

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Чумак Максим Александрович

ФИО аспиранта

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ЭМИТТЕРОВ С
РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)

01.04.04 Физическая электроника

отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)

01.04.04_01 Эмиссионная электроника

наименование направленности (шифр и наименование направления)

Академическая степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель: д. ф-м. н. профессор, Мишин Максим Валерьевич
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Санкт-Петербург, 2022

Научный доклад выполнена в ВШФиТМ _____ Института ИММиТ _____
федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого»

Научный руководитель: д. ф-м. н., проф., Мишин Максим Валерьевич
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Рецензент: к. ф-м. н., с. н. с., Кузьмин Михаил Валерьевич
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт–
Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте
Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными кандидатами для производства различных микроразмерных устройств. Особое место уделено разработке источников свободных электронов на основе эффекта автоэмиссии. Источники могут быть использованы для создания фотоэлектрических преобразователей, систем электронной нанолитографии, усилителей электрических сигналов (ламп бегущей волны), мониторов, рентгеновских аппаратов, ламп, газовых сенсоров, космических телескопов, микроскопов [1-2], для РЭМ, ПЭМ [3] и др.

Полевые эмиттеры большой площади на основе УНТ имеют низкое пороговое поле [4] и позволяют получать высокие эмиссионные токи (~ 2 мкА для одной одностенной УНТ [5]). Установлено, что пороговое напряжение автоэмиссии низкое и составляет 1–3 В/м для пленки ОУНТ [6]. Это связано с большим аспектным отношением, высокой проводимостью и термической стабильностью УНТ [7]. Ток автоэмиссии зависит от типа УНТ и методов их синтеза. Различная кристалличность УНТ приводит к различному джоулеву нагреву, стабильности и плотности тока эмиссии [9], а также к неравномерности переноса тока [10]. Кроме того, эмиссионные характеристики полевых катодов сильно зависят от морфологии массивов УНТ и геометрических параметров отдельных трубок [11-12].

Проблемой реализации серийно выпускаемых автоэмиссионных устройств на основе УНТ является достижение высокой стабильности и длительного срока службы. Много усилий было направлено на достижение низкого напряжения включения, высокой стабильности в течение длительного времени эмиттеров УНТ. Однако все еще существует большое пространство для улучшения эмиттеров на основе УНТ, особенно в плане увеличения однородности полевой эмиссии, стабильности и срока службы, а также уменьшения поля включения. Лучшими эмиссионными характеристиками обладают катоды с вертикально ориентированными УНТ (ВОУНТ). В таких системах достижимы повышенная плотность центров эмиссии и наилучшая степень однородности тока по площади [13]. На сегодняшний день существует множество способов выращивания УНТ на различных подложках. Среди них выделяют электродуговой метод [14-15], метод лазерной абляции углеродосодержащих материалов [16], химическое осаждение из газовой фазы (CVD - Chemical vapour deposition) [17]. Методы CVD имеют значительное преимущество среди этих трех методов, в частности методы PECVD, которые позволяют проводить рост УНТ с высокой воспроизводимостью и управляемостью процесса [18].

Тонкий слой оксида металла (MeO) с широкой запрещенной зоной, нанесенный на поверхность УНТ, может быть многообещающим в качестве защитного слоя для достижения высокостабильной и однородной автоэлектронной эмиссии. Среди них такие системы, как TiO_2 [19], ZnO [20, 21], MgO [22], оксид железа [23], RuO_2 [24, 25], CuO [26], NiO [27], IrO_2 [28,29], HfO_2 [30]. Такие оксиды обычно имеют небольшое положительное сродство к электрону, что может снизить эффективную работу выхода эмиттеров.

Нанокompозиты оксидов металлов/УНТ показали не только улучшенные характеристики полевой эмиссии за счет снижения работы выхода и последующего уменьшения потенциального барьера для туннелирования электронов по сравнению с таковым у нанотрубок без покрытия, но и значительно увеличенную стабильность. Такие оксиды обычно имеют небольшое положительное сродство к электрону, что может снизить эффективную работу выхода эмиттеров. Нанесения оксидных покрытий имеет также косвенное влияние на улучшение характеристик эмиссии УНТ и металлических острий.

Считается, что кислород остаточной атмосферы является главным источником деградации катодов.

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. Однако, до сих пор нет полного понимания о механизме эмиссии острий покрытых оксидами металлов. Также, понимание природы модифицирования поверхности острий посредством нанесения покрытий, в частности УНТ, важно для понимания механизма полевой эмиссии.

Оксиды металлов, покрывающие поверхность УНТ могут существовать в аморфном и кристаллическом состоянии с разными стехиометрическими составами, что ведет к различию электрофизических свойств катодных структур. Фазовый состав металл-оксидных покрытий также может существенно повлиять на перенос заряда в таких системах и иметь возможность серьезно повлиять на их автоэмиссионные свойства. В большинстве исследований отслеживаются изменения работы выхода, коэффициента 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 выбранного оксида металла и их корреляции с улучшенными полевыми эмиссионными характеристиками нанокompозита УНТ/MeO были представлены лишь незначительно.

Влияние оксидов металлов на характеристики эмиссии возможно отследить путем сопоставления характеристик непокрытых образцов с УНТ и образцов с покрытиями на нанотрубках. Для того что бы сравнительный анализ чистых и покрытых оксидами УНТ был возможен, помимо одинаковости условий проведения экспериментов требуется изготавливать большие партии образцов с массивами УНТ, имеющие сходные морфологические характеристики, которые задают сходные эмиссионные характеристики.

Помимо единообразия морфологии катодов для сравнений, требуется чтобы их морфология была оптимизирована с точки зрения обеспечения стабильной работы, наилучших токов отбора, равномерности по распределению центров эмиссии, также технология получения морфологий таких катодов должна быть из раза в раз воспроизводимой.

Исходя из вышесказанного, в работе будут проведены серии работ по поиску морфологически оптимальных массивов УНТ, по отработки технологии роста таких массивов УНТ и выполнены исследования по влиянию оксидных покрытий на полевые эмиссионные характеристики УНТ.

Цель: исследовать влияние оксидов металлов на полевые эмиссионные характеристики УНТ и механизм полевой эмиссии катодных композитных структур на основе углеродных нанотрубок, покрытых оксидами металлов.

Задачи:

1. Поиск геометрически оптимальных, технологически воспроизводимых катодных структур на основе УНТ, обладающих стабильностью в работе и набором эмиссионных характеристик пригодных для проведения исследования влияния покрытий оксидов металла на эмиссионные характеристики УНТ.
2. Разработка и отработка технологии изготовления композитного полевого катода на

основе УНТ и оксидов металлов.

3. Проведение комплексной характеристики структуры композитных катодов на основе УНТ и металлооксидных покрытий.

4. Сравнение эмиссионных характеристик и параметров эмиссии катодов чистых УНТ и УНТ, покрытых оксидами металлов.

5. Построение зонной модели эмиссии для композитного катода на основе УНТ

Научная новизна

1. Испытание эмиссии с катодных структур на основе УНТ с нанесённым ALD методом оксидом никеля (NiO), ранее не упоминавшихся в литературе.

2. Использование катода в виде дискретно расположенных вертикально ориентированных УНТ (с плотностью близкой к оптимальной) для нанесения модифицирующего металл-оксидного покрытия.

3. Получены знания о связи структурных, электронного строения выбранного оксида металла (слоев нескольких материалов) с электрофизическими, полевыми характеристиками нанокompозита УНТ/NiO.

4. Впервые было проведено сравнение характеристик и параметров эмиссии композитов УНТ/MeO при помощи уникальной компьютеризированной методика с регистрацией и обработки данных в режиме реального времени (новый результат может получиться на стыке использованного оборудования и объектов исследования).

Теоретическая и практическая значимости работы:

1. Технологии, представленные в настоящей работе, позволяют проводить управляемый рост массивов УНТ с требуемой плотностью расположения трубок и обеспечивающие получения катодных структур с воспроизводимыми показателями по токоотдаче, однородности в расположении центров эмиссии, имеющих потенциал применения в различных приборах.

2. Разработанная технология нанесения покрытий оксидов металлов на УНТ ALD методом, позволяет получать тонкие сплошные и конформные покрытия с управляемой толщиной, как для катодных структур на основе УНТ, так и для электродов суперконденсаторов и аккумуляторов.

3. Предложенная модель эмиссии структур УНТ/MeO может быть использована для описания механизма эмиссии композитных материалов такого типа с различными оксидами металлов на поверхности металлических наконечников или углеродных нанотрубок.

4. Предложенная модель эмиссии структур УНТ/MeO может использоваться для подбора параметров материалов наносимых оксидов (как ширина запрещенной зоны, сродство к электрону и работа выхода,) для улучшения характеристик эмиссии таких, для которых зонная диаграмма будет иметь низкий барьер для перехода электронов в зону проводимости при контакте с УНТ, а также малую высоту внешнего треугольного потенциального барьера на границе между оксидом и вакуумом.

Объекты и методы исследования.

Объектами исследования были полевые эмиссионные структуры *Si/УНТ* и *Si/УНТ/NiO* представляющие собой композитные структуры, на основе УНТ, выращенных на кремниевой подложке и конформно покрытых оксидом никеля толщиной до 10 нм.

Работа выполнена с использованием комплекса методов, включающих в себя две экспериментальные установки для измерения характеристик полевой эмиссии, а также

комплекса методов по характеристике структуры образцов.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. В ходе работы была выявлена связь между зонной моделью композита и эмиссионными характеристиками структур, а также рассмотрена причина ухудшения эмиссионных характеристик в композитных катодах УНТ/NiO.

2. Внутренний барьер в нашей двухбарьерной эмиссионной модели контролирует процесс выхода электронов в вакуум и эффективность катода этого типа будет зависеть от его высоты. Наличие внутреннего барьера в местах контакта нанотрубок с оксидом металла способствует увеличению порогового поля эмиссии.

3. Увеличением толщины NiO снижает напряженность электрического поля на поверхности УНТ и увеличивает барьер на границе раздела УНТ/NiO, что препятствует туннелированию электронов из металла в зону проводимости NiO

4. Улучшить характеристики эмиссии УНТ возможно подбором оксидов металлов с таким набором параметров материала, как ширина запрещенной зоны, сродство к электрону и работа выхода, для которых зонная диаграмма будет иметь низкий барьер для перехода электронов в зону проводимости при контакте с УНТ, а также малую высоту внешнего треугольного потенциального барьера на границе между оксидом и вакуумом.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием уникальной и современной экспериментальной методикой, наличием воспроизводимости результатов исследований, соответствием и согласованностью полученных результатов с существующими литературными данными в таких случаях, в которых возможно провести сопоставление, обсуждением результатов с экспертами в соответствующих областях.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях и семинарах, в частности на: 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC) (2021), 19th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS) (2019), International conference PhysicA. SPb (2017, 2018, 2020), Saint Petersburg OPEN (2017).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 8 работах, в том числе: 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов и зарегистрированных в международных базах данных Scopus и WoS, а также 3 работы - материалы докладов на конференциях.

Личный вклад автора в выполненные работы.

Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач настоящей диссертационной работы. Проводил изготовление образцов и участвовал в проведении экспериментальных исследований, активно участвовал в интерпретации полученных результатов, подготовке и написанию научных статей по результатам исследований.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору Мишину Максиму Валерьевичу за помощь в организации исследований, обсуждение результатов работы, Попову Евгению Олеговичу и Габдуллину Павлу Гарифовичу за

техническую помощь в проведении полевых эмиссионных экспериментов, Филатову Леониду Анатольевичу и Максиму Юрьевичу за техническую помощь в изготовлении образцов и контроле их характеристик, а также всему коллективу Циклотронной лаборатории ФТИ им. Иоффе за техническую помощь в постановке экспериментов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертационной работе обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели работы, определены решаемые в ней задачи, описаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, указаны объекты исследований, перечислены положения, выносимые на защиту, приведены свидетельства достоверности полученных в диссертации результатов, описан личный вклад автора в выполнение работы, сообщается об апробации работы и о публикациях по теме диссертации, приведены данные о ее структуре, дано краткое описание содержания диссертации.

Первая глава посвящена рассмотрению в обзоре литературы современного состояния исследований по теме диссертации. В ней рассмотрены теоретические аспекты полевой эмиссии электронов из металлических острий, покрытых оксидными пленками.

Основное внимание уделено имеющимся сведениям о морфологии наиболее перспективных полевых эмиттерах, обеспечивающих токи и плотности тока эмиссии, достаточные для обеспечения работы различных вакуумных приборов, технология создания которых является хорошо управляемой и воспроизводимой и сведениям о различных оксидах металлов, покрывающих углеродные нанотрубки с целью улучшения их эмиссионных характеристик, таких как токи отбора, пороговые поля включения и временная стабильность их работы. Однако в литературе сравниваются эмиссионные характеристики массивов УНТ, полученных в разных условиях вакуума, с различной площадью катодов и межэлектродными расстояниями, что затрудняет их сравнение между собой. Однако, до сих пор нет полного понимания о механизме эмиссии острий покрытых оксидами металлов. Также, понимание природы модифицирования поверхности острий посредством нанесения покрытий, в частности УНТ, важно для понимания механизма полевой эмиссии. Рассматриваются используемые на практике способы защиты от ионного распыления катодов.

Высказывается предположение о возможности и перспективности использования оксидных покрытий для улучшения характеристик полевой эмиссии углеродных нанотрубок. На основе проведенного анализа литературных данных сформулированы задачи данной диссертационной работы.

Во второй главе представлены оборудование и методики, которые были использованы для изготовления и исследования композитных катодных структур УНТ/MeO, а также методики исследования полевой эмиссии.

Для изготовления структур, представленных в этой работе, мы использовали два разных подхода. Один из них — рост нанотрубок на катализаторе Fe, другой — рост УНТ на пленке NiO.

Осаждение катализатора. В случае роста на Fe-катализаторе в качестве источника металла используется ферроцен (бис(η-циклопентадиенил) железо). Выделившиеся пары реагентов переносятся потоком аргона в нижележащую зону осаждения, где находится

кварцевый пьедестал со встроенным нагревателем. Имеется графитовая шайба диаметром 45 мм с подложками, которые представляли собой полированные кремниевые пластины КЭФ-5 (100) без естественного слоя SiO_2 . Для образца, представленного в данной работе, напыление проводили в течение 30 мин при температуре основания $700\text{ }^\circ\text{C}$ и полном давлении 700 Па. Расход Ag и ферроцена составил 50 и 0,27 мл/мин соответственно. На гладкой поверхности полученного слоя Fe (номинальной толщиной $\approx 30\text{ мкг/м}^2$) каких-либо морфологических особенностей не наблюдалось. Результат роста массивов УНТ с применением катализатора на основе Fe показан на СЕМ - изображении рис. 4 (a-d) (см. пункт 3).

В случае выращивания УНТ на катализаторе NiO процесс осаждения NiO проводили в реакторе АСО 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 в качестве газа-носителя, так и в качестве продувочного газа. NiO наносили путем последовательного воздействия на УНТ NiCr₂ и O₃-H₂O. Длительность импульса для NiCr₂ и O₃-H₂O составляла 1 с и 6 с соответственно, а время продувки газа N₂ составляло 10 с. Один цикл выглядит как NiCr₂/продувка/O₃/продувка = 1,0/10,0/6,0/10,0 с. Температуру осаждения поддерживали на уровне $250\text{ }^\circ\text{C}$, а температуру возгонки NiCr₂ – на уровне $110\text{ }^\circ\text{C}$. Результат роста массивов УНТ с применением катализатора NiO показан на СЕМ -изображении рис. 4 (e-h) и рис. 5(a-d).

Рост массивов УНТ. При выращивании массивов ВУНТ реактор был оснащен следующей системой электродов: в качестве катода выступала графитовая шайба. В качестве анода служил диск из нержавеющей стали ($\varnothing 45\text{ мм}$). Зазор между электродами составлял 40 мм. Образцы были получены при температуре пьедестала $740\text{ }^\circ\text{C}$ и полном давлении 300 Па. Рабочая среда создавалась из аммиака, подаваемого с расходом $200\text{ см}^3/\text{мин}$, и ацетилена - $100\text{ см}^3/\text{мин}$. Образцы, полученные после осаждения Fe руды NiO, служили подложкой. Разряд характеризовался током 7,5 мА и анодным напряжением 480 В. Массивы УНТ выращивались каждый со своей продолжительностью процесса роста. Схема и фотография установки для DC-PECVD роста ВОУНТ показаны на рис. 1 (а, б).

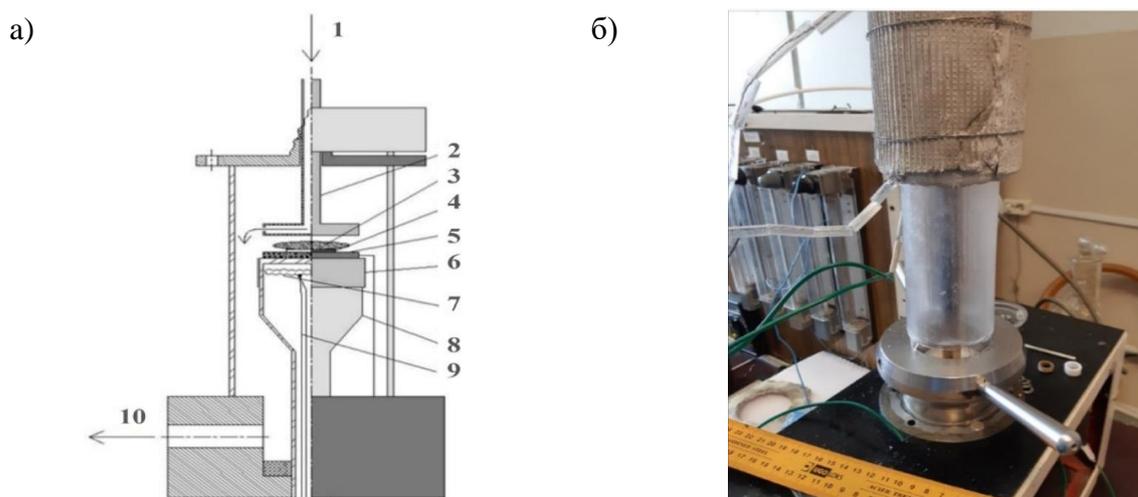


Рис 1 а) схема установки DC-PECVD для выращивания массив ВОУНТ: 1 - подача газовой смеси, 2 - анод, 3 - плазма, 4 - подложка, 5 - катод, 6 - танталовый щит, 7 - нагреватель, 8 - пьедестал, 9 - термопара, 10 - вакуумный насос; б) фотография установки DC-PECVD для роста УНТ на подложках с газораспределительной системой.

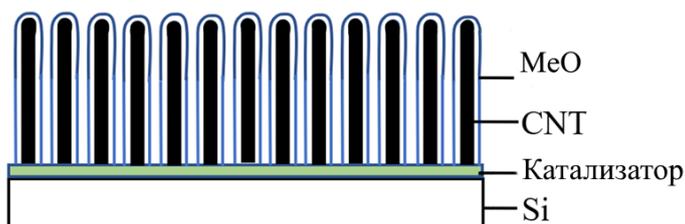


Рис. 2 Схематическое представление композитных структур вида Si/УНТ/MeO

монохроматором и позиционно-чувствительным детектором с вращением.

Кристалличность и фазовый состав образцов изучали общим рентгеноструктурным анализом (РСА). Дифрактометрические исследования проводили при комнатной температуре на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab (излучение $\text{Cu } K\alpha_1$) с Ge

Оксидное покрытие NiO для УНТ наносили при тех же технологических параметрах и условиях, что и катализатор для роста нанотрубок. Площади катодных структур равны 1 см^2 . В одном технологическом процессе в виду ограничений по числу позиций в установке DC-PECVD возможно изготовить 2 образца с УНТ, совпадающих по структурным характеристикам за одну загрузку. После всех вышеуказанных технологических процедур композитный катод вида Si/NiO/MeO можно схематически представить на рис 2.

Для полной характеристики структур композитных катодов вида УНТ/MeO привлечен комплекс методов исследования. Морфологию, микроструктуру композитных катодов, а также равномерность распределения элементов по составу полученных оксидов на УНТ изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЕМ) (микроскоп SUPRA 55-25-78) и просвечивающей электронной микроскопией (ПЕМ) (микроскоп Carl Zeiss Libra 200FE).

Для проведения исследований полевой эмиссии структур были использованы две установки, каждая из которых свои аппаратные возможности и достоинства, позволяющие получать взаимодополняющие результаты. Основные экспериментальные исследования всех образцов, проводились в разборной металлической вакуумной камере при типичном техническом давлении остаточных газов $\sim 10^{-7} - 10^{-8}$ Торр. На начальном этапе исследований все катоды подвергались длительной, порядка нескольких часов, тренировке с отбором тока

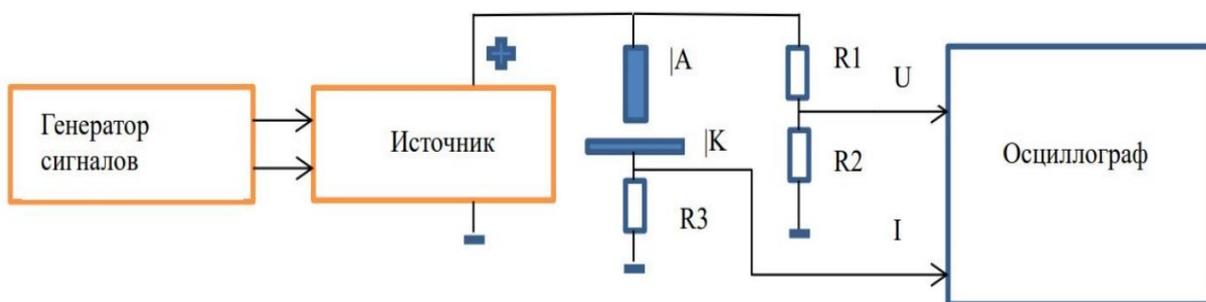


Рис. 3 Схема для измерений ВАХ полевых катодов

При достижении условий вакуума (10^{-9} Тор) производится прогрев образцов до температур порядка $150 \text{ }^\circ\text{C}$ с целью их очистки от остатков воды и частиц адсорбата. Запись ВАХ производится с помощью цифрового осциллографа фирмы Velleman Instruments со стандартным пакетом программного обеспечения в режиме Transient recorder. Результаты измерений выводятся в текстовый файл в виде последовательности значений тока и

напряжения. Напряжение на анод подается с управляемого высоковольтного источника в виде пилообразного сигнала с частотой 12 МГц. Время нарастания и спада напряжения 35 с. Управление источником производится генератором сигналов. Измерительная схема для получения зависимости тока от напряжения представлена на рис. 3.

Третья глава посвящена характеристике катодных композитных структур УНТ/MeO. В данном разделе проведена характеристика структуры всех образцов, представленных в работе. На рис. 4 представлены СЭМ изображения катодов с различной морфологией, использованных в исследовании влияния морфологии массивов УНТ на полевыми эмиссии (см. пункт 4.1). Образец С1 представляет собой дискретно размещенные друг от друга ВАКНТ с плотностью размещения $\sim 1,7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (рис. 4 (a)). Подавляющее большинство УНТ ориентированы вертикально, имеют слегка коническую форму и небольшой разброс по высоте (рис. 4(b)). Их средняя длина составляет более 200 нм. На свободных концах трубок наблюдаются частицы железа-катализатора. Образец С2 представляет собой толстое покрытие из УНТ (рис. 4(c)). На вставке показано поперечное сечение массива, из которого толщина оценивается в 20 мкм. Трубки имеют неоднородное распределение по диаметру со средним значением 25 нм (рис. 4(d)), а на концах видны частицы катализатора Fe.

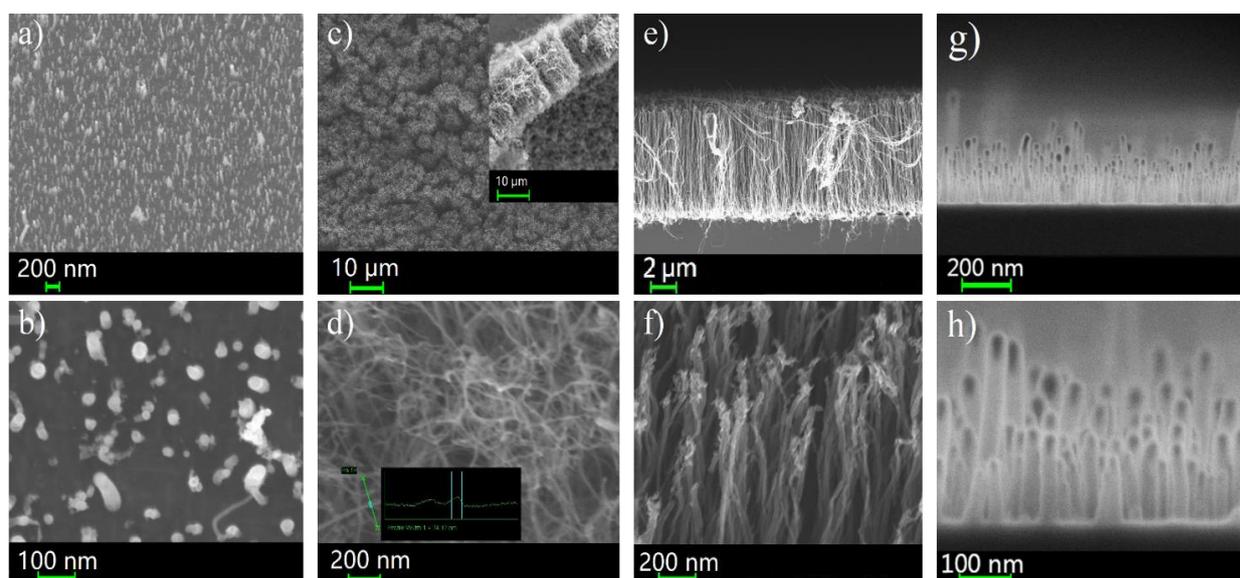


Рис. 4 СЭМ – изображения различных массивов углеродных нанотрубок: С1 – дискретные вертикально выровненные с короткими УНТ (a), детальное изображение (b); С2 – толстая обложка (c), детальное изображение (d); С3 – плотный массив с вертикально выровненными длинными УНТ (e), детальное изображение (f); С4 – плотный массив с короткими трубками (g), детальное изображение (h).

Образец С3 представляет собой сплошной плотный массив ВОУНТ (рис. 4(e)), высота трубок которого составляет 7 мкм. На рис. 4 (f) представлено их детальное изображение, на котором видно равномерное распределение трубок по диаметру 10 нм. На рис. 4(g) показано СЭМ - изображение общего вида образца С4. Они представляют собой плотный массив коротких трубок с средняя длина 300 нм. Более детальное изображение структур представлено на рис. 4(h). Также следует отметить наличие в массиве довольно высоких трубок, которые не менее чем в два раза длиннее остальной массы трубок. Согласно СЭМ-изображениям, все УНТ имеют в головках катализатор. Структуры

показанные на рис. 4 (а - d) выполнены на Fe-катализаторе, осажденном пиролизом ферроцена, а структуры на рис. 4 (e-h) выполнены на катализаторе NiO, осажденном ALD методом.

Далее, представлена характеристика структур, использованных в исследовании влияния покрытия NiO на полевую эмиссию (см. пункт 4.2). На рис. 5 СЭМ-изображения двух типов структур. В один из них входят образцы с ультракороткими массивами нанотрубок, имеющие среднюю длину 300 нм (рис. 5(a)). Среди них один образец имеет чистые УНТ (S1) и два образца имеют покрытия NiO толщиной 3,8 (S2) и 7,6 нм (S3). Детальное изображение такого типа структур на рис. 5(b). Другой тип структур включает УНТ длиной 7 мкм (рис. 5(c)). Среди них один из образцов представляет собой чистые УНТ без покрытия (S4), другой имеет покрытие NiO толщиной 3,8 нм (S5). Детальное изображение такого типа структур показано на рис. 5(d).

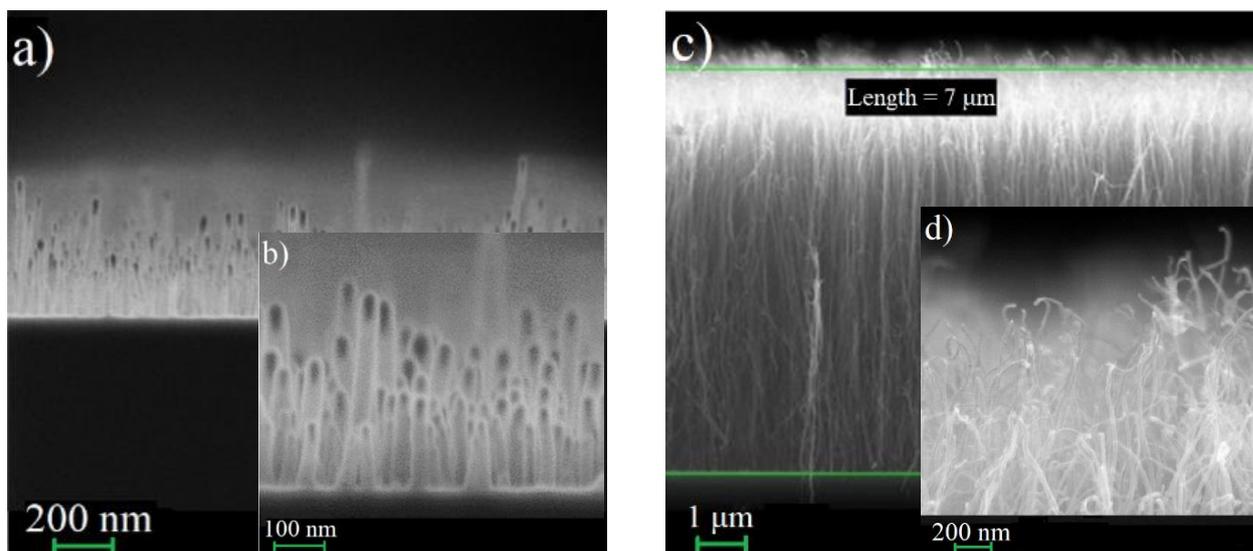


Рис. 5 СЭМ – изображения двух типов структур: (а) тип структур с ультракороткими нанотрубками со средней длиной 300 нм, который включает исходные ВУНТ (S1) и композиты ВУНТ/NiO с толщиной оксида 3,8 (S2) и 7,6 нм (S3) соответственно; (b) детальное изображение типа структур с ультракороткими нанотрубками; (c) тип структур с длинными ВУНТ длиной 7 мкм, включающий исходные УНТ (S4) и композит ВУНТ/NiO с толщиной оксида 3,8 нм; (d) детальное изображение типа структур с длинными нанотрубками.

Перейдем к более подробному рассмотрению структуры образцов. На детальном ПЭМ-изображении образца S1, представляющего собой чистый массив ВУНТ (рис. 6 (a)), видно, что Ni-катализатор, расположенный на свободных концах трубок, имеет вытянутую форму и монокристаллическую структуру, поскольку периодичность в хорошо видно расположение атомов никеля. На рис. 6 (b) хорошо различимо число стенок нанотрубок, в среднем равное 30, для образца S1. На рис. 6 представлены ПЭМ-изображения образцов S2 (c, d) и S5 (g, h). Как видно из них, УНТ покрыты сплошным слоем NiO. Четко различимая граница между внешними стенками трубок и оксидным слоем позволяет оценить толщину оксида примерно в 3,8 нм. Оксидное покрытие имеет поликристаллическую структуру, так как различима периодичность в расположении атомов для отдельных кристаллитов. Однако, как видно из изображений, в пленке присутствует и аморфная фаза NiO, не имеющая периодичности. Композит с большим количеством циклов АСО роста пленки NiO

представлен на рис. 6 (e, f), из которого видно, что его толщина увеличилась до 7,6 нм. Также очевидно, что увеличивается содержание кристаллической фазы в покрытии и размер самих кристаллитов NiO. Параметр решетки для кристаллитов NiO, оцененный по данным ПЭМ, составляет 4,18 Å. На общей рентгенограмме композита ВАУНТ/NiO, представленной на вставке к рис. 6 (f), кроме рефлексов от УНТ отчетливо видны точечные рефлексы для NiO и Ni, свидетельствующие о том, что оксид и никель находятся в кристаллическом состоянии. Это согласуется с регулярными структурами, присутствующими на изображениях ПЭМ в местах, где покрытие NiO и катализатор Ni расположены в верхней части трубок.

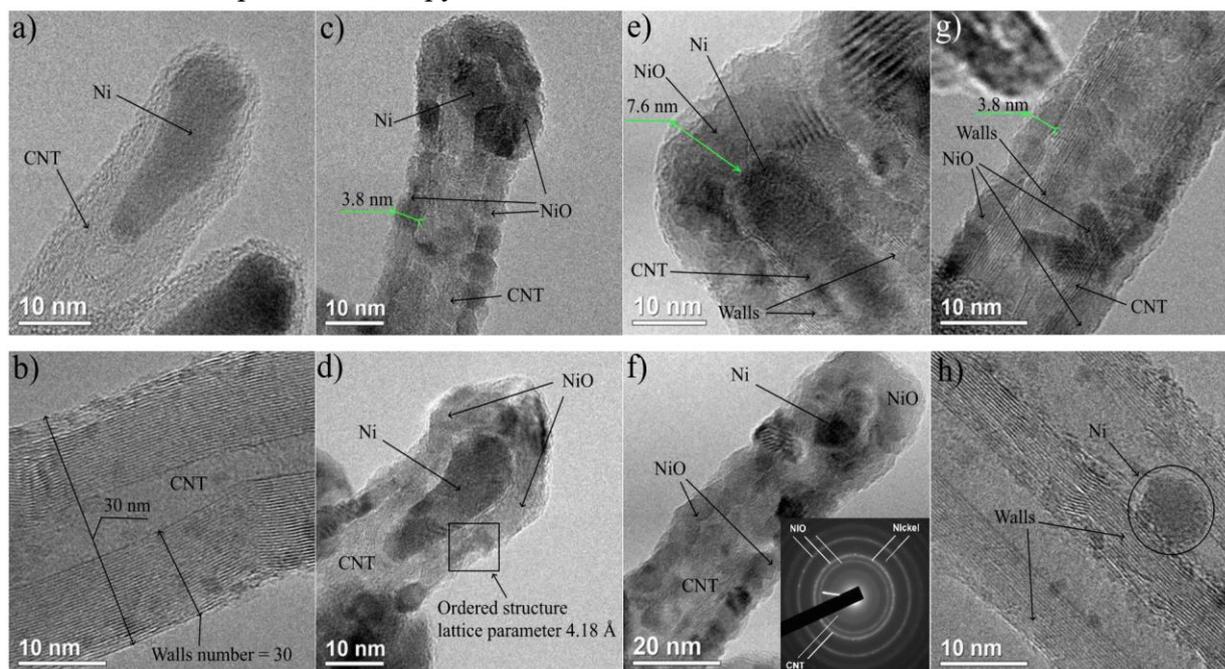


Рис. 6 ПЭМ – изображение ультракоротких трубок (300 нм) из образца S1 (a, b), S2 (c, d), S3 (e, f) и длинных трубок (7 мкм) из образца S5 (g, h).

Согласно изображениям на рис. 7, все УНТ имеют на вершине никелевый катализатор. На изображении для чистых трубок (рис. 7 (a)) отчетливо видна их внутренняя структура, иллюстрирующая дефекты роста внутренних стенок, возникшие вследствие прохождения частицы катализатора при их росте. В процессе роста частицы никелевого катализатора застревают внутри некоторых нанотрубок, как показано выше на рис. 6 (h). С увеличением толщины покрытия NiO (рис. 7 (b-c)) заметно увеличивается размер и количество кристаллитов оксида никеля в его составе. Отчетливо различимы частицы Ni - катализатора в макушках УНТ на рис. 7 (d).

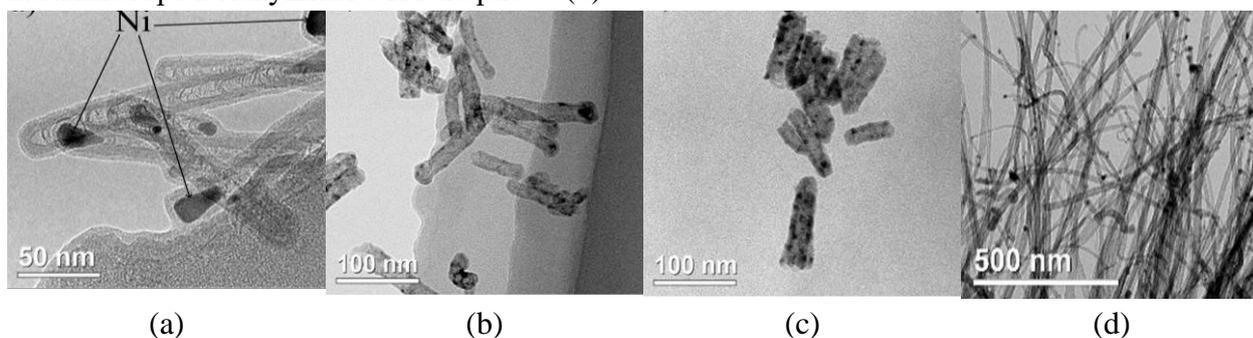


Рис. 7 ПЭМ – изображения УНТ, размещенных на углеродной сетке, для образцов S1 (a), S2 (b), S3 (c) и S5 (d)

На рис. 8 приведен РСА-спектр УНТ с покрытием NiO, из которого оксид имеет кубическую кристаллическую структуру Fm-3m бунзенита, что согласуется с прямыми измерениями параметра решетки из ПЭМ-изображений.

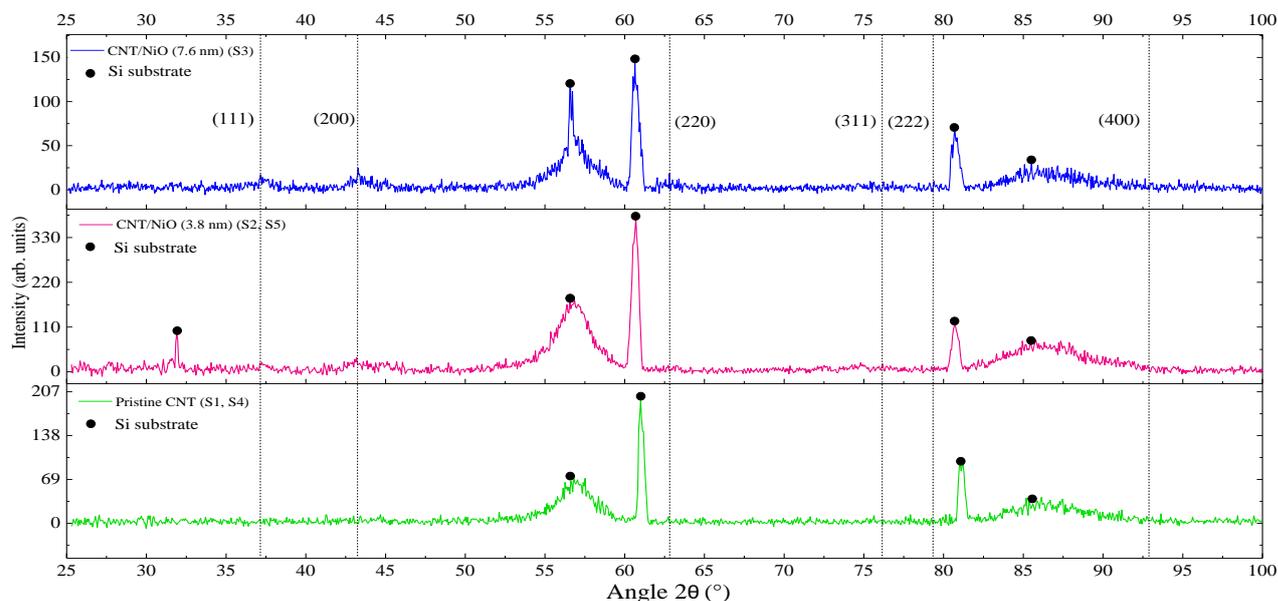


Рис. 8 Рентгенограмма образцов S1, S2, S3, S4 и S5.

Как видим, с увеличением толщины оксидного покрытия по данным ПЭМ-наблюдений от 3,8 (S2, S5) до 7,6 нм (S3) пики в местах, соответствующих бунзениту, свидетельствуют об увеличении его количество и содержание кристаллической фазы. Таким образом, с учетом ПЭМ-изображений и данных РСА, приходим к выводу, что оксидный слой имеет поликристаллическую структуру с присутствием в его составе аморфной фазы. Спектры для образцов S1 и S4 такие же, как и для образцов S2 и S5, поэтому они показаны на общих рисунках. На рентгенограмме серии образцов вертикальными пунктирными линиями показаны углы и соответствующие кристаллографические плоскости рентгеновской дифракции, соответствующие бунзениту. Массивы чистых нанотрубок имеют только отражения от подложки Si. На дифрактограмме образца S2 видно появление рефлексов от оксида никеля. Уширение пиков свидетельствует о том, что помимо кристаллитов в оксидном покрытии присутствует еще и аморфная фаза.

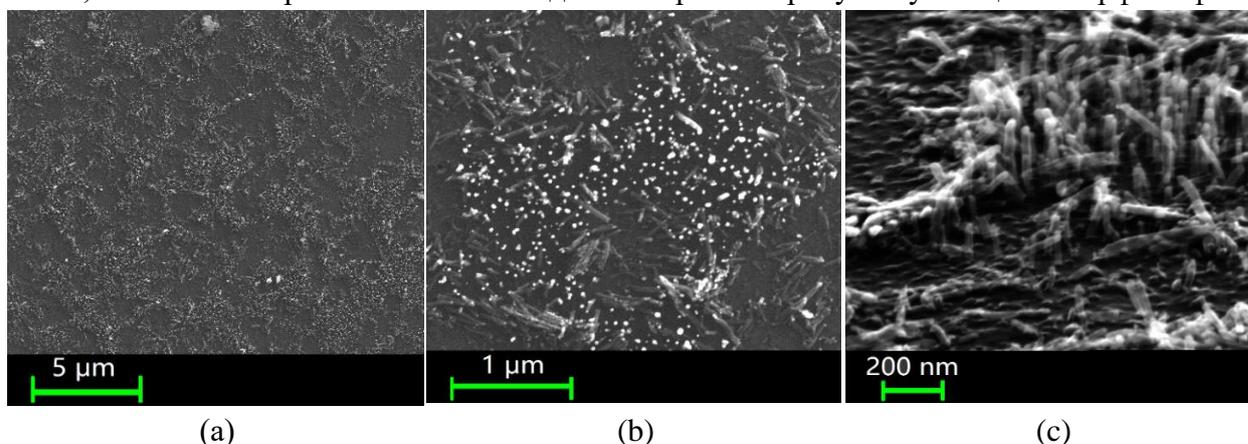


Рис. 9 СЕМ – изображения ВОУНТ на Si (образец C1) после эмиссионного эксперимента: (a) общий вид излучателя с образовавшимися проплешинами в массиве УНТ, (b) более подробное изображение, (c) вид сбоку под углом 30°.

На рис. 9 (а) приведено СЭМ-изображение структуры с короткими УНТ (С1) после эмиссионных испытаний, из которого видно, что в массиве трубок имеются проплевшины, которых не было до измерения эмиссионных токов. Более детальные изображения показали, что УНТ лежат на подложке или полностью отсутствуют (рис. 9 (b-c)).

Четвертая глава посвящена описанию основных результатов работы. В данном разделе представлены измерения полевых эмиссионных характеристик катодов с разной морфологией, а также катодных композитных структур УНТ/MeO. В конце главы предложена модель эмиссии.

Сперва проведены сравнение автоэмиссионных характеристик массивов УНТ разной морфологии в одинаковых условиях эмиссионных измерений в широком диапазоне прикладываемого напряжения и определим наиболее оптимальные виды массивов УНТ для последующего проведения исследований влияния покрытий оксидов металлов на характеристики полевой эмиссии УНТ.

На первом этапе автоэмиссионных измерений образцы, СЕМ-изображения которых показаны на рис. 4, подвергались высоковольтной тренировке, при этом активировались новые эмиссионные центры, а также разрушались некоторые наиболее неустойчивые, сильно выступающие над поверхностью. На рис. 10 (а, d, g, j) представлены временные зависимости амплитуд импульсов напряжения и соответствующих импульсов тока эмиссии (уровни напряжения и тока). Ток эмиссии при тренировке достигал 916,6, 388,1, 92,6 мкА и 2,83 мА для С1, С2, С3 и С4 соответственно.

На рис. 10 (b, e, h, k) представлены характеристики тока эмиссии в зависимости от приложенного напряжения (ВАХ), полученные в режиме быстрой развертки напряжения на каждом шаге ступенчатой токовой зависимости (одна ВАХ за 20 мс). ВАХ измерялись в моменты времени, когда ток находился в состоянии насыщения, номер каждой ступени напряжения соответствует номеру ВАХ. Регистрировали ток на каждой ВАХ до уровня напряжения на соответствующем шаге. Все ВАХ также представлены в координатах Фаулера-Нордгейма на вставках. ВАХ была аппроксимирована уравнением Фаулера-Нордгейма в аннотации Элинсона-Шредника [31].

$$I = S_{eff} A_{\varphi} \left(\frac{U \beta_{eff}}{d} \right)^2 \cdot \exp \left(- \frac{B_{\varphi} d}{U \beta_{eff}} \right), \quad (1)$$

где $A_{\varphi} = \frac{1.4 \cdot 10^{-6}}{\varphi} \cdot 10^{\frac{4.39}{\sqrt{\varphi}}} \text{ AeV}^2$, $B_{\varphi} = 2.82 \cdot 10^7 \cdot \varphi^{3/2} \text{ eV}^{-3/2} \text{ Vm}^{-1}$ – константы, β – коэффициент усиления поля на кончике эмиттера, U – приложенное напряжение, а φ – работа выхода материала. В наших исследованиях работа выхода для УНТ принята $\varphi = 4,6$ эВ [32].

На рис. 10 (с, f, i, l) представлены картины свечения люминофора для каждого образца при максимальном регистрируемом уровне тока. На рисунках показано количество и расположение эмиссионных центров по образцам. Программная обработка выявила около 600 на образце С1 и около 1200 на С4 эмиссионных центров, зарегистрированных за весь цикл обучения, при среднем количестве центров на образцах С2 и С3 360 и 60. Такая разница в количестве центров объясняет, почему на образцах С1 и С4 зафиксированы более высокие уровни эмиссионных токов по сравнению с С3. Очевидно, что количество центров зависит от морфологических особенностей структур. В более плотных массивах трубок меньше центров излучения, так как эффект взаимного экранирования снижает уровень электрического поля на вершинах игл и, следовательно, уменьшается число игл, способных

излучать ток, а на более разреженных массивах поля, сфокусированные на УНТ, выше, и, таким образом, большее количество трубок имеет возможность снизить потенциальный барьер для высвобождения электронов. Возможно, этим и объясняется, почему лишь небольшой процент трубок участвует в излучении. Что касается образца С3, то, вероятно, даже при небольшом числе активированных центров при обучении он способен обеспечить большой ток при повышенных напряжениях, и не исключено увеличение их количества при дальнейшем увеличении поля.

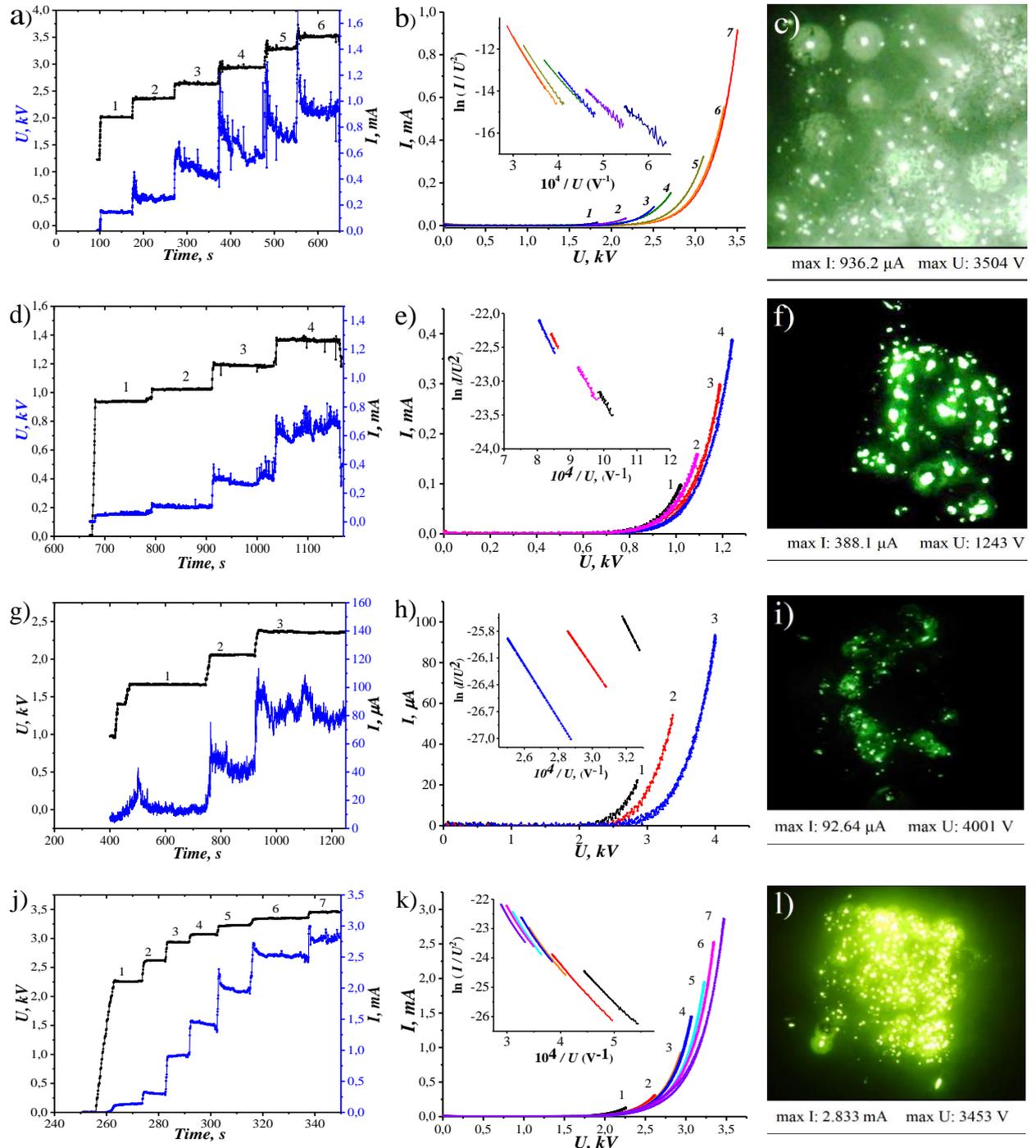


Рис. 10 Тренировка катодов ступенями напряжения для С1 (а), С2 (d), С3 (g) и С4 (h), ВАХ для С1 (b), С2 (e), С3 (h) и С4 (k) (каждый номер ВАХ соответствует номеру ступеньки) и соответствующие ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма (на вставках), картины свечения люминофорного экрана для С1 (c), С2 (f), С3 (i) и С4 (l).

В результате процедуры аппроксимации ВАХ были определены эффективные коэффициенты усиления по полю β_{eff} излучателей. Поле включения E_{on} определяется как приложенное электрическое поле, необходимое для получения плотности тока эмиссии 10 мкА/см^2 от эмиттеров, а пороговое поле E_{th} равно 1 мкА/см^2 . Ниже приведены параметры для ВАХ с наибольшим зарегистрированным током отбора под номерами 7, 4, 3, 7 для образцов С1, С2, С3 и С4 соответственно. Для наглядности параметры эмиссии приведены в Таблице 1.

Таблица 1 Параметры эмиссии массивов УНТ

№	Описание образца	E_{th} , В/мкм	E_{on} , В/мкм	E_{max} , В/мкм	J_{max} , мкА/см ²	β_{eff}
С1	Дискретные ВОУНТ (длина 200 нм)	6.5	8.1	11.6	936.6	1100
С2	Толстый покров УНТ (длина 20 мкм)	2.3	3.0	4.14	388.12	2821
С3	Плотный ВОУНТ (длина 7 мкм)	9.0	9.8	13.3	93.5	617
С4	Плотный ВОУНТ (длина 300 нм)	4.8	6.1	11.5	2862.9	1380

Образцы С1 и С4 показывают достаточно равномерное распределение центров по всей их площади. Аналогичная однородность была показана для аналогичного типа катода в [33], но С2 и С3 очень неоднородны по токоотдаче из-за малого числа рабочих центров. В работе [34] показана аналогичная неоднородность в распределении эмиссионных центров с морфологией катода, как и в образце С2. В то же время 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 выхода тока необходимо изготавливать структуры с минимальным разбросом по высоте острий.

Таким образом, из рассмотренных структур массив с толстым покрытием из УНТ (С2) имеет наименьшее поле включения $E_{on} = 5,1 \text{ В/мкм}$ и пороговое поле $E_{th} = 4,8 \text{ В/мкм}$, обладая наибольшим коэффициентом усиления поля $\beta_{eff} = 2821$, способным производить единицы мА на 1 см^2 . Наихудший результат показала структура со сплошным массивом вертикальных нанотрубок С3, в которой поле включения $E_{on} = 9,8 \text{ В/мкм}$ и пороговое поле $E_{th} = 9,0 \text{ В/мкм}$ оказались наибольшими среди представленных катодов, максимальная зарегистрированная плотность тока составила всего $93,5 \text{ мкА/см}^2$ при относительно низком $\beta_{эфф} = 617$. Возможно, что эффект взаимного экранирования в структурах такого типа ответственен за увеличение поля включения, уменьшение коэффициента усиления поля и, соответственно, за низкие токи отбора.

Образцы с короткими УНТ (С1 и С4) показали лучшие результаты по равномерности распределения эмиссионных центров и равномерности отбираемого тока. Однако УНТ образца С1 склонны к отрыву в сильных электрических полях, чего не произошло в образце С4, который также имеет меньшее поле включения $6,1 \text{ В/мкм}$ и пороговое поле $4,8 \text{ В/мкм}$, а максимальная зафиксированная плотность тока $2862,9 \text{ мкА/см}^2$. Однако для ввода в эксплуатацию дискретных массивов трубок необходимо преодолеть препятствие, связанное с отрывом трубок от подложки. Для этого необходимо искать слои материалов, усиливающие их сцепление в месте контакта с подложкой.

Сравнение различных морфологий, как на основе источников литературы, так и на основе собственных исследований, позволяет определить направление дальнейших работ по оптимизации массивов УНТ для достижения наилучших показателей по отбираемому току и равномерности распределения токовой нагрузки между эмиссионными центрами. С учетом устойчивости непрерывного массива коротких УНТ к действию электрического поля, достаточно хорошей равномерности распределения центров миссии и достаточно высокого выхода по току, морфология таких структур, имея хорошую управляемость и воспроизводимость технологии роста массива УНТ, катодная структура может быть пригодна для различных практических приложений и проведения исследования влияния оксидных покрытий на полевою эмиссию УНТ.

Далее были проведены полевые эмиссионные характеристики катодных композитных структур УНТ/MeO, на основе оптимальной морфологии образцов с УНТ, выявленной выше, показанных на рис. 5 и 6. На рис. 11 (а, b) представлены характеристики эмиссионного тока в зависимости от приложенного напряжения (ВАХ) в полулогарифмических координатах. Далее проведем детальный анализ каждой ВАХ путем их аппроксимации с помощью уравнения Фаулера-Нордгейма в аннотации Элинсона-Шредника (1). В наших исследованиях работа выхода для УНТ принималась равной $\phi = 4,6$ эВ [32], а для NiO $\phi = 5,3$ эВ [35]. Результаты аппроксимации представлены на рис. 11 (с - f). Для всех структур ВАХ также представлены в координатах Фаулера-Нордгейма на вставках. В результате процедуры аппроксимации ВАХ были определены эффективные коэффициенты усиления поля β_{eff} эмиттеров. Для наглядности параметры эмиссии приведены в таблице 2.

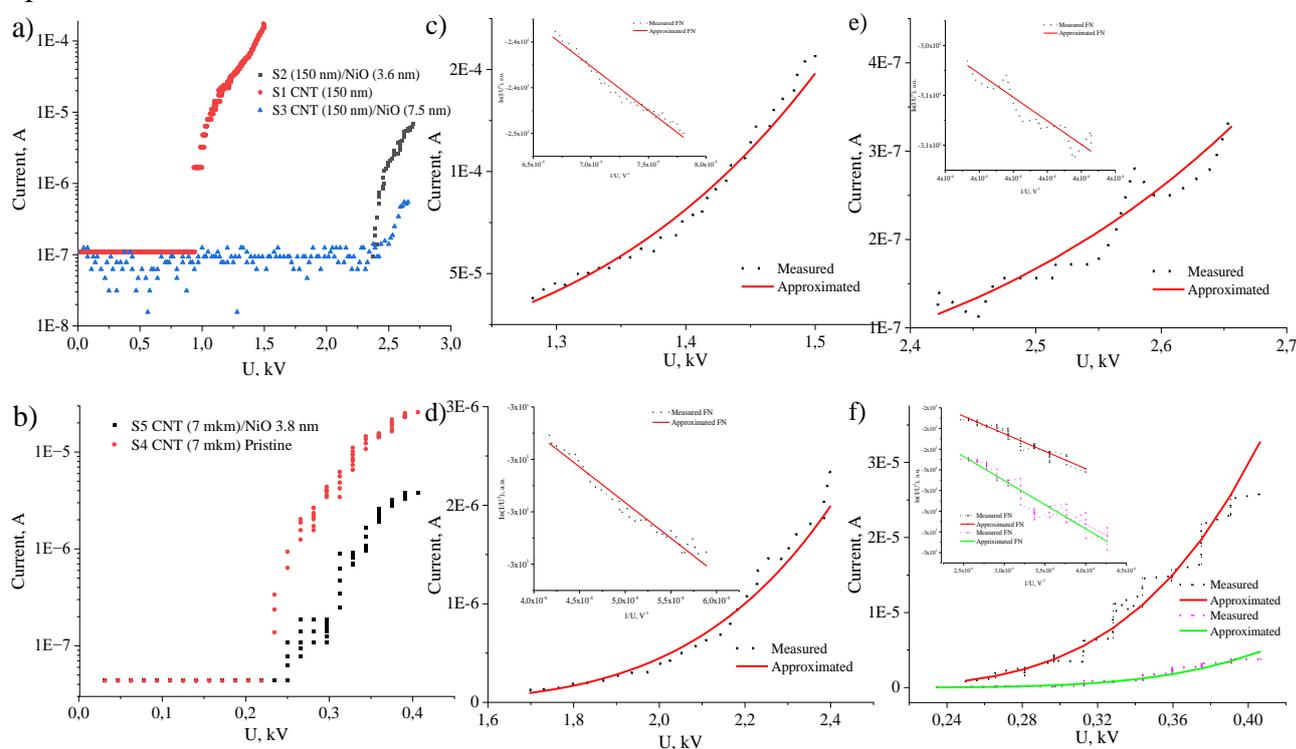


Рис. 11 ВАХ катодов с ультракороткими УНТ S1, S2, S3 (а) и длинными УНТ S4, S5 (b); Аппроксимированные ВАХ для (с) чистых УНТ длиной 300 нм (S1); (d), (e) композиты УНТ/NiO с толщиной оксида 3,8 (S2) и 7,6 нм (S3) соответственно при длине трубки 300 нм; f) композит УНТ/NiO с толщиной оксида 3,8 нм (S5) и образец-свидетель (S4) с длиной трубки 7 мкм.

Таблица 2. Эмиссионные характеристики УНТ и композитов УНТ/NiO

№	Sample	E_{on} , В/мкм	E_{th} , В/мкм	U_{max} , В	I_{max} , мкА	β_{eff}
S1	Чистые УНТ (300 nm)	1.97	1.86	1500	175	2319
S2	УНТ (300 nm)/NiO (3.8 nm)	5.18	4.81	2700	6.8	1683
S3	УНТ (300 nm)/NiO (7.6 nm)	-	5.16	2600	0.55	1006
S4	Чистые УНТ (7 μ m)	0.58	0.46	400	25	7566
S5	УНТ (7 μ m)/NiO (3.8 nm)	0.75	0.62	400	3.78	6800

Далее проведено выборочное исследование характеристик эмиссии для композитной структуры УНТ/NiO (образец S3) с толщиной оксидного покрытия 7.6 нм и массива чистых УНТ (образец S1) при помощи полевого эмиссионного проектора. На первом этапе измерений образец подвергался высоковольтной тренировке, в результате которой активировались новые эмиссионные центры и разрушались некоторые наиболее неустойчивые и сильно выступающие острия. На рис. 12 (а, d) представлены временные зависимости ступенек напряжения и соответствующих ступенек тока эмиссии (уровни напряжения и тока) для исходных образцов с УНТ (S1) и УНТ/NiO (S3), соответственно.

На рис. 12 (b, e) представлены ВАХ эмиссии для чистых УНТ и УНТ/NiO соответственно, измеренные от нуля до уровня тока насыщения в быстром режиме измерения (одна ВАХ за 20 мс). Номера ВАХ соответствуют номерам ступеней во время тренировки. Каждая ВАХ также представлена в координатах Фаулера-Нордгейма на вставках. ВАХ были аппроксимированы уравнением Фаулера-Нордгейма в аннотации Элинсона-Шредника (1).

Измеренные ВАХ для чистых УНТ (S1) и УНТ/NiO (S3) под номерами 8 и 5, соответственно, показали, что E_{on} составляет 6,16 В/мкм для чистых нанотрубок и 9,66 В/мкм для УНТ с покрытием NiO. Увеличение E_{th} с 4,85 В/мкм до 7,49 В/мкм также было обнаружено при покрытии оксидом никеля. Максимальные зарегистрированные плотности тока эмиссии составили 2,86 мА/см² и 0,86 мА/см² для чистых и покрытых трубок, соответственно.

Как видно, для достижения того же уровня тока для структуры УНТ/NiO необходимо прикладывать более высокое напряжение. Это свидетельствует об отрицательном влиянии NiO при толщине 7,6 нм. Ввиду технических сложностей получения большой партии образцов с исходными массивами УНТ одинаковой морфологии, наше исследование ограничено только одним образцом с покрытием NiO при заранее выбранной толщине 7,6 нм.

На рис. 12 (с, f) представлены картины свечений люминофора для чистых УНТ (S1) и УНТ/NiO (S3), соответственно (1 и 2 получены без светофильтра). Каждой картине свечений люминофора соответствует номер шага в процессе тренировки. Картины свечений показывают, как увеличивается число эмиссионных центров с ростом напряжения. Оба образца показали достаточно равномерное распределение центров по всей их площади. Яркость свечения в обоих 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 распределения тока по поверхности необходимо изготавливать массивы УНТ с минимальным разбросом по высоте острий.

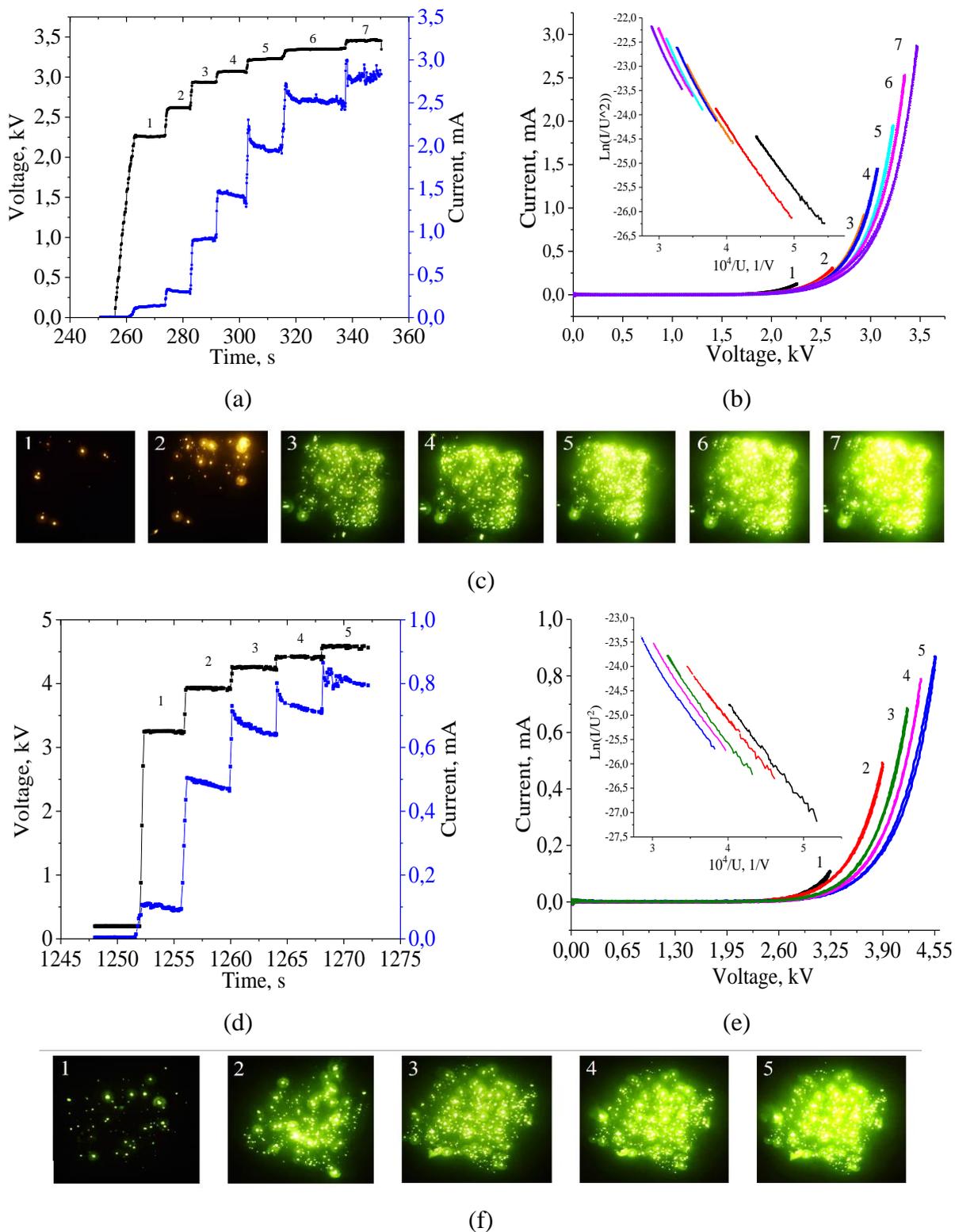


Рис. 12 Тренировка катодов по ступеням по напряжению для исходных УНТ (a) и УНТ/NiO (d), ВАХ для образцов (соответствующих номерам шагов и картинам свечения (c, f)) и соответствующие ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма (на вставках) для чистых УНТ (b) и УНТ/NiO (e).

Для расчета флуктуаций эффективного коэффициента усиления поля (β_{eff}) и площади эмиссии (A_{eff}) стандартный регрессионный анализ ВАХ в полулогарифмических координатах Фаулера-Нордхейма, согласно уравнению (4.1), был применен. На рис. 13 (а) представлены гистограммы колебаний эффективных параметров β_{eff} и A_{eff} . Средние значения для чистых УНТ (S1) $\langle\beta_{\text{eff}}\rangle = 1380$, $\langle A_{\text{eff}}\rangle = 260 \text{ nm}^2$ и для УНТ/NiO (S3) $\langle\beta_{\text{eff}}\rangle = 1040$, $\langle A_{\text{eff}}\rangle = 3000 \text{ nm}^2$ при максимальных уровнях тока 2,86 мА и 0,86 мА, соответственно.

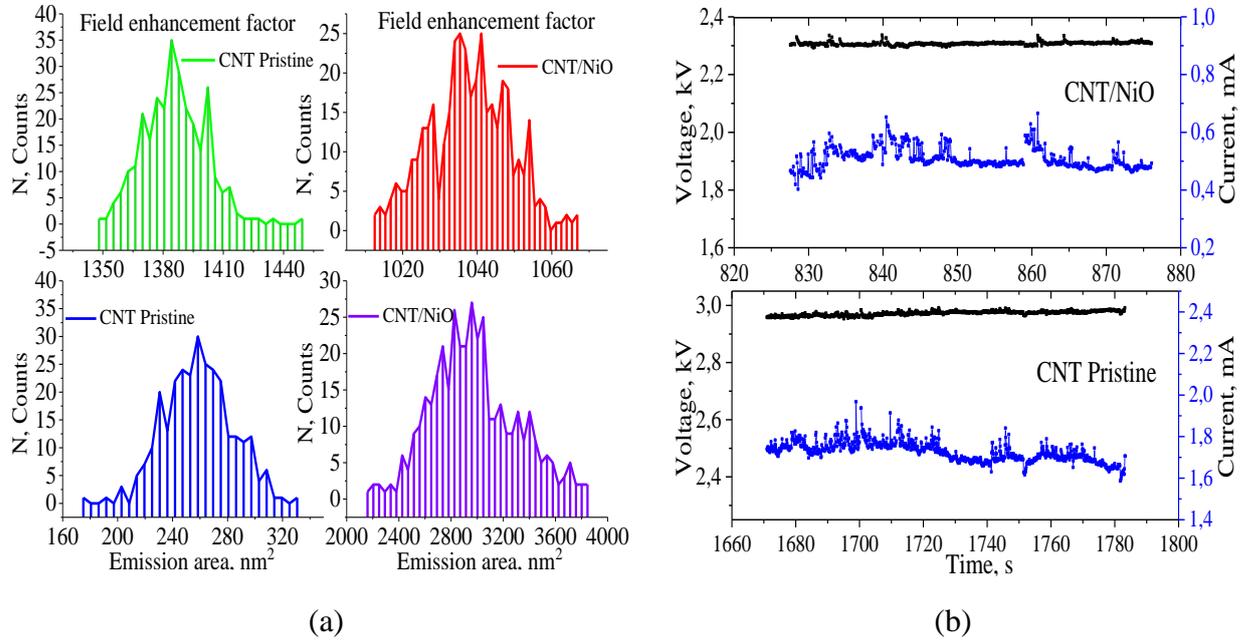


Рис. 13 Статистика эффективного коэффициента усиления поля и площади эмиссии (а) и флуктуации токов образцов УНТ/NiO и массива чистых УНТ (б).

Как видим, $\langle\beta_{\text{eff}}\rangle$ для чистых УНТ больше, чем для образца с NiO. Уменьшение β_{eff} , вероятно, связано с увеличением диаметра нанотрубок, из-за чего уменьшилось аспектное отношение острий, участвующих в эмиссии с нанесением покрытия NiO. Однако, причины отличия $\langle\beta_{\text{eff}}\rangle$ могут быть связаны не только с геометрическим фактором, но и с самим оксидным материалом и качеством его осаждения. Однако площади эмиссии, наоборот, имеют меньшие значения, чем у УНТ/NiO. Возможно, что недостаток по коэффициенту усиления поля на образце с оксидным покрытием компенсируется большей площадью эмиссии.

На рис. 13 (б) показаны временные зависимости тока при 1,8 мА и 0,5 мА при 2,9 кВ и 2,3 кВ для чистых УНТ (S1) и УНТ/NiO (S3), соответственно. Для двух анализируемых структур наблюдаются небольшие пульсации тока. Структура с покрытием NiO сохраняет средний уровень тока достаточно стабильным на всем рассматриваемом временном интервале, тогда как чисто трубчатая решетка дает постепенное снижение уровня тока. Вероятно, в первом случае оксид препятствует бомбардировке трубок ионами из остаточной атмосферы, поэтому общий уровень тока со временем не снижается. Флуктуации эмиссионного тока оцениваются по простому выражению

$$S_t = \frac{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}{I_{\text{aver}}} \cdot 100\% \quad (2)$$

где I_{max} , – максимальные, I_{min} – минимальные и I_{aver} – средние токи. Они равны 15,3 % и 39,9 % для УНТ/NiO и чистых УНТ, соответственно. Снижение флуктуаций токов эмиссии за счет покрытия нанотрубок NiO может быть связано с меньшей восприимчивостью

наконечников к ионной бомбардировке в остаточной атмосфере, когда трубки без покрытия испытывают ее сильнее, что может привести к их распылению. Таким образом, по экспериментальным данным, введение оксидного покрытия на трубки показало некоторое ухудшение эмиссионных характеристик. Однако в работе [27] был показан иной результат, в котором NiO из близко расположенных кластеров кристаллов образовывал неоднородное покрытие, демонстрируя увеличение автоэмиссионного тока нанотрубок. Такое различие результатов могло быть обусловлено в различии морфологий покрытия, так как в нашем случае был использован ALD метод нанесения покрытия оксида, что дало сплошное однородное покрытие трубок, а в работе [27] проводилось окисление наночастиц Ni, нанесенных на массив УНТ. Вероятно, здесь имел место эффект усиления фокусировки поля на частицах NiO, декорирующих углеродные нанотрубки.

Ухудшение характеристик эмиссии могло быть вызвано либо увеличением радиуса острия, из-за чего уменьшилась фокусировка электрического поля, либо увеличением работы выхода до значения большего, чем у нанотрубок, либо уменьшением электрического поля на поверхности трубок, проходящей через оксид, который, возможно, имеет достаточно высокую концентрацию в своей структуре. свободные носители заряда, придающие NiO способность экранировать внешнее электрическое поле, что приводит к его уменьшению при переходе к трубкам. Для более точного установления механизма снижения токов эмиссии необходимо провести дополнительные исследования электронной структуры, проводимости, концентрации заряда и типа носителей заряда. Однако нанесение оксидного покрытия благоприятно сказалось на эмиссионной стабильности. Они равны 40 % и 15 % для чистых УНТ и УНТ/NiO соответственно. Повышение эмиссионной стабильности за счет покрытия нанотрубок NiO может быть связано с меньшей восприимчивостью игл к ионной бомбардировке в остаточной атмосфере.

Чтобы лучше разобраться в механизме и закономерностях полевой эмиссии композитных катодов, а также для получения информации, необходимой для оптимизации создаваемых структур, наряду с экспериментальными исследованиями, была построена модель эмиссии для системы УНТ-оксид металла. Рассмотрим автоэмиссионную модель композитов УНТ/NiO с использованием зонных диаграмм из общих принципов с известными параметрами материалов. Известно, что оксид никеля является полупроводником p-типа с шириной запрещенной зоны (ШЗП) от 3,6 до 4,0 эВ [36, 37] и низким сродством к электрону 1,46 эВ [38]. Работа выхода порошков NiO составляет 5,3 эВ [35]. Работа выхода для УНТ нами ранее была принята 4,6 эВ [32].

Рассмотрим образование барьера Шоттки при приведении исходных CNT и NiO (рис. 14 (a)) в состояние динамического равновесия. В нашем случае возникает выпрямляющий контакт, изображенный на рис. 14 (b), так как работа выхода полупроводника больше выхода металла $A_p \rightarrow A_m$. Потенциальный барьер для ОНЗ создаётся электрическим полем от ОПЗ и сопровождается загибом зон структуры «вниз», как показано на Fig. 4.7 (b).

При внесении композитов CNT/NiO во внешнее сильное электрическое поле происходит наклон зоны проводимости, валентной зоны, уровней ферми и вакуума, как показано на рис. 14 (c). Также введение композита во внешнее поле приводит к образованию потенциального барьера на границе NiO/вакуум, который, как принято, имеет треугольную форму.

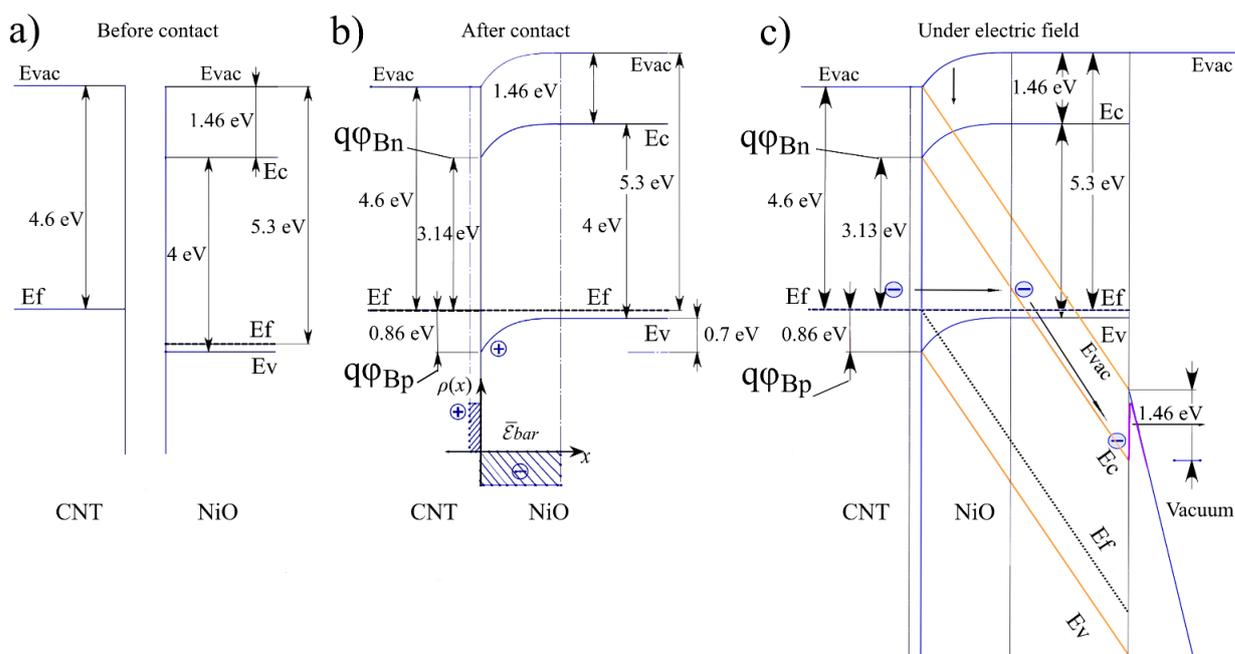


Рис. 14 Зонные диаграммы системы УНТ/NiO: (a) материалы до контактирования, (b) после приведения в контакт и (c) двухбарьерная эмиссионная модель, состоящая из выпрямляющего контакта между УНТ с металлической проводимостью и р-полупроводником NiO и треугольным потенциальным барьером на границе между NiO и вакуум. Под рисунком зон показаны заряды, образующие ОПЗ.

Для простоты рассмотрим эмиссионную модель без учета поверхностных и локализованных состояний внутри запрещенной зоны NiO. Очевидно, имеет место двухбарьерная эмиссионная модель, которая состоит из контакта между УНТ с металлическим типом проводимости (поскольку это многослойная УНТ, как было определено с помощью ПЭМ (рис. 6 (b)) и р-полупроводником NiO и треугольного потенциального барьера на границе между NiO и вакуумом. В исходных УНТ на уровне Ферми на поверхности находятся электроны, готовые испуститься в слабом поле. Электроны сначала инжектируются в зону проводимости за счет внутренней эмиссии на границе раздела нанотрубка-NiO, как показано на рис. 14 (c). Далее электроны могут пройти к треугольному потенциальному барьеру и выйти в вакуум. Вышеизложенные соображения приводят нас к выводу, что процесс вакуумной эмиссии должен контролироваться внутренней эмиссией на границе раздела УНТ/NiO.

Далее рассмотрим связь между зонной моделью композита и эмиссионными характеристиками структур, выявленных в эксперименте. Таким образом, в условиях малой начальной напряженности поля электроны, находящиеся в металле, должны преодолеть высокий потенциальный барьер, равный 3,13 эВ, образующийся при контакте УНТ и NiO, чтобы перейти в зону проводимости полупроводника р-NiO. Далее по мере увеличения внешнего поля и начиная с определенного уровня (предположительно порогового поля на ВАХ для исследованных композитов) становится возможным переход электронов в результате туннелирования из металла в зону проводимости р-NiO, т.к. показано стрелкой на рис. 14 (c). Далее электроны проходят к треугольному потенциальному барьеру, ширина и высота которого в условиях сильного электрического поля становятся меньше, и при туннелировании через него электроны уходят в вакуум.

Пороговое поле эмиссии для образцов с чистыми трубками (у которых есть единственный барьер, через который электроны могут сразу улететь в вакуум), как показал эксперимент, значительно ниже, чем для случая с оксидными покрытиями. Вероятно, барьер, возникающий в области контакта УНТ и NiO, увеличивает пороговое поле эмиссии наших композитов. Таким образом, можно сделать вывод, что внутренний барьер в нашей двухбарьерной эмиссионной модели контролирует процесс ухода электронов в вакуум и эффективность катода типа УНТ/MeO будет зависеть от его высоты.

Согласно ПЭМ-изображениям (рис. 6), наши композитные структуры имеют сплошное конформное покрытие из кристаллитов NiO, что обеспечивает достаточно равномерное проникновение поля через покрытие без какой-либо селективности, которая могла бы иметь место в случае неплотно прилегающих кристаллитов в пленке, между которыми оно бы "просачивалось". Таким образом, поле, проходящее через NiO к поверхности УНТ, должно претерпевать лишь незначительное уменьшение. В результате, проникающее поле в пленку NiO наклоняет полупроводниковые зоны, как показано на рис. 14 (с). Более того, при дальнейшем увеличении толщины слоя NiO, которое наблюдалось на образце S3, автоэмиссионные характеристики продолжали ухудшаться. Кроме того, диапазон его рабочих напряжений сместился в сторону более высоких напряжений. Возможно, это связано с увеличением падения напряжения с увеличением толщины слоя, как описано в случае MgO [39]. Очевидно, что NiO из-за своей достаточно большой толщины снижает напряженность электрического поля на поверхности УНТ и увеличивает барьер на границе раздела УНТ/NiO, что затрудняет туннелирование электронов из металла в E_c -зону NiO.

В **заключении** отражены основные результаты работы:

Образцы с короткими УНТ (С1 и С4) показали лучшие результаты по равномерности распределения эмиссионных центров и равномерности отбираемого тока. Однако УНТ образца С1 склонны к отрыву в сильных электрических полях, чего не произошло в образце С4, который также имеет меньшее поле включения 6,1 В/мкм и пороговое поле 4,8 В/мкм, а максимальная зафиксированная плотность тока 2862,9 мкА/см². Для ввода в эксплуатацию дискретных массивов трубок необходимо преодолеть препятствие, связанное с отрывом трубок от подложки. Для этого необходимо искать слои материалов, усиливающие их сцепление в месте контакта с подложкой.

Сравнение различных морфологий, как на основе источников литературы, так и на основе собственных исследований, позволяет определить направление дальнейших работ по оптимизации массивов УНТ для достижения наилучших показателей по отбираемому току и равномерности распределения токовой нагрузки между эмиссионными центрами. С учетом устойчивости непрерывного массива коротких УНТ к действию электрического поля, достаточно хорошей равномерности распределения центров эмиссии и достаточно высокого выхода по току, морфология таких структур, имея хорошую управляемость и воспроизводимость технологии роста массива УНТ, может быть пригодна для различных практических приложений и проведения исследования влияния оксидных покрытий на полевую эмиссию УНТ.

В настоящем исследовании сообщается об автоэмиссионных свойствах ультратонкого покрытия NiO на углеродных нанотрубках, которое значительно снижает эмиссионные токи. Эта тенденция была показана как для длинных, так и для коротких УНТ. В ходе работы была выявлена связь между зонной моделью композита и эмиссионными

характеристиками структур, а также рассмотрена причина ухудшения эмиссионных характеристик в композитных катодах. Мы пришли к выводу, что внутренний барьер в нашей двухбарьерной эмиссионной модели контролирует процесс выхода электронов в вакуум и эффективность катода этого типа будет зависеть от его высоты. Наличие внутреннего барьера в местах контакта нанотрубок с оксидом металла способствует увеличению порогового поля эмиссии. При внешнем поле с определенного уровня, соответствующего пороговому полю излучения, становится возможным переход электронов в результате туннелирования из УНТ (металла) в зону проводимости p-NiO. Очевидно, что с увеличением толщины NiO снижает напряженность электрического поля на поверхности УНТ и увеличивает барьер на границе раздела УНТ/NiO, что препятствует туннелированию электронов из металла в зону проводимости NiO.

Построенная модель адекватно описывает эмиссию структур УНТ/NiO и может быть использована для описания механизма эмиссии композитных структур типа УНТ/MeO с различными оксидами металлов на поверхности металлических наконечников или углеродных нанотрубок. На основании полученных результатов можно сделать следующий вывод о выборе материалов покрытия нанотрубок для улучшения эмиссионных свойств. Этого можно достичь путем подбора оксидов металлов с такими наборами параметров, как ширина запрещенной зоны, сродство к электрону и работа выхода, для которых полученная зонная диаграмма будет иметь низкий барьер для перехода электронов в зону проводимости при контакте с УНТ, а также малую высоту внешнего треугольного потенциального барьера на границе между оксидом и вакуумом.

Список работ, опубликованных по теме НКР (диссертации)

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

A1. Chumak, M. A., Rokacheva, A. A., Filatov, L. A., Kolosko, A. G., Filippov, S. V., & Popov, E. O. (2021). Fabrication and complex investigation of LAFE based on CNT by PECVD with island catalyst. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2103, No. 1, p. 012110). IOP Publishing.

A2. Chumak, M. A., Rokacheva, A. A., Filatov, L. A., Bizyaev, I. S., Popov, E. O., Filippov, S. V., & Kolosko, A. G. (2021). Degradation of an emitter based on VACNT made by DC-PECVD during field emission. In *2021 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC)* (pp. 1-2). IEEE.

A3. 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* (Vol. 917, No. 9, p. 092025). IOP Publishing.

A4. Popov, E. O., Kolosko, A. G., Chumak, M. A., & Filippov, S. V. (2019). Ten Approaches to Define the Field Emission Area. *Technical Physics*, 64(10), 1530-1540.

A5. Evsikov, I. D., Demin, G. D., Gryazneva, T. A., Makhboroda, M. A., Djuzhev, N. A., Pankratov, O. V., ... & Chumak, M. A. (2021, July). Experimental study of the multi-tip field emitter based on the array of silicon pyramidal microstructures. In *2021 34th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC)* (pp. 1-2). IEEE.

A6. Kolosko, A. G., Filippov, S. V., Chumak, M. A., Popov, E. O., Demin, G. D., Evsikov, I. D., & Djuzhev, N. A. (2019, December). 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) (pp. 1-4). IEEE.

A7. Chumak, M. A., Filatov, L. A., Ezhov, I., Mishin M.V., Popov, E. O., Maximov M. (2022). Influence of NiO ALD coatings on the field emission characteristic of CNT arrays. *Nanomaterials*, 12, 5. [в печати]

A8. Chumak, M. A., Filatov, L. A., Ezhov, I., Kolosko, A. G., Filippov, S. V., Popov, E. O., Maximov M. (2022). Investigation of field emission properties of CNT arrays of different morphologies, *Nanomaterials*, 12, 6 [в печати]

Список цитируемой литературы

- [1] De Jonge, N., & Bonard, J. M. (2004). Carbon nanotube electron sources and applications. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1823), 2239-2266. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1438>
- [2] Milne, W. I., Teo, K. B. K., Amaratunga, G. A. J., Legagneux, P., Gangloff, L., Schnell, J. P., ... & Groening, O. (2004). Carbon nanotubes as field emission sources. *Journal of Materials Chemistry*, 14(6), 933-943. <https://doi.org/10.1039/B314155C>
- [3] Robertson, J. (2004). Realistic applications of CNTs. *Materials Today*, 7(10), 46-52. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00448-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00448-1)
- [4] Zhou, O., Shimoda, H., Gao, B., Oh, S., Fleming, L., & Yue, G. (2002). Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, 35(12), 1045-1053. <https://doi.org/10.1021/ar010162f>
- [5] Dean, K. A., & Chalamala, B. R. (2000). Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters. *Applied Physics Letters*, 76(3), 375-377. <https://doi.org/10.1063/1.125758>
- [6] Paradise, M., & Goswami, T. (2007). Carbon nanotubes—production and industrial applications. *Materials & design*, 28(5), 1477-1489. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.03.008>
- [7] Bocharov, G. S., Belsky, M. D., Eletsii, A. V., & Sommerer, T. (2010). Electrical field enhancement in carbon nanotube-based electron field cathodes. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 19(1-2), 92-99. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2010.489357>
- [8] Zeng, Q., Li, Z., & Zhou, Y. (2006). Synthesis and application of carbon nanotubes. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15(3), 235-246. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(06\)60032-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(06)60032-7)
- [9] Pandey, A., Prasad, A., Moscatello, J. P., Engelhard, M., Wang, C., & Yap, Y. K. (2013). Very stable electron field emission from strontium titanate coated carbon nanotube matrices with low emission thresholds. *ACS nano*, 7(1), 117-125. <https://doi.org/10.1021/nn303351g>
- [10] Shimoi, N., Estrada, A. L., Tanaka, Y., & Tohji, K. (2013). Properties of a field emission lighting plane employing highly crystalline single-walled carbon nanotubes fabricated by simple processes. *Carbon*, 65, 228-235. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.018>
- [11] Laszczyk, K. U. (2020). Field emission cathodes to form an electron beam prepared from carbon nanotube suspensions. *Micromachines*, 11(3), 260. <https://doi.org/10.3390/mi11030260>
- [12] Gangele, A., Sharma, C. S., & Pandey, A. K. (2017). Synthesis of patterned vertically aligned carbon nanotubes by PECVD using different growth techniques: a review. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 17(4), 2256-2273. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.13818>
- [13] Lan, Y., Wang, Y., & Ren, Z. F. (2011). Physics and applications of aligned carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 60(4), 553-678. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.599963>

- [14] Zhao, J., Zhang, J., Su, Y., Yang, Z., Wei, L., & Zhang, Y. (2012). Synthesis of straight multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in air and their field emission properties. *Journal of Materials Science*, 47(18), 6535-6541. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6583-z>
- [15] Wu, S. X., Yang, F., Xue, S. L., & Zhao, X. L. (2012). Field Emission Properties of the Single-Wall Carbon Nanotubes Synthesized by Arc-Discharge Method. In *Advanced Materials Research* (Vol. 535, pp. 465-468). Trans Tech Publications Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.535-537.465>
- [16] Chrzanowska, J., Hoffman, J., Małolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Kowalewski, T. A., Szymanski, Z., & Stobinski, L. (2015). Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength. *physica status solidi (b)*, 252(8), 1860-1867. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451614>
- [17] Wei, S., Kang, W. P., Hofmeister, W. H., Davidson, J. L., Wong, Y. M., & Huang, J. H. (2005). 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*, 23(2), 793-799. <https://doi.org/10.1116/1.1880152>
- [18] Cojocar, C. S., Kim, D., Pribat, D., Bourée, J. E., Minoux, E., Gangloff, L., & Legagneux, P. (2006). 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*, 352(9-20), 1352-1356. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.065>
- [19] Gurylev, V., Chin, T. K., & Useinov, A. (2021). Charge transfer and field emission characteristics of TiO₂@ CNTs nanocomposite: Effect of TiO₂ crystallinity. *Journal of Alloys and Compounds*, 857, 157598. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157598>
- [20] Li, C., Fang, G., Yuan, L., Liu, N., Ai, L., Xiang, Q., ... & Zhao, X. (2007). Field emission from carbon nanotube bundle arrays grown on self-aligned ZnO nanorods. *Nanotechnology*, 18(15), 155702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/15/155702>
- [21] Yan, X., Tay, B. K., & Miele, P. (2008). Field emission from ordered carbon nanotube-ZnO heterojunction arrays. *Carbon*, 46(5), 753-758. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.01.027>
- [22] Chakrabarti, S., Pan, L., Tanaka, H., Hokushin, S., & Nakayama, Y. (2007). Stable field emission property of patterned MgO coated carbon nanotube arrays. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(7R), 4364. <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.4364>
- [23] Yang, C., Li-Gang, Y., Ming-Sheng, W., Qi-Feng, Z., & Jin-Lei, W. (2005). Low-field emission from iron oxide-filled carbon nanotube arrays. *Chinese Physics Letters*, 22(4), 911. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/22/4/037>
- [24] Lian, H. B., Lee, K. Y., Chen, K. Y., & Huang, Y. S. (2009). Growth of needle-like RuO₂ nanocrystals on carbon nanotubes and their field emission characteristics. *Diamond and related materials*, 18(2-3), 541-543. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.10.054>
- [25] Chen, C. A., Lee, K. Y., Chen, Y. M., Chi, J. G., Lin, S. S., & Huang, Y. S. (2010). Field emission properties of RuO₂ thin film coated on carbon nanotubes. *Vacuum*, 84(12), 1427-1429. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.12.016>
- [26] 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. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1811.10951>

- [27] Yang, C. J., Park, J. I., & Cho, Y. R. (2007). Enhanced Field-Emission Obtained from NiO Coated Carbon Nanotubes. *Advanced Engineering Materials*, 9(1-2), 88-91. <https://doi.org/10.1002/adem.200600003>
- [28] Chen, Y. M., Chen, C. A., Huang, Y. S., Lee, K. Y., & Tiong, K. K. (2009). Characterization and enhanced field emission properties of IrO₂-coated carbon nanotube bundle arrays. *Nanotechnology*, 21(3), 035702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/3/035702>
- [29] Chen, Y. M., Chen, C. A., Huang, Y. S., Lee, K. Y., & Tiong, K. K. (2009). Synthesis of IrO₂ nanocrystals on carbon nanotube bundle arrays and their field emission characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*, 487(1-2), 659-664. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.07.181>
- [30] Il Song, Y., Yang, C. M., Ku Kwac, L., Gun Kim, H., & Ahm Kim, Y. (2011). Atomic layer coating of hafnium oxide on carbon nanotubes for high-performance field emitters. *Applied physics letters*, 99(15), 153115. <https://doi.org/10.1063/1.3650471>
- [31] Shrednik VN. 1974 Field emission theory, Chap. 6. In *Unheated cathodes* (ed. MI Elinson), pp. 165–207. Moscow, Russia: Sovietskoe Radio. [In Russian].
- [32] Gao, R., Pan, Z., & Wang, Z. L. (2001). Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 78(12), 1757-1759. <https://doi.org/10.1063/1.1356442>
- [33] Lim, S. H., Moon, J. H., Yoon, H. S., Park, K. C., & Jang, J. (2004, May). 25.1: Field Emission from Carbon Nanotubes Grown by a Triode-type DC Plasma Enhanced CVD. In *SID Symposium Digest of Technical Papers* (Vol. 35, No. 1, pp. 924-927). Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1889/1.1825806>
- [34] Kyung, S. J., Voronko, M., Lee, Y. H., Kim, C. W., Lee, J. H., & Yeom, G. Y. (2007). Growth of carbon nanotubes by atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition using NiCr catalyst. *Surface and Coatings Technology*, 201(9-11), 5378-5382. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.191>
- [35] Irwin, M. D., Servaites, J. D., Buchholz, D. B., Leever, B. J., Liu, J., Emery, J. D., ... & Marks, T. J. (2011). Structural and electrical functionality of NiO interfacial films in bulk heterojunction organic solar cells. *Chemistry of Materials*, 23(8), 2218-2226. <https://doi.org/10.1021/cm200229e>
- [36] Adler, D., & Feinleib, J. (1970). Electrical and optical properties of narrow-band materials. *Physical Review B*, 2(8), 3112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.3112>
- [37] Kunz, A. B. (1981). Electronic structure of NiO. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14(16), L455. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/14/16/001>
- [38] Wu, H., & Wang, L. S. (1997). A study of nickel monoxide (NiO), nickel dioxide (ONiO), and Ni (O²⁻) complex by anion photoelectron spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 107(1), 16-21. <https://doi.org/10.1063/1.474362>
- [39] Pan, L., Konishi, Y., Tanaka, H., Chakrabarti, S., Hokushin, S., Akita, S., & Nakayama, Y. (2007). 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*, 25(5), 1581-1583. <https://doi.org/10.1116/1.2770740>