

13.2

Эволюция характеристик полевого эмиттера на основе композита нитроцеллюлоза—углеродные нанотрубки

© А.Г. Колосько, М.В. Ершов, С.В. Филиппов, Е.О. Попов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: e.porov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 31 января 2013 г.

Представлены результаты исследования эмиттера на основе композита нитроцеллюлоза — многостенные углеродные нанотрубки. Для изучения эволюции характеристик подобных многоострийных полевых эмиттеров была разработана новая методика записи и онлайн-обработки вольт-амперных характеристик (ВАХ). С помощью этой методики были построены зависимости коэффициента усиления поля и числа эмиссионных центров от межэлектродного расстояния, был обнаружен гистерезис формы ВАХ, который возникает при изменении амплитуды импульсов прикладываемого напряжения, а также выявлено влияние начального уровня эмиссионного тока на эволюцию эмиттера со временем.

На сегодняшний день запись и анализ вольт-амперных характеристик остаются основным инструментом для исследования материалов на предмет их возможного использования в качестве эффективных полевых эмиттеров. Для этих целей удобно использовать компьютеризированные системы сбора данных, которые в последние годы приобретают все более широкие возможности. Наиболее перспективными в этой области являются электронные схемы, регистрирующие сигналы с помощью драйверов LabView. Системы с таким оборудованием, используемые для записи ВАХ полевых эмиттеров, описаны в ряде работ [1–5]. Однако прямая (онлайн) обработка сигналов для получения динамических характеристик эмиссии применяется сравнительно редко [4,5]. Кроме того, при изучении многоострийных эмиттеров возникает необходимость учета явлений, сопровождающих эмиссию, таких как изменение уровня вакуума, температуры активных эмиссионных центров и их распределения по поверхности образца.

Мы разработали методику многоканального считывания и компьютерной онлайн-обработки данных об эволюции эксплуатационных характеристик плоских многоострийных полевых эмиттеров. Она включает в себя систему сбора сигналов на базе платы Ni-DAQ PCI-6221 (National Instruments Data Acquisition), которая записывает значения тока эмиссии, приложенного напряжения, температуры электродов и уровня вакуума в измерительной камере.

Запись и обработка полученных данных при этом осуществляется с помощью программы, написанной нами на базе LabView 2010. Программа включает в себя блоки, позволяющие рассчитывать и наблюдать в реальном времени формы импульсов напряжения и тока — $U(t)$ и $I(t)$, ВАХ в стандартных координатах — $I(U)$ и в координатах Фаулера–Нордгейма (ВАХ-ФН), диаграмму ВАХ в координатах наклон-отсечка (Serpent-Katamuki chart или СК-диаграмма [5]), зависимость плотности тока от интенсивности электрического поля — $J(E)$. В ходе эксперимента также автоматически строятся временные зависимости следующих величин: уровня вакуума — $P(t)$, амплитуд напряжения и тока — $U_{\max}(t)$, $I_{\max}(t)$, и параметров, получаемых из ВАХ-ФН: коэффициента усиления электрического поля в области острий — $\beta(t)$, эффективной высоты эмитирующих нанотрубок — $h(t)$, их общего числа — $N(t)$ и средней токовой нагрузки на одно острие — $I/N(t)$. Для расчета зависимостей $\beta(t)$, $h(t)$ и $N(t)$ были использованы: работа выхода нанотрубок — 4.6 eV и площадь области эмиссии одной нанотрубки — 1.8 nm^2 (см. [6]).

Эксперименты проводились в стандартной конструкции с плоскими металлическими электродами и регулировкой межэлектродного расстояния (d) микрометрическим винтом. Для получения ВАХ использовался высоковольтный блок питания, генерирующий полусинусоидальные импульсы с частотой 50 Hz и длительностью 10 ms. В результате каждый импульс давал одну ВАХ. Амплитуда этого „сканирующего“ напряжения менялась вручную с помощью лабораторного автотрансформатора. Синхронизация считывающей сигнал платы DAQ осуществлялась цифровым триггером, который управлялся фазой сетевого напряжения. Таким образом, достигался огромный поток временных реализаций. Причем для увеличения точности измерений временные реализации импульсов напряжения и тока накапливались и усреднялись в заданном временном интервале: в течение 5 s усреднялось порядка 100 импульсов. Отметим, что подобная идея „сканирования“ эмиттера переменным

напряжением для построения ВАХ использовалась и в других работах, например в [5].

В качестве объекта исследования для данной работы мы выбрали эмиттеры на основе полимерных нанокомпозитов нитроцеллюлоза — многослойные углеродные нанотрубки (НЦ-МУНТ). Нами были использованы нанотрубки фирмы Arkema марки Graphistrength® с длиной до $10\ \mu\text{m}$ и диаметром $15\ \text{nm}$. Приготовленная с помощью ультразвуковой ванны суспензия НЦ-МУНТ была нанесена методом spin coating на полированную подложку из нержавеющей стали. Концентрация нанотрубок в полимерной матрице составила $\sim 10\ \text{wt.}\%$. Металлическая диафрагма (толщина $400\ \mu\text{m}$) ограничивала рабочую площадь эмиттера диаметром $6\ \text{mm}$.

Рассмотрим результаты полевых эмиссионных экспериментов. При пошаговом изменении межэлектродного расстояния d (от 450 до $900\ \mu\text{m}$, с шагом $50\ \mu\text{m}$) и поддержании максимального значения тока эмиссии в импульсе I_{max} на уровне $1.5\ \text{mA}$ кривая ВАХ закономерно смещалась в сторону высоких напряжений, меняя при этом форму: угол наклона и уровень отсечки ВАХ-ФН росли (рис. 1, *a*).

Аналогичный эффект наблюдался в работе [7] для массива углеродных нановолокон (расстояние менялось от 600 до $1200\ \mu\text{m}$), а также в работе [2] для одиночной углеродной нанотрубки в полистироловой матрице, где расстояние менялось от 1 до $100\ \mu\text{m}$. Причем в последнем случае было показано, что с ростом расстояния между анодом и нанотрубкой коэффициент усиления поля β падает, но после $10\ \mu\text{m}$ выходит на насыщение.

В отличие от указанных работ, мы наблюдали изменения коэффициента усиления поля β и числа эмиссионных центров N нашего многоострийного эмиттера в режиме онлайн (рис. 1, *b*). Полученные зависимости показали, что с увеличением расстояния от 450 до $900\ \mu\text{m}$ β падает больше чем в 2 раза, а N растет почти на два порядка.

Очевидно, что падение β связано с ростом N , и связь эта может объясняться тем, что при увеличении числа эмиссионных центров в работу включаются все более низкие нанотрубки, у которых β меньше, что меняет величину измеряемого нами „среднего“ β . Наблюдаемый же рост числа активных центров N может быть связан с эффектами перераспределения полей при изменении геометрии автоэмиссионной системы (такие эффекты наблюдались в работе [8]).

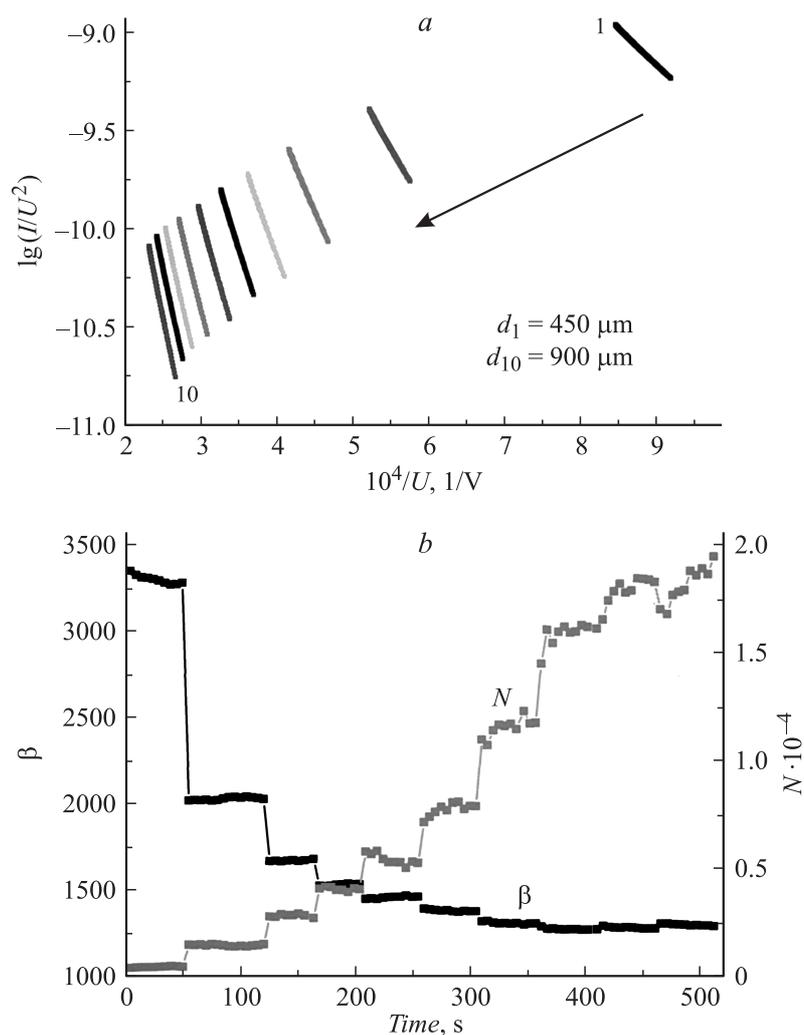


Рис. 1. Изменение эмиссионных характеристик образца при ступенчатом изменении межэлектродного расстояния и поддержании максимального тока на постоянном уровне 1.5 мА: *a* — сдвиг ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма, *b* — соответствующее изменение коэффициента усиления поля и числа эмиссионных центров. Зависимости $\beta(t)$ и $N(t)$ получены в режиме реального времени.

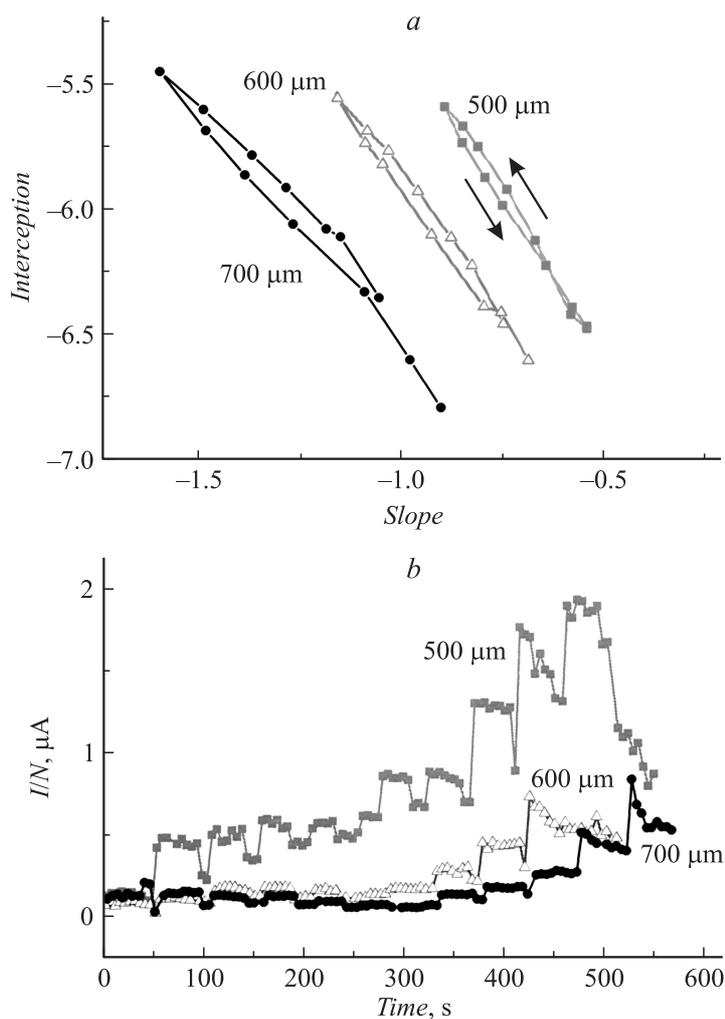


Рис. 2. Изменение эмиссионных характеристик образца для различных межэлектродных расстояний (от 0 до 3 мА с шагом, кратным 0.5 мА) при ступенчатом увеличении и уменьшении максимального тока эмиссии: *a* — СК-диаграмма: значения наклона и отсечки, полученные из ВАХ в координатах Фаулера—Нордгейма; *b* — соответствующие токи нагрузки на одну нанотрубку. Зависимости $I/N(t)$ получены в режиме реального времени.

Влияние заданного уровня максимального тока эмиссии на форму ВАХ представляет особый интерес. Теоретически увеличение амплитуды импульса напряжения U_{\max} должно просто продлевать кривую ВАХ до более высокой точки, не меняя ее формы. Однако эксперимент по ступенчатому изменению I_{\max} (от 0 до 3 мА и обратно, с шагом 0.5 мА) при различных фиксированных расстояниях d показал значительное изменение формы ВАХ, которое отражает СК-диаграмма, построенная нами в режиме онлайн (рис. 2, *a*). С ростом I_{\max} значение „наклона“ на СК-диаграмме уменьшается, а „отсечка“ растет. Причем последовательное уменьшение I_{\max} демонстрирует присутствие гистерезиса.

Отметим, что эффект зависимости формы ВАХ от амплитуды эмиссионного тока не связан с длительными процессами, потому что смещение ВАХ происходит сразу же после установки заданной величины I_{\max} . Мы полагаем, что изменение указанных параметров связано с динамикой воздействия импульсов высокого напряжения на упругие нанотрубки в полимерной матрице: чем выше напряжение, тем сильнее они распрямляются, и активных центров эмиссии становится больше („отсечка“ растет). В то же время увеличение плотности эмитирующих нанотрубок приводит к эффекту взаимной экранировки [9] и падению коэффициента усиления поля вблизи их концов („наклон“ растет по модулю). Аналогичный эффект смещения точек на СК-диаграмме при изменении амплитуды импульсов тока был зарегистрирован в работе [5].

Приведем еще одну зависимость, рассчитанную по тем же данным, и также в режиме онлайн, — зависимость от времени средней токовой нагрузки на каждую эмитирующую нанотрубку $I/N(t)$ для различных d (рис. 2, *b*). Из графика следует, что с течением времени нагрузка постоянно возрастает, даже когда суммарный ток падает. В принципе несимметричный ход токовой нагрузки при ступенчатом росте и падении I_{\max} может быть связан с возникновением гистерезиса на СК-диаграмме (рис. 2, *a*). Увеличение токовой нагрузки на одно острие должно, очевидно, приводить к джоулевому разогреву наноэмиттеров и появлению существенного вклада термоэмиссионного тока. Однако температура катода, регистрируемая во время эксперимента, не превышала комнатную, что говорит о том, что нагрев локальный.

На рис. 3 показано поведение эмиттера при $d = 700 \mu\text{m}$ и разных начальных значениях амплитуды эмиссионного тока: 300 μA и 3 мА. В течение первой сотни секунд после подачи высокого напряжения

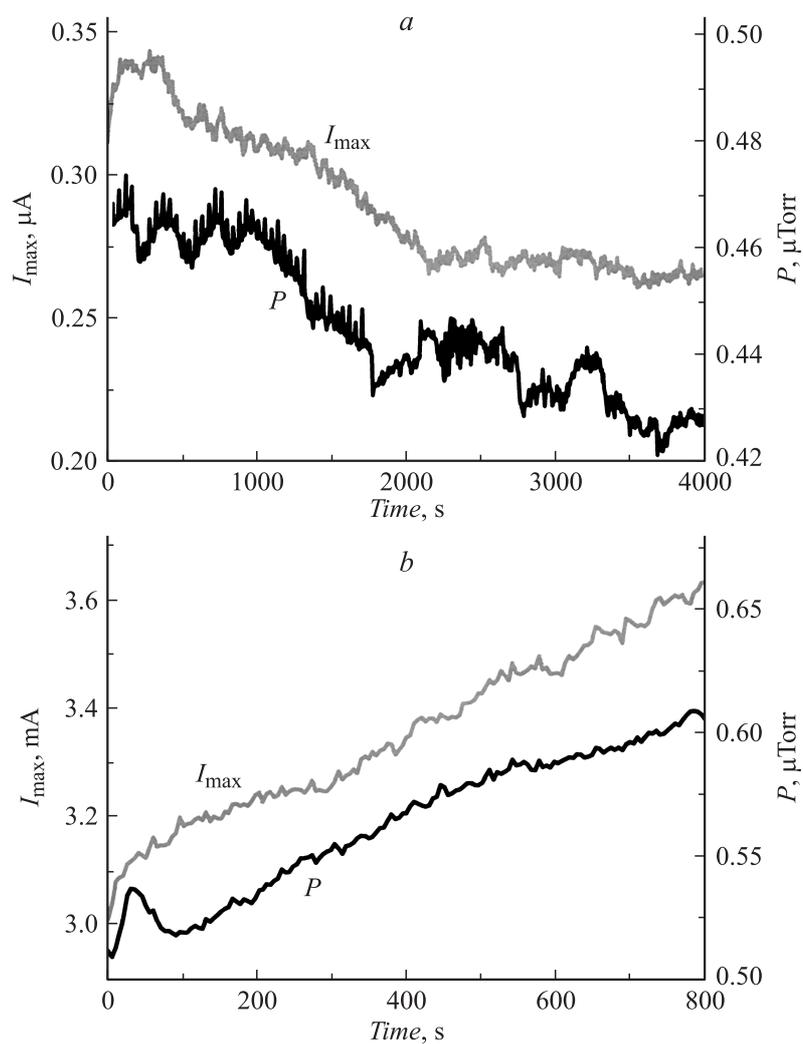


Рис. 3. Временные зависимости амплитуды импульсов тока эмиссии и уровня вакуума при межэлектродном расстоянии $700 \mu\text{m}$ и начальной амплитуде тока: a — $300 \mu\text{A}$, b — 3 mA .

в обоих случаях ток быстро увеличивается, сопровождаясь резким ухудшением вакуума. Такое поведение параметров можно объяснить десорбцией остаточных газов с поверхности нанотрубок под воздействием ионной бомбардировки [10]. Далее в случае низкого начального I_{max} (рис. 3, *a*) вакуумные условия не сильно меняются, даже постепенно улучшаются, а ток эмиссии демонстрирует медленный спад. Падение тока может быть объяснено необратимой деградацией эмиттера. В случае же высокого начального I_{max} (рис. 3, *b*) наблюдается более медленный, но стабильный рост тока и такое же плавное ухудшение вакуума, что может быть связано с локальным разогревом эмиссионных центров и постепенным разрушением полимерной матрицы вокруг них.

Благодаря разработанной методике записи и онлайн-обработки данных изучена работа эмиттеров на основе композита НЦ-МУНТ в различных условиях. Показана связь межэлектродного расстояния и амплитудного значения эмиссионного тока с величиной коэффициента усиления поля и числом эмиссионных центров. Был выявлен гистерезис на СК-диаграмме, который объясняется изменением токовой нагрузки на одиночное острие и вкладом термоэмиссии. Таким образом, дальнейшее развитие представленной методики онлайн-обработки эмиссионных характеристик должно быть продолжено с учетом термоэмиссионной составляющей тока. Исследования также показали влияние начального уровня эмиссионного тока на дальнейшую эволюцию эмиттера с течением времени и изменение уровня вакуума.

Работа проводится при поддержке гранта РФФИ № 12-08-31406.

Список литературы

- [1] *Aplin K.L., Kent B.J., Song W., Casteli C.* // Acta Astronautica. 2009. V. 64. P. 875.
- [2] *Smith R.C., Silva S.R.P.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 014 314.
- [3] *Chen J., Li J., Yang J., Yan X., Tay B., Xue Q.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 173 104.
- [4] *Егоров Н.В., Шешин Е.П.* Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. Долгопрудный: Интеллект, 2011. С. 704.
- [5] *Kawasaki M., He Z., Gotoh Y., Tsuji H., Ishikawa J.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. V. 28. P. C2A77.
- [6] *Liu H., Kato S., Saito Y.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2009. V. 27. P. 2435.

- [7] *Bormashov V.S., Sheshin E.P., Al'shevskii Yu.L., Batov D.V., Blank V.D., Buga S.G.* // 19th International Vacuum Nanoelectronics Conference & 50th International Field Emission. Symposium: Guilin, China, 2006, July 17–20. P. 293.
- [8] *Liu H., Kato S., Saito Y.* // *Nanotechnology.* 2009. V. 20. P. 275 206.
- [9] *Боцаров Г.С., Елецкий А.В.* // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. В. 7. С. 126.
- [10] *Васильева Е.А., Клещ В.И., Образцов А.Н.* // *ЖТФ.* 2012. Т. 82. В. 7. С. 107.