

Структурные и автоэмиссионные свойства эффективных нанокompозитных катодов УНТ@TiO₂

© М.А. Чумак,¹ Е.О. Попов,¹ С.В. Филиппов,¹ А.Г. Колосько,¹ Е.В. Жижин,² А.В. Королёв,² Л.А. Филатов,³ И.С. Ежов,³ М.Ю. Максимов³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: equilibrium2027@yandex.ru.

Поступило в Редакцию 14 марта 2024 г.

В окончательной редакции 24 апреля 2024 г.

Принято к публикации 25 апреля 2024 г.

Представлено комплексное исследование состава и полевых эмиссионных свойств автоэмиссионных катодов на основе нанокompозитов „ядро–оболочка“ УНТ@TiO₂. Покрытия массивами вертикальных углеродных нанотрубок (УНТ) изготовлены плазмохимическим методом на кремниевых подложках с Ni-катализатором, а тонкие слои TiO₂ последующим атомно-слоевым осаждением. Обнаружено, что работа выхода материала покрытия с исходным массивом УНТ составила 4.98 eV, для случая УНТ@TiO₂ она приняла значения 4.29 и 3.82 eV при толщине оксида 3 и 6 nm соответственно. Разработанная методика сравнения эмиссионных характеристик показала, что снижение работы выхода структур с УНТ@TiO₂ сопровождалось снижением локальных электрических полей на остриях. Катод с массивами УНТ@TiO₂ (6 nm) для обеспечения плотности тока эмиссии 1 mA/cm² потребовал наименьшее в группе образцов электрическое поле — около $5 \cdot 10^9$ V/m. Это в 1.6 раза меньше, чем для аналогичного образца с массивом из „чистых“ УНТ. Средние значения эффективного коэффициента усиления поля имели тенденцию к уменьшению при переходе от УНТ к УНТ@TiO₂, вероятно, обусловленную увеличением радиуса кривизны трубчатых наночастиц при нанесении дополнительного слоя. Модификация оксидным покрытием привела к увеличению эффективной площади эмиссии катода.

Ключевые слова: полевая эмиссия, нанокompозит, массив углеродных нанотрубок, тонкие пленки TiO₂, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомно-слоевое осаждение, плазмохимическое осаждение, работа выхода.

DOI: 10.61011/JTF.2024.06.58136.85-24

Введение

Благодаря уникальному комплексу своих физических и электрофизических свойств углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для создания разнообразных устройств, работающих на эффекте автоэлектронной эмиссии. На их основе рассматривались прототипы вакуумного переключателя [1], разрядника [2], источников рентгеновского излучения [3–6], полноцветного дисплея [7,8], осветительных систем [9,10], дезинфицирующей ультрафиолетовой лампы [11], датчиков касания и давления [12,13] и др. Но имеются ограничения, препятствующие широкому применению полевых катодов на основе УНТ. Часто отмечают еще относительно высокое пороговое поле, умеренные показатели однородности эмиссии по площади катода, стабильности его эмиссии и долговечности работы. Согласно данным серии специализированных работ, улучшение отмеченных показателей УНТ может быть достигнуто за счет различных способов обработки поверхности, например, плазменное, лазерное и ионное

воздействие [14–18]. Также широкие возможности дает нанесение дополнительных покрытий, прежде всего из оксидов металлов.

Обычно используют покрытия из материалов, имеющих низкую работу выхода. Однако изучение тонких покрытий на основе широкозонных материалов так же имеет несомненный интерес. Катоды из УНТ с тонкими слоями оксидов показывают снижение значения порогового поля эмиссии, увеличение однородности эмиссии и стабильности работы. Это наблюдалось на примерах ZnO [19,20], MgO [21], FeOx [22], RuO₂ [23,24], CuO [25], NiO [26], IrO₂ [27,28], HfO₂ [29]. В частности, автоэмиссионные свойства значительно улучшаются после нанесения покрытия из TiO₂ методом золь-гель [30]. Слои на основе УНТ имели пороговое поле E_{th} 1.257 V/μm, а со структурами УНТ/TiO₂ оно снизилось до 0.657 V/μm. При изучении изменения морфологии был сделан вывод об уменьшении взаимной экранировки острий нанокompозитного катода УНТ/TiO₂. Кроме того, внешний слой TiO₂ продемонстрировал стойкость к ионам кислорода,

образующихся в измерительной камере за счет остаточной атмосферы. С этим также связывают обнаруженную высокую стабильность электронной эмиссии образца. Повышение стабильности для структур УНТ/TiO₂ также показана в [31], где соединение осаждали иначе — химическим газофазным методом. Для них также потребовалось меньшее поле включения. Усиление электронной эмиссии коррелировало с возрастанием коэффициента усиления поля, что авторы связали с особой структурой наночастиц TiO₂ на поверхности УНТ. Результаты исследований [32] показали, что композит УНТ/TiO₂:N может быть более перспективным кандидатом для автоэмиссионных устройств. Комбинированная геометрическая структура и эффекты низкого сродства к электрону TiO₂ легированного азотом в композите TiO₂/УНТ привели к низкому электрическому полю 1.0 V/μm при плотности тока эмиссии 10 μA/cm², высокому коэффициенту усиления поля 3.0 · 10³ и стабильности полевой эмиссии.

Большое значение придается работе выхода материала автокатаода как ключевому фактору, влияющему на эффективность автоэмиссии. Чем меньше работа выхода, тем ниже потенциальный барьер на границе материала с вакуумом, тем меньше электрическое поле необходимо для туннелирования электронов в вакуум. Наблюдаемый на практике большой разброс значений работы выхода каждого конкретного материала обусловлен тем, что параметр очень чувствителен к ряду факторов, свойственных реальным системам. Такие факторы, как шероховатость поверхности [33,34], открытая грань кристалла [35], и покрытие адсорбатами [36] влияют на дипольную составляющую поверхности, тогда как на химический потенциал электронов влияют химическая идентичность материала, наличие примесей и стехиометрия материала [37]. Оксиды металлов проявляют легирующую асимметрию [38]. Это означает, что некоторые оксиды склонны к образованию одного типа дефектов по сравнению с другим. Из-за своих собственных дефектов многие оксиды имеют тенденцию иметь характер либо *n*-, либо *p*-типа. Влияние вакансий на электронное строение MoO₃ было наглядно продемонстрировано авторами работы [37], в которой отслеживалось влияние дефицита кислорода в структуре пленки MoO_{3-x} на ее работу выхода и строение валентной зоны. Было показано уменьшение работы выхода по мере увеличения вакансий в структуре пленки. В [39] также было продемонстрировано, что из-за наличия большого количества дефектов в виде кислородных вакансий в структуре NiO снижение работы выхода может происходить вплоть до 4.26 eV. Таким образом, для изучения закономерностей полевой эмиссии нанокompозитных катодов, представляющих собой УНТ, покрытые нанометровыми пленками оксидов металлов, актуально проведение контроля химического и электронного строения, в частности работы выхода, катодных структур.

Итак, во множестве работ было отмечено положительное влияние покрытий оксидов металлов, в част-

ности TiO₂, на полевую эмиссию УНТ, приводящих к снижению порогового поля эмиссии и к стабилизации эмиссионного тока. Большинство имеющихся в литературе сведений об этом типе нанокompозитов сосредоточено на поиске нового оксидного покрытия для объединения с УНТ или расширения уже известных структур в более сложные системы. Однако подробные исследования структурных и электронных особенностей оксидов металлов, а также выявление природы их корреляции с улучшенными полевыми эмиссионными характеристиками нанокompозитов УНТ/оксид металла пока представлены незначительно.

В настоящей работе представлено комплексное исследование структурных и эмиссионных характеристик нанокompозитных автокатодов на основе упорядоченных в вертикальный массив структур типа „ядро–оболочка“ — УНТ@TiO₂. Для их создания предлагается не рассмотренная ранее для данного применения комбинация методов получения композита: атомно-слоевого осаждения (АСО) катализатора (NiO) для роста УНТ, каталитическое плазмохимическое осаждение массивов вертикальных УНТ и последующее АСО сверхтонких слоев TiO₂.

1. Материалы и методы

1.1. Изготовление структур нанокompозитных катодов УНТ/TiO₂

Образцы нанокompозитных катодов Si/УНТ@TiO₂ были изготовлены последовательным формированием слоя катализатора из никеля, выращивания с его помощью массивов УНТ и их последующего декорирования слоем TiO₂. Для изготовления катодных структур использовались кремниевые подложки КДБ-10 (100). Никелевый катализатор изготавливался через нанесение сплошного тонкого слоя NiO методом АСО, химико-термической его обработки для восстановления никеля и образования островковой металлической пленки.

1.1.1. Нанесение NiO

АСО проводилось на установке „Picosun R-150“ (Финляндия) в системе реагентов бис(циклопентадиенил)никель (II)–озон. Азот (марки ВЧ) использовался в качестве газа-носителя и продувочного газа. Один цикл процесса можно представить как: подача NiCr₂/продувка/подача O₃/продувка с длительностью этапов 1.0/10.0/6.0/10.0 с. Температура осаждения поддерживалась на уровне 250°C, сублимации NiCr₂ — при 110°C. Как было показано ранее [40], толщина полученной пленки катализатора NiO, требуемая для интенсивного роста УНТ, находится в диапазоне от 3.5 до 3.9 nm. В настоящей работе выбрана толщина NiO 3.8 nm.

1.1.2. Восстановление Ni из NiO

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

1.1.3. Рост массивов УНТ

Сразу после процедуры восстановления Ni проводилось осаждение нанотрубок. Выращивание массивов УНТ осуществлялось при помощи плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием разряда на постоянном токе. Подложки размещались на нагреваемом катоде из графита, анодом служил диск из нержавеющей стали. Оба электрода имели ϕ 45 mm, зазор между ними составлял 40 mm. Осаждение длилось 4 min, температура подложки составляла 680°C, общее давление рабочей среды — 300 Pa. Атмосфера создавалась из аммиака (135 ml/min) и ацетилена (55 ml/min). Разряд характеризовался током 5 mA и напряжением 480 V. Дополнительные детали методики синтеза УНТ можно найти в [40,41].

1.1.4. Нанесение покрытия TiO₂ на УНТ

Тонкие слои TiO₂ были выращены на подложках с УНТ на уже указанной установке АСО в системе реагентов тетроизопронат титана (ТИПТ) — вода. Один цикл можно представить как: подача ТИПТ/продувка/подача H₂O/продувка, с длительностью этапов 4/16/1/12 s. Температура осаждения поддерживалась на уровне 250°C, испарения первого реагента — при 100°C, второго — при 25°C. Формальный прирост за цикл составлял около 0.4 Å. Для проведения исследований влияния TiO₂ на эффективность полевой эмиссии были созданы образцы с массивами УНТ без оксидного покрытия (В1) и с разной толщиной TiO₂ (В2 и В3), образовавшие УНТ@TiO₂. Количество АСО циклов нанесения TiO₂ на УНТ составило 93 и 186 для образцов В2 (толщина созданного оксида около 3 nm) и В3 (толщина около 6 nm) соответственно.

1.2. Методики исследований

Для анализа результатов роста массивов УНТ использовалась растровая электронная микроскопия (РЭМ), микроскоп „SUPRA 55VP“ („Carl Zeiss“, ФРГ). Тонкий анализ морфологии отдельных элементов массивов проводился с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микроскоп „CarlZeissAuriga“ („Carl Zeiss“, ФРГ). Рентгеновская фотоэлектронная

спектроскопия (РФЭС) задействовалась для изучения химического состава и химического состояния элементов поверхности наноконструктов УНТ/TiO₂. Применялся фотоэлектронный спектрометр „Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi“ („Уолтем“, Массачусетс, США), оснащенный источником монохроматического излучения AlK_α (энергия фотонов 1486.6 eV). Спектрометр калибровался по линии Au4f_{7/2} (энергия связи 84.0 eV). Для нейтрализации заряда образца во всех измерениях использовалась комбинированная ионно-электронная система компенсации заряда. В настоящей работе спектры записывались в режиме постоянной энергии пропускания при 50 eV с размером пятна 650 μm. Обзорные спектры записывались с шагом 0.50 eV при числе проходов, равном 5. Спектры высокого разрешения для линий C1s, O1s, Ni2p, Ti2p записывались с шагом 0.10 eV при числе проходов, равном 25. Исследования проводились при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме (давление не более 10⁻¹⁰ mbar). Они калибровались по положению C1s = 284.7 eV. Для обработки спектров использовалось программное обеспечение CASAXPS. РФЭС использовалась также для измерения спектров валентной зоны и работы выхода поверхности наноконструктов УНТ@TiO₂ по отсечке вторичных электронов [42]. Спектры записывались в режиме постоянной энергии пропускания при 10 eV, с размером пятна 650 μm, с шагом 0.10 eV.

Для автоэмиссионных испытаний готовились образцы структур с площадями поверхности близкими к 1 cm². Исследуемые наноконструктивные катоды помещались в вакуумную камеру специализированной установки для измерения ВАХ, имеющей диодную систему электродов. Использовался вакуум не хуже 5 · 10⁻⁷ Торр. Измерения ВАХ полевой эмиссии проводились с источником переменного тока частотой 50 Hz, при межэлектродном зазоре 370 μm. Подробное описание установки и методики измерений представлено в работе [43].

2. Результаты и обсуждения

2.1. Характеризация структур наноконструктов УНТ/TiO₂

На рис. 1, а–с представлены РЭМ изображения поверхности трех подготовленных образцов, на которых наблюдается в целом сходная морфология поверхности слоя из нитевидных частиц. Контроль образцов по его поперечному сечению показал наличие массива вертикальных УНТ длиной около 7 μm (вставка на рис. 1, с).

У нанотрубок наблюдается потеря преимущественной ориентации лишь у самых вершин. Сверхтонкий слой TiO₂ не сказался на характере массивов нитевидных структур судя по РЭМ изображениям. Использование ПЭМ высокого разрешения позволяет оценить различие структур на тонком уровне. Пример отдельного нитевидного объекта образца В1 (рис. 1, d) показывает

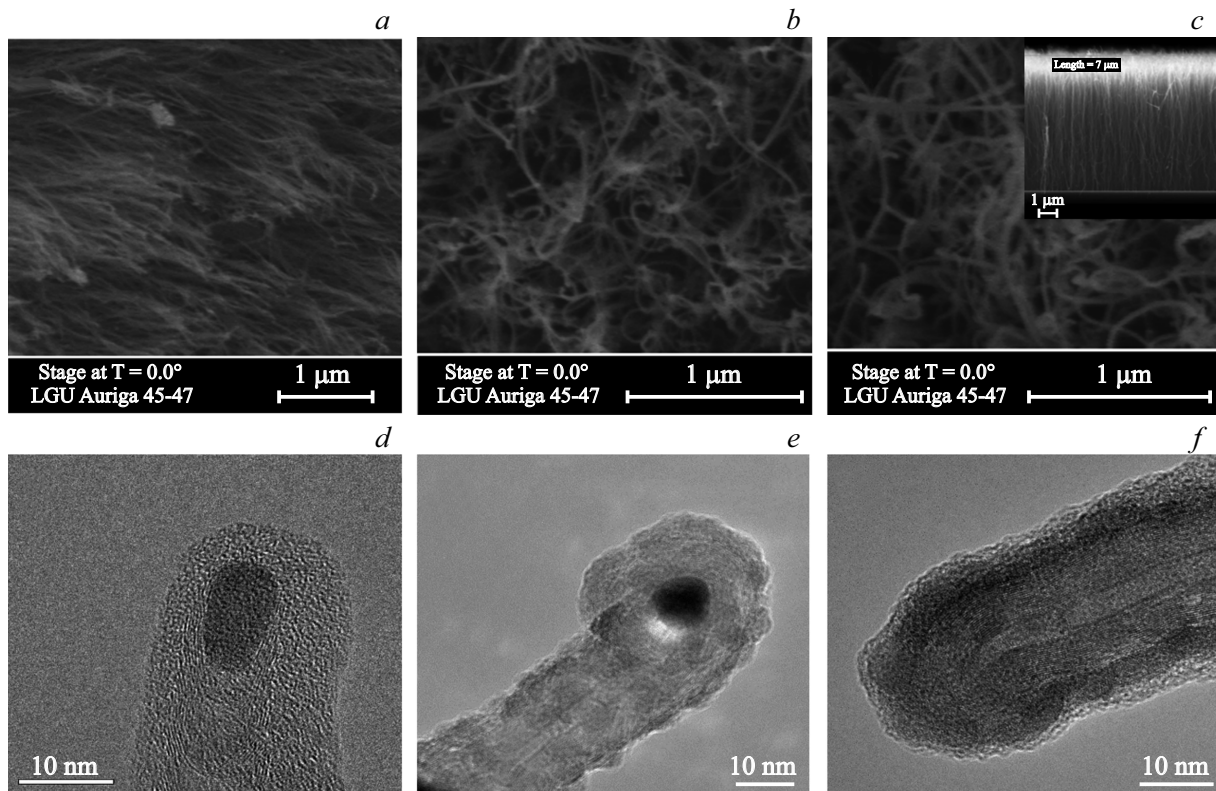


Рис. 1. РЭМ изображения для образцов B1 (a), B2 (b) и B3 (c, d) и ПЭМ изображения для образцов B1 (e), B2 (f) и B3 (g).

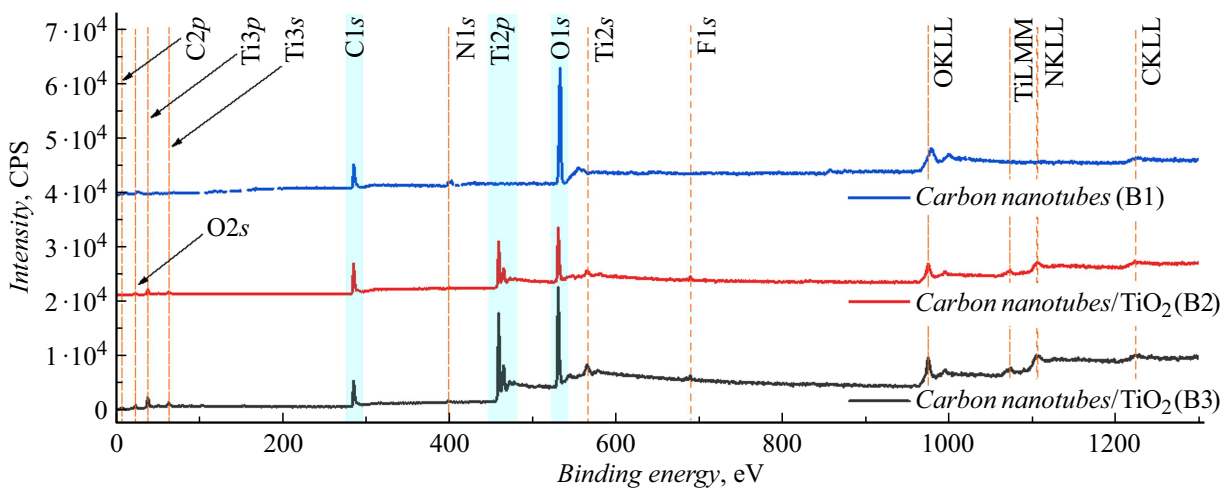


Рис. 2. РФЭС для образцов B1, B2 и B3.

нанотрубку из углерода с частичкой катализатора на вершине. Средний диаметр УНТ в массиве составил 15 нм, среднее число стенок из графеновых слоев около 20. У трубок образцов B2 и B3 на поверхности появляется дополнительный слой (рис. 1, e, f). Более тонкая пленка TiO₂ образца B2 на рис. 1, e имеет выраженную зернистую морфологию и среднюю толщину около 3 нм. С увеличением числа циклов АСО формировалось уже однородное покрытие, что видно по образцу B3 с толщиной слоя около 6 нм (рис. 1, f).

Для изучения состава нанокompозитов УНТ@TiO₂ были проведены исследования химического состава методом РФЭС. Спектры рис. 2 демонстрируют наличие во всех образцах С, О, Ni и следов N. Никель использовался как катализатор роста УНТ. Он инкапсулирован в виде наночастиц в нанотрубках (рис. 1, d, e), а также распределен на границе кремниевой пластины (его неиспользованная в катализе часть). Образцы B2, B3 включают в себя также и титан. Доля Ti и O ожидаемо растет при переходе от B2 к B3. В табл. 1 приведены положения

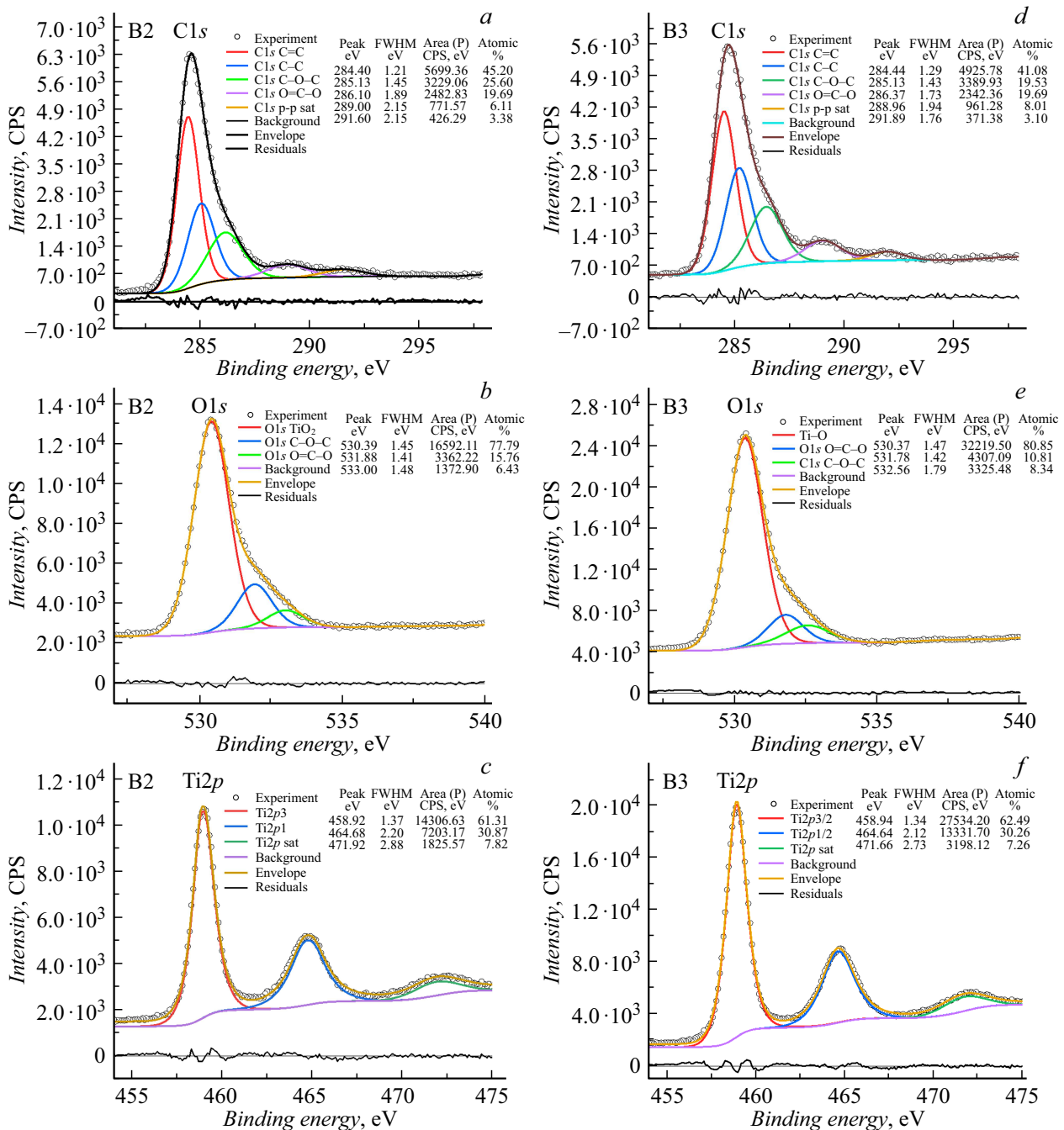


Рис. 3. Участки РФЭС с пиками C1s, O1s, и Ti2p и их деконволюция; для образцов B2 (a–c) и B3 (d–f).

основных пиков элементов, их полуширина (FWHM) и площадь, а также процентное содержание элементов.

Участки спектра для C1s образцов B2 и B3 (рис. 3, a, d) показали характерные для УНТ химические сдвиги [44]. Это энергетические положения для углерода sp^2 -гибридизации при 284.44 eV и sp^3 -гибридизации при 285.13 eV. Также наблюдаются компоненты при 286.37 и при 288.96 eV, положения которых согласуются с данными в работе [45], где они ассоциированы с соединениями, содержащими группировки C–O–C и O=C–O соответственно. Имеющийся при 291.89 eV

пик обусловлен потерями энергии фотоэлектронов на возбуждение π -плазмонов [46]. Участок спектра для O1s показывает, что кислород преимущественно химически связан титаном. Это пик при 530.37 eV. Наличие небольшого сигнала кислорода в группировках типа C–O–C и O=C–O проявляется при 531.78 и 532.56 eV соответственно (рис. 3, b, e). Есть корреляция с подобными компонентами спектра C1s. Участки спектра для Ti2p образцов B2 и B3 (рис. 3, c, f) имеют типичный вид для TiO₂ [47]. Сигналы, определяющие химические связи титана с кислородом, расположены при 471.66 и

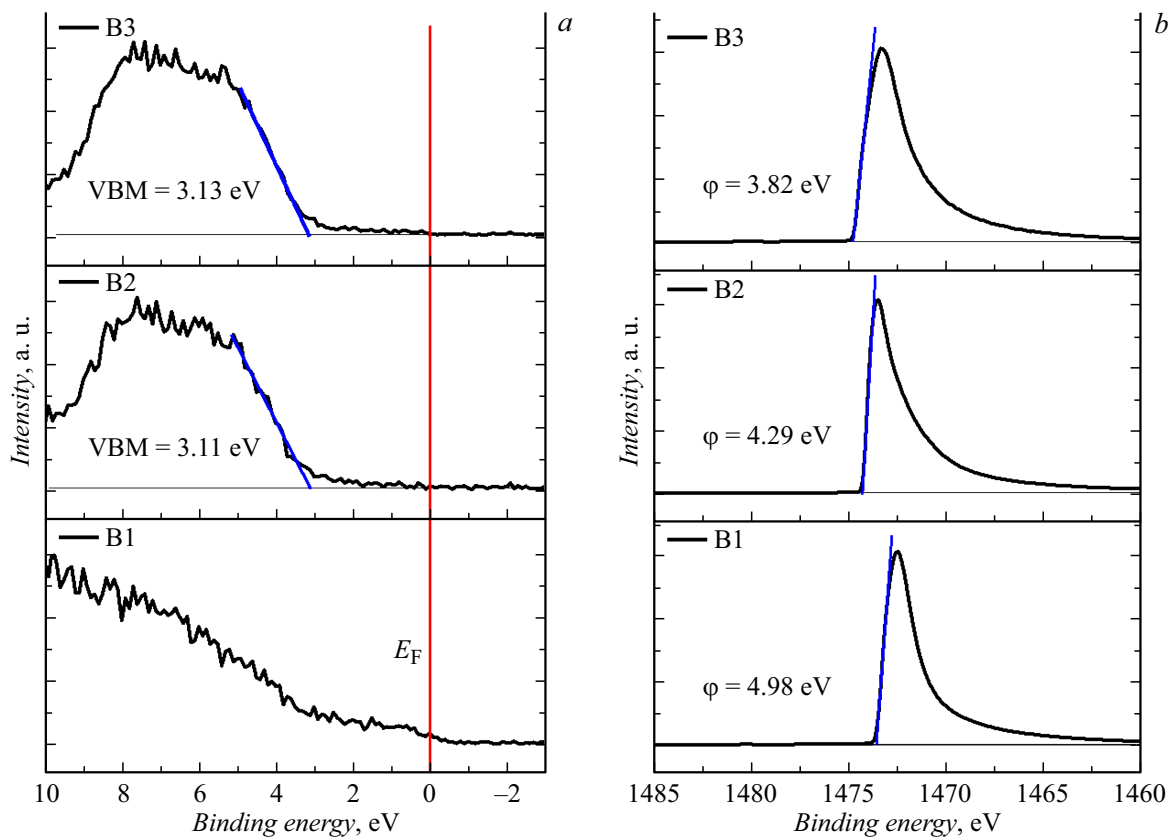


Рис. 4. Спектры валентной зоны (a) и области отсечки вторичных электронов (b) для образцов B1, B2 и B3.

Таблица 1. Химический состав поверхности образцов

Пик	Энергия связи, eV	FWHM, eV	Площадь пика, cps-eV	Содержание, at. %
B1				
C1s	284.52	1.47	32848	91.04
N1s	400.89	2.78	1437	2.49
O1s	532.14	2.77	6057	6.47
B2				
C1s	284.60	1.63	12978	50.22
Ti2p	458.98	1.44	23692	15.20
O1s	530.44	1.62	22098	32.93
F1s	689.03	1.95	1453	1.65
B3				
C1s	284.69	1.89	12221	33.66
O1s	530.39	1.59	40868	43.34
Ti2p	458.94	1.41	44823	20.47
F1s	689.08	2.88	3134	2.53

464.64 eV и относятся к $Ti2p_{3/2}$ и $Ti2p_{1/2}$ соответственно. Присутствует спутный пик $Ti2p$ для энергии связи 458.94 eV. Обработка спектров для количественного анализа показала, что состав TiO_2 образцов близок стехиометрическому.

2.2. Валентная зона и работа выхода материала образцов

Контроль строения валентной зоны и работы выхода поверхности образцов показал следующее. Спектр валентной зоны образца B1 (рис. 4, a) присущ УНТ [48]. Спектры валентной зоны для образцов B2 и B3 заметно отличаются от первого случая и очень близки между собой. Уровень для потолка валентной зоны (ПВЗ) относительно уровня Ферми составил 3.11 и 3.13 eV соответственно. Значения характерны для –типа собственной проводимости TiO_2 , как и сам вид зависимости [49].

Для измерения работы выхода ϕ -образцов использовались спектры РФЭС, полученные в окрестностях отсечек вторичных электронов (рис. 4, b). Для B1 численное значение работы выхода составило 4.98 eV и лежит в характерном для УНТ диапазоне 4.32–5.32 eV [50]. Образцы B2 и B3 показали сниженную работу выхода — 4.29 и 3.82 eV соответственно. Разница значений в этой паре может быть обусловлена влиянием толщины оксидной пленки (3 и 6 nm соответственно) на электронное строение поверхности образцов. Собственно снижение работы выхода при нанесении TiO_2 на УНТ проявлялось, хотя и в меньшей степени (снижение с 4.41 eV для УНТ до 4.23 eV при нанесении 20 nm TiO_2), в раннем исследовании [51]. Данные по работе выхода АСО слоев из TiO_2 на гладких подложках показывают значения

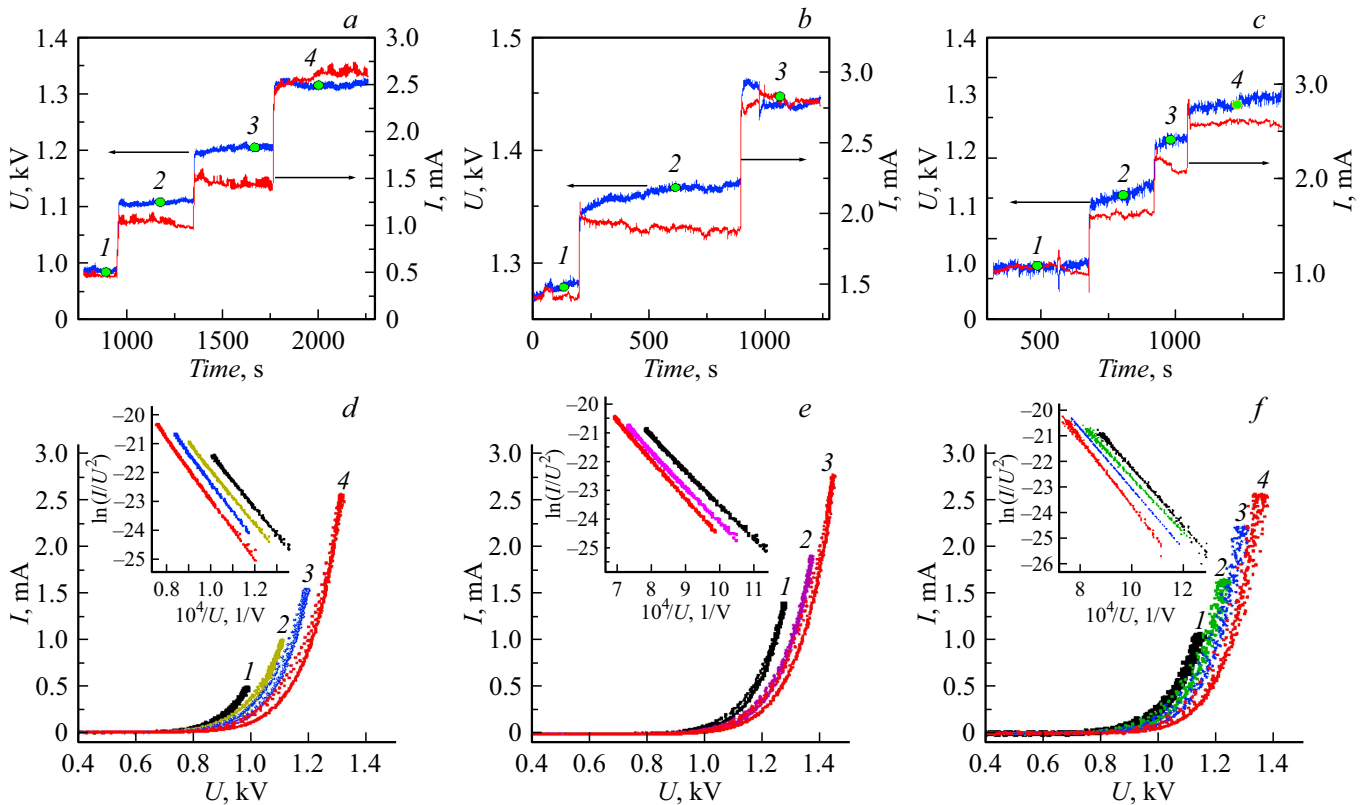


Рис. 5. Данные ступенчатой тренировки образцов В1 (а, d), В2 (b, e), В3 (с, f): а–с —нагрузочные характеристики; d–f — ВАХ (во вставках в координатах ФН).

4.0–4.27 eV [51,52]. Таким образом, переход к структурам типа УНТ@TiO₂ привел к ожидаемому уменьшению работы выхода электронов за счет оксида.

2.3. Исследование полевой эмиссии

На начальном этапе автоэмиссионных измерений образцы подвергались высоковольтной тренировке (подробнее о методике в [43]). Характер зависимостей (рис. 5, а–с), а также средства визуализации процесса (см. ниже) показывают, что на этом этапе активировались и стабилизировались эмиссионные центры плоского катода. При этом наблюдалась потеря неустойчивых центров как мягким, так и взрывным характером. На каждой ступени снималась быстрая ВАХ (время записи одной ВАХ равна 10 ms) со своим потолком по току на каждой ступени (рис. 5, d–f).

После тренировки проводился основной комплекс измерений. Итоговые ВАХ образцов имели вид рис. 6, а и следующие пороговые значения напряженности поля Eth для плотности тока эмиссии 1 mA/cm²: 3.11 V/μm для В1, 3.51 V/μm для В2 и 3.16 V/μm для В3. ВАХ в координатах уравнения Фаулера–Нордгейма (ФН) представлены на рис. 6, b. Для аппроксимации было использовано уравнение Мерфи–Гуда в приближении

Шредника [53]:

$$I = A_{\text{eff}} \frac{a_{FN}}{1.1} \varphi^{-1} \alpha_{\text{eff}}^2 U^2 \exp(1.03\eta) \times \exp\left(-0.95 b_{FN} \varphi^{3/2} \frac{1}{\alpha_{\text{eff}} U}\right), \quad (1)$$

$$\gamma_{\text{eff}} = \alpha_{\text{eff}} d_{\text{sep}}, \quad (2)$$

где $\eta = b_{FN} \varphi^{3/2} / F_R = b_{FN} c_s^2 \varphi^{-1/2}$, $F_R = \varphi^2 c_s^{-2}$ — электрическое поле снятия барьера, $c_s = 1.439965 \cdot 10^{-9} \text{ eV}^2 \cdot \text{m/V}$ — постоянная Шоттки, α_{eff} [1/m] — обратная характеристическая длина, $a_{FN} = 1.541433 \cdot 10^{-6} \text{ [A} \cdot \text{eV/V}^2]$ и $b_{FN} = 6.830890 \cdot 10^9 \text{ [eV}^{-3/2} \cdot \text{V/m}]$ — первая и вторая константы Фаулера–Нордгейма, φ — работа выхода эмиттера [eV], γ_{eff} — эффективный коэффициент усиления поля на кончике эмиттера, A_{eff} — эффективная площадь эмиссии, U — приложенное напряжение. Обработка этих зависимостей позволяет оценить эффективные параметры эмиссии УНТ γ_{eff} и A_{eff} . По ВАХ эмиссии в логарифмических координатах Фаулера–Нордгейма извлекается угловой коэффициент K и отсечка S на оси ординат. Через них пересчитываются эффективные обратная характеристическая длина α_{eff} , площадь эмиссии A_{eff} и коэффициент усиления поля γ_{eff} на остриях. Для обработки результата эмиссионных испытаний использованы значения работы выхода φ , полученные

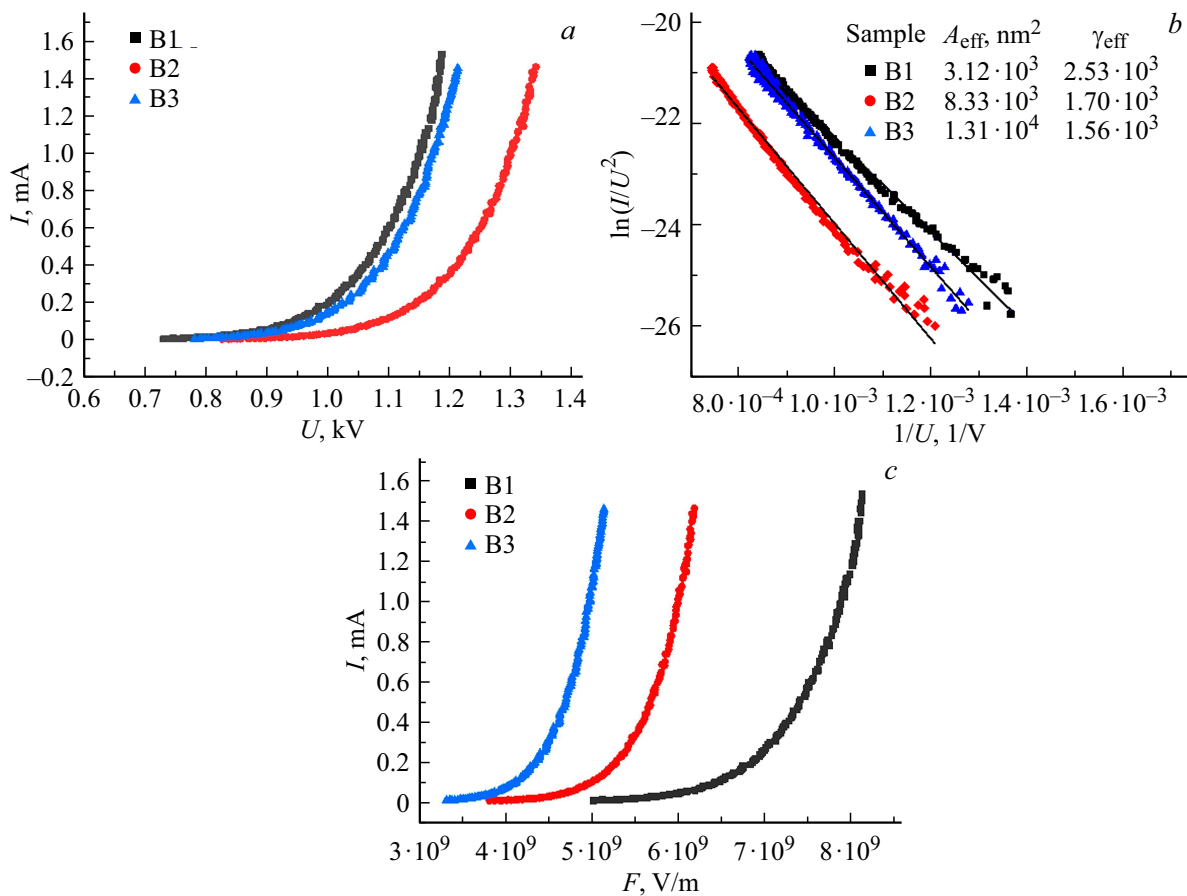


Рис. 6. ВАХ эмиссии для образцов В1, В2, В3 (а), соответствующие им ВАХ в координатах ФН (б), зависимость тока от микроскопического поля F на остриях (с).

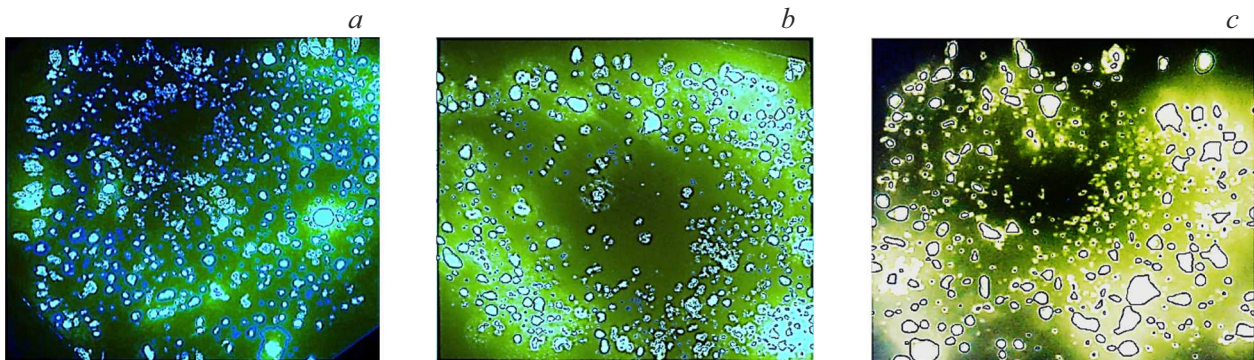


Рис. 7. Фотографии люминесцентного экрана при испытании эмиссии образцов В1 (а), В2 (б) и В3 (с) (фактические размеры раstra около 1×1 cm).

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

Вычисленные значения эффективного коэффициента усиления поля в ряду В1, В2, В3 имеют тенденцию к снижению, что, вероятно, обусловлено изменением геометрии острий (например, увеличением радиуса кривизны трубок при нанесении TiO₂). Для образца с „чистым“ УНТ он близок к $2.53 \cdot 10^3$, для УНТ@TiO₂ (6 nm)

снижен до $1.56 \cdot 10^3$. Следует отметить, что уменьшение γ_{eff} сопровождается ростом A_{eff} . При переходе от образца В1 площадь эмиссии заметно увеличивается. Средние значения A_{eff} — $3.12 \cdot 10^3$ nm² для В1, $8.33 \cdot 10^3$ nm² для В2 и $1.31 \cdot 10^4$ nm² для В3. На рис. 6, с показана зависимость тока эмиссии от F — микроскопического электрического поля на поверхности острий. Для образца В3 с наименьшей работой выхода для достижения заданного порога тока эмиссии (1 mA/cm^2) потребовалось наи-

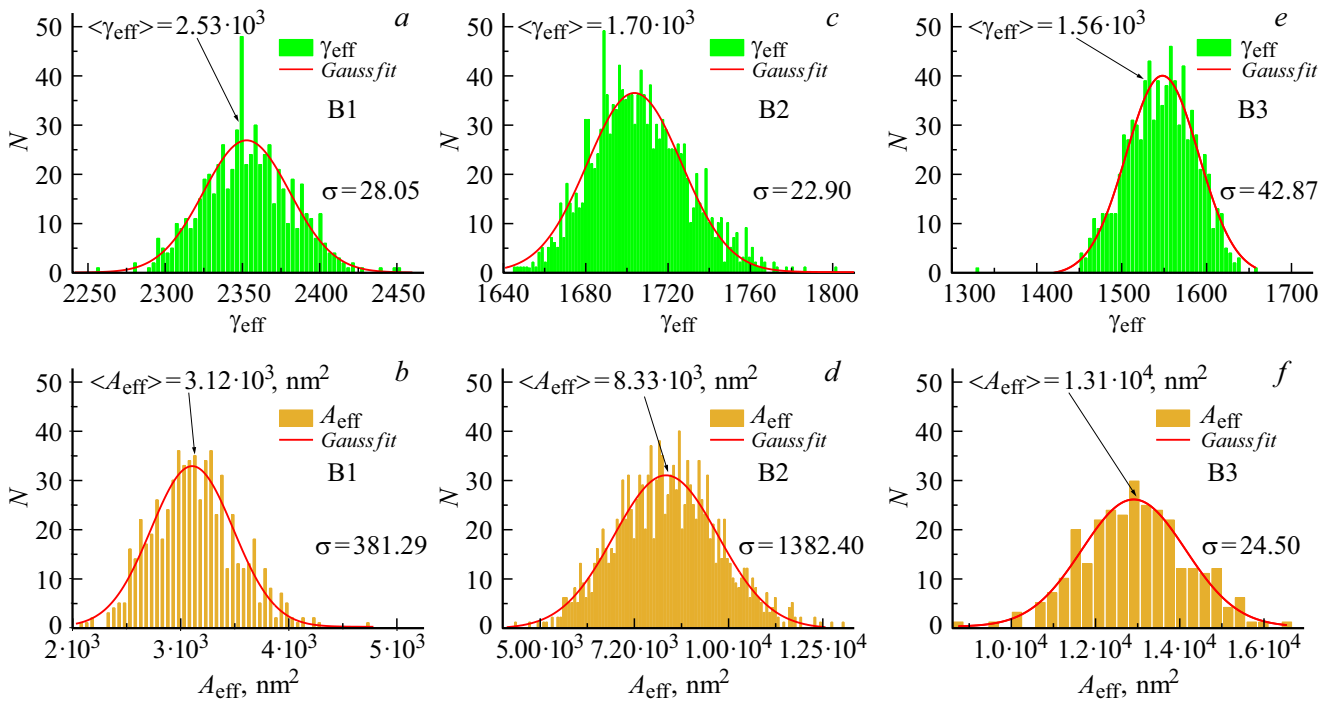


Рис. 8. Дисперсия коэффициента усиления поля γ_{eff} и площади эмиссии A_{eff} для образцов B1 (a, b), B2 (c, d) и B3 (e, f).

Таблица 2. Эмиссионные характеристики образцов

No	Образец	$E_{th}, \text{V}/\mu\text{m}$	$U_{\text{max}}, \text{кВ}$	$I_{\text{max}}, \mu\text{A}$	$\alpha_{\text{eff}}, \text{M}^{-1}$	γ_{eff}	φ, eV	$A_{\text{eff}}, \text{nm}^2$	$\langle A_{\text{site}} \rangle, \text{nm}^2$
B1	УНТ	3.11	1.18	1.53	$6.85 \cdot 10^6$	$2.53 \cdot 10^3$	4.98	$3.12 \cdot 10^3$	4.90
B2	УНТ@TiO ₂ (3 nm)	3.51	1.34	1.46	$4.61 \cdot 10^6$	$1.70 \cdot 10^3$	4.29	$8.33 \cdot 10^3$	14.02
B3	УНТ@TiO ₂ (6 nm)	3.16	1.21	1.46	$4.23 \cdot 10^6$	$1.56 \cdot 10^3$	3.82	$1.31 \cdot 10^4$	27.40

меньшее электрическое поле. Напряженность этого поля определяется, как $F = \gamma U/d_{\text{sep}}$, где γ — коэффициент усиления поля, d_{sep} — межэлектродное расстояние. Оно спадает в ряду B1, B2, B3: $7.89 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $5.99 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $4.97 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ соответственно.

Важнейшие отмеченные параметры эмиссии образцов сведены в табл. 2. Здесь же присутствуют данные по средней площади центра эмиссии $\langle A_{\text{site}} \rangle$. Значения получены через число центров N_{site} , измерение которых проводилось посредством ИТО (Indium Tin Oxide) стекла, покрытого люминофором. На нем визуализировались области интенсивной бомбардировки анода электронами (рис. 7). При фиксированном уровне плотности тока (1.5 mA/cm^2) карта люминесценции имеет в целом сходный вид для всех образцов. Образец B1 имел наибольшую плотность центров эмиссии — 636 cm^{-2} , для B2 она составила 594, для B3 — 478 cm^{-2} . В их качестве принималось отдельное светящееся пятно на люминофорном экране в выбранный момент времени. Оценку средней площади центра $\langle A_{\text{site}} \rangle$ можно представить как отношение площади эмиссии образца к

количеству центров:

$$\langle A_{\text{site}} \rangle = A_{\text{eff}}/N_{\text{site}}. \tag{3}$$

Для B1 она составила 4.90 nm^2 , для B2 — 14.02 nm^2 , для B3 — 27.40 nm^2 . Таким образом, нанесение TiO₂ привело к увеличению не только эффективной площади эмиссии катодных структур, но и площади, приходящейся на единственный визуализированный эмиссионный центр.

Далее были получены статистические распределения флуктуирующих эффективных характеристик полевой эмиссии γ_{eff} и A_{eff} для исследуемых эмиттеров. Процедура получения статистических распределений выглядела следующим образом. Для нанокмозитов осуществлялось накопление ВАХ эмиссии, регистрируемых с периодичностью 20 ms и флуктуирующих в течении некоторого времени на соответствующих ступенях во время тренировки катодов. Обработка массива данных по уравнению (1) с учетом измеренных значений работы выхода позволил сформировать гистограммы эффективных параметров. Как видно из рис. 7, значения обеих величин для всех образцов описываются нормальным

распределением. Среднеквадратичное отклонение σ не имеет очевидной корреляции с условиями модификации композита (см. значения σ в полях рис. 8). Обращает на себя внимание очевидно низкое его значение для A_{eff} образца В3. Таким образом, выбранный критерий оценки показывает, что покрытие из оксида толщиной 6 nm существенно стабилизирует площадь эмиссии массивов УНТ.

Заключение

Представлено комплексное исследование структуры, состава, электронного строения поверхности и полевых эмиссионных свойств нанокompозитных автокатодов на основе массивов УНТ, покрытых сверхтонким слоем TiO₂. Согласно методике отсечки вторичных электронов, реализованной РФЭС, работа выхода составила 4,98 eV для чистых УНТ, для нанокompозитов УНТ@TiO₂ с толщиной оксидного слоя 3 и 6 nm приняла значения 4,29 и 3,82 eV соответственно. Уменьшение работы выхода электронов, вероятно, в основном связано с более низкой работой выхода пленок TiO₂ по сравнению с УНТ. Разработанная методика измерения эмиссионных характеристик показала, что снижение работы выхода нанокompозитов УНТ@TiO₂ сопровождается снижением локального электрического поля на их остриях: для структуры, имевшей наименьшую работу выхода (УНТ@TiO₂ (6 nm)), для обеспечения плотности тока эмиссии 1 mA/cm² потребовалось наименьшее электрическое поле, составившее $4,97 \cdot 10^9$ V/m. Для сравнения у катодов с „чистыми“ УНТ и УНТ@TiO₂ (3 nm) необходимое поле было $7,89 \cdot 10^9$ и $5,99 \cdot 10^9$ V/m соответственно. Эффективный коэффициент усиления поля γ_{eff} для серии образцов имеет тенденцию к уменьшению при переходе от чистых УНТ к композитам УНТ@TiO₂, что, вероятно, в большей мере определяется изменением геометрии острий (увеличение радиуса кривизны). Для „чистых“ УНТ γ_{eff} равен $2,53 \cdot 10^3$, а для образца с самым толстым оксидным покрытием он снижен до $1,56 \cdot 10^3$. Следует заметить, что спад γ_{eff} сопровождается возрастанием A_{eff} . При переходе от образца с „чистыми“ УНТ площадь эмиссии, среднее значение $A_{\text{eff}} = 3,12 \cdot 10^3$ nm², заметно увеличивается: $8,33 \cdot 10^3$ nm² для УНТ/TiO₂ (3 nm) и $1,31 \cdot 10^4$ nm² для УНТ/TiO₂ (6 nm). Также нанесение TiO₂ привело к увеличению средней площади эмиссионных центров. Для „чистых“ УНТ средняя площадь, приходящаяся на единичный центр эмиссии, составила 4,90 nm², для УНТ@TiO₂ (3 nm) — 14,02 nm², для УНТ@TiO₂ (6 nm) — 27,40 nm². Проведенные исследования показали, что нанесение тонких слоев TiO₂ перспективно для повышения эффективности автоэмиссионных катодов на основе УНТ в вакуумной наноэлектронике, позволяющим настраивать работу выхода автоэмиссионных катодов.

Благодарности

РФЭС-исследования выполнены на оборудовании Ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ Научного парка СПбГУ.

Финансирование работы

Авторы М. Максимов, Л. Филатов и И. Ежов благодарят за частичную финансовую поддержку Министерство науки и высшего образования РФ (Договор 075-15-2022-1246 от 13.10.2022, Уникальный идентификатор проекта РФ-2251.62322X0021).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.L. Rupesinghe, M. Chhowalla, K.B.K. Teo, G.A.J. Amaratunga. *J. Vacuum Sci. Technol. B*, **21** (1), 338 (2003). DOI: 10.1116/1.1527635
- [2] R. Rosen, W. Simendinger, C. Debbault, H. Shimoda, L. Fleming, B. Stoner, O. Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (13), 1668 (2000). DOI: 10.1063/1.126130
- [3] G. Z. Yue, Q. Qiu, B. Gao, Y. Cheng, J. Zhang, H. Shimoda, J.P. Lu, O. Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2), 355 (2002). DOI: 10.1063/1.1492305
- [4] J.W. Jeong, J.W. Kim, J.T. Kang, S. Choi, S. Ahn, Y.H. Song. *Nanotechnology*, **24** (8), 085201 (2013). DOI: 10.1088/0957-4484/24/8/085201
- [5] S.H. Heo, A. Ihsan, S.O. Cho. *Appl. Phys. Lett.*, **90** (18), 183109 (2007). DOI: 10.1063/1.2735549
- [6] S.H. Heo, H.J. Kim, J.M. Ha, S.O. Cho. *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 1 (2012). DOI: 10.1186/1556-276X-7-258
- [7] N.S. Lee, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, S.H. Park, Y.W. Jin, J.M. Kim. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (12S), 7154 (2000). DOI: 10.1143/JJAP.39.7154
- [8] K. Jiang. *Industrial Applications Carbon Nanotubes*, 101 (2017). DOI: 10.1016/B978-0-323-41481-4.00004-6
- [9] W. Knapp, D. Schleussner, A.S. Baturin, I.N. Yeskin, E.P. Sheshin. *Vacuum*, **69** (1-3), 339 (2002). DOI: 10.1016/S0042-207X(02)00355-X
- [10] E.P. Sheshin, A.Y. Kolodyazhnyj, N.N. Chadaev, A.O. Getman, M.I. Danilkin, D.I. Ozol. *J. Vacuum Sci. Technol. B*, **37** (3), 031213 (2019). DOI: 10.1116/1.5070108
- [11] S.T. Yoo, J.Y. Lee, A. Rodiansyah, T.Y. Yune, K.C. Park. *Current Appl. Phys.*, **28**, 93 (2021). DOI: 10.1016/j.cap.2021.05.007
- [12] Z. Wen, Y. Wu, Z. Zhang, S. Xu, S. Huang, Y. Li. *Sensors and Actuators A: Physical*, **103** (3), 301 (2003). DOI: 10.1016/S0924-4247(02)00392-8
- [13] S. Kang, W. Qian, R. Liu, H. Yu, W. Zhu, X. Liao, F. Wang, W. Huang, Ch. Dong. *Vacuum*, **207**, 111663 (2023). DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111663
- [14] Y. Kanazawa, T. Oyama, K. Murakami, M. Takai. *J. Vacuum Sci. Technol. B*, **22** (3), 1342 (2004). DOI: 10.1116/1.1667518
- [15] A. Sawada, M. Iriguchi, W.J. Zhao, C. Ochiai, M. Takai. *J. Vacuum Sci. Technol. B*, **21** (1), 362 (2003). DOI: 10.1116/1.1527597

- [16] G. Chai, L. Chow, D. Zhou, S.R. Byahut. *Carbon*, **43** (10), 2083 (2005). DOI: 10.1016/j.carbon.2005.03.009
- [17] D.H. Kim, C.D. Kim, H.R. Lee. *Carbon*, **42** (8-9), 1807 (2004). DOI: 10.1016/j.carbon.2004.03.015
- [18] J.D. Hwang, K.F. Chen, L.H. Chan, Y.Y. Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **89** (3), 033103 (2006). DOI: 10.1063/1.2222337
- [19] J.Y. Pan, C.C. Zhu, Y.L. Gao. *Appl. Surf. Sci.*, **254** (13), 3787 (2008). DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.12.002
- [20] X. Yan, B.K. Tay, P. Miele. *Carbon*, **46** (5), 753 (2008). DOI: 10.1016/j.carbon.2008.01.027
- [21] S. Chakrabarti, L. Pan, H. Tanaka, S. Hokushin, Y. Nakayama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (7R), 4364 (2007). DOI: 10.1143/JJAP.46.4364
- [22] C. Yang, Y. Li-Gang, W. Ming-Sheng, Z. Qi-Feng, W. Jin-Lei. *Chin. Phys. Lett.*, **22** (4), 911 (2005). DOI: 10.1088/0256-307X/22/4/037
- [23] H.B. Lian, K.Y. Lee, K.Y. Chen, Y.S. Huang. *Diamond and Related Materials*, **18** (2-3), 541-543 (2009). DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.054
- [24] C.A. Chen, K.Y. Lee, Y.M. Chen, J.G. Chi, S.S. Lin, Y.S. Huang. *Vacuum*, **84** (12), 1427 (2010). DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.12.016
- [25] M. Srekanth, S. Ghosh, P. Srivastava. arXiv (2018). arXiv preprint. DOI: 10.48550/arXiv.1811.10951
- [26] C.J. Yang, J.I. Park, Y.R. Cho. *Adv. Eng. Mater.*, **9** (1-2), 88 (2007). DOI: 10.1002/adem.200600003
- [27] Y.M. Chen, C.A. Chen, Y.S. Huang, K.Y. Lee, K.K. Tiong. *Nanotechnology*, **21** (3), 035702 (2009). DOI: 10.1088/0957-4484/21/3/035702
- [28] Y.M. Chen, C.A. Chen, Y.S. Huang, K.Y. Lee, K.K. Tiong. *J. Alloys and Compounds*, **487** (1-2), 659 (2009). DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.07.181
- [29] Y. Il Song, C.M. Yang, L. Ku Kwac, H. Gun Kim, Y. Ahm Kim. *Appl. Phys. Lett.*, **99** (15), 153115 (2011). DOI: 10.1063/1.3650471
- [30] J. Xu, P. Xu, W. Ou-Yang, X. Chen, P. Guo, J. Li, X. Piao, M. Wang, Z. Sun. *Appl. Phys. Lett.*, **106** (7), 073501 (2015). DOI: 10.1063/1.4909552
- [31] M.M. Raza, M. Sadiq, S. Khan, M. Zulfequar, M. Husain, S. Husain, J. Ali. *Diamond and Related Mater.*, **110**, 108139 (2020). DOI: 10.1016/j.diamond.2020.108139
- [32] P.H. Chen, Y.S. Huang, W.J. Su, K.Y. Lee, K.K. Tiong. *Mater. Chem. Phys.*, **143** (3), 1378 (2014). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.11.049
- [33] R. Smoluchowski. *Phys. Rev.*, **60** (9), 661 (1941). DOI: 10.1103/PhysRev.60.661
- [34] W. Li, D.Y. Li. *J. Chem. Phys.*, **122** (6), 064708 (2005). DOI: 10.1063/1.1849135
- [35] R.W. Strayer, W. Mackie, L.W. Swanson. *Surface Sci.*, **34** (2), 225 (1973). DOI: 10.1016/0039-6028(73)90117-9
- [36] A. Jablonski, K. Wandelt. *Surface Interface Analysis*, **17** (9), 611 (1991). DOI: 10.1002/sia.740170902
- [37] M.T. Greiner, L. Chai, M.G. Helander, W.M. Tang, Z.H. Lu. *Adv. Functional Mater.*, **22** (21), 4557 (2012). DOI: 10.1002/adfm.201200615
- [38] S. Lany, J. Osorio-Guillén, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **75** (24), 241203 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.241203
- [39] M.T. Greiner, M.G. Helander, Z.B. Wang, W.M. Tang, Z.H. Lu. *J. Phys. Chem. C*, **114** (46), 19777 (2010). DOI: 10.1021/jp108281m
- [40] L. Filatov, P. Vishniakov, I. Ezhov, I. Gorbov, D. Nazarov, D. Olkhovskii, R. Kumar, S. Peng, G. He, V. Chernyavsky, M. Gushchina, M. Maximov. *Mater. Lett.*, **353**, 135250 (2023). DOI: 10.1016/j.matlet.2023.135250
- [41] M.A. Chumak, A.A. Rokacheva, L.A. Filatov, A.G. Kolosko, S.V. Filippov, E.O. Popov. *J. Phys.: Conf. Series. — IOP Publishing*, **2103** (1), 012110 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012110
- [42] R. Schlaf, H. Murata, Z.H. Kafafi. *J. Electron Spectr. Related Phenomena*, **120** (1-3), 149 (2001). DOI: 10.1016/S0368-2048(01)00310-3
- [43] E.O. Popov, A.G. Kolosko, S.V. Filippov, E.I. Terukov, R.M. Ryazanov, E.P. Kitsyuk. *J. Vacuum Sci. Technol. B*, **38** (4), 043203 (2020). DOI: 10.1116/6.0000072
- [44] M. Scardamaglia, M. Amati, B. Llorente, P. Mudimela, J.F. Colomer, J. Ghijsen, C. Ewels, R. Snijders, L. Gregoratti, C. Bittencourt. *Carbon*, **77**, 319 (2014). DOI: 10.1016/j.carbon.2014.05.035
- [45] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown. *Carbon*, **43** (1), 153 (2005). DOI: 10.1016/j.carbon.2004.08.033
- [46] Y.M. Shulga, T. Ta-Chang, H. Chi-Chen, L. Shen-Chuan, V.E. Muradyan, N.F. Polyakova, L. Yong-Chien. *Альтернативная энергетика и экология*, **10**, 40 (2006).
- [47] A. Kemelbay, A. Tikhonov, S. Aloni, T.R. Kuykendall. *Nanomaterials*, **9** (8), 1085 (2019). DOI: 10.3390/nano9081085
- [48] A. Dobrzańska-Danikiewicz, D. Łukowiec, J. Kubacki. *J. Nanomaterials*, **2016**. DOI: 10.1155/2016/4942398
- [49] X. Chen, L. Liu, Z. Liu, M.A. Marcus, W.C. Wang, N.A. Oyler, M.E. Grass, B. Mao, P.-A. Glans, P.Y. Yu, J. Guo, S.S. Mao. *Scientific Reports*, **3** (1), 1510 (2013). DOI: 10.1038/srep01510
- [50] R. Kumari, P.K. Tyagi, N.K. Puri. *Appl. Phys. A*, **124**, 1 (2018). DOI: 10.1007/s00339-018-1850-8
- [51] A. Moya, N. Kemnade, M.R. Osorio, A. Cherevan, D. Granados, D. Eder, J.J. Vilatela. *J. Mater. Chem. A*, **5** (47), 24695 (2017). DOI: 10.1039/C7TA08074C
- [52] J. Jhaveri. *Interface Recombination in TiO₂/Silicon Heterojunctions for Silicon Photovoltaic Applications* (Doctoral dissertation, Princeton University, 2018)
- [53] V.N. Shrednik. *Field Emission Theory*. (Chap. 6. In *Unheated Cathodes*; Elinson, M.I., Ed.; Sovetskoe Radio: M., Russia, 1974), p. 165–207. (In Russian)