

13.2

Холодная полевая эмиссия электронов из нанотрубок диоксида титана

© М.Ю. Васильков^{1,2}, Ф.С. Федоров^{1,2}, Н.М. Ушаков^{1,2},
С.Ю. Суздальцев²

¹ Саратовский государственный технический университет
им. Гагарина Ю.А.

² Саратовский филиал ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
E-mail: vasilk.mikhail@yandex.ru

Поступило в Редакцию 1 сентября 2014 г.

Исследованы холодные автоэмиссионные электронные свойства упорядоченных нанотрубок на основе диоксида титана, которые получены электрохимическим окислением металла. Данные структуры охарактеризованы с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. На основании результатов измерения вольт-амперной характеристики получены количественные данные о пороге автоэмиссии и максимальной плотности эмиссионного тока. Установлено, что с увеличением внутреннего диаметра (а соответственно и плотности) нанотрубок TiO₂ в массиве происходит уменьшение порога эмиссии и максимальной плотности тока.

Явление холодной автоэлектронной эмиссии, которое заключается в испускании электронов полупроводником или металлом под действием внешнего поля без предварительного возбуждения, с появлением новых материалов с низкой работой выхода находит самое широкое практическое применение. Автоэмиссионные технологии лежат в основе работы приборов вакуумной и микроэлектроники, СВЧ-генераторов, оптических устройств и др. [1,2]. Исследования организованных массивов нанотрубок (НТ) в качестве новых материалов для холодных полевых эмиттеров представляют фундаментальный и практический интерес. Одним из перспективных методов создания таких упорядоченных и квазиупорядоченных структур является электрохимическое анодирование. Данный метод позволяет создавать НТ с определенной плотностью и геометрическими размерами [3]. Наиболее распространенными материалами для создания трубчатых холодных катодов являются НТ из углерода, кремния и различных их модификаций.

Однако такие трубки мало упорядочены, и при автоэмиссии возможно экранирование потоков тока и снижение его плотности. НТ переходных металлов, полученные на металлической поверхности, например массивы НТ диоксида титана, лишены этого недостатка. Исследование электронных эмиссионных свойств массивов НТ диоксида титана проведено в работе [4], где в качестве объекта исследования выступают НТ с определенным значением внутреннего диаметра и плотностью упаковки в массиве, при этом систематического исследования влияния геометрических параметров на холодную эмиссию электронов в данной работе не проводилось. В работе [5] можно найти лишь теоретическое рассмотрение влияния геометрии на параметры холодной эмиссии электронов. Целью данного исследования явилось изучение влияния структурных параметров НТ диоксида титана на проявляемые ими автоэмиссионные свойства.

Получение НТ происходило при помощи электрохимического анодирования по методике, описанной в работе [6]. Анодирование велось в потенциостатическом режиме. Используемая конструкция ячейки позволяла получать образцы НТ на плоской металлической подложке титана площадью 0.64 cm^2 . В качестве электролита выступали водные растворы на основе этилового спирта и глицерина с добавкой NH_4F 0.3–0.8 mass %. Поверхность металла полировалась химическим способом. При химической полировке применялся электролит травления титановых сплавов на основе водного раствора гидроксилamina и фтористоводородной кислоты, шероховатость обработанной поверхности не превышала $0.8 \mu\text{m}$ [7]. После анодирования полученные структуры отмывались дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушились на воздухе. Для исследований использовались реактивы фирмы Sigma-Aldrich со степенью чистоты чда или осч.

Морфология полученных образцов была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением электронного микроскопа AURIGA Crossbeam (FIB-SEM) Workstation фирмы Carl Zeiss.

Определение автоэмиссионных характеристик происходило при комнатной температуре в условиях вакуума $5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}$. Анодом служил молибденовый цилиндрический электрод с диаметром торца 3 mm. Расстояние между электродами составляло $20 \mu\text{m}$. Для каждого образца проводилось трехкратное измерение ВАХ на различных участках поверхности, затем полученные данные усреднялись. Исследование

автоэмиссионных свойств включало в себя определение порога эмиссии и максимальной плотности тока. Под порогом эмиссии понималась такая напряженность электрического поля, которая вызывала появление автотока плотностью $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Максимальная плотность соответствовала такому току, превышение которого приводило к ухудшению вакуума в системе и/или неконтролируемому нарастанию тока, деградации катода и значительному ухудшению измеряемых в дальнейшем автоэмиссионных характеристик.

На микрофотографиях (рис. 1) представлены образцы структур массивов НТ диоксида титана, полученные в процессе анодирования при различном напряжении. При увеличении напряжения средние размеры трубок существенно увеличиваются, внутренний диаметр трубок растет от $(35 \pm 5) \text{ nm}$ (рис. 1, *a*) до $(95 \pm 5) \text{ nm}$ (рис. 1, *c*) соответственно для напряжений анодирования 15 и 45 В. При использовании напряжения анодирования 30 В диаметр НТ составляет $(70 \pm 10) \text{ nm}$. Плотность НТ, рассчитанная с применением пакета прикладных программ Mathlab®, уменьшается с $21.1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ (рис. 1, *a*) до $4.4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ (рис. 1, *c*). НТ, имеющие малый диаметр при относительно высокой длине (500 nm), характеризуются огромной площадью поверхности, что является необходимым условием высокой и стабильной полевой автоэмиссии электронов.

Механизм холодной полевой эмиссии электронов для всех образцов НТ подтверждается линейной зависимостью $\lg(I/E^2) - 1/E$ (рис. 2), где I — плотность эмиссионного тока, A/m^2 ; E — напряженность электрического поля, V/m .

На основе полученных экспериментальных данных ВАХ были построены графики зависимости порога эмиссии и максимальной плотности тока от внутреннего диаметра НТ (рис. 3). НТ с малым внутренним диаметром и с самой большой площадью внутренней поверхности эмитируют ток с максимальной плотностью, составляющей около $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$. При этом они имеют наивысший порог эмиссии, что связано с увеличением плотности трубок в массиве. С учетом плотности НТ и предполагая, что каждая индивидуальная НТ является эмиссионным центром, рассчитанная эффективная величина максимального тока для одиночной трубки, полученной при 15 В, составляет $4.9 \cdot 10^{-14} \text{ A}$. Для одиночной НТ, полученной при 30 В, плотность эмиссионного тока равна $13.5 \cdot 10^{-14} \text{ A}$, для 45 В — $8.7 \cdot 10^{-14}$. Таким образом, при увеличении размеров НТ ток с ее поверхности возрастает, причем

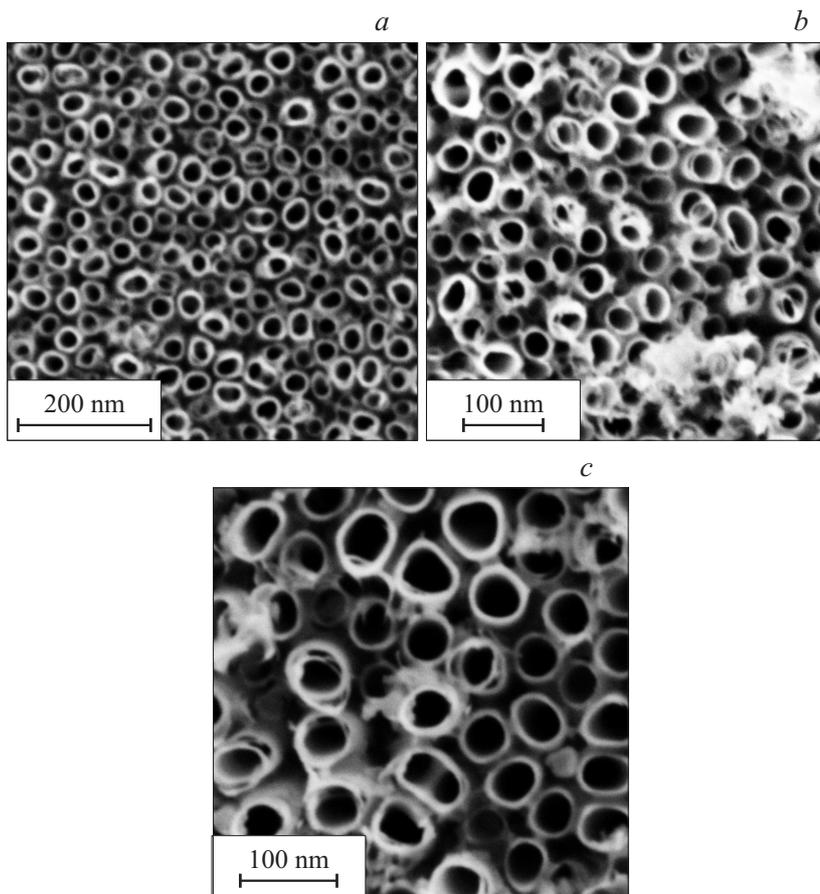


Рис. 1. Микрофотографии образцов, полученных при различных напряжениях анодирования, V : *a* — 15; *b* — 30; *c* — 45.

в случае 30 V наблюдается его наиболее высокое значение, соответствующее оптимальному соотношению диаметр/плотность автотока для НТ. Вследствие более резкого падения плотности НТ целесообразно уменьшать внутренний диаметр НТ и одновременно увеличивать их

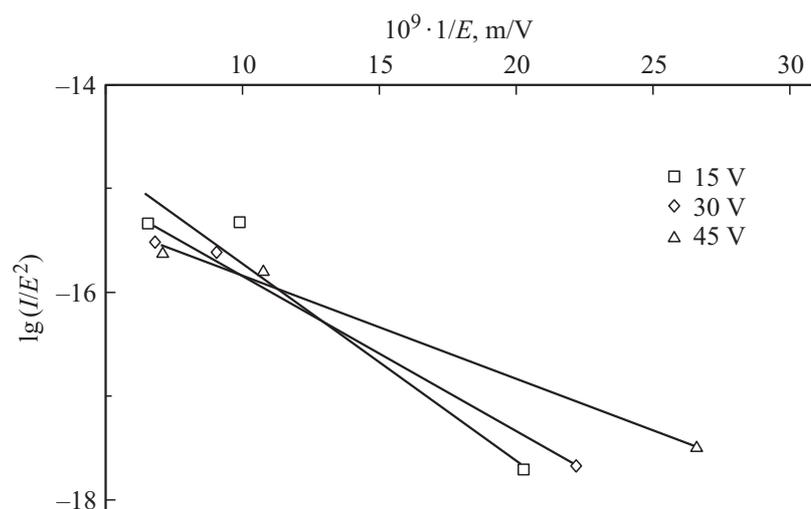


Рис. 2. Зависимость автоэмиссионных свойств полученных при различном напряжении образцов НТ диоксида титана в координатах Фаулера–Нордгейма. Для наглядности зависимость для каждого образца изображена с помощью отдельной линии.

характеристическую длину, чтобы добиться возрастания тока с одного эмиссионного центра более чем на порядок.

Полученные результаты открывают возможности дальнейшего увеличения плотности тока автоэмиссии, например, с помощью модификации НТ за счет заполнения их активным веществом с малой работой выхода электронов.

В данной работе нами были получены НТ диоксида титана с различными геометрическими параметрами методом электрохимического анодирования. По характеру проявляемых ими эмиссионных свойств они относятся к холодным полевым эмиттерам электронов, о чем свидетельствует линейная зависимость эмиссионных параметров в координатах Фаулера–Нордгейма. Выяснено, что увеличение среднего внутреннего диаметра приводит к уменьшению порога эмиссии и максимальной плотности автоэмиссионного тока. Изменение геометрии существенно сказывается на автоэмиссионных характеристиках: с увеличением сред-

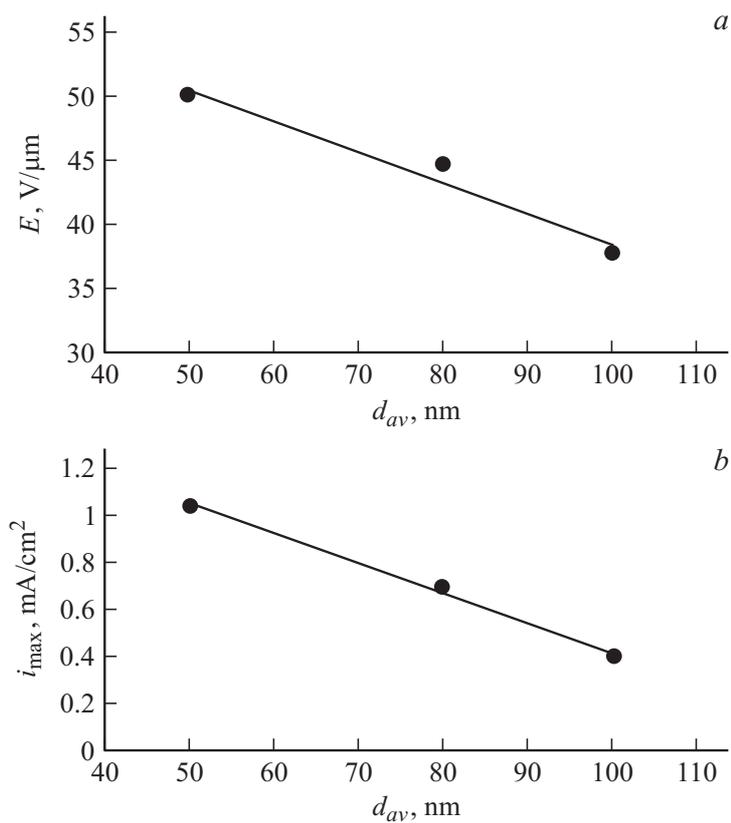


Рис. 3. Зависимости порога автоэмиссии (а) и максимальной плотности тока (б) от среднего внутреннего диаметра полученных НТ.

них размеров эмиссия протекает легче, однако плотность тока при этом снижается. Увеличения плотности тока можно добиться заполнением НТ активным веществом с малой работой выхода электронов ($< 4 \text{ eV}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (дог. № 0004590).

Список литературы

- [1] Данилов И.А., Иванов П.М. Общая электротехника с основами электроники. М.: Высш. школа, 2005. 745 с.
- [2] Зыбин М. // Электроника: наука, технология, бизнес. 2011. № 3. С. 90–91.
- [3] Stoica E.D., Fedorov F., Nicolae M., Uhlemann M., Gebert A., Schultz L. // UPB Sci. Bull. Ser. B. Chem. Mater. Sci. 2012. V. 74. N 2. P. 277–288.
- [4] Huang B.-R., Lin J.-C., Lin T.-C., Chen Y.-J. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 311. P. 339–343.
- [5] Alivov Y., Molloy S. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 243–248.
- [6] Roy P., Berger S., Schmuki P. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2011. V. 50. N 13. P. 2904–2939.
- [7] Донцов М.Г., Котов В.Л., Невский О.И., Балмасов А.В. Раствор для химического полирования титана: Патент РФ № 2260634. Действ. с 12.07.2004 г.