

13

## **Исследование статистического разброса автоэмиссионных параметров многоострийных катодов на основе композита полимер—углеродные нанотрубки**

© А.Г. Колосько, Е.О. Попов, С.В. Филиппов, П.А. Романов

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

Поступило в Редакцию 16 января 2014 г.

Исследованы статистические параметры эмиссионных характеристик полевого эмиттера на основе нанокompозита полистирол—углеродные нанотрубки. По экспериментальным данным построены диаграмма наклон—отсечка ВАХ в координатах Фаулера—Нордгейма и гистограмма распределения эффективных высот эмиссионных центров. Получены численные оценки, показывающие, что эта статистика подчиняется логнормальному закону распределения. Также проведена серия экспериментов по определению влияния уровня эмиссионного тока на характер распределения и предложена модель, описывающая эту зависимость.

В настоящее время наблюдается нарастающий интерес к многоострийным автоэмиссионным катодам на основе композитных наноструктур. В первую очередь, он вызван перспективами создания на их основе нового класса приборов: мониторов с высокой частотой смены кадров (FED — field emission display), портативных рентгеновских аппаратов (международный проект NanoRay), миниатюрных радиоэлектронных устройств (СВЧ-усилители на базе FEA-TWT — Field emitter arrays-traveling wave tube) и т.д. [1]. Одними из самых перспективных по своим эмиссионным характеристикам являются катоды на основе проводящих углеродных нанотрубок, закрепленных в матрице диэлектрического полимера [2]. Сложность исследования их свойств и технологической оптимизации связана в основном с хаотичностью микроскопических эмиссионных центров, с эффектами их взаимного влияния, а также с

изменчивостью общих макроскопических параметров при варьировании условий эксплуатации катода. Множество работ посвящено изучению поведения эмиссионных свойств таких полевых катодов при изменении уровня вакуума в межэлектродном пространстве, при изменении межэлектродного расстояния, при изменении температуры подложки (например, [3–5]).

Особый интерес представляют статистические расчеты, основанные на широко известной теории Фаулера–Нордгейма [6–8]. В работе [8] был теоретически обоснован флуктуационный разброс параметров эмиссии и построена SK-диаграмма (Serpen–Katamuki, наклон–отсечка прямой ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма).

Задачей данной работы было получение аналогичной диаграммы в автоэмиссионном эксперименте и выявление ее особенностей, открывающих дорогу к пониманию фундаментальных принципов работы подобных многоострижных структур.

Исследовательский комплекс состоит из вакуумного поста, способного создавать в рабочем объеме вакуум до  $10^{-7}$  Торр, и высоковольтной электрической схемы, подающей на исследуемый катод до 10 kV полусинусоидального напряжения с частотой 50 Hz (более подробно описание установки было опубликовано в [9]).

Система регистрации компьютеризирована и является многоканальной: кроме эмиссионного тока и напряжения, регистрируются также температура катода и уровень вакуума. В отдельной экспериментальной камере в качестве анода используется ИТО (indium tin oxide) покрытие на стекле, с нанесенным на него слоем люминофора, что позволяет наблюдать распределение эмиссионных центров по поверхности катода и оценивать уровень их токоотдачи. Для построения SK-диаграммы была использована специальная программа, написанная на базе платформы LabView 2012. Она записывает профиль каждого проходящего на катод полусинусоидального импульса напряжения, а также профиль соответствующего импульса эмиссионного тока, строит ВАХ, пересчитывает ее в координатах Фаулера–Нордгейма, оценивает наклон и отсечку полученной прямой, и вычисляет по ним микроскопические эмиссионные параметры.

ВАХ строится в координатах  $J(E)$ , где  $J$  — плотность тока, полученная делением величины тока эмиссии на площадь катода ( $J = I/S_{cathode}$ );  $E$  — напряженность электрического поля, полученная делением величины приложенного к катоду напряжения на ме-

жэлектродное расстояние ( $E = U/d$ ). В описанных ниже экспериментах расстояние  $d = 500 \mu\text{m}$ , с пороговым напряжением эмиссии  $U_{\text{threshold}} \approx 2 \text{ kV}$ .

Для получения среднего коэффициента усиления поля ( $\beta$ ) эмитирующих центров и их общей площади эмиссии ( $S$ ) используется формула, описывающая ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма:

$$\lg\left(\frac{J}{E^2}\right) = \lg\left(\frac{S}{S_{\text{cathode}}} A\beta^2\right) + B \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{E}\right), \quad (1)$$

где макроскопическое поле  $E$  связано с микроскопическим:  $E_0 = \beta E$ , а макроскопическая плотность тока  $J$  с микроскопической  $j$ :  $JS_{\text{cathode}} = jS$ ,  $A$  и  $B$  — функции, зависящие от работы выхода электронов из нанотрубок ( $\varphi$ ), которая, согласно данным [10], равна 4.6 eV.

Зависимость (1) была выведена из закона Фаулера–Нордгейма, опубликованного в известной работе [11]:

$$j = 1.4 \cdot 10^{-6} (E_0^2/\varphi) \cdot 10^{4.39/\sqrt{\varphi}} \cdot 10^{-2.82 \cdot 10^7 (\varphi^{3/2}/E_0)}, \quad (2)$$

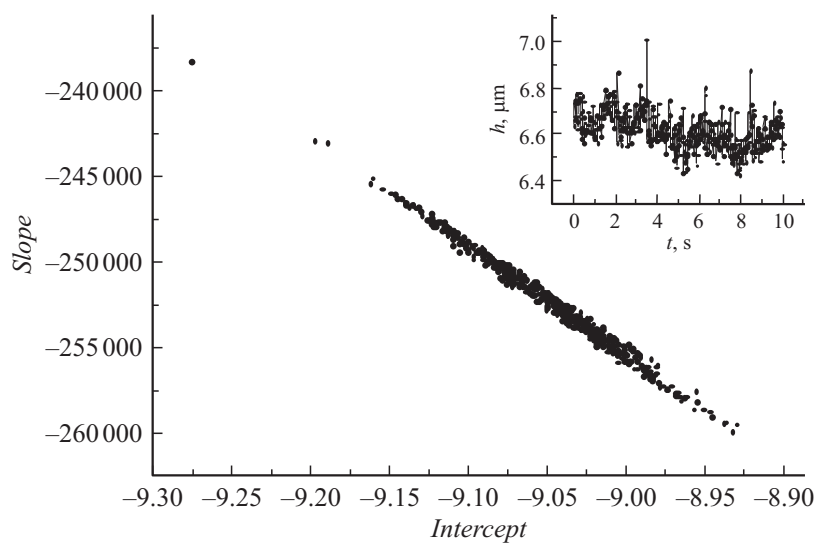
где  $j$  — плотность туннельного тока одной нанотрубки, выраженная в  $\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $E_0$  — напряженность электрического поля в области конца нанотрубки, выраженная в  $\text{V}/\text{cm}$ .

Для расчета эффективной высоты эмитирующих нанотрубок ( $h$ ) используется следующее выражение:  $h = \beta r$ , где  $r$  — радиус нанотрубки. (Возможно использование более сложных формул, например из [7], но экспериментально они не подтверждены.)

Полученный за определенный промежуток времени массив эффективных высот  $h$  подвергается статистической обработке и строится его гистограмма. Это позволяет оценить распределение эмиссионных центров на поверхности катода и проследить его изменение при изменении макроскопических параметров эксперимента.

Разумеется, в нестабильном режиме работы катода, когда уровень эмиссионного тока со временем плавно растет или падает, подобный статистический анализ проводить нельзя. Поэтому перед сбором статистических данных необходимо убедиться в том, что уровень тока стабилизировался и разброс эффективных высот имеет чисто статистическое происхождение.

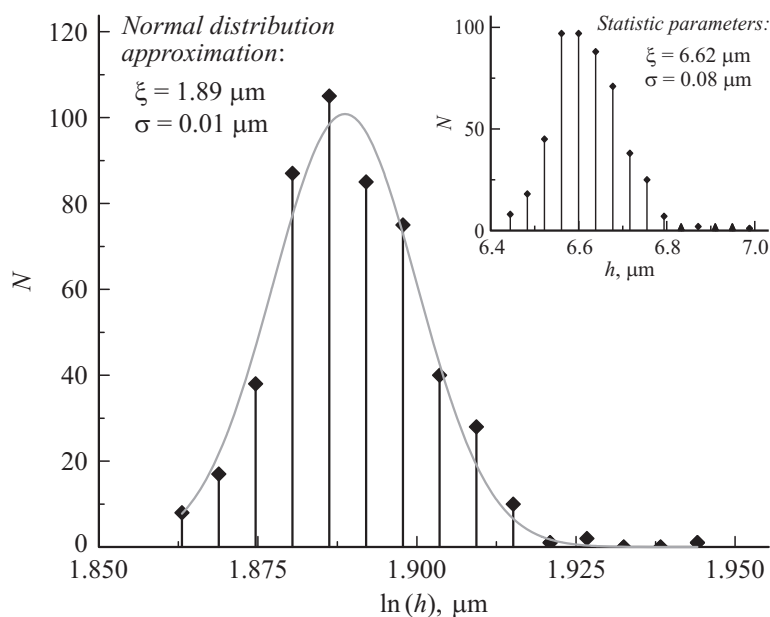
Эмиттеры изготавливались нанесением многостенных углеродных нанотрубок и полистирола (MWCNT-PS) в ортоксилоле методом spin



**Рис. 1.** SK-диаграмма эмитирующего катода для 500 ВАХ, полученных за 10 с при уровне эмиссионного тока 1 мА, показывающая статистический разброс микроскопических параметров эмиссии. На вставке представлена зависимость эффективной высоты эмиссионных центров от времени.

coating на полированную подложку из нержавеющей стали (диаметром 10 mm). Нанотрубки были предоставлены фирмой Arkema. Согласно паспорту, их длина  $\leq 10 \mu\text{m}$ , а диаметр равен 15 nm (марка Graphistrength C100). Концентрация MWCNT в полимерной матрице составила  $\sim 10 \text{ wt.}\%$ . Для увеличения равномерности их распределения в объеме суспензия несколько часов обрабатывалась в ультразвуковой ванне.

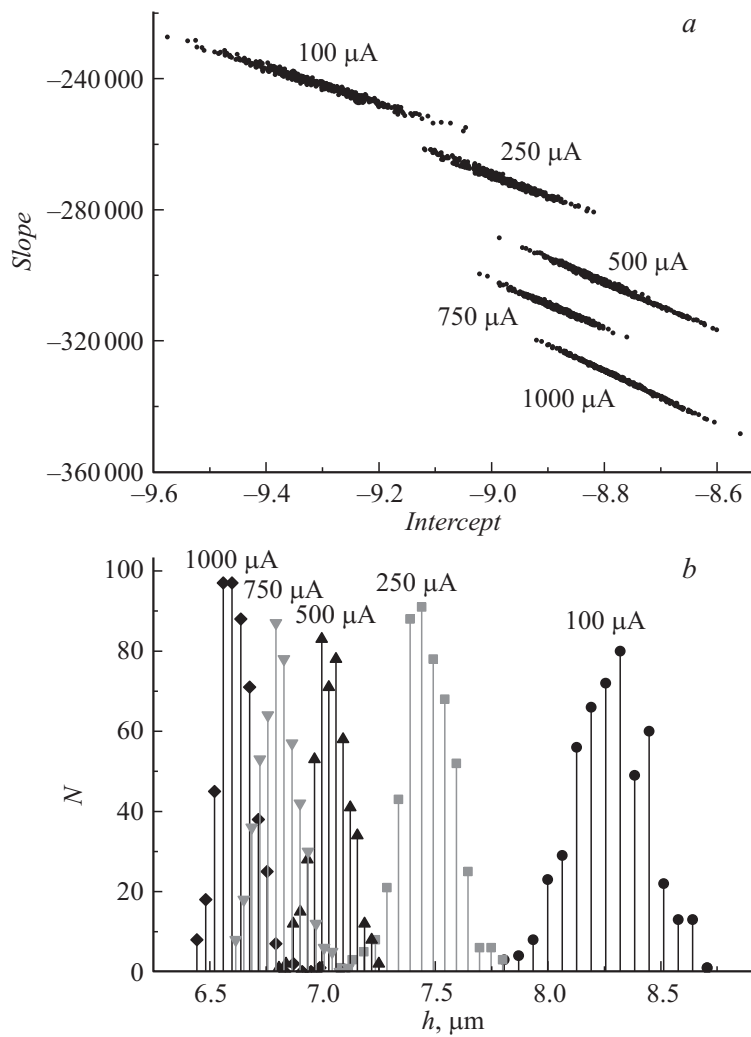
На рис. 1 представлена SK-диаграмма, полученная в ходе работы одного из образцов за 10 с при уровне тока эмиссии 1 мА (на вставке показано соответствующее изменение эффективной высоты со временем, доказывающее статистическое происхождение данных). Сходство этого статистического „облака“ с расчетным, опубликованным в работе [8], наводит на мысль о соблюдении описанных в ней физических закономерностей. Чтобы проверить это предположение, проанализируем



**Рис. 2.** Гистограмма распределения логарифма эффективных высот эмиссионных центров, измеренных в микрометрах, аппроксимированная нормальным законом (для уровня тока эмиссии 1 mA). ( $\xi$  и  $\sigma$  — параметры аппроксимации: математическое ожидание и дисперсия). На вставке представлена гистограмма распределения эффективных высот эмиссионных центров со своими статистическими параметрами  $\xi$  и  $\sigma$ .

распределение эффективных высот. На рис. 2 представлены гистограммы  $\ln(h)$  и  $h$  (см. вставку), форма которых указывает на то, что распределение подчиняется логнормальному закону (логарифмирование уменьшает коэффициент асимметрии). Параметры статистики говорят о том, что больше всех эмитируют центры с эффективной высотой  $h \sim 6.62 \mu\text{m}$ , а остальные высоты, согласно правилу  $3\sigma$ , лежат в диапазоне от  $6.39$  до  $6.85 \mu\text{m}$ .

Рассмотрим изменение эмиссионных параметров с ростом уровня эмиссионного тока. На рис. 3, а показано характерное смещение статистического „облака“ на SK-диаграмме. Изменение величины „накло-



**Рис. 3.** *a* — характерное смещение статистического „облака“ на SK-диаграмме при изменении уровня эмиссионного тока от  $100\ \mu\text{A}$  до  $1\ \text{mA}$ ; *b* — изменение параметров статистического распределения эффективных высот эмиссионных центров при изменении уровня эмиссионного тока от  $100\ \mu\text{A}$  до  $1\ \text{mA}$ .

на“ указывает на изменение среднего коэффициента усиления поля эмиссионных центров. Рис. 3, *b* демонстрирует аналогичное изменение распределения эффективных высот. Смещение среднего арифметического в сторону меньших высот (от 8.27 до 6.62  $\mu\text{m}$ ), очевидно, связано с включением в процесс эмиссии более низких нанотрубок, так как с ростом напряжения эффект экранировки высокими нанотрубками низких пропадает (при этом высокие нанотрубки продолжают работать вместе с низкими, только их вклад в эмиссию становится относительно мал). Уменьшение же среднего квадратичного отклонения (от 0.17 до 0.08  $\mu\text{m}$ ), сопровождающее смещение максимума, указывает на то, что разброс значений эффективных высот у низких нанотрубок гораздо меньше, чем у высоких.

Включение в работу эмиттера новых эмиссионных центров подтверждается данными, полученными в камере с люминесцентным экраном. С ростом приложенного напряжения на экране вспыхивают новые светящиеся точки. Кроме того, заметна пульсация их свечения (т.е. пульсация эмиссионного тока), приводящая к статистическому разбросу регистрируемых параметров.

Разработка уникальной компьютеризированной методики исследования плоских многоострижных автокатодов позволила зарегистрировать флуктуации микроскопических параметров эмиттера на основе композита MWCNT-PS и связать их со статистическим распределением нанотрубок по высотам. На основе этой связи впервые были получены данные об изменении статистики эффективных высот эмитирующих центров с изменением уровня эмиссионного тока.

Работа проводилась при частичной поддержке гранта РФФИ № 12-08-31406.

## Список литературы

- [1] Georg G. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2012. V. 30. P. 060 801.
- [2] Pandey A., Prasad A., Moscatello J.P., Yap Y.K. // ACS Nano. 2010. V. 4 (11). P. 6760.
- [3] Zhang Y., Liao M.X., Deng S.Z., Chen J., Xu N.S. // Carbon. 2011. V. 49 (10). P. 3299.
- [4] Liu H., Kato S., Saito Y. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 275 206.
- [5] Deng J., Yang Y., Zheng R., Cheng G. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 7094.

- [6] *Елецкий А.В.* // УФН. 2010. Т. 180 (9). С. 897.
- [7] *Бельский М.Д., Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Sommerer T.J.* // ЖТФ. 2010. Т. 80 (2). С. 130.
- [8] *Persaud A.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 154 301.
- [9] *Колосько А.Г., Еришов М.В., Филиппов С.В., Попов Е.О.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39 (10). С. 72.
- [10] *Liu H., Kato S., Saito Y.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2009. V. 27. P. 2435.
- [11] *Елинсон М.И.* Ненакаливаемые катоды. М.: Сов. радио, 1974. 336 с.