

11

## Влияние тонкого полимерного покрытия на автоэмиссионные свойства плоских металлических катодов

© А.Н. Ионов, Е.О. Попов, В.М. Светличный, А.А. Пашкевич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: ionov@tuch.ioffe.rssi.ru

Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 14 ноября 2003 г.

Исследованы физические свойства нового класса автоэмиссионных эмиттеров — катодов на основе тонких полимерных покрытий. В качестве полимерного покрытия использовалась разновидность растворимого имид-силоксанового сополимера. Обнаружен эффект увеличения эмиссионного тока при достаточно стабильной полевой эмиссии плоских полированных молибденовых и ниобиевых катодов.

В настоящее время большое внимание уделяется поиску перспективных материалов для изготовления полевых эмиссионных катодов, стабильно работающих в условиях сравнительно низкого вакуума (не более  $10^{-6}$  Торр). В научных публикациях и в патентах описано немало конструкций автоэмиссионных катодов (АЭ-катодов) на основе углеродсодержащих материалов. В частности, перспективными могут быть АЭ-катоды на основе: 1) углеродных волокон [1,2]; 2) массивных углеродных пластин, обработанных радиационной технологией, что позволяет получать у исходно-плоских АЭ-катодов развитую поверхность [3]; 3) нанокластерных углеродных структур — нанотрубок [4]. В ряде работ также сообщалось об увеличении эмиссионного тока кремниевых и молибденовых острий при покрытии их алмазными пленками методами химического парафазного осаждения и электрофореза [5].

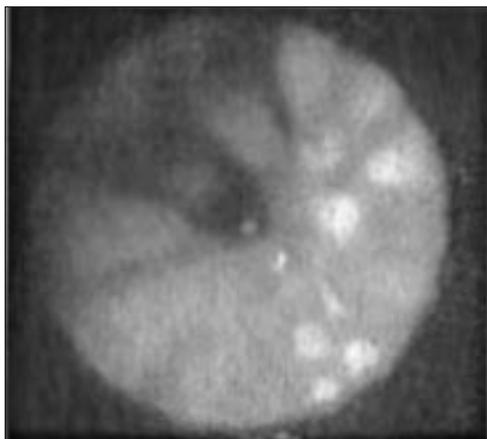
В настоящей работе исследованы физические свойства нового класса автоэмиссионных катодов — катодов на основе тонких полимерных покрытий. В качестве полимерного покрытия толщиной в  $1-2\ \mu\text{m}$  использовалась разновидность растворимого имид-силоксанового сополимера, на котором ранее была обнаружена аномально высокая канальная проводимость, если его поместить между двумя метал-

лическими электродами [6]. При синтезе силоксан-имидного сополимера по методике, описанной в работе [7], образуется структура, состоящая, согласно [8], из полиэфиримидных блоков, составленных из чередующихся остатков диангирида и ароматического диамина, и силоксанимидных блоков, включающих в себя чередующиеся остатки диангирида и силоксанового диамина. Выбор полимера был обусловлен тем, что такой полимер, не являясь при комнатной температуре вязкотекучим, как полидиметилсилоксан, из-за наличия в структуре имид-ароматических фрагментов, образует прочные пленочные покрытия. При этом он обладает гибкими олигодиметилсилоксановыми и более жесткими имид-ароматическими фрагментами, соотношение которых можно регулировать и таким образом влиять на надмолекулярную структуру образующихся полимерных пленок. Модуль упругости и прочность на разрыв пленок толщиной  $40\ \mu\text{m}$  составляют  $40 \pm 1$  и  $6.5 \pm 0.3$  МПа соответственно, а температура начала термодеструкции имид-силоксанового сополимера превышает  $400^\circ\text{C}$ . Пленки сополимера имеют хорошую адгезию к металлам.

Тонкие полимерные покрытия толщиной около  $1\ \text{nm}$  наносились на полированные молибденовые или ниобиевые катоды диаметром  $5\ \text{mm}$  методом растекания, для чего на катод наносилось рассчитанное количество 5%-ного раствора сополимера в обезвоженном N-метил-2-пирролидоне. Для удаления растворителя электрод с нанесенным раствором сополимера прогревался в сушильном шкафу при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 1–2 h при атмосферном давлении. Толщина пленки сополимера определялась с помощью интерференционного микроскопа типа МИИ-4.

Топография поверхности полимерной пленки анализировалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в атмосферных условиях на приборе Solver P47 (НТМДТ, Россия), работающем в резонансном режиме. Использовались Si-зонды NSG11 (НТМДТ, Россия) с радиусом кривизны кончика зонда менее  $40\ \text{nm}$ . АСМ топография поверхности полимерной пленки до исследования эффекта автоэлектронной эмиссии показала, что шероховатость поверхности не превышает  $30\ \text{nm}$ . Это позволяет считать поверхность полимерной пленки достаточно ровной.

Эксперименты по изучению автоэлектронной эмиссии проходили в вакууме  $10^{-6}$  Торр. Расстояние между плоским катодом и анодной сеткой составляло  $0.5\text{--}1.5\ \text{mm}$ . В качестве сетки использовалась теневая маска от обычного кинескопа. Регистрация изображения с плоского



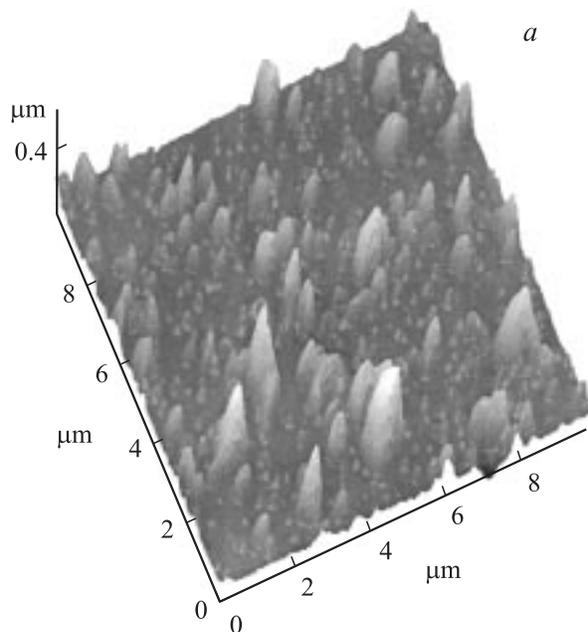
**Рис. 1.** Работа полевого эмиттера на основе сополимера, диаметр катода 5 mm.

люминесцирующего экрана производилась с помощью телекамеры с последующей записью в память компьютера. Экран находился под потенциалом сетки и располагался на небольшом расстоянии от сетки, обеспечивая увеличение изображения до 4 раз.

Измерение вольт-амперных (ВАХ) характеристик осуществлялось методом сканирования высоким напряжением с частотой 50 Hz как в прямом, так и в обратном направлениях. Одновременная запись значений тока и напряжения производилась на компьютере при помощи двухканального цифрового осциллографа. В данных экспериментах использовалась плата собственной разработки для стандартного слота расширения персонального компьютера с частотой выборки 100 ks/s и разрядностью 16 бит на канал.

Нижний порог напряженности электрического поля, при котором начиналась регистрация автоэмиссионного тока с катода, покрытого имид-силоксановым сополимером, составляла 4 kV/mm. Однако для первичной активизации эмиттера требовались напряженности поля, превышающие данное значение в 2.5–3 раза. Отметим, что электронная эмиссия с полированных электродов (без полимерного покрытия) не наблюдается вплоть до 25 kV/mm.

На рис. 1 показано свечение люминесцирующего экрана под действием электронов, эмитированных плоским ниобиевым катодом,



**Рис. 2.** *a* — АСМ-топография: модифицированная поверхность с острыми высотой до 400 нм. *b* — вольт-амперная эмиссионная характеристика имид-силоксанового сополимера (ниобиевая подложка) в координатах Фаулера–Нордгейма.

покрытым полимерной пленкой при напряженности электрического поля, равной 6 kV/mm. Как видно из фотографии, эмитирующие центры распределены по всей поверхности катода.

Исследование АСМ-топографии поверхности полимерной пленки показало, что после изучения эффекта автоэлектронной эмиссии поверхность полимера сильно модифицировалась: возникли острия высотой до 400 нм (рис. 2, *a*). Образование полимерных острий в достаточно сильном электрическом поле можно понять как результат проявления эффекта локальной электризации полимера вследствие самоинъекции носителей заряда в сравнительно эластичную полимерную матрицу из металлического электрода [9].

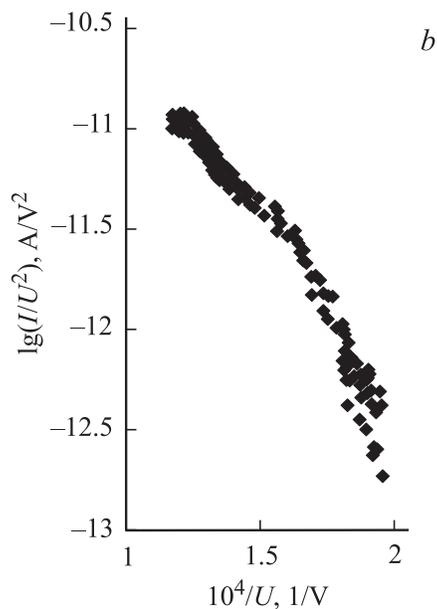


Рис. 2 (продолжение).

Обратимая вольт-амперная характеристика (ВАХ), измеренная при небольших напряжениях, согласуется с теорией Фаулера–Нордгейма, что указывает на автоэмиссионный характер работы катода с полимерным покрытием (рис. 2, *b*). Однако с ростом напряжения (свыше 6000 V) измеренный ток оказывается меньше.

Как показали рентгеновские исследования, после нескольких часов работы эмиттера при напряженности поля в межэлектродном промежутке  $E > 10 \text{ kV/mm}$  и токах эмиссии  $I > 1 \text{ mA}$  в полимерной пленке образуется большое количество углеродсодержащих областей вследствие термодеструкции полимера. Это указывает на локальный разогрев полимерного покрытия токами эмиссии свыше  $700^\circ\text{C}$ . При этом были обнаружены заметный массоперенос углеродсодержащего материала на анод, а также неравномерность свечения люминесцирующего экрана — одни эмитирующие центры прекращали свое существование, другие же образовывались вновь.

Таким образом, использование полимерного покрытия в качестве эмиттера автоэмиссионного тока может быть перспективным для ряда задач, поскольку: 1) базируется на энергосберегающей технологии; 2) обладает простотой изготовления — не требуется специального предварительного заострения поверхности эмиттера; 3) достаточно устойчиво к бомбардировке ионами остаточных газов в условиях технического вакуума.

Работа выполнена при поддержке гранта „Физика твердотельных наноструктур“.

Авторы благодарят А.В. Анкудинова за проведение АСМ измерений.

## Список литературы

- [1] *Lea C.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1973. V. 6. P. 1105.
- [2] *Baker F.S., Osborn A.R., Williams J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1973. V. 7. P. 2105.
- [3] *Куликов Д.В., Суворов А.Л., Суриц Р.А.* и др. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 14. С. 89.
- [4] *Chernozatonskii L.A., Kosakovskaya Z.Ya., Gulyaev Yu.V., Sinitsyn N.I.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1996. V. B14. N 3. P. 2080.
- [5] *Geis M.W., Twichell J.C., Lyszczarz T.M.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. V. 14 (3). P. 2060–2067.
- [6] *Ionov A.N., Zakrevskii V.A., Svetlichnyi V.M., Rentzsch R.* // In Abstract of 10<sup>th</sup> Int. Symp. „Nanostructure: Physics and Technology“. St. Petersburg, Russia, June 17–21, 2002. P. 531.
- [7] *Yilgor J., Johnson B.C.* // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. P. 54.
- [8] *Светличный В.М., Архипова Е.В., Денисов В.М.* и др. // Высокомолек. соед. 1990. А32. С. 2075.
- [9] *Lowell J., Rose-Innes A.C.* // Adv. Phys. 1980. V. 29. P. 947.