson L. W. Work function measurements by the field emission retarding potential method //Surface Science. – 1973. – T. 34. – №. 2. – C. 225-248.
- [176] Jablonski A., Wandelt K. Quantitative aspects of ultraviolet photoemission of adsorbed xenon—a review //Surface and interface analysis. – 1991. – T. 17. – №. 9. – C. 611-627.
- [177] Lany S., Osorio-Guillén J., Zunger A. Origins of the doping asymmetry in oxides: Hole doping in NiO versus electron doping in ZnO //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2007. – T. 75. – №. 24. – C. 241203.

- [178] Nawaz R., Kait C. F., Chia H. Y., Isa M. H., Huei L. W. Glycerol-mediated facile synthesis of colored titania nanoparticles for visible light photodegradation of phenolic compounds //Nanomaterials. – 2019. – T. 9. – №. 11. – C. 1586.
- [179] Yu I. S., Wang Y. W., Cheng H. E., Yang Z. P., Lin C. T. Surface Passivation and Antireflection Behavior of ALD TiO₂ on n-Type Silicon for Solar Cells //International Journal of Photoenergy. – 2013. – T. 2013. – №. 1. – C. 431614.
- [180] Greiner M. T., Helander M. G., Wang Z. B., Tang W. M., Lu Z. H. Effects of processing conditions on the work function and energy-level alignment of NiO thin films //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – T. 114. – №. 46. – C. 19777-19781.
- [181] Moya A., Kemnade N., Osorio M. R., Cherevan A., Granados D., Eder D., Vilatela J. J. Large area photoelectrodes based on hybrids of CNT fibres and ALD-grown TiO₂ //Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – T. 5. – №. 47. – C. 24695-24706.
- [182] Jhaveri J. Interface recombination in TiO₂/silicon heterojunctions for silicon photovoltaic applications : дис. – Princeton University, 2018.
- [183] Shi Y. J., Zhang R. J., Zheng H., Li D. H., Wei W., Chen X., Sun Y., Wei Y.-F., Lu H.-L., Dai N., Chen L.-Y. Optical constants and band gap evolution with phase transition in sub-20-nm-thick TiO₂ films prepared by ALD //Nanoscale Research Letters. – 2017. – T. 12. – C. 1-9.
- [184] Filatov L., Vishniakov P., Ezhov I., Gorbov I., Nazarov D., Olkhovskii D., Kumar R., Peng S., He G., Chernyavsky V., Gushchina M., Maximov M. Application of NiO deposited by atomic layer deposition for carbon nanotubes catalytic growth //Materials Letters. – 2023. – T. 353. – C. 135250.
- [185] Zhang L., Hashimoto Y., Taishi T., Ni Q. Q. Mild hydrothermal treatment to prepare highly dispersed multi-walled carbon nanotubes //Applied Surface Science. – 2011. – T. 257. – №. 6. – C. 1845-1849.
- [186] Jorio A., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Determination of nanotubes properties by Raman spectroscopy //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2004. – T. 362. – №. 1824. – C. 2311-2336.
- [187] Osswald S., Havel M., Gogotsi Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy //Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering. – 2007. – T. 38. – №. 6. – C. 728-736.
- [188] Karmanov A. A., Pronin I. A., Yakushova N. D., Komolov A. S., Moshnikov V. A. An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Ultraviolet Photoannealing-Induced Surface Transformations of Sol–Gel Derived Zinc Oxide-Based Films //Inorganic Materials. – 2022. – T. 58. – №. 11. – C. 1145-1151.

- [189] Shomakhov Z. V., Nalimova S. S., Bobkov A. A., Moshnikov V. A. X-ray photoelectron spectroscopy of the surface layers of faceted zinc-oxide nanorods //Semiconductors. – 2022. – Т. 56. – №. 13. – С. 450-454.
- [190] Nalimova S. S., Shomakhov Z. V., Bobkov A. A., Ryabko A. A., Kalazhokov Z. K., Maximov A. I., Moshnikov V. A. Study of surface chemical composition of oxide nanostructures by X-ray photoelectron spectroscopy //Journal of physics: conference series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1658. – №. 1. – С. 012034.
- [191] Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия //М.: Знание. – 1983. – С. 65.
- [192] Hufner, S.H. Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications. / S.H. Hufner. – Springer, 2003. – 662 с.
- [193] Hüfner S. Photoelectron spectroscopy: principles and applications. – Springer Science & Business Media, 2013.
- [194] Шикин А. М. Взаимодействие фотонов и электронов с твердым телом //Санкт-Петербург: BBM. – 2008.
- [195] Fares C., Tadjer M. J., Woodward J., Nepal N., Mastro M. A., Eddy C. R., Ren F., Pearton, S. J. Valence and conduction band offsets for InN and III-nitride ternary alloys on (– 201) bulk β -Ga₂O₃//ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2019. – Т. 8. – №. 7. – С. Q3154.
- [196] Кузнецов М. В. Современные методы исследования поверхности твердых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ-микроскопия //институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург. – 2010.
- [197] Schlaf R. Tutorial on work function //USF Surface Science Laboratory. – 2007.
- [198] Popov E. O., Kolosko A. G., Filippov S. V., Romanov P. A., Fedichkin I. L. Multichannel registration of field emission and accompanying processes of nanomaterials with on-line modeling //Materials Today: Proceedings. – 2018. – Т. 5. – №. 5. – С. 13800-13806.
- [199] 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. – IOP Publishing, 2019. – Т. 525. – №. 1. – С. 012051
- [200] Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539 I, 13 (1953).
- [201] Wies S., Eysel W., Mineral.-Petrograph., Institut der Universitaet Heidelberg, Germany. ICDD Grant-in-Aid (1992).
- [202] Biesinger M. C. Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review //Applied Surface Science. – 2022. – Т. 597. – С. 153681.

- [203] Shulga Y. M., Ta-Chang T., Chi-Chen H., Shen-Chuan L., Muradyan V. E., Polyakova N. F., Yong-Chien L. XPS, EELS, and TEM study of fluorinated carbon multi-walled nanotubes with low content of fluorine atoms //Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – №. 10. – С. 40-44.
- [204] Biesinger M. C., Payne B. P., Lau L. W., Gerson A., Smart R. S. C. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems //Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 2009. – Т. 41. – №. 4. – С. 324-332.
- [205] Kwon U., Kim B. G., Nguyen D. C., Park J. H., Ha N. Y., Kim S. J., Ko S. H., Lee S., Lee D., Park H. J. Solution-processible crystalline NiO nanoparticles for high-performance planar perovskite photovoltaic cells //Scientific reports. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 30759.
- [206] Imran M., Coskun H., Khan N. A., Ouyang J. Role of annealing temperature of nickel oxide (NiO x) as hole transport layer in work function alignment with perovskite //Applied Physics A. – 2021. – Т. 127. – С. 1-8.
- [207] Timoshnev S., Kazakin A., Shubina K., Andreeva V., Fedorenko E., Koroleva A., Zhizhin E., Koval O., Kurinnaya A., Shalin A., Bobrovs V., Enns Y. Annealing Temperature Effect on the Physical Properties of NiO Thin Films Grown by DC Magnetron Sputtering //Advanced Materials Interfaces. – 2024. – Т. 11. – №. 9. – С. 2300815.
- [208] Scardamaglia M., Amati M., Llorente B., Mudimela P., Colomer J. F., Ghijsen J., Ewels C., Snyders R., Gregoratti L., Bittencourt C. Nitrogen ion casting on vertically aligned carbon nanotubes: Tip and sidewall chemical modification //Carbon. – 2014. – Т. 77. – С. 319-328.
- [209] Okpalugo T. I. T., Papakonstantinou P., Murphy H., McLaughlin J., Brown N. M. D. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs //Carbon. – 2005. – Т. 43. – №. 1. – С. 153-161.
- [210] Tikhonov A., Aloni S., Kuykendall T., Kemelbay A. Conformal high-K dielectric coating of suspended single-walled carbon nanotubes by atomic layer deposition //Nanomaterials. – 2019. – Т. 9. – №. 8. – С. 1085.
- [211] Dobrzańska-Danikiewicz, A., Łukowiec, D., Kubacki, J. Investigations of electron properties of carbon nanotubes decorated with platinum nanoparticles with their varying fraction //Journal of Nanomaterials. – 2016. – Т. 2016. – №. 1. – С. 4942398.
- [212] Kumari, R., Tyagi, P. K., Puri, N. K. Work function and electrical properties of individual multiwalled carbon nanotube: influenced by nature of catalyst and substrate //Applied Physics A. – 2018. – Т. 124. – С. 1-12.

- [213] Chen X., Liu L., Liu Z., Marcus M. A., Wang W. C., Oyler N. A., Grass M. E., Mao B., Glans P.-A., Yu P. Y., Guo J., Mao S. S. Properties of disorder-engineered black titanium dioxide nanoparticles through hydrogenation //Scientific reports. – 2013. – T. 3. – №. 1. – C. 1510.
- [214] Cabrera H., Zanin D. A., De Pietro L. G., Michaels T., Thalmann P., Ramsperger U., Vindigni A., Pescia D., Kyritsakis A., Xanthakis J. P., Li F., Abanov A. Scale invariance of a diodelike tunnel junction //Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2013. – T. 87. – №. 11. – C. 115436.
- [215] Michaels T. C., Cabrera H., Zanin D. A., De Pietro L., Ramsperger U., Vindigni A., Pescia D. Scaling theory of electric-field-assisted tunnelling //Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2014. – T. 470. – №. 2167. – C. 20140014.
- [216] Kolosko A. G., Popov E. O., Filippov S. V., Gotoh Y. Fluctuations of the emission characteristics of multi-tip field cathodes //Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2019. – T. 37. – №. 3.
- [217] 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.