

УДК 537.533.2

## АВТОЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ В ПОРАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫХ СТОЛБИКАХ ТИТАНА

Д.В. СОЛОВЕЙ, В.Н. САХАРУК, Г.Г. ГОРОХ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 11 апреля 2008

Разработан процесс создания массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок методом химического газофазного осаждения на металло-оксидных нанокатализаторах в порах модифицированной матрицы анодного оксида алюминия. Проведены интегральные автоэмиссионные исследования созданных структур в постоянном и импульсном режимах, локальные исследования отдельных катодов, рассчитаны пороговые напряженности электрического поля и коэффициенты усиления электрического поля  $\beta$ .

*Ключевые слова:* автоэлектронная эмиссия, анодный оксид алюминия, углеродные нанотрубки, ориентированные массивы, металло-оксидные наноструктуры.

### Введение

При многих преимуществах автоэмиссионных дисплеев серьезным их недостатком является сложность изготовления панелей с относительно большим размером экрана. Для обеспечения условий возникновения стабильной автоэлектронной эмиссии (АЭЭ) при небольших управляющих напряжениях на большой площади необходима решетка нанокатодов с требуемой геометрией, распределенных определенным образом по поверхности. Наиболее перспективным материалом для формирования холодных катодов по своим структурным и электрофизическим параметрам являются углеродные нанотрубки (УНТ) [1]. Однако для создания необходимых условий возникновения управляемой АЭЭ из УНТ необходима их вертикальная ориентация и определенная локализация. Решение этой проблемы найдено путем создания массива катализаторов соизмеримых с размерами УНТ для последующего синтеза на них нанотрубок в направляющих пористых матрицах. Наиболее подходящими для этих целей являются самоорганизующиеся матрицы анодного оксида алюминия (АОА), представляющие собой гексагонально упакованные ячейки с вертикальными порами, размерами которых можно управляемо варьировать в широком диапазоне, изменяя условия формирования [2]. Однако при реализации таких наноструктур необходимо решить две задачи – удалить диэлектрический барьерный оксидный слой (БОС) у основания пор АОА и на его месте сформировать систему катализаторов для селективного роста УНТ. При этом важно обеспечить надежный электрический контакт формируемых на катализаторах нанотрубок с проводящей подложкой.

Все известные в настоящее время методы создания систем нанокатализаторов с применением АОА можно разделить на две группы - методы, основанные на использовании диэлектрической маски АОА в качестве шаблона, которую впоследствии удаляют, и методы, основанные на формировании катализаторов в порах модифицированного АОА. В качестве катализаторов используют наночастицы Ni, Fe, Co и некоторые оксиды [3].

Нами разработан электрохимический метод формирования систем наностолбиков анодного оксида титана (АОТ) в порах модифицированного АОА [4], на которых были синтезированы вертикально ориентированные массивы УНТ методом каталитического пиролиза ксилола. Для обеспечения достаточной регулярности получаемых нанокатализаторов формирование высокоупорядоченных матриц АОА проводили при электрохимических условиях, обеспечивающих заданную морфологию и наноструктуру [5]. В настоящей работе разработан и исследован способ синтеза регулярных массивов вертикально ориентированных УНТ в порах АОА на металло-оксидных катализаторах АОТ, обеспечивающих контакт УНТ с подложкой n-Si через интерфейс  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ , а также представлены результаты исследований интегральных автоэмиссионных характеристик таких наноструктур в режимах постоянного и импульсного напряжения и локальных исследований АЭЭ отдельных нанокатодов.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных образцов использовали кремниевые подложки n-типа проводимости, на которые методом магнетронного распыления в вакууме была нанесена двухслойная система Ti (снизу)-Al толщиной 250 нм и 1,5 мкм, соответственно. Формирование матриц АОА осуществляли методом одностороннего анодирования Al в гальваностатическом режиме при плотности анодного тока  $8 \text{ mA/cm}^2$  в 0,2 М водном растворе щавелевой кислоты. Напряжение стационарного роста оксида составляло 48 В. В качестве источника тока использовали потенциостат П-5827М. Регистрацию и мониторинг *in situ* электрических параметров процесса проводили с помощью *general purpose interface bus* (GPIB, IEEE 488), соединенного с персональным компьютером с установленным программным обеспечением HP Vee 6. Поперечные сколы полученных образцов наблюдали в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-806 при ускоряющем напряжении 20 кВ, поверхности изучали в СЭМ Supra 55 WDS при ускоряющем напряжении 3 кВ.

В процессе анодирования исходной тонкопленочной структуры Ti-Al при достижении фронта анодирования титанового подслоя происходит постепенное растворение БОС и локальное окисление титана под каждой порой с образованием столбиков АОТ, которые вследствие объемного роста заполняют нижние части пор АОА [5]. Затем не меняя электролита осуществляли реанодирование структур в потенциостатическом режиме с линейной разверткой потенциала со скоростью 1 В/с до 60 В в течение 30 минут. После чего образцы подвергали операции расширения пор в нагретом до  $50^\circ\text{C}$  2 М растворе серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) в течение 25 минут. Полученная структура характеризовалась следующими параметрами: высота АОА составляла 2 мкм, диаметр пор - 45 нм, шаг матрицы - 120 нм, высота столбиков оксида титана - 100 нм. Данная структура показана на рис. 1. Как видно из микрофотографии в матрице АОА отсутствует БОС, на месте которого образовались столбики АОТ. Для уменьшения сопротивления столбиковых образований и придания им электронной проводимости после анодирования изготовленные структуры были подвергнуты высокотемпературному отжигу в атмосфере инертного газа Ar.

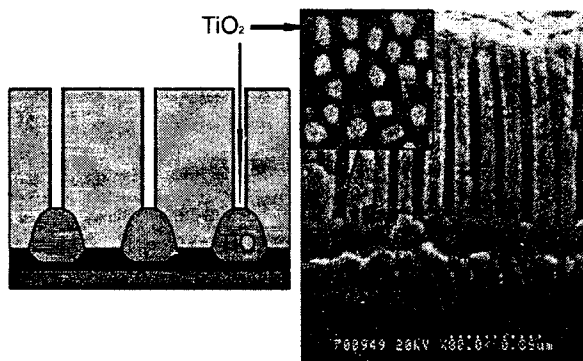


Рис. 1. Схематическое изображение и микрофотография поперечного сечения матрицы АОА с металло-оксидными катализаторами  $\text{TiO}_2$

Синтез УНТ проводили методом химического газофазного каталитического пиролиза ксилола в присутствии ферроцена в горизонтальном кварцевом реакторе в атмосфере Ar при 850°C в течение 30 секунд, после чего реактор охлаждали до комнатной температуры. Параметры синтезированных нанотрубок исследовали методами просвечивающей, растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. В результате синтеза внутренняя поверхность стенок каждой поры покрывалась углеродом по всей ее длине от основания (интерфейса) до поверхности оксида [6], образуя многостенные углеродоподобные нанотрубки, повторяющие форму пор (рис. 2, б). Контакт между подложкой и нанотрубкой обеспечивался через металло-оксидный интерфейс  $TiO_2/Ti$ . На поверхности АОА, преимущественно у краев образца, образовалось множество многостенных УНТ, переплетенных между собой, диаметр которых изменялся от 15 до 100 нм, а длина отдельных нанотрубок достигала 5 мкм (рис. 2, а).

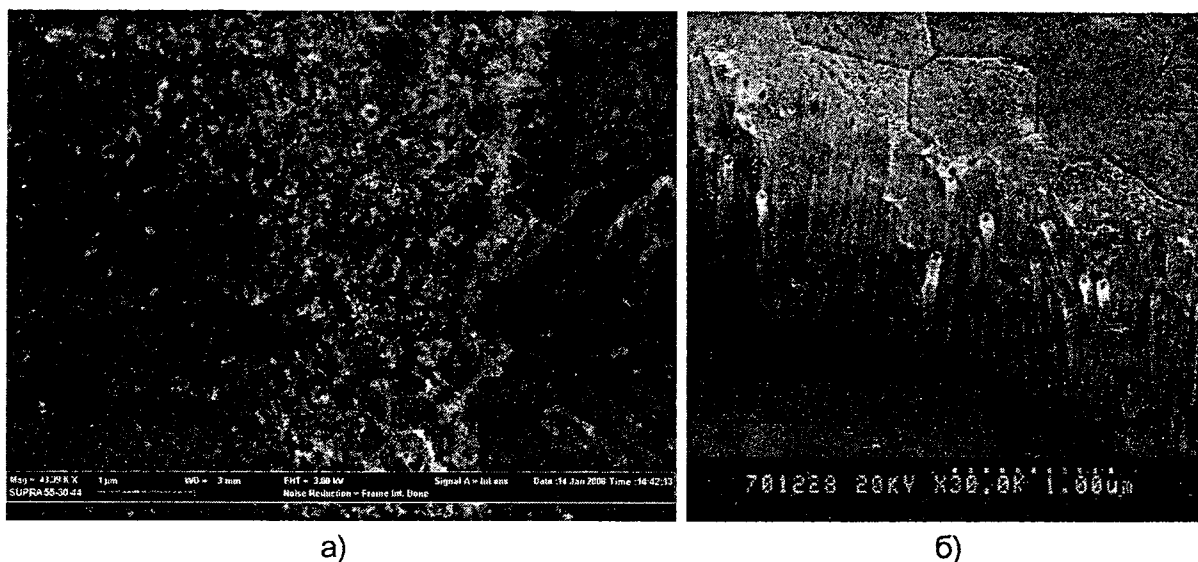


Рис. 2. Микрофотографии поверхности (а) и поперечного сечения (б) матрицы АОА с синтезированными в порах и на поверхности УНТ

Исследования АЭЭ сформированных наноструктур проводили при постоянном и импульсном напряжениях на специализированной измерительной системе с люминесцентным экраном (IMLS - Integra Measurements system with Luminescent Screen) в диодной конфигурации [7]. В качестве катода использовали автоэмиссионную матрицу, а в качестве анода использовали стеклянный экран с нанесенным слоем ИТО, покрытым люминофором ZnS. Расстояние между катодом и анодом составляло 300 мкм, исследования проводили в вакууме  $2 \cdot 10^{-7}$  мбар. В процессе исследований регистрировали вольтамперные характеристики (ВАХ) в обычных координатах и в координатах Фаулера-Нордгейма (Ф-Н).

Локальные автоэмиссионные исследования отдельных катодов в центральной части образца осуществляли с помощью автоэмиссионной сканирующей микроскопии (FESM - Field Emission Scanning Microscopy). Сначала с помощью вольфрамового зонда диаметром 100 мкм составляли общую карту распределения катодов по поверхности образца, а затем проводили детальное сканирование в центральной части зондом диаметром 30 мкм при 50 мкм зазоре между зондом и поверхностью образца. Затем производили локальные исследования отдельных катодов, располагая этот же зонд (30 мкм) над ними на расстоянии 35 мкм. Измерения проводили при трехкратном повышении и понижении потенциала до определенного значения электрического тока.

## Результаты и обсуждения

На рис. 3 представлены автоэмиссионные изображения, создаваемые на люминесцентном экране исследуемыми структурами в режиме постоянного тока (рис. 3, а) и в импульсном режиме (рис. 3, б) при максимальном значении потенциала. Как видно из изображений эмиссия электронов из исследуемого образца вызывает неравномерное свечение люминофора в центральной его части и яркое свечение по периметру, что является следствием преимущественной краевой эмиссии. Повышенная краевая эмиссия объясняется наличием УНТ на поверхности преимущественно по краям образца (см. рис. 2), а также дополнительным изгибом силовых линий на краю образца и появления эффекта экранирования [8]. Максимально достигнутые токи в режиме постоянного тока составили 60 мкА с поверхности всего образца, что в пересчете на площадь составляет  $400 \text{ мкА/см}^2$ , при этом напряженность электрического поля составила 3,57 эВ, что всего лишь в 2 раза больше пороговой напряженности.

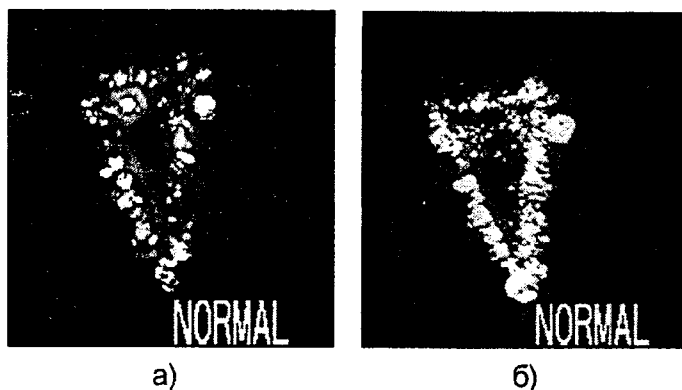


Рис. 3. Автоэмиссионные изображения, полученные в ИИСЛЭ, в режиме постоянного напряжения (а) и в импульсном режиме (б)

В импульсном режиме сохраняется тенденция краевой эмиссии, однако интенсивность свечения в центральной части образца выросла в несколько раз. Это говорит о том, что в импульсном режиме активируется большее количество катодов по сравнению с режимом постоянного напряжения, как по краям образца, так и в центральной части. Кроме того, в импульсном режиме достигаются значительно большие (на порядок) эмиссионные токи с той же поверхности образца при практически тех же значениях напряженности электрического поля. Максимальные эмиссионные токи составили 1575 мкА при напряженности электрического поля 4,83 В/мкм. При пересчете на площадь образца эмиссионный ток составил  $10,5 \text{ мА/см}^2$ , что более чем на порядок выше, чем в режиме постоянного напряжения. Суммарное время работы автоэмиссионной матрицы в режиме постоянного напряжения и импульсном режимах при максимальных эмиссионных токах составило 1 час, что свидетельствует о надежности разработанной системы.

Измеренные ВАХ, построенные в обычных координатах, имеют экспоненциальный вид (рис. 4, а). Из рисунка видно, что зависимости, полученные при последовательных трех измерениях, несколько отличаются друг от друга. Первый подъем и спуск потенциала несколько сдвинут относительно второго и третьего подъема и спуска. Это говорит о так называемой инициации автоэлектронной эмиссии и приведении холодных катодов в рабочее состояние. В процессе АЭЭ холодные катоды претерпевают некоторые изменения, часть из них выгорает, а остальные вытягиваются в электрическом поле, что способствует улучшению их автоэмиссионных свойств. После инициации автоэлектронной эмиссии на втором и третьем подъеме и спуске потенциала ВАХи стабилизируются. Пороговая напряженность электрического поля, при которой происходит возникновение АЭЭ, для данного образца составила 1,73 В/мкм. Однако данная величина пороговой напряженности электрического поля не дает качественной оценки автоэмиссионной матрицы, так как является не только физическим свойством холодных катодов, а совокупностью многих факторов, таких как геометрия образца, локализация поля на дефектах наличием на краях объекта нанотрубок большей длины и т.д.

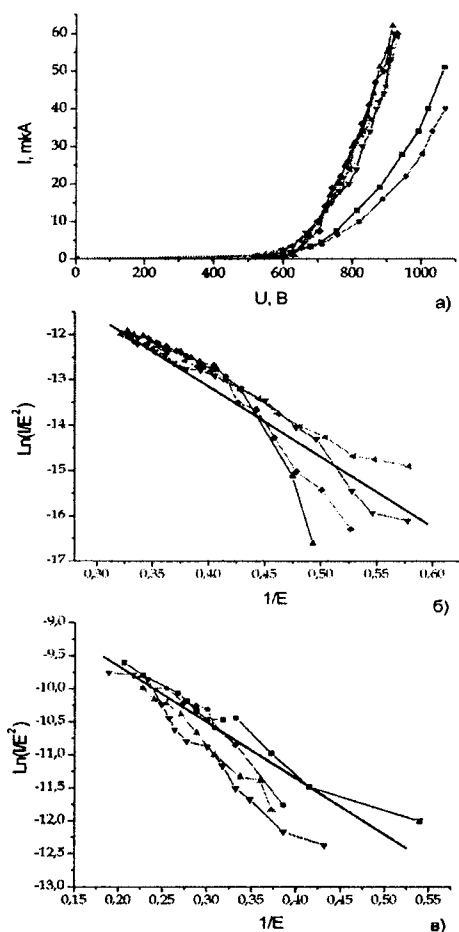
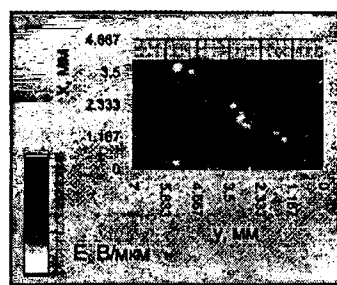
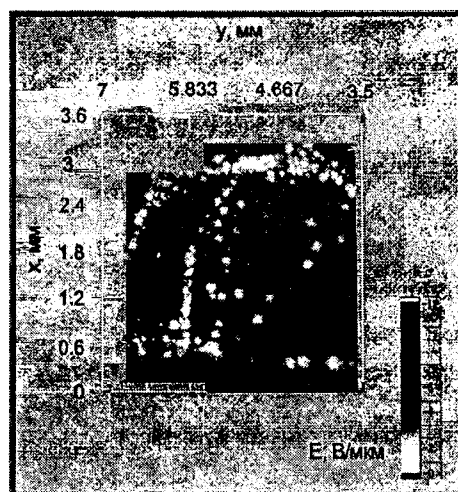


Рис. 4. ВАХи, измеренные в режиме постоянного напряжения (а), ВАХи, построенные в координатах Фаулера-Нордгейма для режима постоянного напряжения (б) и импульсного режима (в)



а)



б)

Рис. 5. Карта распределения катодов по поверхности при большом шаге (а) и при малом шаге сканирования (б) исследуемого образца

ВАХ исследуемых структур, построенные в координатах Ф-Н, представлены на рис. 4, б, в. Как видно из графиков, несмотря на интегральное поведение автоэмиссионной матрицы, зависимости носят линейный характер. Это указывает на квантово-механический механизм автоэлектронной эмиссии, протекающий по закону Фаулера-Нордгейма. Незначительные отклонения от прямой линии появляются оттого, что в процессе исследований АЭЭ часть катодов начинает эмитировать при более низких напряженностях, другая часть катодов деформируется или удлиняется в электрическом поле. Однако, несмотря на такие изменения, протекающие в процессе измерений, в целом АЭЭ УНТ в матрице АОА протекает в соответствии с теорией Фаулера-Нордгейма. ВАХи демонстрируют очевидное токовое насыщение при высоких значениях напряженности электрического поля. Данное обстоятельство связано с присутствием полупроводниковой составляющей в составе контактного интерфейса как металло-оксидного, так и металлического, который контактирует с n-Si подложкой.

После проведения линейной аппроксимации был рассчитан интегральный коэффициент усиления электрического поля  $\beta$ , который зависит от наклона характеристики и является основным параметром автоэмиссионных структур. Для режима постоянного тока рассчитанный интегральный коэффициент  $\beta$  составил 5974, а для импульсного режима  $\beta$  был значительно выше и равнялся 8453. Как видно из рис. 4, в импульсном режиме произошло значительное повышение коэффициента усиления поля по сравнению с постоянно токовым режимом, что связано с увеличением числа инициированных катодов на поверхности образца и переходом в

область больших токов. Данный коэффициент усиления электрического поля отражает специфику работы всего образца, но не учитывает физики работы отдельных катодов. Для получения качественной оценки, а именно физики работы отдельных автоэлектронных катодов были произведены локальные исследования АЭЭ в центральной части образца.

На рис. 5 показано изображение карты распределения холодных катодов исследуемого образца, полученной в результате его сканирования 100 мкм зондом на расстоянии 100 мкм (рис. 5, а) и отдельное сканирование центральной части 30 мкм зондом на 50 мкм расстоянии от поверхности (рис. 5, б). Как видно из изображения в центральной части при локальном возбуждении активизировались катоды, не проявляющие себя при интегральных исследованиях. Резко увеличилось количество активных катодов, обладающих существенной эмиссией при напряженности электрического поля 2-3 В/мкм. Полученные результаты хорошо соотносятся с данными, полученными с помощью СЕМ, свидетельствующие о равномерном распределении катодов по поверхности образца.

При проведении локальных исследований АЭЭ отдельных катодов на полученной карте было произвольно выбрано 10 катодов, на которых производили измерения эмиссионного тока при пошаговом увеличении напряжения с шагом в 1 В. Потенциал поднимали до тех пор, пока значение тока не достигало величины в 1 мкА. Данное значение эмиссионного тока было выбрано исходя из соображений сохранности эмиттеров. Для каждого из 10 катодов проводилось трехкратное увеличение и уменьшение потенциала, рассчитывались коэффициенты  $\beta$ , пороговые и максимальные напряженности электрического поля и эмиссионные токи, также делалось заключение о стабильности работы отдельных эмиттеров.

На рис. 6, а представлена обобщенная ВАХ локальных исследований АЭЭ всех десяти отдельных катодов, построенная в координатах Фаулера-Нордгейма. Эта зависимость имеет линейный вид с незначительными отклонениями в начале и в конце характеристики. Отклонение в начале может быть связано с инициацией ранее неактивного катода, а также из-за частичной его деформации в сильном электрическом поле. Отклонение в конце характеристики связано с некоторым насыщением по току, так как каждый катод контактирует с подложкой через металл-оксидный столбик, обладающий полупроводниковыми свойствами, а сама автоэмиссионная матрица расположена на полупроводниковой подложке. Такое поведение начинает проявляться при повышенных напряженностях электрического поля. Для большинства катодов наклоны характеристик при повышении и понижении потенциала совпадают, хотя проявляются отдельные отклонения, что может быть связано с изменениями геометрических размеров катодов в процессе исследований АЭЭ. Практически все катоды показали стабильные автоэмиссионные свойства, минимальное значение пороговой напряженности электрического поля составило 2 В/мкм, максимальный коэффициент усиления электрического поля  $\beta$  был равен 2203 при напряженности электрического поля  $E = 3,486$  В/мкм.

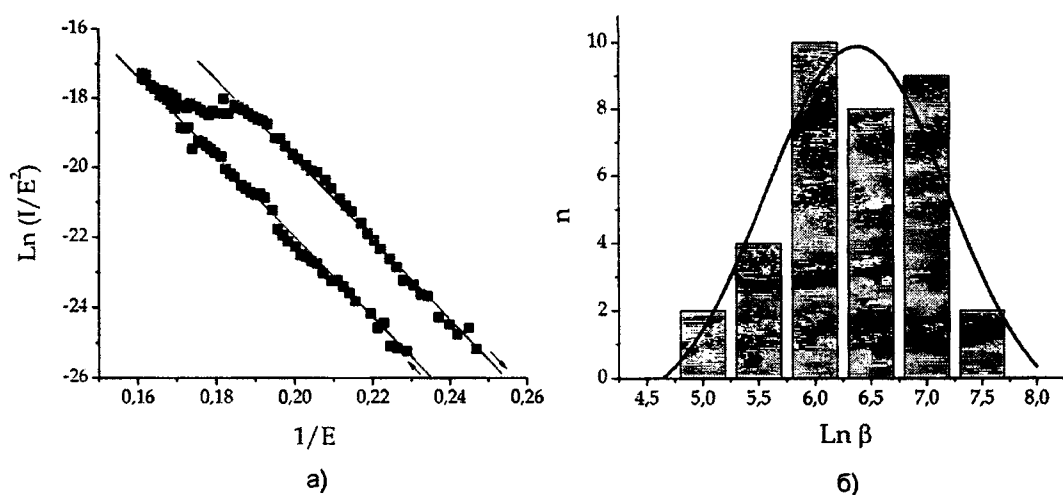


Рис. 6. Локальные исследования отдельных катодов: а - ВАХ в координатах Ф-Н, б - гистограмма распределения коэффициентов  $\beta$  отдельных катодов

По результатам измерений автоэмиссионных свойств индивидуальных катодов была построена статистическая зависимость коэффициентов усиления электрического поля  $\beta$  для отдельных катодов, представленная на рис. 6, б, и проведена аппроксимация по методу Гаусса [9]. По результатам аппроксимации был определен средний коэффициент  $\beta_{\text{ср}}$  катодов, расположенных в центральной части образца, который составил  $\beta_{\text{ср}} = 593$ . Статистическая зависимость построена по результатам расчета 35 измерений 10 отдельных катодов. Статистика показала наличие одиночного пика свидетельствующего о гомогенности свойств холодных катодов на основе УНТ в матрице АОА.

Для определения возможности использования данных автоэмиссионных матриц при предельных токовых нагрузках и стабильности работы катодов при многократном поднятии потенциала до максимального значения эмиссионного тока были проведены исследования АЭЭ отдельных катодов в центральной части образца, но с ограничением по току в 10 мкА, который является предельным для многостеночных УНТ. Для большей локализации электрического поля использовали вольфрамовый зонд с диаметром 8 мкм. Каждый катод подвергался трехкратному увеличению и уменьшению потенциала с шагом в 1 В. Результаты измерений всех исследованных катодов показали стабильные автоэмиссионные свойства при повышенной токовой нагрузке. Произошло значительное повышение коэффициента  $\beta$  и понижение пороговой напряженности электрического поля, что связано с уменьшением диаметра зонда, приведшего к большей локализации электрического поля. Рассчитанные величины коэффициентов усиления электрического поля  $\beta$  для отдельных эмиттеров, исследованных при повышенных эмиссионных токах, изменялись от 2770 до 4440. Что касается стабильности работы эмиттеров при повышенных напряженностях электрического поля и при повышенных токах, то все исследуемые катоды продемонстрировали устойчивую работу.

### Заключение

Разработан и исследован процесс формирования массивов вертикально ориентированных УНТ, синтезированных в порах регулярных матриц АОА на металло-оксидных катализаторах и имеющих  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  контактный интерфейс к n-Si подложке. Синтезированные углеродные нанотрубки имели многостенную структуру и повторяли форму пор АОА, обладали высокой электропроводностью и имели хороший электрический контакт к подложке, что обеспечивало достаточный приток электронов из внешней электрической цепи.

Автоэмиссионные структуры на основе упорядоченных массивов вертикально ориентированных УНТ, локализованных на металло-оксидных нанокатализаторах в порах матриц АОА, показали стабильную автоэлектронную эмиссию при относительно невысоких напряженностях электрического поля, как в постоянном, так и в импульсном режиме. Среднее значение пороговых напряженностей электрического поля составила 1-2 В/мкм, а максимальные токи достигнуты при напряженностях около 4-5 В/мкм. При интегральных автоэмиссионных исследованиях образцы демонстрировали преимущественно краевую эмиссию, связанную с ростом более длинных нанотрубок по краям пористого АОА. Локальные автоэмиссионные исследования показали хорошую однородность свойств эмиттеров расположенных в центральной части образца, со средним значением коэффициента  $\beta = 593$ . Линейный вид вольтамперных характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма указывает на квантово-механический механизм автоэлектронной эмиссии. В характеристиках присутствует токовое насыщение, которое сильнее проявляется при высоких значениях напряженности электрического поля, и частично связано с наличием интерфейса между УНТ и подложкой.

Полученные результаты интегральных и локальных автоэмиссионных исследований свидетельствуют о перспективности применения разработанных автоэмиссионных структур на основе АОА и УНТ с различными типами интерфейсов для панельных светоизлучающих устройств.

# FIELD EMISSION BEHAVIOUR OF CARBON NANOTUBES EMBEDDED INTO ANODIC ALUMINA PORES ON METAL OXIDE CATALISTS

D.V. SOLOVEI, V.N. SAKHARUK, G.G. GOROKH

## Abstract

Thin nanoporous alumina films were grown on n-type Si wafers by anodizing sputtered-deposited Al/Ti layers to prepare matrix of metal oxide catalysts with contact interface  $-\text{TiO}_2/\text{Ti}/\text{n-Si}$  for later synthesis of carbon nanotubes (CNTs) in the alumina pores. CNTs were grown by CVD in the presence of ferrocene catalyst. Measurements of field emission properties of the CNTs in anodic alumina were performed in the direct and pulsed current modes. Typical IMLS images of the unstructured samples (about  $20 \text{ mm}^2$  size,  $300\text{-}\mu\text{m}$  electrode gap) showed many emission sites along the edge but only few sites in the specimen's center, thus corresponding to the distribution of CNTs in the PAA matrixes. The onset voltage and the field enhancement factor  $\beta$  were calculated for each mode. The carbon nanotubes in the PAA matrixes with  $\text{TiO}_2/\text{Ti}/\text{n-Si}$  contact interfaces showed stable electron emission at relatively low field levels. We have strong edge emission demonstrated in IMLS and FESM investigations.

## Литература

1. *Govyadinov, A.* // Electrochemical Society Proceedings. 2000. Vol. 28. P. 74-87.
2. *Chen P.L., Chang J.K., Kuo C.T., Pan F.M.* // Diamond & Related Materials. 2004. Vol. 13. P. 1949.
3. *Горох Г.Г.* // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: Сб. ст. Петрозаводск, изд-во КГПУ, 2007. С. 62-68.
4. *Горох, Г.Г., Мозалев А.М., Соловей Д.В., Сахарук В.Н.* // Новые технологии изготовления многокристалльных модулей: Материалы докладов и краткие сообщения Международной научно-технической конференции, 25-29 сентября 2006 г., Нарочь, БГУИР, 2006. С. 65.
5. *Tatarenko N.I., Mozalev A.M.* // Solid-State Electronics. 2001. Vol. 45. P. 1009.
6. *Jeong S.H., Hwang H.Y., Hwang S.K., Lee K.H.* // Carbon. 2004. Vol. 42. P. 2073.
7. *Lysenkov D., Müller G.* // Int. J. Nanotechnology. 2005. Vol. 2. No. 3, P. 239.
8. *Bonard J.M., Weiss N., Kind H., Stockli T., Forro L., Kern K., Chatelain A.* // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. P. 184-188.
9. *Dangwal A., Mueller G., Maurer F., Brotz J., Fuess H.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2007. Vol. 25. № 2. P. 586-589.