

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова  
Российской академии наук

На правах рукописи

Израэлянец Карен Рубенович

Эмиссионные характеристики углеродных  
нанотрубок в постоянном и слабом  
высокочастотном электрических полях

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

А.Л. Мусатов

Москва - 2014

## Содержание

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Введение.....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>Глава 1. Углеродные нанотрубки и автоэлектронная эмиссия из структур с углеродными нанотрубками (аналитический обзор).....</b>          | <b>12</b> |
| 1.1. Структура углеродных нанотрубок.....  | 12        |
| 1.2. Методы получения углеродных нанотрубок.....   | 15        |
| 1.3. Теория автоэлектронной эмиссии.....   | 19        |
| 1.4. Экспериментальные исследования автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок .....   | 24        |
| 1.5. Экспериментальные исследования автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок .....   | 33        |
| 1.6. Выводы.....   | 38        |
| <b>Глава 2. Методика эмиссионных измерений автоэлектронных эмиттеров с углеродными нанотрубками в условиях сверхвысокого вакуума .....</b> | <b>40</b> |
| 2.1. Стенд для проведения эмиссионных исследований.....  | 40        |
| 2.2. Схема измерений, приборное и программное обеспечение.....   | 41        |
| 2.3. Методика исследования радиочастотных характеристик эмиттеров с УНТ.....   | 44        |
| <b>Глава 3. Эмиссионные характеристики углеродных нанотрубок разного типа.....</b>   | <b>47</b> |
| 3.1. Автоэлектронная эмиссия из планарных автоэлектронных эмиттеров с углеродными нанотрубками в режиме большой плотности тока.....        | 47        |
| 3.2. Автоэлектронная эмиссия из планарных слоев с очень длинными и редкими ОСНТ.....   | 55        |
| 3.3. Выводы.....   | 60        |
| <b>Глава 4. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия и калия .....</b>                          | <b>62</b> |

|  |   |            |
|--|---|------------|
| 4.1.   | Введение.....   | 62         |
| 4.2.   | Исследования автоэлектронной эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия и калия.....                   | 63         |
| 4.3.   | Анализ и обсуждение полученных результатов.....   | 70         |
| 4.4.   | Исследования автоэлектронной эмиссия из многостенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия.....                          | 72         |
| 4.5.   | Анализ экспериментальных исследования автоэлектронной эмиссии из многостенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия..... | 74         |
| 4.6.   | Выводы.....   | 77         |
| <b>Глава 5. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля.....</b> |   |            |
| 5.1.   | Характеристика исследуемых образцов.....  | 79         |
| 5.2.   | Расчет высокочастотного сигнала в эмиссионной цепи УНТ Эмиттера.....  | 81         |
| 5.3.   | Эмиссионные и радиочастотные характеристики исследуемых образцов.....   | 87         |
| 5.4.   | Анализ частотных зависимостей автоэмиссионного тока.....  | 92         |
| 5.5.   | Выводы.....   | 94         |
| <b>Глава 6. Автоэлектронные эмиттеры с УНТ в малогабаритной рентгеновской трубке.....</b>  |   |            |
| 6.1  | Характеристики эмиттеров на основе УНТ в малогабаритной рентгеновской трубке. ....  | 95         |
| 6.2.   | Выводы.....   | 99         |
| <b>Заключение.....</b>   |   | <b>100</b> |
| <b>Литература.....</b>   |   | <b>103</b> |

## Введение

### **Актуальность темы.**

Последние годы ознаменовались интенсивным развитием нового направления науки и техники - нанотехнологий, позволяющих создавать новые материалы и структуры, обладающие принципиально новыми свойствами. Среди таких структур большой интерес представляют углеродные нанотрубки (УНТ). Углеродные нанотрубки чрезвычайно привлекательны для современных высоких технологий благодаря своим механическим и электронным свойствам, миниатюрным размерам, и инертности углерода. Благодаря большому отношению длины к диаметру и хорошей электропроводности вблизи концов УНТ уже при малых напряжениях возникает большая напряженность электрического поля, приводящая к появлению автоэлектронной эмиссии. Таким образом, углеродные нанотрубки являются перспективными для создания на их основе низковольтных автоэлектронных эмиттеров. Уже первые эксперименты подтвердили уникальные автоэмиссионные характеристики УНТ. В дальнейшем они были подтверждены учеными из США и Швейцарии [1-3].

Углеродные нанотрубки могут быть легко нанесены на поверхность любой формы. При этом открывается возможность изготовления планарных автоэлектронных эмиттеров с множеством нанотрубок. Именно они представляют наибольший практический интерес в качестве низковольтных автоэлектронных эмиттеров для использования в вакуумных электронных приборах.

В настоящее время имеется много работ, посвященных исследованию автоэлектронной эмиссии как из отдельных, так и из массивов нанотрубок. Часть этих работ рассмотрена в обзорах [4–7]. Однако, хотя с момента открытия уникальных эмиссионных свойств УНТ прошло уже около 15 лет, до сих пор остается много вопросов как фундаментального, так и прикладного плана. В частности, до проведения исследований, выполненных в рамках этой диссертации, не были разработаны стабильные автоэлектронные эмиттеры с углеродными нанотрубками с плотностью эмиссионного тока около  $1\text{А/см}^2$ .

Между тем, именно такие сильноточные эмиттеры нужны для использования в мощных вакуумных СВЧ приборах для средств связи.

Классические автоэлектронные эмиттеры из металлов острейного типа работают, как правило, при высоких напряжениях. Основное преимущество эмиттеров с углеродными нанотрубками - это возможность получения эмиссионного тока при низких напряжениях. Такая возможность связана с большим отношением длины нанотрубок к их диаметру, и, вследствие этого, очень сильной концентрацией электрического поля у кончика нанотрубки. Для создания низковольтных эмиттеров с углеродными нанотрубками необходимы исследования эмиссионных характеристик планарных эмиттеров с очень длинными нанотрубками.

Одной из фундаментальных проблем, связанной с автоэлектронной эмиссией из углеродных нанотрубок, является изучение влияния субмоноатомных и атомных слоев щелочных металлов на их эмиссионные характеристики. В литературе имеются сведения об интеркаляции атомов щелочных металлов в одностенные и многостенные углеродные нанотрубки и изменении за счет этого свойств нанотрубок. Изучение влияния эффекта интеркаляции на эмиссионные характеристики нанотрубок имеет важное теоретическое и практическое значение, так как нанесение щелочных металлов уменьшает работу выхода нанотрубок и снижает их пороговое поле, что позволяет отнести нанотрубки к наилучшим материалам, применяемым в качестве автоэлектронных эмиттеров.

Важной особенностью углеродных нанотрубок является их гибкость и возможность совершать механические колебания в высокочастотном электрическом поле. Благодаря этому, высокочастотное электрическое поле будет влиять на автоэлектронную эмиссию. Исследования этого эффекта позволяет определить резонансные частоты механических колебаний эмитирующих нанотрубок, что имеет также большое практическое значение, т.к. даст возможность реализовать демодуляцию высокочастотного электрического поля на основе эмиттеров с УНТ. Исследования, проводимые в данной диссертации, направлены на решение описанных выше проблем.

**Цель диссертационной работы** состояла в исследовании эмиссионных характеристик автоэлектронных эмиттеров с углеродными нанотрубками разной структуры в различных режимах работы. В соответствии с поставленной целью, **основными задачами** работы являлись:

- 1) Исследования эмиссионных характеристик планарных автоэлектронных эмиттеров в режиме большой плотности тока порядка  $1 \text{ А/см}^2$ .
- 2) Исследования эмиссионных характеристик планарных слоев с очень длинными и редкими нанотрубками.
- 3) Исследования влияния субмоноатомных и моноатомных слоев щелочных металлов на автоэлектронную эмиссию из одностенных и многостенных углеродных нанотрубок.
- 4) Исследования эмиссионных характеристик углеродных нанотрубок в присутствии высокочастотного электрического поля.

#### **Научная новизна работы.**

- Для планарных слоев с очень длинными и редкими углеродными нанотрубками получена низковольтная автоэлектронная эмиссия с пороговым электрическим полем  $E = 0,07 \text{ В/мкм}$ , и коэффициентом усиления электрического поля  $\beta = 45000$ . Это значение  $\beta$  примерно на порядок превышает величины, обычно приводимые в литературе для углеродных нанотрубок.
- Обнаружено, что длинные одиночные нанотрубки в таких слоях при протекании больших эмиссионных токов нагреваются до яркого свечения, видимого невооруженным глазом. При этом плотность эмиссионного тока  $j$  для единичной нанотрубки диаметром  $50 \text{ нм}$  достигает величины  $j \approx 5 \cdot 10^6 \text{ А/см}^2$ .
- Обнаружено также сильное излучение света нанотрубками, возникающее в планарных эмиттерах с большой плотностью нанотрубок при протекании по эмитирующим нанотрубкам больших эмиссионных токов с плотностью в несколько сотен  $\text{мА/см}^2$ . Изучено пространственное (по поверхности эмиттера) распределение интенсивности этого излучения. Это дало возможность определить участки эмиттера, откуда исходит основная эмиссия электронов.

- Показано, что нанесение атомов Cs на очищенные ОСНТ приводит к понижению порогового электрического поля от 1,2 В/мкм до 0,8 В/мкм и снижению работы их выхода до значения  $\phi=3$  эВ. В случае нанесения атомов K, минимум работы выхода составлял  $\phi=3,95$  эВ. Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии в обоих случаях подчиняются теории Фаулера-Нордгейма.
- Обнаружено, что нанесение атомов Cs на слои с ОСНТ после нанесения на них атомов K, не только резко увеличивает величину эмиссионного тока, но и приводит к сильной нелинейности вольтамперной характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма. Вид характеристики становится подобным эмиссионным характеристикам полупроводников p – типа. Предполагается, что этот эффект объясняется полупроводниковой проводимостью p-типа эмитирующих ОСНТ, возникающей вследствие интеркаляции атомов K и Cs в ОСНТ. Сильное электрическое поле, прикладываемое к ОСНТ для получения эмиссионного тока, проникает в ОСНТ и вызывает образование p-n перехода вблизи кончиков ОСНТ. При протекании большого эмиссионного тока часть приложенного напряжения падает на p-n переходе, что приводит к нелинейности вольтамперной характеристики.
- В ходе проведенных исследований по влиянию слабого высокочастотного электрического поля на автоэлектронную эмиссию из УНТ на частотной зависимости эмиссионного тока обнаружена серия узких пиков в диапазоне частот  $f \approx 50 - 1200$  МГц. Сделан вывод, что эти пики связаны с резонансом 1-ой и 2-ой гармоник вынужденных механических колебаний УНТ. Добротность УНТ лежит в диапазоне 100 – 300.

### **Практическая значимость.**

1. На планарных слоях с многостенными углеродными нанотрубками получена автоэлектронная эмиссия с плотностью тока более  $1\text{А/см}^2$ . Такие эмиттеры могут быть использованы в мощных СВЧ приборах.

2. Продемонстрирована стабильная работа планарного автоэлектронного эмиттера в течение нескольких десятков часов в техническом вакууме в качестве катода малогабаритной рентгеновской трубки. Рентгеновские трубки с таким катодом имеют более простую конструкцию, меньшие габариты, обладают пониженным электропотреблением, и требуют существенно меньшего времени для их включения по сравнению с аналогичными, где используется термоэлектронный катод.

### **Достоверность полученных данных.**

Достоверность представленных в диссертации результатов определяется использованием современной экспериментальной сверхвысоковакуумной установки и измерительных приборов, тщательностью проведенных измерений и воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также анализом представленных экспериментальных результатов на основе известных теоретических формул и согласованностью этих результатов с результатами других исследователей. Полученные результаты признаны научной общественностью при обсуждениях на международных научных конференциях и подтверждены положительными рецензиями опубликованных статей в научных журналах.

### **На защиту выносятся следующие результаты и научные положения**

- На планарных слоях с редкими и длинными (около 2мм длиной и диаметром 50 -100 нм) углеродными нанотрубками получен очень высокий коэффициент усиления электрического поля  $\beta \approx 45000$ , который примерно на порядок величины превышает значения  $\beta$ , обычно приводимые в литературе для углеродных нанотрубок. Полученное значение  $\beta$  близко к расчетной величине.
- Углеродные нанотрубки при протекании больших эмиссионных токов (десятки мкА в расчете на одну нанотрубку) нагреваются до яркого свечения, видимого невооруженным глазом. Изучение пространственного (по поверхности эмиттера) распределения интенсивности этого излучения дает возможность определить структуру слоя и области максимального эмиссионного тока.



- Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из одностенных углеродных нанотрубок после нанесения на них атомов цезия или калия сохраняют прямолинейность в координатах Фаулера-Нордгейма, т.е. описываются этой теорией. Работа выхода углеродных нанотрубок после нанесения атомов цезия уменьшается от 4,7эВ до 3 эВ, а после нанесения атомов калия - до 3,95 эВ.
- На частотной зависимости автоэлектронного тока из углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля обнаружена серия узких пиков в диапазоне частот  $f \approx 50 - 1200$  МГц. Эти пики связаны с резонансом 1-ой и 2-ой гармоник вынужденных механических колебаний углеродных нанотрубок.

#### **Апробация диссертации.**

Результаты диссертационной работы были доложены на международных конференциях «Фуллерены и атомные кластеры»: IWFAC'2005, IWFAC'2009, Россия, Санкт-Петербург, на 18-й международной конференции по вакуумной наноэлектронике (IVNC), Англия, Оксфорд, 2005 и на научных семинарах 18 отдела ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

#### **Личный вклад автора.**

Основные результаты, изложенные в диссертации – исследования эмиссионных характеристик углеродных нанотрубок разной структуры в различных режимах работы – получены лично автором. Постановка задачи и анализ полученных результатов выполнен совместно с научным руководителем. Углеродные слои с нанотрубками были изготовлены в КФТИ РАН, в ИПХФ РАН, и в НИИ «Графит». Электронно-микроскопические исследования этих слоев были проведены в ИРЭ РАН А.Б. Ормонтом и А.М. Смолвичем, а также в ИК РАН под руководством Н.А. Киселева. Исследования излучения из углеродных нанотрубок были проведены совместно с А.Б. Ормонтом. Макеты малогабаритных рентгеновских трубок с катодом на основе углеродных нанотрубок были изготовлены в ФГУП «Торий».

### **Публикации.**

По материалам диссертации опубликованы 9 статей и 5 тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

### **Статьи:**

1. Musatov A.L., Krestinin A.V, Kiselev N.A., Izrael'yants K.R., Raevskii A.V., Ormont A.B., Artemov V.V., Zhigalina O.M Low voltage field electron emission from carbon layers with very long and sparse nanotubes, Appl.Phys.Lett., v.87, p.181919 (2005).
2. А.Л. Мусатов, Ю.В. Гуляев, К.Р. Израэльянц, Е.Ф. Куковицкий, Н.А. Киселев, О.Ю. Масленников, И.А. Гузилов, О.М. Жигалина, А.Б. Ормонт, Е.Г. Чиркова, «Низковольтные планарные автоэлектронные эмиттеры на основе углеродных нанотрубок» Радиотехника и электроника, т. 51, №.8, стр.1019 (2006).
3. A.L. Musatov, K.R. Izraelyants, A.V. Krestinin, A.V. Raevsky, N.A. Kiselev, A.B. Ormont, V.V. Artemov, O.M. Zhigalina “Field Electron Emission from Layers with Very Long and Sparsre Carbon Nanotubes” Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures, 14, 179 (2006).
4. K. R. Izraelyants, A.L. Musatov, A.B. Ormont, E.G. Chirkova, E.F. Kukovitsky, “Emission characteristics of planar field electron emitters containing carbon nanotubes operating in the high current density mode” Carbon, 48, 1889 (2010).
5. A.L. Musatov, Yu.V. Gulyaev, K.R. Izraelyants, A.B. Ormont, E.G. Chirkova, O.Yu Maslennikov, I.A. Guzilov, N.A. Kiselev, E.F. Kukovitsky, “Properties of Field Electron Emitter Based on Carbon Nanotubes Installed in the Small-Sized X-Ray Tube” Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures, 19, 69 (2011).
6. A.L. Musatov, K.R. Izraelyants, A.B. Ormont, E.G. Chirkova, E.F. Kukovitsky “High Current Density Planar Field Electron Emitters with Carbon Nanotubes” Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures, 19, 100 (2011).
7. А.Л. Мусатов, К.Р. Израэльянц, Е.Г. Чиркова, А.В. Крестинин, «Автоэлектронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия» Физика твердого тела, 53, вып.7 стр.1428 (2011).

8. А.Л. Мусатов, К.Р. Израэльянц, Е.Г. Чиркова «Влияние атомов цезия на автоэлектронную эмиссию из многостенных углеродных нанотрубок» Физика твердого тела, 56, вып.4 стр.806 (2014).
9. А.Л. Мусатов, К.Р. Израэльянц, Е.В. Благоев «Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного поля» Письма в ЖЭТФ, т. 99, стр.250 (2014).

#### **Доклады:**

1. Musatov A.L., Izrael'yants K.R., Krestinin A.V., Raevsky A.V., Kiselev N.A., Ormont A.B., Artemov V.V., Zhigalina O.M., "Field electron emission from layers with very long and sparse carbon nanotubes", Abstracts of 7<sup>th</sup> Biennial International Workshop in Russia IWFAС'2005, St. Petersburg, June 27 - July 1, p. 23.
2. Musatov A.L., Izrael'yants K.R., Krestinin A.V., Kislov M.B. "The influence of Cs adsorption on field electron emission from single-walled carbon nanotube layers", Abstracts of 7<sup>th</sup> Biennial International Workshop in Russia IWFAС'2005, St. Petersburg, June 27 - July 1, p. 75.
3. Musatov A.L., Krestinin A.V., Kiselev N.A., Izrael'yants K.R., Ormont A.B., Zhigalina O.M., Artemov V.V., Grigoriev, Yu.V., Hutchison J.L. "Field electron emission from layers with very long carbon nanotubes/ nanofilaments grown by CVD", Technical Digest of the 18<sup>th</sup> International Vacuum Nanoelectronics Conference, IVNC' 2005, Oxford, UK, July 10-14, p. 266.
4. Musatov A.L., Gulyaev Yu.V., Izrael'yants K.R., Ormont A.B., Chirkova E.G., Maslennikov O. Yu., Guzilov I.A., Kiselev N.A., Kukovitskiy E.F., "Small-Sized X-Ray Tube with the Carbon Nanotube Field Electron Emitter" Abstracts of 9<sup>th</sup> Biennial International Workshop, Russia IWFAС'2009, St.Peterburg, July 6-10, p.20
5. Musatov A.L., Izrael'yants K.R., Ormont A.B., Chirkova E.G., Kukovitskii E.F., "High Current Density Planar Field Electron Emitters with Carbon Nanotubes" Abstracts of 9<sup>th</sup> Biennial International Workshop, Russia IWFAС'2009, St.Peterburg, July 6-10, p.48.

#### **Объём и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, шести глав с выводами, заключения и списка цитированной литературы. Работа содержит 111 страниц печатного текста. 40 рисунков 2 таблицы и список литературы, включающий 95 источников

## Глава 1

### Углеродные нанотрубки и автоэлектронная эмиссия из структур с углеродными нанотрубками (аналитический обзор).

#### 1.1. Структура углеродных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это длинные цилиндрические углеродные нанокластеры, - растущие в виде длинных трубок диаметром от 1 до нескольких сотен нанометров и длиной в десятки и даже сотни микрон. Углеродные нанотрубки были впервые открыты д-ром Сумио Иидзимой в 1991 году [8]. Первые открытые трубки были многослойными (МСНТ), т.е. представляли собой концентрические цилиндры (не менее двух) сходной графитовой структуры, которые удерживаются вместе слабыми межмолекулярными силами. В 1993 году однослойные углеродные нанотрубки (ОСНТ) были независимо друг от друга открыты С. Иидзимой и, приблизительно в то же время исследователями из корпорации IBM [9, 10]. Они имеют очень малый диаметр (около 1нм) и в отличии от прямых многослойных нанотрубок обычно изогнуты.

Идеальная однослойная нанотрубка (ОСНТ) представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость без швов, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода (графеновая плоскость). С двух сторон эта трубка ограничена полусферическими шапочками, содержащими шесть правильных пятиугольников. Результат сворачивания плоскости в цилиндр зависит от угла ориентации графеновой плоскости относительно оси нанотрубки. Угол ориентации определяет характеристику нанотрубки – хиральность, от которой зависят ее электронные свойства. Хиральность характеризуется набором символов  $(m,n)$  [11], указывающим координаты шестиугольника, который в результате сворачивания графитовой плоскости должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Среди возможных направлений выделяются те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки). Это «идеальные» симметричные нанотрубки с кресельной структурой и со

структурой типа зигзаг. Термины "кресло" и "зигзаг" относятся к способу расположения гексагонов по окружности. Такие углеродные нанотрубки представлены на рис.1.1.

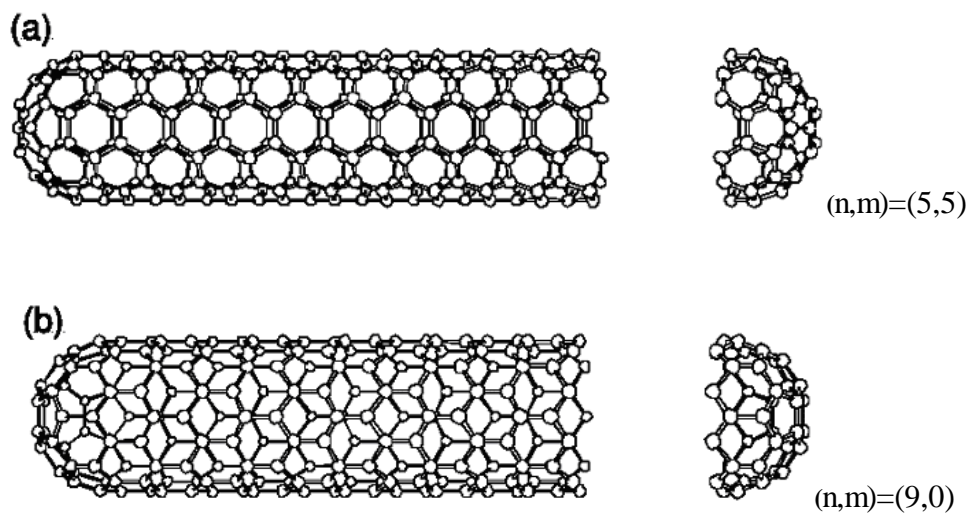


Рис. 1.1. Идеализированные модели однослойных нанотрубок. (а) структура типа «зигзаг» (б) структура типа «кресло».

При зеркальном отражении  $(n,m)$  нанотрубка переходит в  $(m,n)$  нанотрубку, поэтому, трубка общего вида зеркально несимметрична.

На практике большинство нанотрубок не обладает столь высокосимметричными формами. Они имеют хиральную структуру, в которой гексагоны закручены по спирали вокруг оси нанотрубки. Структура такой нанотрубки с пониженной симметрией представлена на рис.1.2.

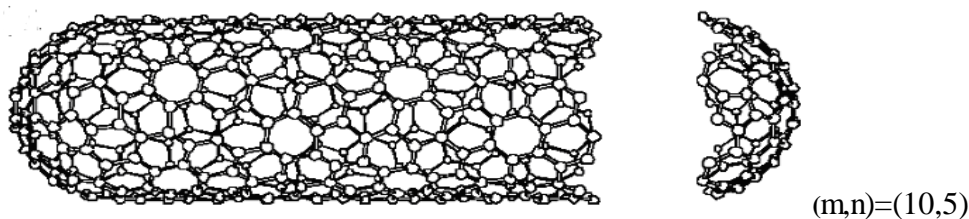


Рис. 1.2. Хиральная нанотрубка ( $0 < \alpha < 30^\circ$ ).

Различают металлические и полупроводниковые нанотрубки. У полупроводниковых нанотрубок имеется энергетическая щель на поверхности Ферми. В настоящее время известно много типов нанотрубок: однослойные, многослойные и др. Многослойные углеродные нанотрубки (МСНТ) не обладают идеальной структурой и различаются еще более широким разнообразием форм в зависимости от метода их синтеза. Это разнообразие проявляется как в продольном, так и в поперечном направлениях. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рис.1.3.

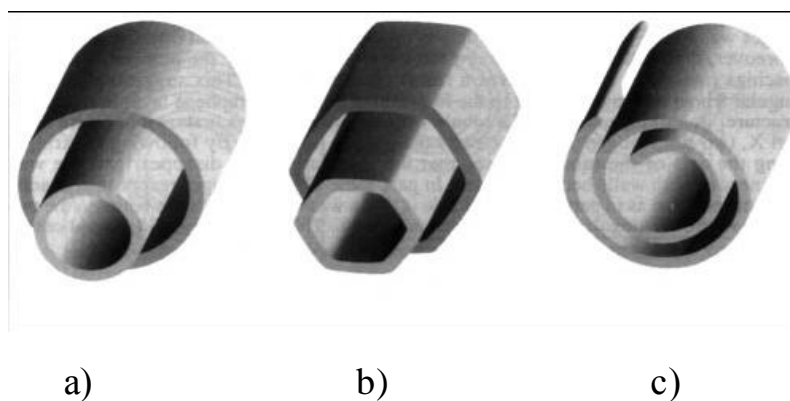


Рис.1.3. Модели поперечных структур многослойных углеродных нанотрубок. а) - «русская матрешка», б) – шестигранная призма, с)–свиток.

Структура типа «русская матрешка» представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных цилиндрических нанотрубок (рис.1.3а). Другая разновидность этой структуры представляет собой совокупность вложенных друг в друга коаксиальных призм (рис.1.3б). Наконец, последняя из приведенных структур напоминает свиток (рис.1.3с).

Для всех приведенных структур характерно значение расстояния между соседними графеновыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, присущей расстоянию между соседними плоскостями кристаллического графита. Исследования многослойных нанотрубок показали, что расстояния между соседними слоями могут меняться от стандартной величины 0,34 нм до

удвоенного значения 0,68 нм. Это указывает на наличие дефектов в нанотрубках, когда один из слоев частично отсутствует. Значительная часть многослойных углеродных нанотрубок может иметь в сечении форму многоугольника, так что участки плоской поверхности соседствуют с участками высокой кривизны, края которых могут определять многие свойства многослойных углеродных нанотрубок.

## **1.2. Методы получения углеродных нанотрубок.**

### **1.2.1. Электродуговой метод.**

Этот метод изначально использовался для получения многослойных нанотрубок. В дальнейшем метод был модифицирован для производства одностенных нанотрубок. В нем используется термическое распыление графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере гелия или аргона [12]. В дуговом разряде между анодом и катодом при напряжении 20 – 25В, стабилизированном токе дуги 50 – 100А, межэлектродном расстоянии 0,5 – 2мм и давлении He 100 – 500 Торр происходит интенсивное распыление материала анода. Продукты распыления осаждаются на охлаждаемых стенках разрядной камеры, а также на поверхности катода, более холодного по сравнению с анодом. В катодном осадке присутствуют и многослойные углеродные нанотрубки. На количество возникающих нанотрубок влияет множество факторов, наиболее важными из которых является давление He и ток дуги. Максимальное количество нанотрубок наблюдается при минимально возможном токе дуги, необходимом для ее стабильного горения. Многослойные углеродные нанотрубки, изготовленные методом дугового разряда, состоят, как правило, из концентрических графеновых слоев, параллельных оси [13]. Усовершенствование этого метода, в частности использование в аноде в качестве катализатора смеси Ni и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволило выращивать этим методом и однослойные нанотрубки. В процессе синтеза нанотрубки самоорганизуются в пучки. Средний диаметр нанотрубок в пучках ≈ 1,3 нм. [14, 15].

### 1.2.2. Лазерное распыление

В этом методе графитовая мишень распыляется под воздействием импульсного лазерного излучения в атмосфере инертного газа (He или Ar) [16-18]. Графитовая мишень находится в кварцевой трубке при температуре  $1200\text{C}^\circ$  [17], по которой течет буферный газ. С помощью фокусирующей системы линз лазерный луч сканирует поверхность графитовой мишени для обеспечения равномерного испарения материала мишени. Получающийся в результате пар попадает в поток инертного газа и выносится из высокотемпературной области в низкотемпературную, и сажа содержащая НТ осаждается на охлаждаемой водой медной подложке. Также как и в дуговом методе, получается несколько видов конечного материала: В экспериментах, где в качестве мишени использовался чистый графит, получались МСНТ, которые имели длину до 300нм и состояли из 4 –24 графеновых цилиндров. Структура и концентрация таких НТ в исходном материале главным образом определяется температурой. При  $1200\text{C}^\circ$  все наблюдаемые НТ не содержали дефектов и имели шапочки на окончаниях. При понижении температуры синтеза до  $900\text{C}^\circ$  в НТ появлялись дефекты, число которых увеличивалось с понижением температуры. При добавлении в мишень небольшого количества переходных металлов в продуктах конденсации наблюдались ОСНТ.

В качестве разновидности получил распространение метод, где вместо импульсного лазерного излучения использовалось сфокусированное солнечное излучение. Солнечный свет, попадая на плоское зеркало и отражаясь, формирует плоскопараллельный пучок, падающий на параболическое зеркало. В фокусе зеркала расположена графитовая лодочка, заполненная смесью графитового и металлического порошков. Лодочка находится внутри графитовой трубки, которая играет роль теплового экрана. Вся система помещена в камеру, заполненную инертным газом. В качестве катализатора используются различные металлы и их смеси. В зависимости от выбранного катализатора получают разные структуры [19].



### 1.2.3. Метод химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ).

Этот метод основан на использовании процесса разложения углеводородов в присутствии катализатора. В качестве катализатора используются частицы металлов Ni, Co, Cu и Fe размером несколько нанометров. Сущность метода состоит в разложении углеводородного газа на поверхности металлической частицы с освобождением водорода и углерода, который растворяется в частице. Растворенный углерод диффундирует через частицу и выделяется на другом ее конце, образуя нанотрубки. В общем, длина нанотрубки зависит от продолжительности процесса роста. Синтез нанотрубок проводится при температуре ниже точки плавления металла, т.о. каталитическая частица находится в твердой форме. Кроме объемной диффузии рост нанотрубки может определяться также поверхностной диффузией атомов углерода вокруг металлической частицы.

Метод ХОГФ используется для синтеза как однослойных [20, 21], так и многослойных [22] нанотрубок, вертикально ориентированных нанотрубок [23-25], а также нанотрубок с контролируемым диаметром [26] и длиной [27, 28]. Хотя нанотрубки, изготовленные этим методом более дефектны, важным преимуществом этого метода по сравнению с двумя предыдущими является возможность нанесения нанотрубки непосредственно на проводящую подложку.

Многослойные нанотрубки, выращенные методом ХОГФ могут иметь графеновые слои, параллельные оси нанотрубки, или же конические слои, образующие некоторый угол с осью нанотрубки. Нанотрубки последнего типа часто называют нанотрубками со структурой типа «рыбий скелет». Характерной особенностью таких нанотрубок является наличие большого числа открытых краев графеновых слоев, как снаружи нанотрубки, так и во внутреннем канале. В общем, структура многослойных нанотрубок существенно зависит от условий их роста [29 –31]. Для однослойных нанотрубок определяющим является размер каталитической частицы [32-34]. Рост ОСНТ наблюдается лишь при использовании каталитических частиц очень малого диаметра (4-8нм). Многие авторы отмечают, что имеет место так называемый «основной механизм роста»,

когда каталитическая частица не растет вместе с нанотрубкой, а остается на подложке [20, 32, 35]. Однослойные углеродные нанотрубки, в отличие от прямых многослойных, имеют очень малый диаметр (около 1 нм) и слипаются в жгуты за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Усовершенствованной разновидностью данного метода является химическое осаждение из газовой фазы, усиленное плазмой (ПУХОГФ). В этом случае сам процесс очень стабилен, что приводит к высоко контролируемым и воспроизводимым условиям роста. Подробное изучение процесса ПУХОГФ с плазмой постоянного тока при росте углеродных нанотрубок было проведено в работах [36, 37]. Этот метод обычно используется для синтеза вертикально ориентированных УНТ [38].

#### **1.2.4. Метод электрофореза.**

Этот метод перспективен для нанесения нанотрубок на проводящую поверхность [39]. Основным его преимуществом является возможность осуществления процесса при комнатной температуре. Метод электрофорезного нанесения тонких пленок представляет собой осаждение проводящего материала на подложку под действием электрического поля [40]. Существуют две основные схемы электрофореза: воздушная и жидкостная. В первом случае пространство между электродами заполняется газом, а во втором случае проводящей жидкостью. На практике чаще используется жидкостная схема. Для осаждения тонкого проводящего слоя из нанотрубок электроды помещаются в ванну, заполненную спиртом и взвешенными в нем ОСНТ. В качестве зарядчика используется  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ . В данной схеме исходная подложка используется в качестве анода. Однослойные углеродные нанотрубки, ускоренные электрическим полем осаждаются на приготовленную проводящую подложку. При этом следует отметить отсутствие деградации и хорошую прочность получаемых слоев, которые могут являться пленочными эмиттерами. Таким образом, этим способом оказывается возможным формирование автоэлектронных эмиттеров, покрытых тонким слоем однослойных углеродных нанотрубок.

### 1.3. Теория автоэлектронной эмиссии.

Автоэлектронная эмиссия из твердых тел возникает при наложении сильного электрического поля, которое не только снижает потенциальный барьер на границе с вакуумом, но и уменьшает его толщину. При достаточно сильном электрическом поле потенциальный барьер на границе с вакуумом становится таким тонким, что становится возможным туннельное прохождение электронов сквозь потенциальный барьер и выход в вакуум без сообщения им дополнительной энергии – автоэлектронная эмиссия. Форма потенциального барьера на границе с вакуумом приведена на рис.1.4.

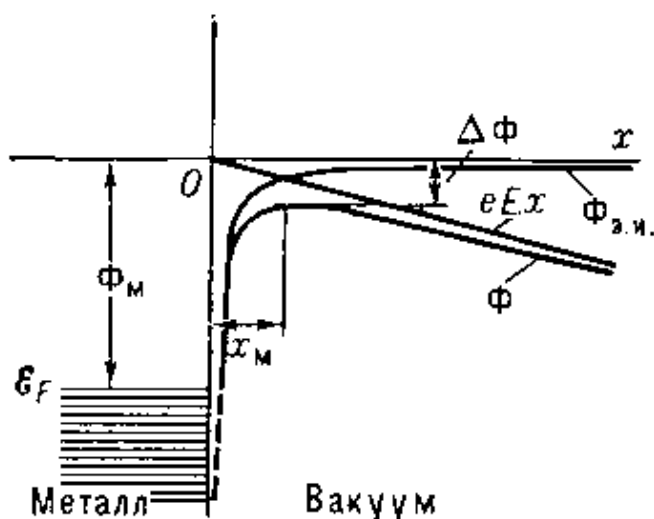


Рис. 1.4. Форма потенциального барьера на границе с вакуумом при автоэлектронной эмиссии.  $\Phi_{э.и.}$  – потенциальная энергия электрона в поле силы электрического изображения;  $eE_x$  – потенциальная энергия электрона во внешнем электрическом поле;  $\Phi$  – потенциальная энергия электрона вблизи поверхности металла в присутствии внешнего электрического поля;  $\Phi_M$  – работа выхода металла;  $\Delta\Phi$  – уменьшение работы выхода под действием внешнего электрического поля;  $E_f$  – уровень Ферми в металле.

Для анализа эмиссионных характеристик автоэлектронных эмиттеров обычно используют теорию Фаулера-Нордгейма, которая была создана для проводников с плоской поверхностью макроскопических размеров [41]. Согласно

этой теории плотность автоэмиссионного тока  $j$  при наложении электрического поля  $E$  определяется следующим выражением:

$$j \approx \frac{1.56 \cdot 10^{-6} \cdot E^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-\frac{6.83 \cdot 10^7 \cdot \varphi^{3/2}}{E}\right) \quad (1.1)$$

Здесь  $j$  – плотность тока выражена в  $A/cm^2$ ,  $E$  – локальное электрическое поле у поверхности эмиттера в  $V/cm$ ,  $\varphi$  – работа выхода в эВ. Оценка эмиссионного тока, проведенная для типичной величины работы выхода  $\varphi=4 - 5$  эВ, показывает, что для получения заметного автоэмиссионного тока необходимо существование вблизи поверхности автоэлектронного эмиттера очень сильного электрического поля  $E \approx (3-4) \cdot 10^7$  В/см. Получить такое поле на плоской поверхности трудно, поэтому на практике для получения столь сильного поля используют автоэмиттеры в виде тонких острий с радиусом острия менее 1 мкм. В ходе многочисленных исследований была показана справедливость теории Фаулера – Нордгейма для эмиссии из острий таких размеров. Для таких эмиттеров локальное электрическое поле вблизи кончика острия определяется выражением:

$$E = \frac{V}{r \ln R / r} \quad (1.2)$$

Здесь  $V$  – напряжение между анодом и эмиттером,  $R$  – расстояние между анодом и эмиттером, а  $r$  – радиус острия. Из формулы (1.2) следует, что электрическое поле  $E = 3 \cdot 10^7$  В/см может быть получено для острия с радиусом  $r = 50$  нм ( $R = 1$  см) при напряжении  $V = 2$  кВ.

Углеродные нанотрубки имеют малый диаметр и малое отношение радиуса кончика нанотрубки к ее длине. Вследствие этого, кончик нанотрубки, также как острие, сильно концентрирует электрическое поле и нанотрубки могут быть низковольтными автоэлектронными эмиттерами. Особый интерес представляют планарные автоэлектронные эмиттеры, состоящие из большого числа нанотрубок.

Структура такого планарного автоэмиссионного эмиттера на основе нанотрубок схематично приведена на рис.1.5.

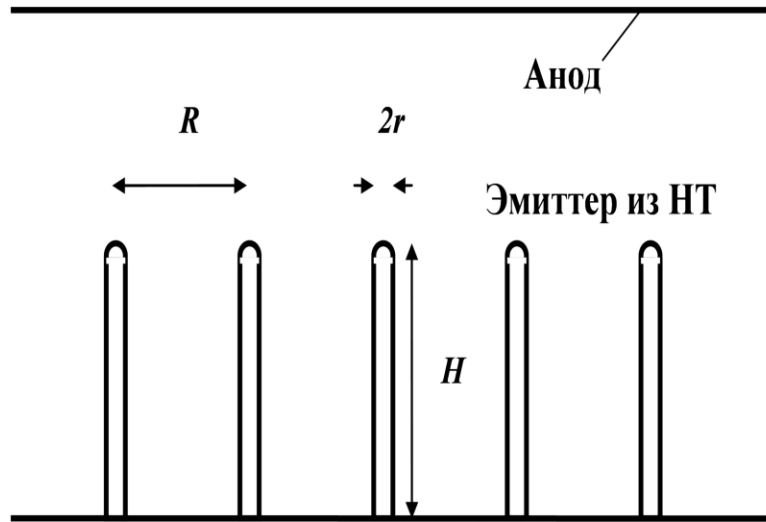


Рис. 1.5. Схематическое изображение планарного автоэлектронного эмиттера с цилиндрическими нанотрубками на проводящей подложке.

Здесь эмиттер представлен в виде множества проводящих цилиндрических нанотрубок высотой  $H$  и радиусом  $r$ , расположенных перпендикулярно проводящей подложке. Расстояние между соседними нанотрубками равно  $R$ . Концы нанотрубок аппроксимированы полусферами. На расстоянии  $d$  от подложки находится плоский анод. Таким образом, среднее электрическое поле в области между анодом и эмиттером  $E_{cp} = V/d$ , где  $V$  – напряжение между анодом и эмиттером. Для оценки способности автоэмиссионных эмиттеров с нанотрубками эмитировать электроны при низком среднем электрическом поле вводят специальный параметр – коэффициент усиления электрического поля  $\beta$ :

$$\beta = E/E_{cp}, \quad (1.3)$$

где  $E$  – локальное поле вблизи кончика нанотрубки.

Подставляя в формулу (1.1) выражение для  $E = \beta \cdot E_{cp}$ , получим для плотности эмиссионного тока  $j$  следующее выражение:

$$j \approx \frac{1.56 \cdot 10^{-6} \cdot (\beta E_{cp})^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-\frac{6.83 \cdot 10^7 \cdot \varphi^{3/2}}{\beta E_{cp}}\right) \quad (1.4)$$

В координатах Фаулера-Нордгейма ( $\log j/E^2 = f(1/E)$ ) такие характеристики описываются прямой линией. Для одиночной нанотрубки с радиусом  $r$  и высотой  $H$ , расположенной вертикально на проводящей подложке, величина коэффициента усиления  $\beta$  в первом приближении равна

$$\beta \approx H/r. \quad (1.5)$$

Более точное выражение для  $\beta$ , приведенное в работе [41], имеет вид:

$$\beta = 1,2 \cdot (2,5 + H/r)^{0,9}. \quad (1.6)$$

Для планарных автоэлектронных эмиттеров, состоящих из множества углеродных нанотрубок, расположенных вертикально на плоской проводящей подложке, локальное электрическое поле у кончиков нанотрубок и коэффициент усиления электрического поля  $\beta$  определяются не только размерами отдельных нанотрубок, но и расстоянием между соседними нанотрубками. Вследствие эффекта взаимной экранировки электрического поля соседними нанотрубками при уменьшении расстояния между нанотрубками величина  $\beta$  будет существенно уменьшаться.

Величина коэффициента усиления электрического поля для планарных структур с множеством нанотрубок, расположенных на проводящей подложке перпендикулярно к ней, была рассчитана в работах [42 – 44], где были получены близкие результаты. В [44] были проведены расчеты электрического поля и коэффициента  $\beta$  для углеродных структур с нанотрубками при широком наборе значений их параметров  $d$  и  $H$ . В этих расчетах диаметр нанотрубок  $d$  менялся от 2 нм до 20 нм, высота нанотрубок  $H$  равнялась 10 мкм и 1 мкм, а расстояние между нанотрубками  $R$  варьировалось в диапазоне от 0,01 мкм до 200 мкм. В качестве модели, описывающей углеродные структуры с нанотрубками, было выбрано множество проводящих цилиндров диаметром  $d$  на проводящей подложке. Сверху цилиндры заканчивались полусферой.

Данная краевая задача описывалась уравнением Лапласа (в цилиндрических координатах). Для расчета использовался численный метод – метод конечных элементов (метод ”лупы”). Результаты таких расчетов приведены на рис.1.6 в виде зависимостей  $\beta(R)$  для двух параметров  $d$  и  $H$ .

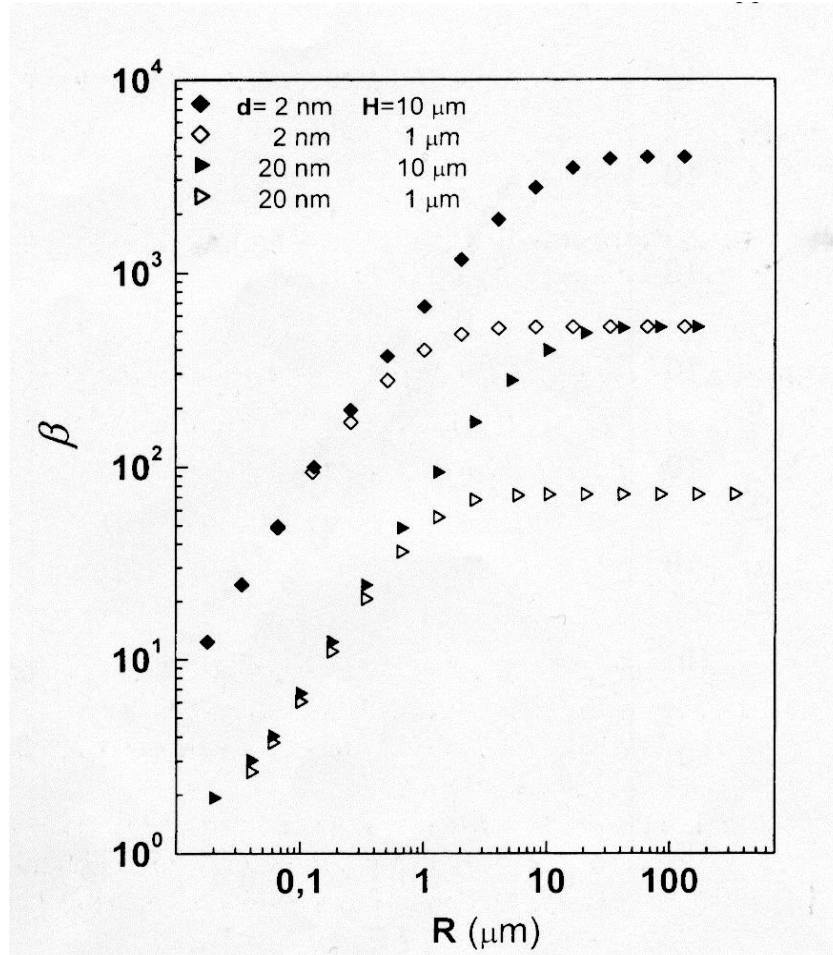


Рис. 1.6. Зависимость коэффициента усиления электрического поля  $\beta$  от расстояния  $R$  между равноотстоящими нанотрубками для разных сочетаний диаметров  $d$  и высот  $H$  нанотрубок [44].

Анализ этих зависимостей позволяет сделать следующие выводы:

1. Обнаружено, что для всех использованных параметров  $d$  и  $H$  величина  $\beta$  постоянна при больших  $R$ , превышающих некоторую критическую величину  $R_{кр}$ , но резко уменьшается, когда  $R < R_{кр}$  вследствие влияния соседних нанотрубок. Величина  $R_{кр}$  равна приблизительно  $R_{кр} \approx (1 \div 2) \cdot H$ .
2. Как и ожидалось, наблюдается сильная зависимость  $\beta(d)$ . Величина  $\beta$  резко увеличивается при уменьшении диаметра нанотрубки и достигает  $\beta = 4000$  при  $d = 2$  нм,  $H = 10$  мкм и  $R > 20$  мкм.

3. Обнаружена сильная зависимость величины  $\beta$  от высоты нанотрубок. При уменьшении высоты нанотрубок  $H$  в 10 раз от 10 мкм до 1 мкм величина  $\beta$  при  $d = 2$  нм ( $R > 20$  мкм) падает в 8 раз.

Расчеты показывают, что для создания низковольтных планарных автоэлектронных эмиттеров на основе нанотрубок с большим  $\beta$  следует использовать нанотрубки не только малого диаметра, но и большой высоты  $H > 10$  мкм, размещенные на достаточно большом расстоянии друг от друга. В этом случае, когда расстояние между нанотрубками  $R > 2H$ , для расчета величины  $\beta$  можно использовать формулу (1.6). В соответствии с этой формулой для нанотрубок высотой  $H = 10$  мкм и радиусом 5 нм величина  $\beta$  достигает 1120, т.е. локальное электрическое поле у кончиков нанотрубок в 1120 раз превышает среднее электрическое поле.

#### **1.4. Экспериментальные исследования автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок**

##### **1.4.1. Автоэлектронная эмиссия из одиночных углеродных нанотрубок**

Исследования эмиссионных характеристик одиночных углеродных нанотрубок проводились, как правило, двумя методами. В первом методе использовались слои, состоящие из редких углеродных нанотрубок, нанесенных на проводящую подложку и миниатюрный анод, который мог передвигаться вдоль эмиттера и устанавливаться напротив исследуемой нанотрубки [45–48]. Во втором методе одиночная нанотрубка монтировалась на вольфрамовом острие, а анод располагался напротив нанотрубки [49, 50].

Дж. М. Бонард и др. [45, 46] проводили исследования на нанотрубках, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы с горячей нитью (ХОГФ с ГН) – HFCVD в английской аббревиатуре. Радиус нанотрубок лежал в диапазоне  $r = 5 - 10$  нм, а длина  $l = 0,5 - 4,5$  мкм. Исследования проводились в камере растрового электронного микроскопа (РЭМ) и взаимное расположение анода и исследуемой нанотрубки устанавливалось визуально (первый метод). Вольтамперная характеристика (см. рис. 1.7) описывалась уравнением Фаулера –



Нордгейма, а максимальный ток был равен 2 – 9 мкА, после чего нанотрубка разрушалась.

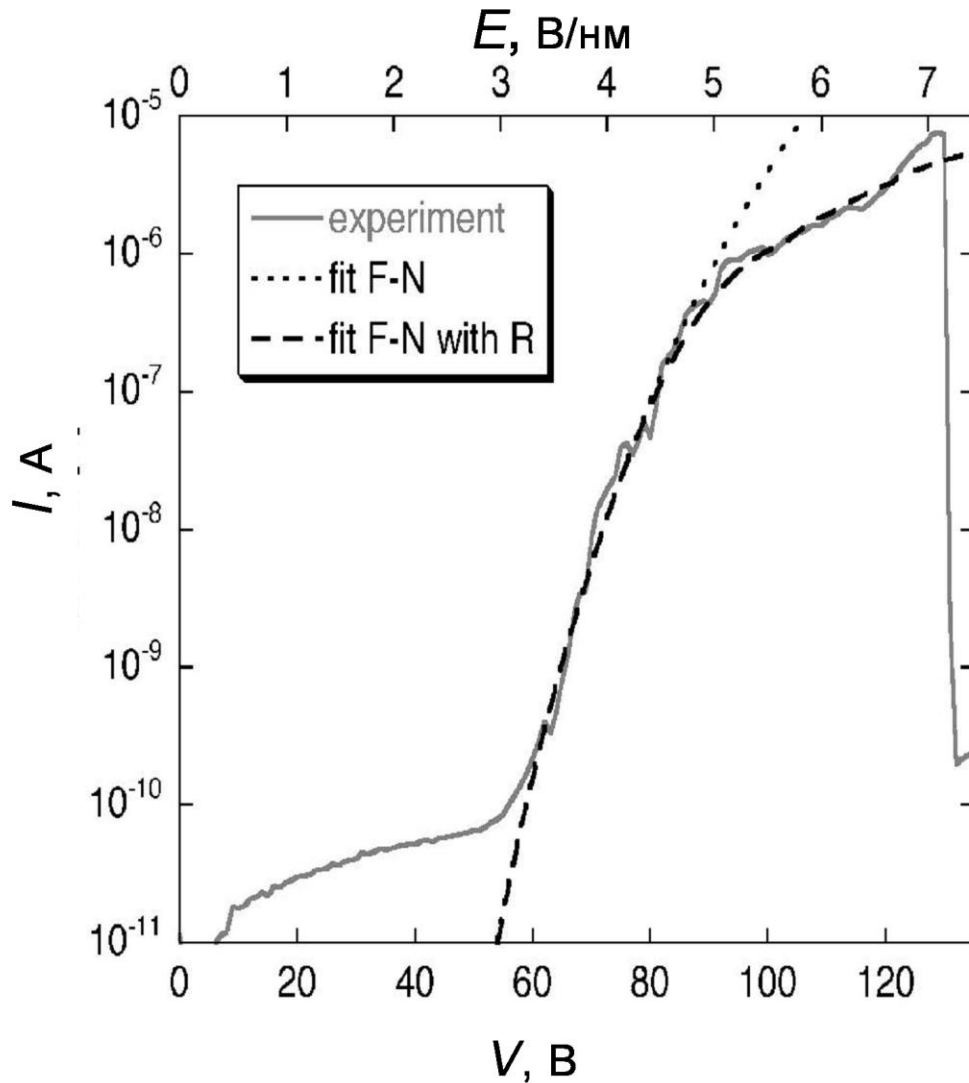


Рис. 1.7 Экспериментальная вольтамперная характеристика вместе с её аппроксимациями по модели Фаулера – Нордгейма и по модели Фаулера – Нордгейма с последовательным сопротивлением  $R = 5 \text{ М}\Omega$ .  $\beta = 110 \pm 20$ ,  $S = 3 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$  [46].

У. Милн и др. [47, 48] исследовали эмиссионные характеристики нанотрубок, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы усиленного плазмой (ХОГФУП) – PECVD в английской аббревиатуре. Диаметр нанотрубок был 50 – 60 нм, а высота  $h = 5 \text{ мкм}$ . Нанотрубки были выращены на большом расстоянии друг от друга. Измерения проводились в вакуумной камере с миниатюрным анодом с диаметром меньшим, чем расстояние между

нанотрубками. До измерения вольтамперных характеристик анод сканировали вдоль поверхности образца при постоянном напряжении и положение анода напротив какой-либо нанотрубки соответствовало максимуму эмиссионного тока (первый метод). Максимальный эмиссионный ток, полученный из нанотрубок такого типа, составлял  $10 \div 20$  мкА при среднем электрическом поле  $\sim 25$  В/мкм.

Н. де Джонт и др. [49] исследовали эмиссионные характеристики тонких углеродных нанотрубок радиусом  $r = 1 - 4$  нм и длиной  $H = 25 - 110$  нм, выращенных методом ХОГФ. Нанотрубки монтировались на вольфрамовые острия в растровом электронном микроскопе, снабженном наноманипулятором (второй метод). Максимальный эмиссионный ток был меньше 1 мкА. Анализ вольтамперных характеристик и энергетических спектров автоэлектронной эмиссии позволил определить работу выхода нанотрубок, которая оказалась равной  $\varphi \approx 5,1$  эВ.

В работе [50] эмиссионные характеристики одиночных углеродных нанотрубок исследовались в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Многостенные нанотрубки диаметром  $30 - 60$  нм были выращены методом ХОГФ, усиленного высокочастотной плазмой. Они монтировались на кончике вольфрамовой иглы. Золотой анод находился на расстоянии нескольких сотен нм от кончика нанотрубки. Максимальный эмиссионный ток, полученный с одиночных нанотрубок в ходе этих исследований, был равен  $10 - 15$  мкА. В ходе этих исследований были также проведены исследования работы выхода кончиков углеродных нанотрубок. Измерения проводились методом, описанным в работах [51 - 53]. Было получено, что работа выхода одиночных углеродных нанотрубок разного диаметра с открытым и закрытым кончиком лежит в диапазоне  $4,5 - 4,8$  эВ и не сильно отличается от работы выхода углерода ( $\varphi_{\text{уг}} = 4,7$  эВ) [54].

Таким образом, на основе одиночных углеродных нанотрубок могут быть получены эмиттеры с эмиссионным током до  $10 - 20$  мкА. Для таких эмиттеров предпочтительно использовать многостенные углеродные нанотрубки диаметром не менее  $20 - 30$  нм.

### 1.4.2. Автоэлектронная эмиссия из планарных слоев на основе углеродных нанотрубок с большой плотностью тока

Как было показано в предыдущем разделе, с одиночной углеродной нанотрубки был получен эмиссионный ток не более 20 мкА. Для получения больших эмиссионных токов следует использовать планарные слои большой площади с множеством углеродных нанотрубок. Такие слои могут быть изготовлены нанесением предварительно выращенных углеродных нанотрубок на проводящую подложку или выращиванием нанотрубок непосредственно на подложке методом ХОГФ или его модификациями (см. раздел 1.2).

В литературе отмечается, что автоэлектронную эмиссию из планарных слоев с нанотрубками определяют несколько параметров, среди которых наиболее важны диаметр нанотрубок, структура их концов, плотность нанотрубок и их взаимное расположение в слое. При исследовании эмиссионных характеристик таких слоев возникает проблема, связанная с сильным нагревом анода или сетки, что требует принудительного охлаждения.

В работе [55] были проведены исследования эмиссионных характеристик эмиттеров, изготовленных нанесением одностенных углеродных нанотрубок на Si подложку. В этих экспериментах была получена плотность тока  $j \approx 4 \text{ А/см}^2$  при  $E_{\text{ср}} = 60 \text{ В/мкм}$  ( $I = 0,4 \text{ мА}$  при  $V = 3 \text{ кВ}$  и  $S = 10^{-4} \text{ см}^2$ ). Однако стабильный эмиссионный ток наблюдался лишь при значительно меньшей плотности тока  $j = 20 \text{ мА/см}^2$  при  $E = 5,5 \text{ В/мкм}$ . Для поддержания плотности тока  $j = 0,5 \text{ А/см}^2$  в течение 25 часов было необходимо постепенно увеличивать среднее электрическое поле от 16,5 до 20 В/мкм.

Рао и др. [56] исследовали эмиссионные характеристики слоев с углеродными нанотрубками, нанесенными на проводящие подложки (TiN) методом ХОГФ. При этом на подложки каталитический слой не наносился, а в реактор вводилась смесь ксилен – ферроцен (xylene – ferrocene), которая не только служила источником углерода, но и содержала катализатор. Полученные слои состояли из множества частично ориентированных многостенных углеродных нанотрубок диаметром около 25 нм. При проведении эмиссионных измерений

использовался полусферический анод ( $R=250\text{мкм}$ ), расположенный на расстоянии 10 – 300 мкм от эмитирующей поверхности. На этих слоях была получена плотность тока  $j = 1 \text{ А/см}^2$  при  $E_{\text{ср}} = 6,3 \text{ В/мкм}$ . Однако при такой плотности тока эмиссионный ток не был стабильным. Вначале плотность тока увеличивалась до уровня  $j = 3 \text{ А/см}^2$ , а затем в течение 24 часов падала до  $110 \text{ мА/см}^2$ . Начальное увеличение тока авторы связывают с нагревом анода и уменьшением зазор анод – эмиттер, а спад тока - с деградацией эмиттера за счет нагрева кончиков нанотрубок или из-за ионной бомбардировки их с анода.

Многие авторы использовали эмиттеры малой площади ( $S \sim 10^{-3} \text{ см}^2$ ). В работе [57] были проведены исследования эмиссионных характеристик планарных слоев с углеродными нанотрубками, выращенных методом ХОГФ. Площадь образцов была равна  $3,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ . Максимальный ток, полученный в этой работе, был равен 2 мА, что соответствует плотности тока  $0,56 \text{ А/см}^2$  (см. рис.1.8).

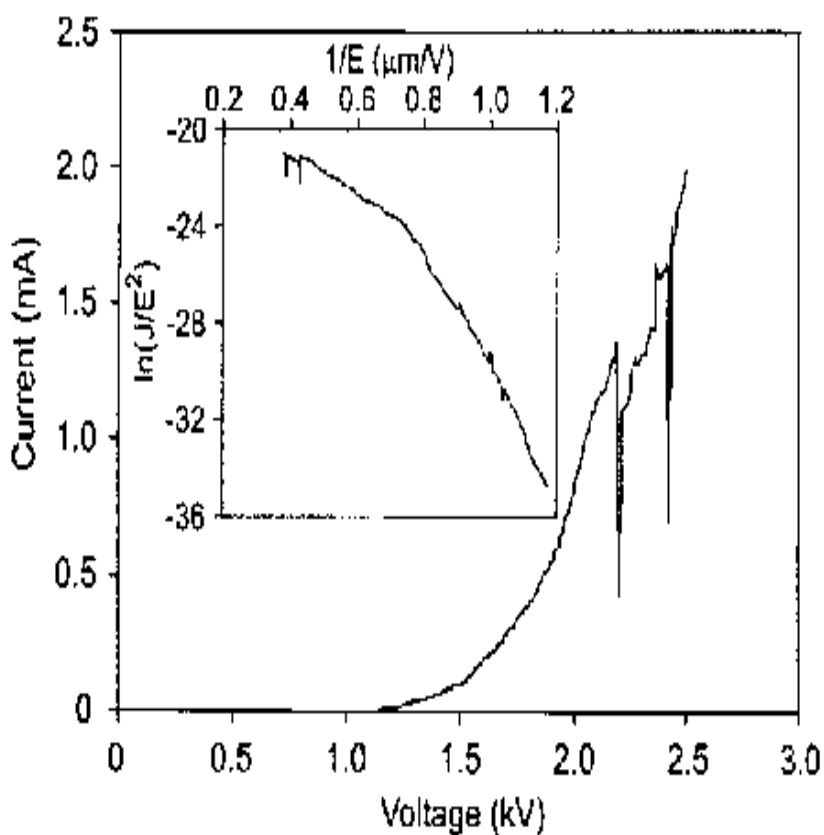


Рис. 1.8. Вольтамперная характеристика планарного слоя с УНТ. На вставке та же характеристика в координатах Фаулера-Нордгейма [57].

Стабильная эмиссия в течение 20 часов наблюдалась при гораздо меньшей плотности тока –  $130 \text{ мА/см}^2$ . График стабильности эмиссионного тока во времени для этого планарного слоя приведен на рис. 1.9.

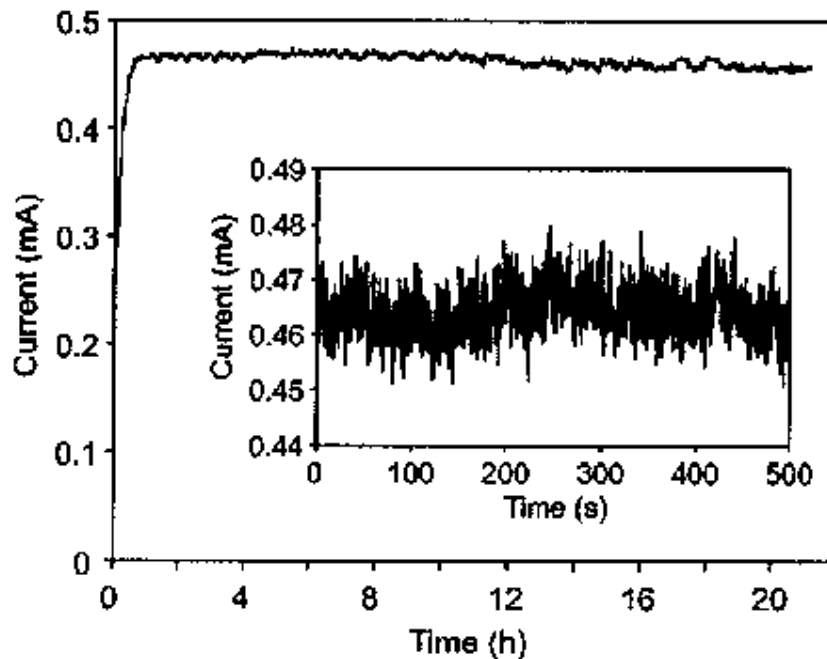


Рис. 1.9. Зависимость эмиссионного тока от времени [57]. На вставке показаны 5-герцовые флуктуации эмиссионного тока.

Большая плотность тока была получена в работе [58], где исследовались планарные структуры с углеродными нанотрубками высотой 5,5 мкм, диаметром 50 нм, расположенными на расстоянии 10 мкм друг от друга. Нанотрубки были выращены методом ХОГФ, усиленным плазмой. В ходе исследований было обнаружено, что эмиссионные токи ограничиваются большой величиной контактного сопротивления нанотрубка – подложка. Отжиг структур при температуре  $950^\circ\text{C}$  существенно улучшил электрический контакт и позволил получить ток 3 мА со структуры размером  $0,5 \times 0,5 \text{ мм}^2$ . Это соответствует плотности тока  $j = 1,2 \text{ А/см}^2$ , однако данные о стабильности таких автоэлектронных эмиттеров в работе [58] отсутствуют.

Следует подчеркнуть, что исследованиям автоэлектронной эмиссии из планарных слоев с нанотрубками посвящено достаточно много работ, однако сравнение их результатов затруднено ввиду разнообразия модификаций методов, которыми были выращены исследуемые слои, в результате чего и сами слои, и нанотрубки в них имеют разные параметры. Кроме того, во многих работах подробные характеристики исследуемых структур не приводятся.

Таким образом, исследования, проведенные в большом числе работ, показали, что на основе планарных слоев с углеродными нанотрубками могут быть созданы высокоэффективные автоэлектронные эмиттеры. На таких слоях была получена плотность тока до  $4 \text{ А/см}^2$ . Однако, стабильная эмиссия наблюдалась при значительно меньших плотностях эмиссионного тока –  $130 \text{ мА/см}^2$ .

### **1.4.3. Автоэлектронная эмиссия из слоев с УНТ с нанесенными на них атомами щелочных металлов.**

Как известно, нанесение щелочных металлов на тугоплавкие металлы [59] приводит к сильному уменьшению работы выхода поверхности. Согласно многочисленным исследованиям [60, 61], щелочные металлы адсорбируются в виде положительных ионов и уменьшение работы выхода  $\Delta\phi$  поверхности при этом обусловлено скачком потенциала на двойном электрическом слое, образованном заряженными адсорбированными атомами и электронами, сосредоточенными в приповерхностной области твердого тела. Описанная модель основана на том, что потенциал ионизации щелочных металлов меньше, чем работа выхода тугоплавких металлов, и щелочные металлы адсорбируются на поверхность тугоплавких металлов в виде положительных ионов.

Работа выхода  $\phi$  однослойных и многослойных нанотрубок определялась в ряде работ методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [62 – 66]. Было показано, что работа выхода чистых многослойных нанотрубок на  $0,1 - 0,2 \text{ эВ}$  меньше, чем для чистого графита, для которого  $\phi = 4,7 \text{ эВ}$  (62, 63, 66). В то же время для пучков однослойных нанотрубок величина работы выхода несколько больше, чем  $\phi$  для графита [64, 65]. Таким образом, работа выхода

углеродных нанотрубок больше, чем потенциал ионизации атомов щелочных металлов. Поэтому следует ожидать, что нанесение щелочных металлов на углеродные нанотрубки, также как в случае тугоплавких металлов, должно приводить к уменьшению работы выхода. Этот эффект является весьма важным, так как дает возможность разработать более низковольтные автоэлектронные эмиттеры.

В ряде работ [65, 67] был обнаружен другой интересный эффект - интеркаляция атомов щелочных металлов в углеродные нанотрубки. При этом не только уменьшается работа выхода углеродных нанотрубок, но и существенно меняются их электронные свойства: изменяется плотность электронных состояний, что влияет на величину электронной эмиссии. В случае одностенных нанотрубок (ОСНТ) интеркаляция атомов щелочных металлов происходит в пучки ОСНТ между индивидуальными нанотрубками внутри пучка, а для многостенных нанотрубок (МСНТ) - между соседними слоями внутри МСНТ, если в них имеются дефекты.

Эффект уменьшения работы выхода углеродных нанотрубок при нанесении на них атомов щелочных металлов был теоретически подтвержден в работе [68]. В этой работе было показано, что при нанесении атомов щелочных металлов на углеродные нанотрубки разных типов происходит резкое уменьшение работы выхода. При этом спектр электронных состояний вблизи уровня Ферми сильно меняется. Графики зависимостей работы выхода пучков одностенных углеродных нанотрубок с разной хиральностью от концентрации интеркалированных в них атомов щелочных металлов, теоретически рассчитанные в работе [68], показаны на рис. 1.10.

Экспериментальных исследований влияния щелочных металлов на автоэлектронную эмиссию из углеродных слоев с нанотрубками немного. В работе [69] сообщалось, что нанесение атомов цезия на многостенные нанотрубки приводит к уменьшению их работы выхода примерно на 2эВ, а порогового напряжения примерно в 1,3 раза и росту эмиссионного тока на один порядок величины. Сами вольтамперные характеристики автоэмиссии из исследованных

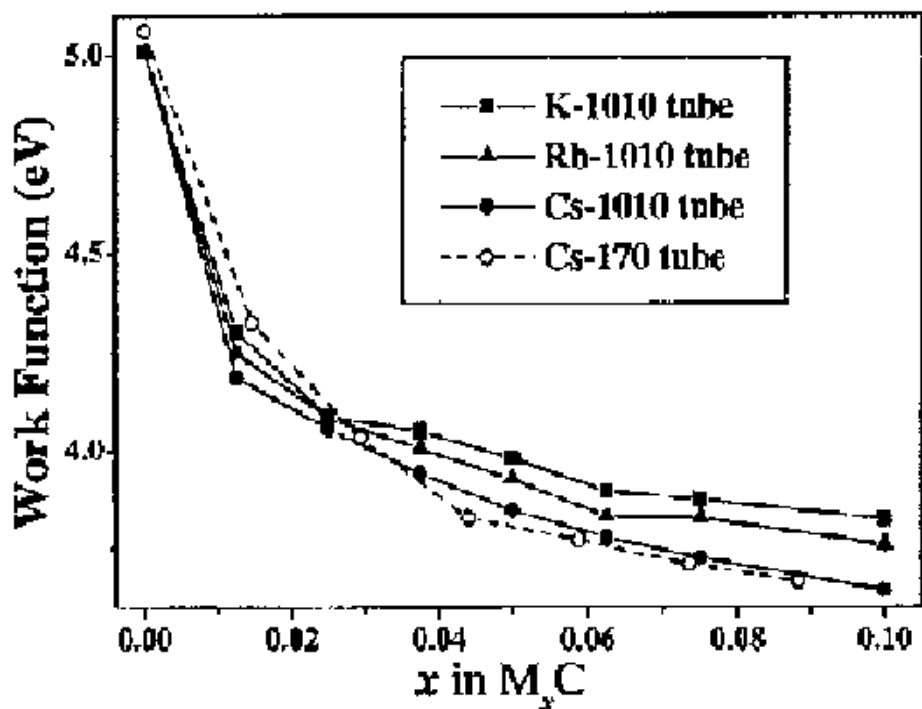


Рис. 1.10. Зависимость работы выхода пучков одностенных углеродных нанотрубок с разной хиральностью от концентрации интеркалированных в них различных атомов щелочных металлов. Хиральность (10,10) соответствует металлическому типу проводимости УНТ, а (17,0) – полупроводниковому типу проводимости [68].

структур имели излом в координатах Фаулера –Нордгейма и были нестабильны. Вольтамперные характеристики эмиссионного тока из одностенных нанотрубок, покрытых атомами цезия, исследовались в работе [70]. Также как в случае многостенных нанотрубок, нанесение атомов цезия на одностенные нанотрубки приводило к уменьшению их работы выхода и порогового напряжения и росту эмиссионного тока. Вольтамперные характеристики эмиссионного тока после нанесения атомов цезия обычно имели излом (см. рис. 1.11), и авторы связывают этот излом с туннельным током через дискретные уровни, присущие адсорбционным атомам.

Таким образом, нанесение субмоноатомных и моноатомных слоев щелочных металлов на углеродные нанотрубки уменьшает их работу выхода и величину порогового напряжения, а также резко увеличивает эмиссионный ток.



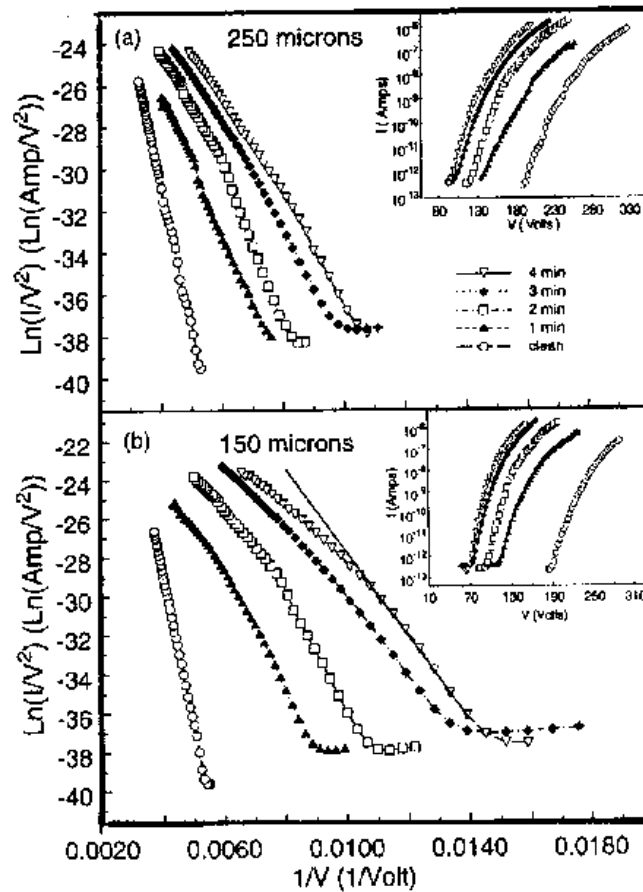


Рис. 1.11. Эмиссионные характеристики структур ОСНТ-Cs, построенные в координатах Фаулера-Нордгейма. На вставке те же характеристики в масштабе  $I = f(V)$ . Атомы цезия наносились в течение 1, 2, 3 и 4 мин. Измерения проводились при зазоре анод – эмиттер 150мкм и 250мкм [70].

При этом изменяется форма вольтамперных характеристик и существенно модифицируется спектр электронных состояний вблизи уровня Ферми. Однако механизм этих процессов до конца не ясен и необходимы дополнительные исследования этих эффектов.

### 1.5. Механические колебания УНТ в переменном электрическом поле и их влияние на эмиссионные характеристики

Помимо описанных выше замечательных свойств УНТ: большое aspectное отношение, высокая химическая и термическая стабильность, что делает их перспективными автоэлектронными эмиттерами, они обладают еще хорошей

эластичностью, упругостью, высокой механической прочностью и, вследствие этого, могут быть подвергнуты значительным упругим деформациям под действием внешней силы, которая действует на УНТ в электрическом поле [52, 71-74].

Авторы работы [52] указывали, что УНТ, изготовленные распылением графитового электрода в плазме дугового разряда, горячей в атмосфере He, обладают большим модулем Юнга и большой добротностью и следовательно, пригодны для возбуждения вынужденных механических колебаний УНТ в высокочастотном электрическом поле. В последние годы появился ряд статей [75-78], авторы которых исследовали механические колебания углеродных нанотрубок (УНТ) в высокочастотном электрическом поле.

В присутствии внешнего электрического поля, которое концентрируется на кончике УНТ, на кончик УНТ будет действовать сила  $F=q \cdot E$ , где  $q$  – заряд на кончике УНТ;  $q=\varepsilon_0 \cdot E \cdot S$ . Здесь  $E$  – электрическое поле на кончике УНТ,  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  – электрическая постоянная, а  $S$  – площадь кончика УНТ. Тогда выражение для  $F$  можно представить в виде:

$$F = \varepsilon_0 E^2 S \quad (1.7)$$

Если внешнее электрическое поле переменное с угловой  $\omega$  частотой то :

$$F = \varepsilon_0 E_m^2 \cos^2 \omega t \cdot S = \varepsilon_0 S E_m^2 \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos 2\omega t \right) \quad (1.8)$$

и движение кончика УНТ будет описываться уравнением вынужденных колебаний:

$$m_e \ddot{y} + h \dot{y} + k y = \varepsilon_0 E_m^2 S \cdot \cos^2 \omega t \quad (1.9)$$

где  $m_e$  – эффективная масса УНТ,  $m_e = 0,24m$ ,  $h$ - коэффициент силы трения,  $k$  – коэффициент жесткости. В этом случае механические колебания будут возбуждаться на двойной частоте -  $2\omega$ . Если  $2\omega = \omega_0$ , где  $\omega_0$  – собственная частота механических колебаний УНТ, то амплитуда вынужденных колебаний

УНТ резко увеличивается – наступает резонанс. Собственная частота УНТ определяется ее размерами и упругими свойствами и обычно лежит в диапазоне от сотен килогерц до мегагерц и сотен мегагерц.

Впервые механические колебания одиночной одностенной УНТ в переменном электрическом поле визуально наблюдались в просвечивающем электронном микроскопе в работе [52], причем наблюдались как основная, так и 2-я мода колебаний. На рис. 1.12 представлена фотография колеблющейся УНТ из работы [52].

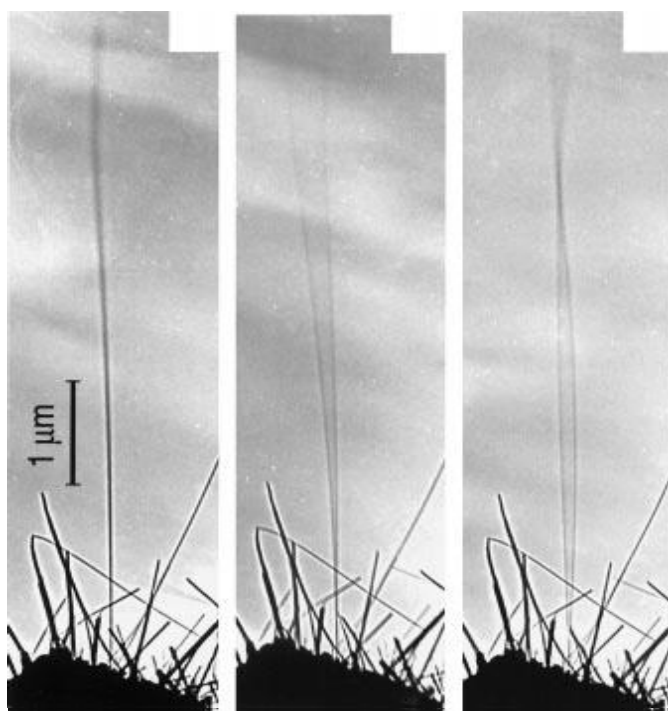


Рис. 1.12 Механические колебания одиночной УНТ [52].

На левом рисунке представлена одиночная многостенная УНТ длиной 6,25 мкм и диаметром 14,5 нм. В отсутствии переменного электрического поля наблюдаются тепловые колебания кончика УНТ. В центре и справа – колебания УНТ в переменном электрическом поле (1-я и 2-я моды колебаний). Частота основной гармоники  $f_1$  составляла 530 КГц (рисунок в центре), а частота 2-й гармоники  $f_2 = 3$  МГц (рисунок справа). В работе [52] приведена также величина модуля Юнга для этих УНТ  $E_b=0,21$  ТПа.

Наиболее интересным, и имеющим практическое применение эффект, связанный с механическими колебаниями УНТ, представляется эффект изменения автоэмиссионного тока под действием механических колебаний УНТ в присутствии слабого высокочастотного поля.

В режиме автоэлектронной эмиссии, когда свободный конец УНТ находится рядом с анодом, и между анодом и УНТ включено высокое постоянное напряжение  $V_{dc}$ , ( $V_{dc} \gg V_{ac}$ ), заряд на кончике УНТ будет определяться постоянным электрическим полем. В этом случае, сила действующая на кончик УНТ от переменного поля с частотой  $\omega$  будет равна  $F = \epsilon_0 E_{dc} \cdot E_{ac} S = \epsilon_0 E_{dc} S \cdot E_m \cdot \cos \omega t$ , где  $E_{dc}$  и  $E_{ac}$  – напряженности соответственно постоянного и переменного электрических полей. Таким образом, вынужденные механические колебания возбуждаются на частоте  $\omega$ . Механические колебания УНТ, в свою очередь, влияют на эмиссионный ток и приводят к появлению в цепи эмиссионного тока переменной составляющей за счет зависимости эмиссионного тока от положения кончика УНТ относительно анода [ 52, 75, 77]. В резонансе (при совпадении несущей частоты с собственной частотой УНТ, т.е. при  $\omega = \omega_0$ ) в цепи эмиссионного тока будет наблюдаться пик высокочастотного переменного сигнала.

Если переменное напряжение модулировано на низкой частоте, то в силу нелинейности вольтамперной характеристики УНТ, переменный сигнал возникнет не только на высокой несущей частоте  $\omega$ , но и на частоте модуляции  $\Omega$ . Таким образом, одиночная углеродная нанотрубка, находящаяся в вакуумной камере (капсуле) в режиме автоэлектронной эмиссии может служить демодулятором высокочастотного электрического сигнала.

Демодуляция высокочастотного электрического сигнала впервые была реализована в работе [77]. В этой работе эксперименты проводились на одиночной УНТ в камере просвечивающего электронного микроскопа. Была продемонстрирована демодуляция радиосигнала на частоте 251 МГц с частотной модуляцией. Однако анализировать эти результаты трудно, поскольку в статье не

приведены важные экспериментальные параметры, такие как анодное напряжение, эмиссионный ток, напряжение или мощность высокочастотного сигнала и демодулированный ток

Более подробные исследования демодуляции высокочастотного электрического сигнала описаны в статье [78]. Исследования проводились на одиночных многостенных УНТ, изготовленных в дуговом разряде. УНТ приклеивались к кончику вольфрамового острья, которое монтировалось на самодельном держателе образца в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Конструкция держателя и фотографии УНТ в ПЭМ при различных условиях приведены на рис.1.13. На рис.1.13а приведена схема держателя образца в ПЭМ, На рис. 1.13б приведена фотография исследуемой УНТ. Ее длина равна 1,3 мкм и диаметр около 30 нм. На рис. 1.13д приведена та же УНТ при протекании эмиссионного тока 10 мкА ( $V_a \approx 300\text{В}$ ). На рис.1.13 с,е,ф видны колебания УНТ при резонансе при различных  $V_{dc}$  и  $V_{ac}$ . амплитуда колебаний УНТ на рис.1.13с достигает 400нм.

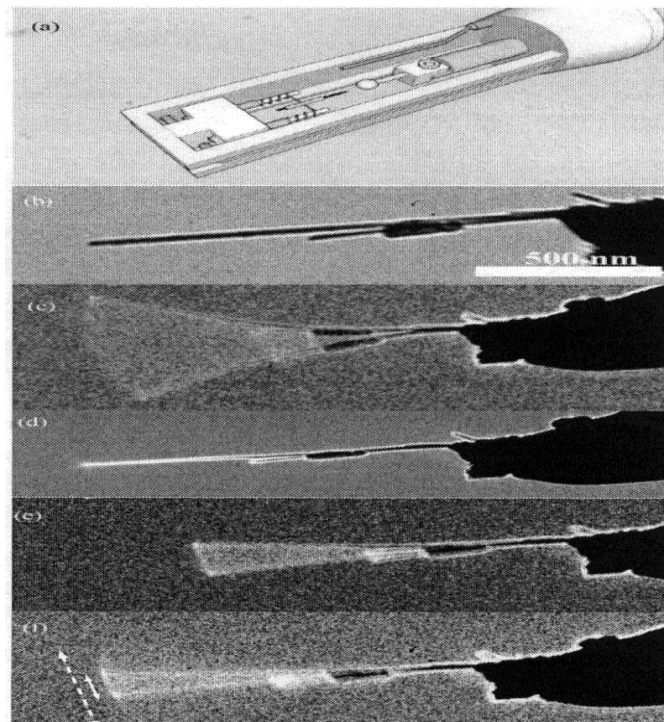


Рис.1.13. Схема держателя образца УНТ в микроскопе (а) и микрофотография УНТ в различных режимах (b - f), [78].

При протекании эмиссионного тока в несколько мкА резонансная частота составляла 82 МГц. Добротность УНТ, определенная из формы резонансного пика, была равна  $Q=800$ . Величина высокочастотного напряжения  $V_{ac}=0,2$ В соответствовала мощности  $W=0,8$  мВт ( $R=50$  Ом), а чувствительность описанного устройства была равна  $\approx 125$  нА/мВт.

Авторы статьи [78] оценили возможность использования УНТ эмиссионного устройства такого типа для приема и демодуляции электромагнитной волны с напряженностью  $E=0,2$  В/м, что соответствует электрическому полю на расстоянии 1 км от изотропной антенны мощностью 1 кВт. Согласно их оценке, амплитуда колебаний УНТ в резонансе при приеме такой волны равна  $y=0,6$  нм, что слишком мало для регистрации соответствующего сигнала в цепи эмиссионного тока. В работе [78] делается вывод, что прямое возбуждение УНТ электромагнитной волной такой величины слишком мало, чтобы произвести заметное изменение в эмиссионном токе.

Таким образом, исследования, проведенные в ряде работ, показали, что высокочастотном электрическом поле углеродные нанотрубки совершают вынужденные колебания. В режиме автоэлектронной эмиссии углеродные нанотрубки могут служить демодуляторами высокочастотного электрического сигнала. Преимуществами таких демодуляторов являются малые габариты (достаточно поместить УНТ в вакуумную капсулу) и высокая добротность  $Q$ , которая недостижима в радиотехнических схемах.

## 1.6. Выводы

Проведенный анализ показывает, что несмотря на многочисленные исследования автоэлектронной эмиссии как из отдельных, так и из массивов нанотрубок. до сих пор остается много проблем как фундаментального, так и прикладного плана. Среди этих проблем наиболее важными, по нашему мнению, являются следующие:

1. Разработка стабильных автоэлектронных эмиттеров с углеродными нанотрубками с плотностью эмиссионного тока около  $1\text{А}/\text{см}^2$ . Такие

сильноточные эмиттеры нужны для использования в мощных вакуумных СВЧ приборах для средств связи.

2. Исследования эмиссионных характеристик планарных эмиттеров с очень длинными углеродными нанотрубками с целью создания низковольтных эмиттеров с очень сильной концентрацией электрического поля у кончика нанотрубки.

3. Изучение влияния субмоноатомных и моноатомных слоев щелочных металлов на эмиссионные характеристики углеродных нанотрубок.

4. Исследования влияния высокочастотного электрического поля на автоэлектронную эмиссию из углеродных нанотрубок. Изучение этого эффекта позволит определить резонансные частоты механических колебаний эмитирующих нанотрубок и реализовать демодуляцию высокочастотного электрического поля с помощью эмиттеров с углеродными нанотрубками.

Исследования, проводимые в данной диссертации, направлены на решение описанных выше проблем.

## Глава 2

### Методика эмиссионных измерений автоэлектронных эмиттеров с углеродными нанотрубками в условиях сверхвысокого вакуума

#### 2.1. Стенд для проведения эмиссионных исследований

Для проведения исследований автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок был создан стенд, состоящий из сверхвысоковакуумной установки типа УСУ-4 ( $p \sim 10^{-9}$  Торр) и набора измерительных приборов. Сверхвысоковакуумная установка состояла из вакуумной камеры и системы откачки, включающей в себя механический безмасляный вакуумный насос типа НВМ-10 и цеолитовые насосы для откачки до вакуума  $p \sim 10^{-2}$  Торр, а также магниторазрядный (ионный) насос НМД -0,63 для получения сверхвысокого вакуума.

В вакуумной камере были установлены смотровые окна на фланцах, фланцы с токовыми вводами и универсальный манипулятор с поступательными и вращательной степенями свободы, на котором крепился держатель с исследуемым образцом. На фланцах с токовыми вводами были смонтированы анод и источники цезия и калия. При проведении исследований, описанных в 3 и 4 главах использовался анод, выполненный в виде длинного стержня из нержавеющей стали, оканчивающегося полусферой диаметром 2 мм. При выполнении эмиссионных исследований на анод подавалось высокое напряжение (до 3 кВ), и исследуемый образец располагался напротив анода. Нанесение атомов Cs и K на ОСНТ проводилось в сверхвысоком вакууме непосредственно перед измерениями вольтамперных характеристик автоэлектронной эмиссии. Источники Cs и K на основе хромата цезия, и хромата калия соответственно, находились перед образцом на расстоянии в несколько сантиметров. Источники нагревались за счет протекания через них электрического тока, При нагреве источников Cs и K, хроматы этих щелочных металлов разлагались с выделением свободных атомов Cs и K, которые испарялись и наносились на образец с ОСНТ.



В рабочем режиме моноатомный слой атомов Cs и K образовывался на поверхности образца за несколько минут.

Использование манипулятора позволяло подводить образец к аноду, или к источникам Cs и K (в зависимости от условий эксперимента) и проводить исследования эмиссионных характеристик в разных точках поверхности образцов и менять расстояние анод – образец. Обычно во время измерений расстояние анод – образец составляло 100 – 400 мкм. При таких исследованиях расстояние анод – образец определялось по лимбу манипулятора при измерениях эмиссии по отношению к показанию лимба манипулятора, при котором возникал электрический контакт между анодом и образцом, т.е. когда анод касался поверхности образца.

## **2.2. Схема измерений, приборное и программное обеспечение**

Исследования эмиссионных характеристик проводились с помощью программируемого источника высокого напряжения фирмы Кейсли (Keithley), модель 248, пикоамперметра фирмы Кейсли (Keithley), модель 6485, и персонального компьютера с адаптером интерфейса IEEE-488 (GPIB) с программным обеспечением. В ходе измерений на анод подавалось высокое напряжение от источника высокого напряжения фирмы Кейсли, модель 248, через балластное сопротивление  $R = 1 \text{ Мом}$ . Это сопротивление предохраняло всю измерительную цепь от короткого замыкания при случайном контакте анода с образцом. Эмиссионный ток измерялся с помощью пикоамперметра, модель 6485, подключенного к одному из образцов. Источник высокого напряжения и пикоамперметр соединялись GPIB кабелем через адаптер интерфейса с персональным компьютером и управлялись с его помощью.

При проведения исследований использовалась специальная программа управления приборами на базе программы Test Point фирмы СЕС. Эта программа была разработана ранее студентом МФТИ А.Бойко. На рис.2.1 представлен внешний вид рабочего окна программы.

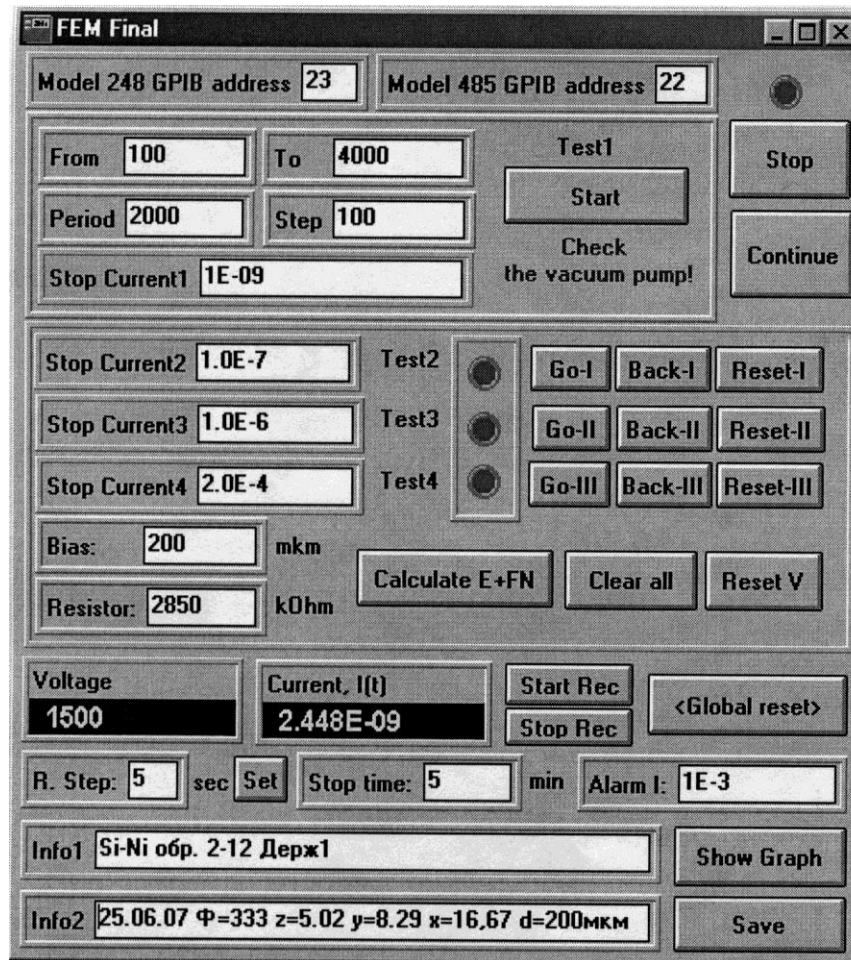
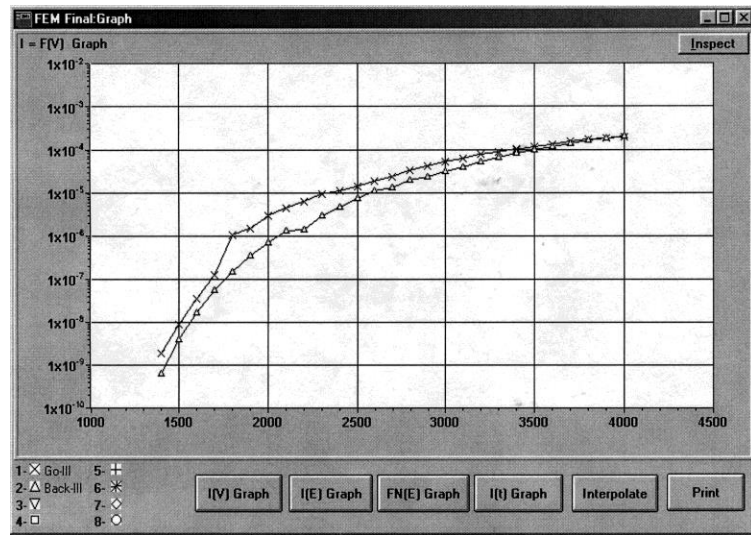


Рис. 2.1. Вид рабочего окна программы для измерения вольтамперных характеристик автоэлектронных эмиттеров.

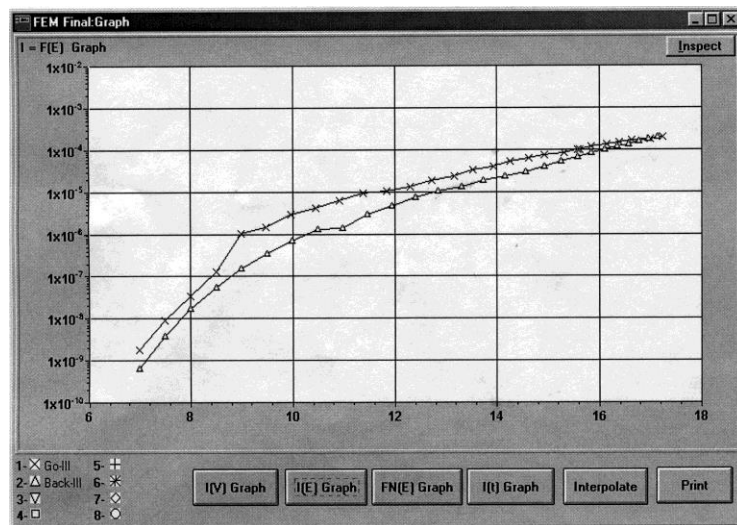
Программа работает в 5-и различных режимах:

- В 1-ом режиме (test1) на приборах выставлялись необходимые параметры – минимальный эмиссионный ток  $I_0$  и соответствующее анодное напряжение  $V_0$ .
- Во 2-ом – 4-ом режимах (test2 – test4) проводились измерения вольтамперных характеристик в 3-х заданных диапазонах эмиссионного тока с заданным шагом по напряжению. Характеристики измерялись как при увеличении, так и при уменьшении напряжения.
- В 5-ом режиме (start rec) проводились исследования зависимости эмиссионного тока от времени  $I(t)$ . При этом в рабочем окне программы указывались временной шаг и полное время измерений.

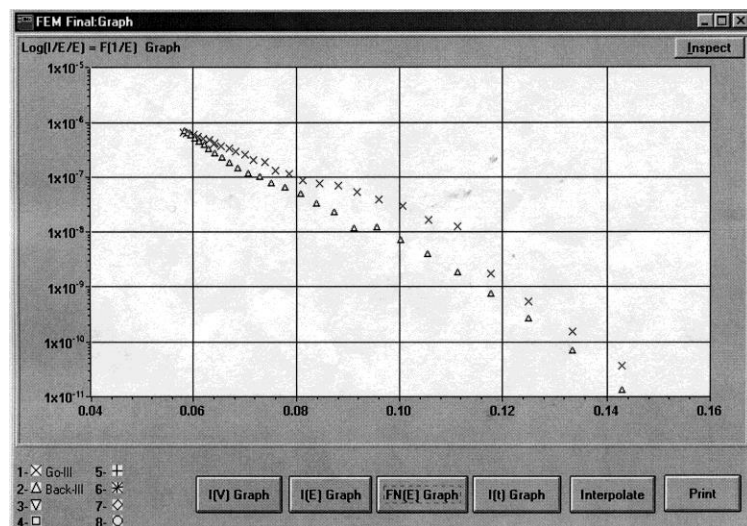
В ходе измерений вольтамперные характеристики, или зависимости  $I(t)$  демонстрировались в специальных окнах программы (см. рис.2.2).



а)



б)



в)

Рис. 2.2. Вольтамперные характеристики, измеренные с помощью программы и представленные на экране монитора компьютера в виде  $I = F(V)$  (а),  $I = F(E)$  (б), в координатах Фаулера – Нордгейма  $\log(I/E^2) = F(1/E)$  (в).

После измерения вольтамперной характеристики и зависимости эмиссионного тока от времени проводились измерения зазора между образцом и анодом указанным выше способом и значение зазора вводилось в соответствующее поле рабочего окна, после чего производились все необходимые расчеты. Программа позволяла провести пересчет вольтамперной характеристики в зависимость эмиссионного тока от среднего электрического поля, а также построить характеристику в координатах Фаулера-Нордгейма  $\log(I/E^2)=f(1/E)$ . В координатах Фаулера-Нордгейма характеристика автоматически аппроксимировалась прямой линией и рассчитывался коэффициент усиления электрического поля  $\beta$  по формуле (1.4). Все измеренные и вычисленные зависимости программа сохраняла в формате excel и выдавала в виде 4-х графиков:  $I(V)$ ,  $I(E)$ , характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма  $\log(I/E^2)=f(1/E)$  и графика зависимости  $I(t)$ , которые при необходимости могли быть выведены на печать.

Для оценки плотности тока  $j$  при локальных измерениях мы использовали выражение, приведенное в [79] для эффективной площади образца:

$$S = 2\pi RZ \left( 2^{1/n} - 1 \right) \quad (2.1)$$

где  $n = (V/I) \cdot (dI/dV)$ . В этом выражении  $R$  – радиус анода,  $Z$  – расстояние анод - образец. Формула справедлива при условии  $Z \ll 2R$ . В наших экспериментах эффективная площадь образца при измерении автоэлектронной эмиссии обычно лежала в диапазоне  $1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ .

### **2.3. Методика исследования радиочастотных характеристик эмиттеров с УНТ.**

Исследования радиочастотных характеристик эмиттеров с УНТ проводились по схеме, приведенной на рис. 2.3.

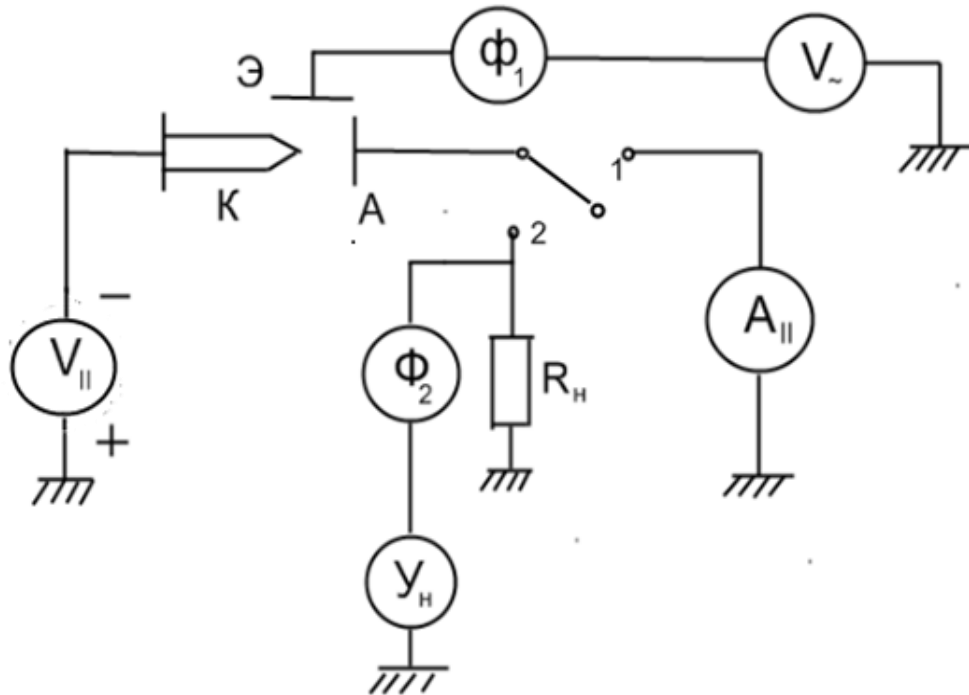


Рис. 2.3. Схема измерений радиочастотных характеристик УНТ. К – эмиттер, А – анод, Э – высокочастотный электрод,  $V_{II}$  – источник высокого напряжения Keithley 248,  $V_{\sim}$  – высокочастотный генератор Agilent 8648C,  $A_{II}$  – пикоамперметр Keithley 6485,  $У_n$  – селективный усилитель Unipan 233,  $\Phi_1$  – фильтр верхних частот,  $\Phi_2$  – фильтр нижних частот,  $R_n$  – сопротивление нагрузки.

Данная измерительная схема позволяла измерять вольтамперные характеристики эмиттеров с углеродными нанотрубками в диапазоне токов  $I > 10^{12}$  А (коммутация 1), а также радиочастотные их характеристики (коммутация 2).

Для измерения вольтамперных и частотных характеристик была изготовлена и помещена в вакуумную камеру система электродов из трёх стальных игл, представленная на рис.2.4. В центре находится толстая игла (диаметр  $d \approx 1$  мм) – анод, а сбоку под углом к аноду подходят две тонкие иглы (электроды). К одному из этих электродов подключалось высокочастотное (ВЧ) электрическое напряжение, а другой электрод соединялся с анодом. Справа видна металлическая игла, на которой закреплен исследуемый образец (эмиттер) в виде



Рис. 2.4 Фотография эмиттера, закрепленного на стальной игле (справа) и конструкция электродов в сверхвысоковакуумной камере.

кусочка аморфного углерода с УНТ, приклеенного к кончику стальной иглы проводящей вакуумной смолой.

Измерения радиочастотных характеристик проводилось на частоте модуляции  $f=1\text{КГц}$ . Расстояние между эмиттером и высокочастотным электродом составляло несколько сотен микрон.

## Глава 3

### Эмиссионные характеристики углеродных нанотрубок разного типа

#### 3.1. Автоэлектронная эмиссия из планарных автоэлектронных эмиттеров с углеродными нанотрубками в режиме большой плотности тока

Для практического использования планарных автоэлектронных эмиттеров с углеродными нанотрубками в целом ряде вакуумных электронных приборов, например, в мощных СВЧ приборах для систем связи необходимы эмиттеры, характеризующиеся стабильным во времени эмиссионным током со средней плотностью тока  $\sim 1 \text{ А/см}^2$ . Здесь под средней плотностью тока имеется в виду плотность тока, рассчитанная на площадь всего эмиттера.

В настоящем разделе описаны исследования эмиссионных характеристик углеродных нанотрубок в режиме большой плотности тока. Исследования эмиссионных характеристик автоэлектронных эмиттеров в области больших токов, как правило, усложняются сильным разогревом анода электронами, ускоренными в электрическом поле. В настоящей работе исследования эмиссионных характеристик проводились на специально изготовленных планарных эмиттерах малой площади порядка  $\sim 10^{-3} \text{ см}^2$ , для которых достичь режимов больших плотностей тока эмиссии можно было уже при сравнительно малых токах эмиттера, вызывающих лишь относительно слабый разогрев анода ускоренными в зазоре эмиттер – анод электронами. Для этих эмиттеров при средних плотностях тока  $j \sim 1 \text{ А/см}^2$  величина полного эмиссионного тока эмиттера, как правило, не превышала  $\sim 10^{-3} \text{ А}$ . Разогрев анода при этом определялся выделением на аноде сравнительно малой мощности, не превышавшей 2 – 3 Вт. Это позволяло минимизировать механические деформации анода из-за его разогрева при протекании эмиссионного тока, что способствовало повышению стабильности тока эмиссии.

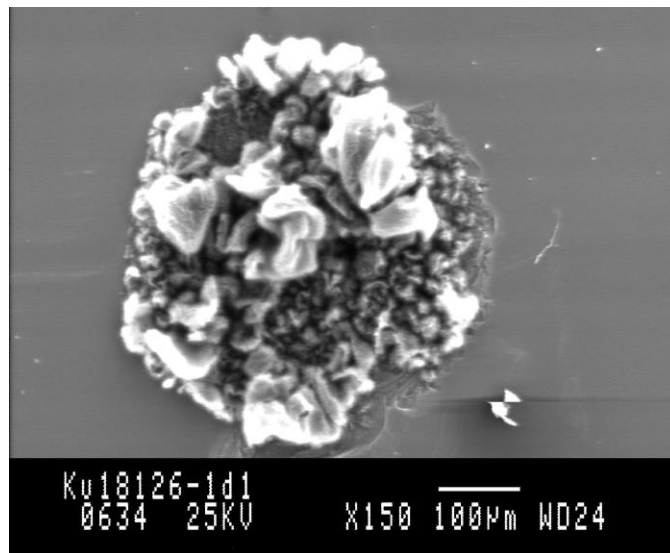
Исследуемые планарные автоэлектронные эмиттеры малой площади ( $\sim 10^{-3} \text{ см}^2$ ) с углеродными нанотрубками были изготовлены в КФТИ РАН в

группе Е.Ф. Куковицкого в ходе совместных исследований с ИРЭ РАН. Эти эмиттеры были выращены на кремниевых подложках, на которые предварительно избирательно по площади был нанесен катализатор – тонкая пленка Ni. На нанесенных на Si подложку пленках Ni катализатора, методом химического осаждения углерода из газовой фазы, с использованием продуктов разложения полиэтилена в качестве источника углерода, были выращены углеродные слои с нанотрубками [80]. Выращенные углеродные слои с нанотрубками диаметром ~ 300 - 500 мкм находились вблизи центров подложек из Si. Форма и размеры слоёв приблизительно соответствовали формам и размерам тонких пленок Ni катализатора. Размер кремниевой подложки был ~10x9 мм<sup>2</sup>, а площадь слоя никелевого катализатора  $S \sim 10^{-3}$  см<sup>2</sup>. Именно площадь катализатора определяла площадь выращенного углеродного слоя и площадь эмиттера.

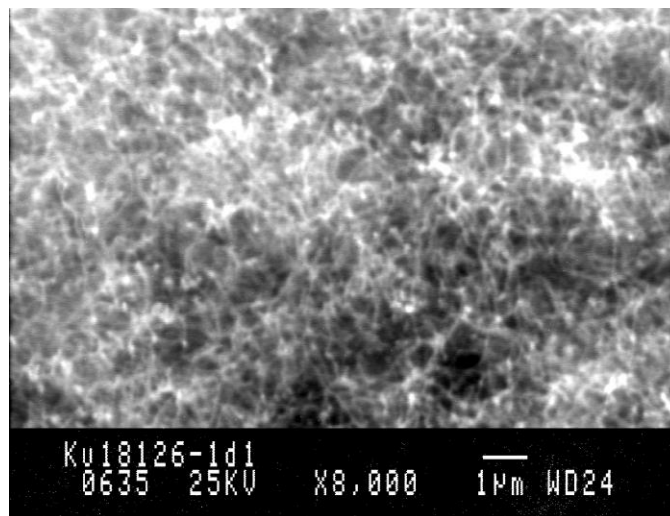
На рис. 3.1 а, б в качестве примера представлены изображения типичного эмиттера с углеродными нанотрубками, полученные с помощью растрового электронного микроскопа при разных увеличениях. На рис. 3.1а представлена микрофотография образца, сделанная с малым увеличением. Из микрофотографии следует, что углеродный слой с нанотрубками на этом образце представляет собой фигуру близкую к кругу со средним диаметром около 450 мкм. Площадь этой фигуры приблизительно равна  $S \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>.

На рис. 3.1б приведена микрофотография участка поверхности образца, изображенного на рис. 3.1а, сделанная с большим увеличением. Как видно на рис. 3.1б, эмиттер состоит из множества переплетенных между собой углеродных нанотрубок длиной от нескольких микрон до десятков микрон. Диаметр таких нанотрубок по нашим данным, полученным в [44] на сходных образцах, составляет несколько десятков нанометров. Исследования этих слоев в растровом электронном микроскопе были выполнены в ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН А.Б. Ормонтом.





а)



б)

Рис. 3.1. Изображение планарного автоэлектронного эмиттера малой площади с углеродными нанотрубками, полученное с помощью растрового электронного микроскопа. а - малое увеличение, б - большое увеличение.

Вольтамперные характеристики одного из таких эмиттеров приведены на рис. 3.2. На рис. 3.2а представлены вольтамперные характеристики эмиссионного тока для двух образцов в координатах  $I = f(E_{cp})$ , где  $E_{cp}$  – среднее электрическое поле в области между эмиттером и анодом:  $E_{cp} = V/d$ , где  $V$  – приложенное напряжение, а  $d$  – расстояние между анодом и эмиттером. На рис. 3.2б эти же характеристики перестроены в координатах Фаулера – Нордгейма ( $\log(I/E_{cp}^2) = f(1/E_{cp})$ ).

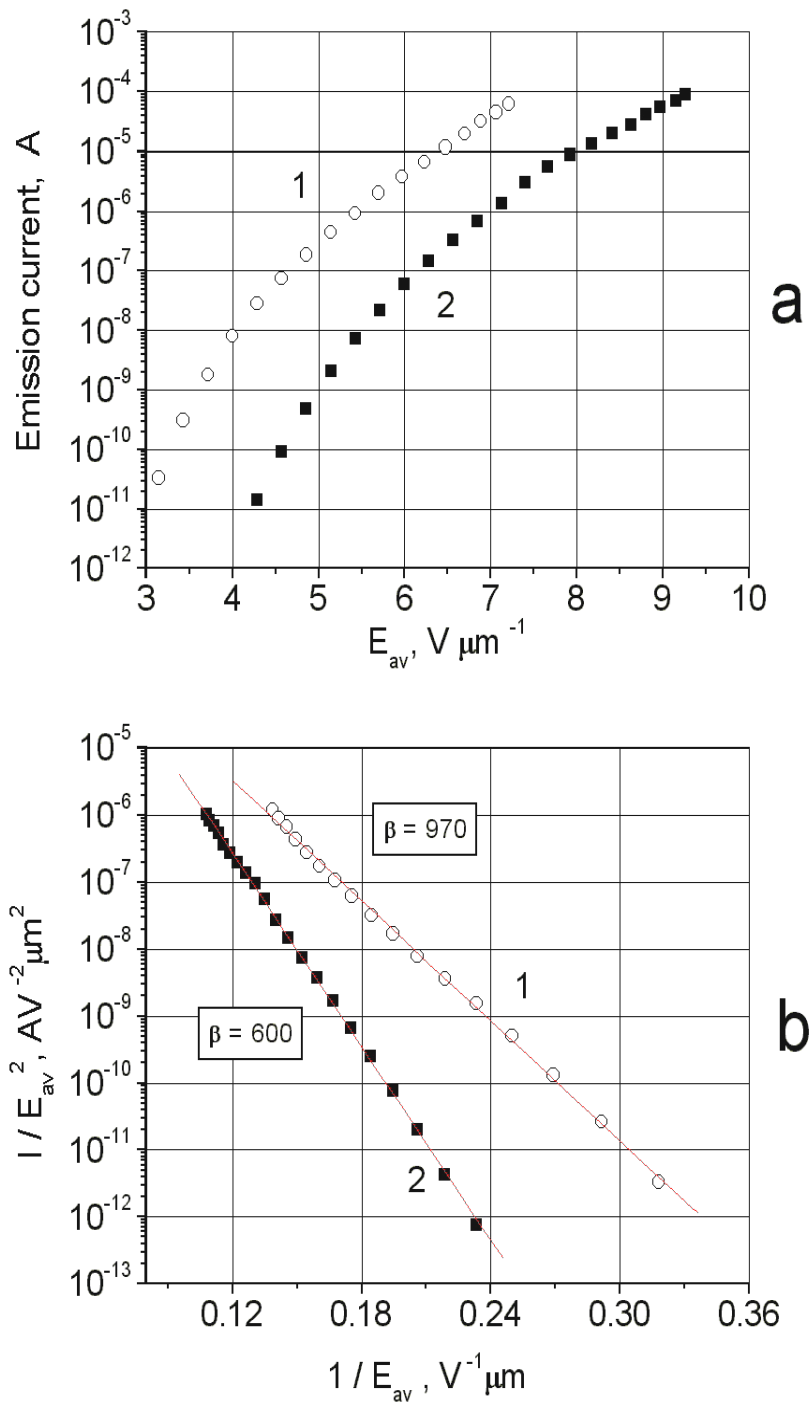


Рис. 3.2. Вольтамперные характеристики одного из эмиттеров с УНТ: а) – в координатах  $I = f(E_{cp})$ , б) – в координатах Фаулера-Нордгейма. ( $\log(I/E_{cp}^2) = f(1/E_{cp})$ ).

Как видно из рис. 3.2б, вольтамперные характеристики в таких координатах укладываются на прямую линию при изменении величины эмиссионного тока на 6 порядков величины, т.е. соответствуют теории Фаулера – Нордгейма [81].

Измеренные вольтамперные характеристики анализировались в рамках теории Фаулера – Нордгейма с целью определения основного параметра эмиттера – коэффициента усиления электрического поля  $\beta$ . Для определения  $\beta$  использовалась следующая формула:

$$\beta = \frac{2,83 \cdot 10^3 \varphi^{3/2}}{B} \quad (3.1)$$

Здесь  $B$  – наклон вольтамперной характеристики в координатах Фаулера – Нордгейма, а  $\varphi$  – работа выхода. Величина  $B$  определялась путем линейной аппроксимации вольтамперных характеристик в координатах Фаулера – Нордгейма с помощью компьютерной программы «Origin». Работа выхода УНТ предполагалась равной  $\varphi=4,7\text{эВ}$ , как у графита. Как было указано в разделе 1.4.3, такое значение  $\varphi$  приводится в большинстве статей по автоэлектронной эмиссии из УНТ. Для данных образцов коэффициент  $\beta$  равнялся 970 и 600 соответственно. Средняя плотность эмиссионного тока  $j_{cp}$  определялась по формуле  $j_{cp} = I/S$ , где  $S$  – площадь эмиттера, определенная по данным, полученным в РЭМ. На рис. 3.3 в качестве примера приведена зависимость  $j_{cp}(t)$  для одного из исследованных эмиттеров.

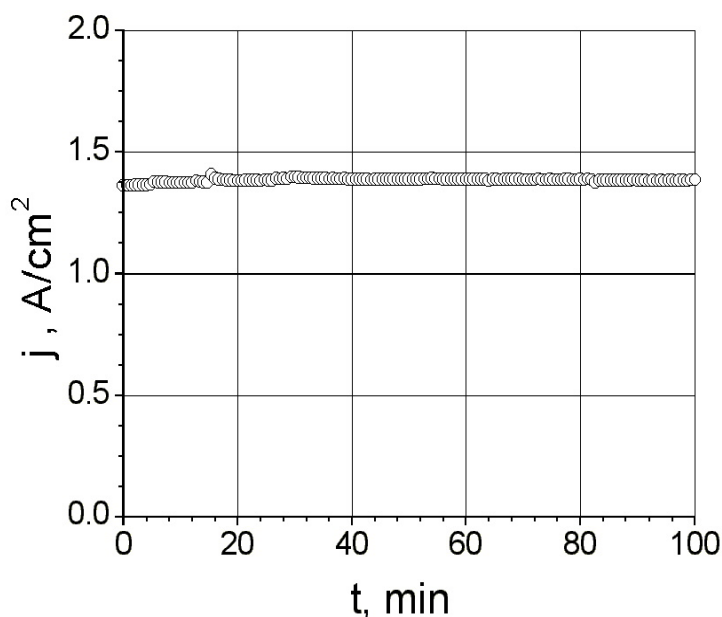


Рис.3.3. Зависимость плотности автоэмиссионного тока от времени для одного из эмиттеров с УНТ.

В измерительную цепь было включено нагрузочное сопротивление  $R_L = 2,8 \text{ М}\Omega$  для ограничения максимального тока в цепи при случайном пробое и замыкании. Для этого образца площадь  $S \approx 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$ , эмиссионный ток  $I = 0,82 \text{ мА}$ , а средняя плотность эмиссионного тока  $j_{\text{ср}} \approx 1,37 \text{ А/см}^2$ . Измерения зависимости  $j_{\text{ср}}(t)$  для данного эмиттера проводились в течение 100 мин. За время измерений средняя плотность тока увеличилась на 1,6%, т.е. низкочастотный дрейф плотности тока составил  $\approx 1\%/час$ . Отчасти, этот дрейф мог быть связан с удлинением анода за счет его разогрева, и уменьшением зазора анод – эмиттер.

Для количественной оценки быстрых флюктуаций эмиссионного тока мы использовали величину относительной флюктуации плотности тока  $\delta j_{\text{отн}}$  и определили ее как отношение стандартного отклонения плотности тока  $\delta j = SD$  к средней величине плотности тока  $j_{\text{ср}}$ :

$$\delta j_{\text{отн}} = \delta j / j_{\text{ср}} \quad (3.2)$$

Для определения величины  $\delta j = SD$  мы анализировали экспериментальные зависимости  $j(t)$  методом линейной регрессии. Такой анализ проводился с помощью программы “Origin 6.0”. Для данного эмиттера величина относительной быстрой флюктуации плотности эмиссионного тока приблизительно равна  $\delta j_{\text{отн}} \approx 0,5 \%$ . В таблице 1 приведены параметры 5-и исследованных в настоящей работе эмиттеров на основе УНТ в режиме большой плотности тока.

**Таблица 1. Параметры пяти исследованных образцов автоэлектронных эмиттеров с УНТ, обладающих большой плотностью эмиссионного тока.**

| № обр. | $S, \text{ см}^2$   | $I, \text{ мА}$ | $j, \text{ А/см}^2$ | $\beta$ | $\delta j_{\text{отн}}$ |
|--------|---------------------|-----------------|---------------------|---------|-------------------------|
| 1      | $7 \cdot 10^{-4}$   | 0.6             | 0.86                | 1430    | 0,1%                    |
| 2      | $6 \cdot 10^{-4}$   | 0.39            | 0.65                | 2600    | 0,5%                    |
| 3      | $6 \cdot 10^{-4}$   | 0.82            | 1.37                | 970     | 0,5%                    |
| 4      | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 0.58            | 0.39                | 1130    | 0,7%                    |
| 5      | $6 \cdot 10^{-4}$   | 0.84            | 1.4                 | 770     | 0,4%                    |

При средней плотности эмиссионного тока в десятые доли  $A/cm^2$  и более, мы наблюдали интенсивное излучение видимого света нанотрубками, связанное с их разогревом протекающим током эмиссии.

На рис. 3.4. приведена фотография, на которой зарегистрировано такое световое излучение от сильно разогретых (ярко-оранжевое свечение) нанотрубок, находящихся на поверхности эмиттера. Слева на фотографии виден сферический анод диаметром 2 мм, нагретый током эмиссии до состояния красного свечения (за счет энергии ускоренных в зазоре эмиттер – анод электронов). Справа на эмиттере (на фоне отражения разогретого анода от полированной кремниевой подложки образца) виднеется совокупность пятен в виде светящегося кольца – светящиеся нанотрубки в эмиттере. Диаметр кольца даже превосходит размер этого планарного эмиттера, определенный с помощью растрового микроскопа (см. рис. 3.5).

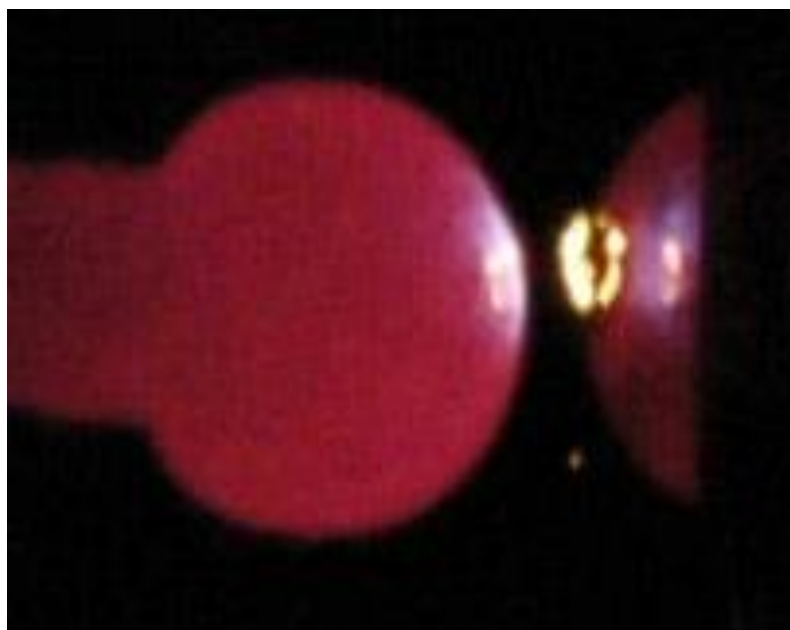


Рис.3.4. Фотография сферического анода и работающего в режиме больших плотностей эмиссионного тока планарного автоэлектронного эмиттера с испускающими свет сильно разогретыми нанотрубками, эмитирующими электроны.

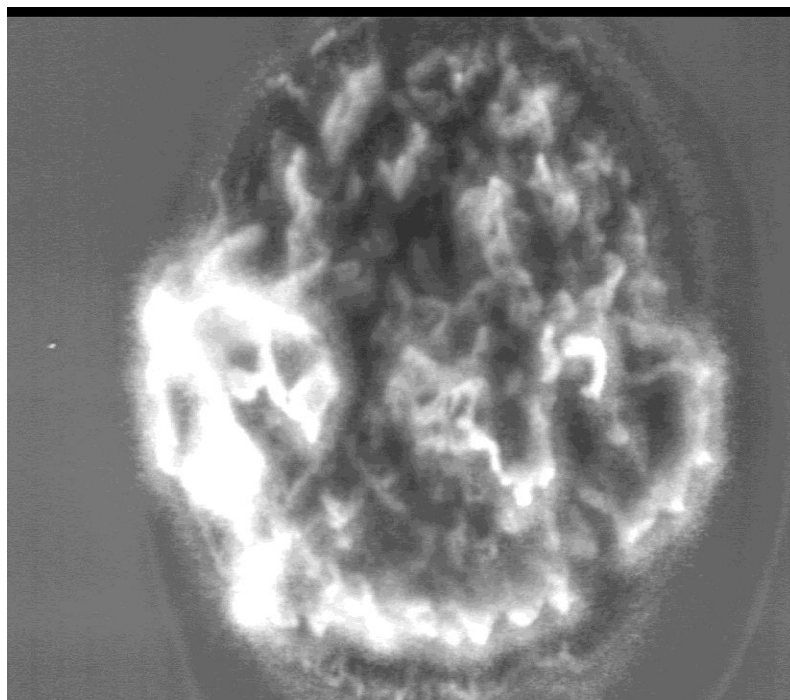


Рис. 3.5. Микрофотография эмиттера с УНТ, сделанная в растровом микроскопе при малом увеличении.

Это по-видимому связано с тем, что при больших плотностях тока в эмиссии могут участвовать нанотрубки, выросшие вне круглой пленки никеля, рядом с ней. Такие нанотрубки наблюдались с помощью растрового микроскопа при большом увеличении недалеко от пленки никеля на подложке. Они характеризовались меньшей концентрацией, чем нанотрубки на никелевой пленке, но достаточной, чтобы эффективно эмитировать электроны, особенно тогда, когда плотность эмитирующих нанотрубок в эмиттере над пленкой Ni существенно уменьшалась. Сравнение изображений на рис. 3.4 и рис. 3.5. показывает, что не вся поверхность эмиттера покрыта нанотрубками, эффективно излучающими видимый свет, т.е. участвующими в эффективной эмиссии электронов, т.е. эмиттер сильно неоднороден.

### 3.2. Автоэлектронная эмиссия из планарных слоев с очень длинными и редкими одностенными нанотрубками.

Важнейшим параметром автоэлектронных эмиттеров является коэффициент усиления электрического поля  $\beta$ , который представляет собой отношение электрического поля вблизи кончика нанотрубки к среднему электрическому полю в пространстве эмиттер – анод, т.е. показывает, во сколько раз нанотрубки усиливают (концентрируют) электрическое поле. Именно эмиттеры с большой величиной  $\beta$  являются низковольтными эмиттерами. Создание таких эмиттеров является важнейшей практической задачей.

Величина  $\beta$  определяется как формой наотрубок (их длиной, радиусом и формой острий), так и их пространственным расположением в слое. Для редко расположенных на подложке нанотрубок (нанотрубок с малой концентрацией в слое) можно пренебречь уменьшением электрического поля у кончиков нанотрубок, вызванным экранированием соседними нанотрубками. В этом случае в первом приближении можно использовать аппроксимацию  $\beta \approx H/r$ , где  $H$  – высота нанотрубок, а  $r$  – их радиус. Таким образом, используя длинные углеродные нанотрубки, редко расположенные на подложке, можно создать автоэлектронные эмиттеры с очень большой величиной  $\beta$ ,

Нами были проведены исследования эмиссионных характеристик таких слоев с углеродными нанотрубками, изготовленных в Институте Проблем Химической Физики РАН в группе А.В. Крестинина. Слои были выращены методом химического осаждения из газовой фазы при  $T=1050^\circ\text{C}$  на кварцевых подложках, покрытых частицами оксалата железа (катализатор). Микрофотография такого слоя, полученная в растровом электронном микроскопе, приведена на рис.3.6. Длина нанотрубок (нанонитей) достигала сотен микрон и более, а их диаметр был равен 50 – 100 нм. Исследования в просвечивающем электронном микроскопе, проведенные в Институте Кристаллографии РАН и Оксфордском Университете под руководством Н.А. Киселева и Дж. Хатчисона показали, что эти объекты представляют собой одностенные нанотрубки диаметром 2 – 4 нм, покрытые толстым слоем аморфного углерода.

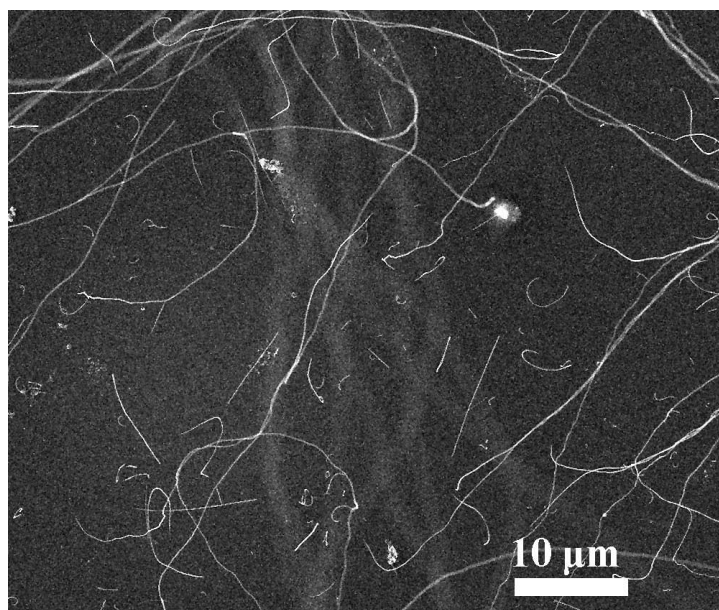


Рис. 3.6. Структура поверхности планарного эмиттера с очень длинными и редкими нанотрубками, сделанная в РЭМ.

Зависимости эмиссионного тока от среднего электрического поля  $E_{cp}$ , измеренные в нескольких точках двух образцов планарных слоев с очень длинными и редкими нанотрубками (нанонитями) в координатах  $I=f(E_{cp})$  представлены на рис. 3.7а. Эти же вольтамперные характеристики, перестроенные в координатах Фаулера – Нордгейма приведены на рис.3.7б. Как видно из рисунка 3.7а, для всех кривых имеют место очень низкие значения порогового электрического поля  $E_{cp}$ . Для образца 1 эмиссионный ток на уровне  $10^{-11}$  А возникал при среднем электрическом поле  $E_{cp} = 0,07 - 0,14$  В/мкм и достигал 10 мкА при  $E_{cp} = 0,16 - 0,3$  В/мкм (кривые 1-3). Для образца 2 эмиссионный ток возникал при среднем электрическом поле  $E_{cp} = 0,35 - 0,4$  В/мкм и достигал 10 мкА при  $E_{cp} = 0,85 - 0,9$  В/мкм (кривые 4-5). Характеристики на рис. 3.7б прямолинейны в координатах Фаулера - Нордгейма во всем диапазоне токов. Из наклона этих характеристик, используя формулу (3.1) мы определили коэффициент усиления электрического поля  $\beta$  для этих образцов. Для образца 1  $\beta = 25000 - 45000$ , а для образца 2  $\beta = 7000 - 8000$ .



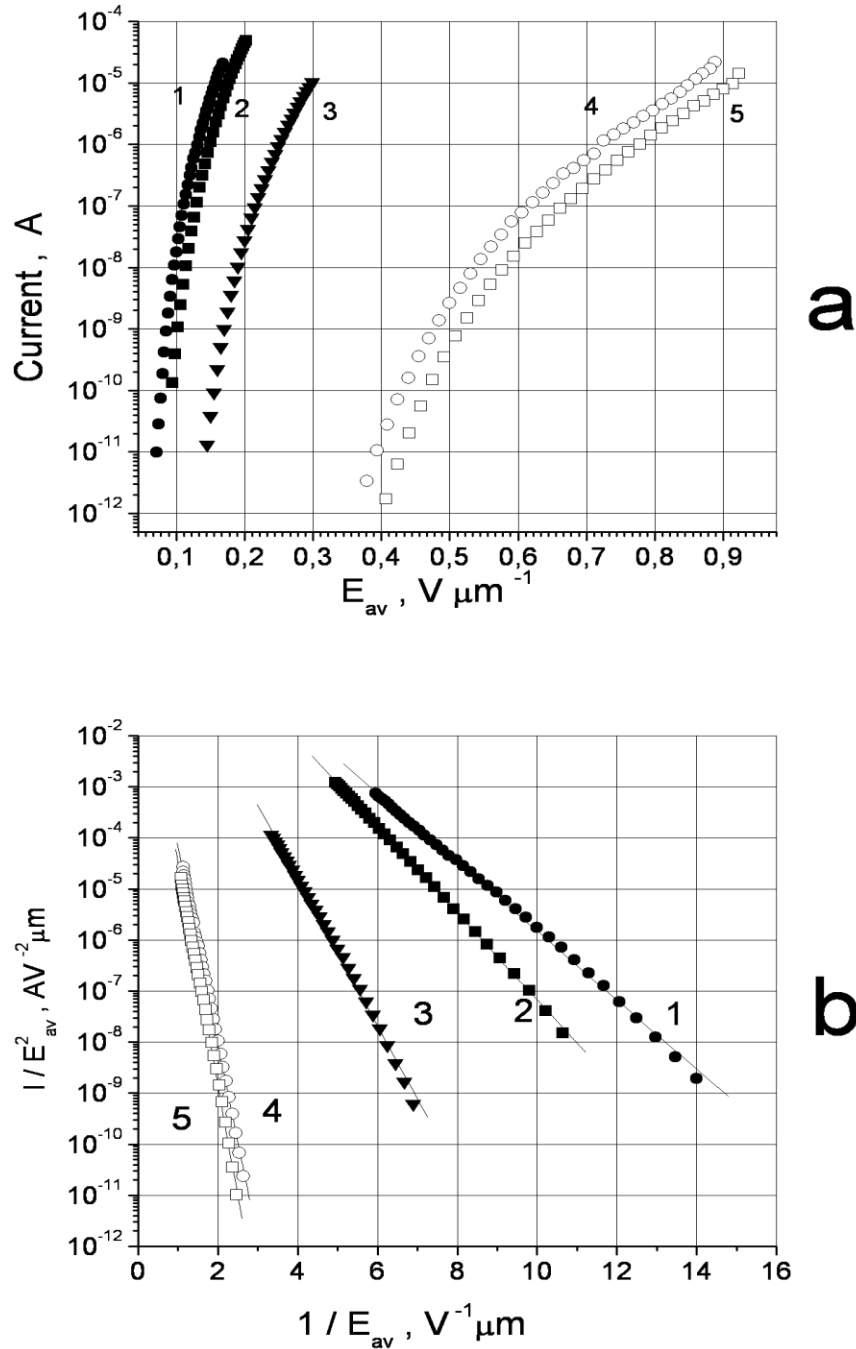


Рис.3.7. Вольтамперные характеристики двух образцов с очень длинными и редкими нанотрубками: а) – в координатах  $I = f(E_{cp})$ , б) – в координатах Фаулера-Нордгейма. ( $\log(I/E_{cp}^2) = f(1/E_{cp})$ ).

Эти значения  $\beta$  примерно на порядок превышают величины, обычно приводимые в литературе для планарных слоев с углеродными нанотрубками.

На таких образцах мы также наблюдали интенсивное свечение эмитирующих нанотрубок/нанонитей, нагретых эмиссионным током. На рис.3.8 приведена фотография двух светящихся нанотрубок/нанонитей, вытянутых электрическим полем по направлению к сферическому аноду. Диаметр анода 2мм, а длина УНТ около 1 мм. Яркое свечение видно невооруженным глазом.

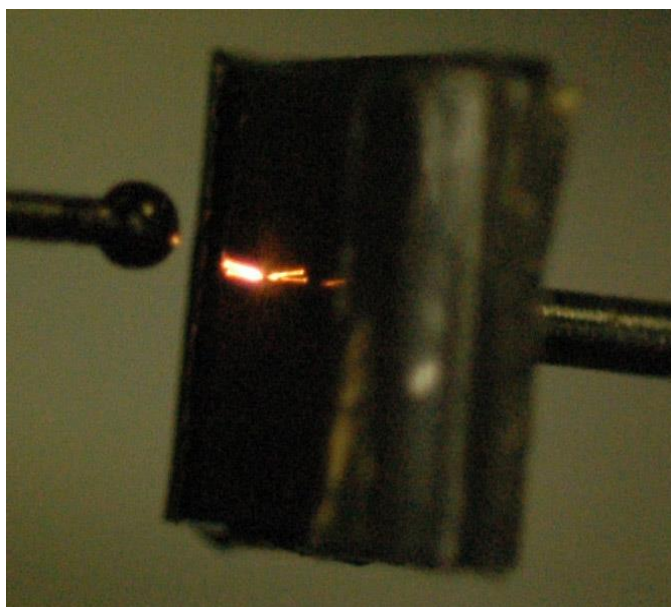


Рис. 3.8. Фотография двух светящихся нанотрубок, нагретых эмиссионным током.

Измерения с помощью оптического пирометра показали, что температура вытянутых светящихся нанотрубок в слое достигает 1000–1100 С°. Ранее сообщалось лишь о слабом свечении нанотрубок при эмиссионных токах  $\approx 1$  мкА.

В некоторых случаях мы наблюдали только одну светящуюся нанотрубку. Это дало основание полагать, что именно эта нанотрубка вносила основной вклад в эмиссионный ток, и позволило нам вычислить величину плотности тока  $j$ , которая представляет интерес для практического использования слоев на основе углеродных нанотрубок в качестве автоэмиссионных катодов. Для нанотрубки диаметром 50 нм при токе эмиссии 100 мкА мы получили  $j \approx 5 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>.

Углеродные нанотрубки вытягиваются к аноду вследствие действия электростатической силы, на кончики нанотрубок [44, 82, 83]. Величину электростатической силы  $F$ , действующей на кончик отдельной нанотрубки, можно оценить по следующей формуле.

$$F = 1/2 \cdot \varepsilon_0 \cdot E^2 \cdot S \quad (3.3)$$

здесь  $F$  выражена в ньютонах,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость в Ф/м и  $S$  - площадь кончика нанотрубки в м<sup>2</sup>. Для такой оценки мы приняли, что  $E=3 \cdot 10^9$  В/м,  $S=2 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup> ( $D=50$ нм),  $\varepsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м, и получили, что  $F \approx 8 \cdot 10^{-8}$  Н.

Мы сравнили величину электростатической силы  $F$  с весом  $P$  одной длинной нанотрубки с длиной  $L=1$ мм и диаметром  $D=50$ нм. Удельный вес нанотрубки был принят равным удельному весу графита. Расчитав  $P$  по стандартной формуле, мы получили, что  $P \approx 2 \cdot 10^{-14}$  Н, т.е. почти на 7 порядков меньше, чем электростатическая сила.

В наших экспериментах влияние электростатических сил для образцов с длинными нанотрубками приводило к касанию нанотрубки анода при большом зазоре анод – эмиттер и позволяло измерить длину основной эмиттирующей нанотрубки. Эксперименты проводились следующим образом. Вначале анод отводился от образца на большое расстояние ( $d = 3,5$ мм для области 1 с  $\beta = 45000$ ) и проводились измерения вольтамперных эмиссионных характеристик. При таком зазоре вольтамперные характеристики в диапазоне 250 – 600 В подчинялись формуле Фаулера – Нордгейма. Затем напряжение уменьшалось до 100В и анод приближался к образцу до появления большого тока. Для области 1 большой ток (80мкА при балластном сопротивлении 1,1 МΩ) возникал при зазоре анод – эмиттер  $d = 2,3$ мм. Важно отметить, что при этом вольтамперная характеристика зазора анод – образец становилась линейной с величиной сопротивления  $R = 235$  КΩ. (см. рис. 3.9).

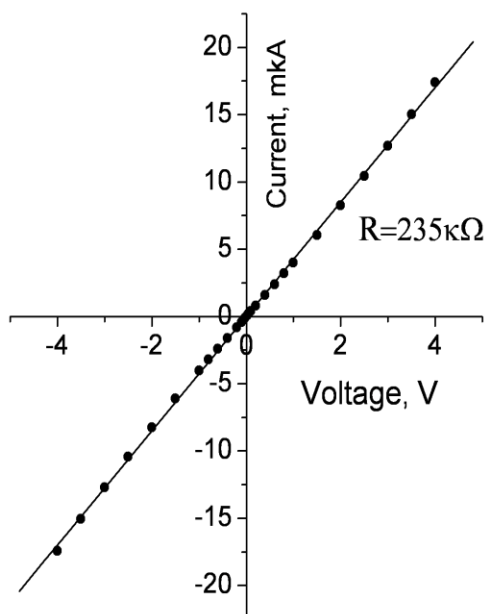


Рис.3.9. Вольтамперная характеристика при механическом контакте нанотрубка-анод.

Мы полагаем, что при таком зазоре происходит касание анода нанотрубки, вытянутой к аноду под действием электростатических сил. Измеренное сопротивление  $R = 235 \text{ K}\Omega$  соответствует сопротивлению нанотрубки длиной 2,3 мм. Линейное сопротивление такой нанотрубки приблизительно равно  $100 \text{ }\Omega/\text{мкм}$ .

Определив таким образом длину эмитирующей нанотрубки, и зная ее диаметр из электронно-микроскопических исследований, мы смогли рассчитать величину коэффициента усиления электрического поля  $\beta$  для данной области образца с  $\beta_{\text{эксн}} = 45000$ . Вычисление величины  $\beta$  по уточненной формуле  $\beta = 1,2 \cdot (2,5 + H/r)^{0,9}$  [84] дает  $\beta_{\text{расч}} = 35000$  ( $H=2,3\text{мм}$ ,  $r=25\text{нм}$ ). Таким образом, расчетная величина  $\beta$  близка к экспериментальной величине. Небольшое различие величин  $\beta$  может быть связано с отличием формы кончика данной нанотрубки от полусферической формы.

### 3.3. Выводы

1. На планарных автоэлектронных эмиттерах с углеродными нанотрубками, изготовленных в КФТИ РАН получен стабильный эмиссионный ток с плотностью тока до  $1,4 \text{ A}/\text{см}^2$ . Средняя относительная флюктуация эмиссионного тока для

разных образцов лежала в диапазоне 0,1 – 0,7 %. Анализ вольтамперных характеристик таких эмиттеров на основе теории Фаулера-Нордгейма позволил определить коэффициент усиления электрического поля  $\beta$ , который лежал в диапазоне  $\beta = 770-2600$ .

2. На планарных автоэлектронных эмиттерах с углеродными нанотрубками обнаружено сильное излучение света, возникающее при протекании по эмиттирующим нанотрубкам больших эмиссионных токов. Пространственное распределение интенсивности этого излучения дало возможность определить участки эмиттера, откуда исходит основная эмиссия электронов.

3. На планарных слоях с длинными и редкими нанотрубками/нанонитями (ОСНТ, покрытые слоем аморфного углерода), изготовленных в ИПХФ РАН получена низковольтная автоэлектронная эмиссия с коэффициентом усиления электрического поля  $\beta \approx 45000$ . Это значение примерно на порядок превышает величины, обычно приводимые в литературе для углеродных нанотрубок.

Вольтамперная характеристика таких эмиттеров прямолинейна в координатах Фаулера – Нордгейма, а экспериментальные величины  $\beta$  соответствуют теоретическому значению.

4. Показано, что под действием электростатических сил исследуемые нанотрубки/нанонити вытягиваются по направлению к аноду. Проведенная оценка показывает, что величина электростатической силы, действующей на кончики таких нанотрубок  $F \approx 8 \cdot 10^{-8}$  Н, и на много порядков величины превышает вес самих нанотрубок.

5. Обнаружено, что одиночные нанотрубки/нанонити (ОСНТ, покрытые слоем аморфного углерода), при протекании больших эмиссионных токов нагреваются до яркого свечения, видимого невооруженным глазом. При этом плотность эмиссионного тока  $j$  для единичной нанотрубки диаметром 50 нм достигает величины  $j \approx 5 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>.

## Глава 4

### Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия и калия

#### 4.1 Введение

Нанесение атомов щелочных металлов (цезия, калия) на углеродные нанотрубки приводит к интеркаляции атомов металлов в нанотрубки и существенно меняет их электронные свойства: изменяется плотность электронных состояний и уменьшается работа выхода [65, 67, 68, 85, 86]. В случае одностенных нанотрубок (ОСНТ) интеркаляция атомов щелочных металлов происходит в пучки ОСНТ между индивидуальными нанотрубками внутри пучка, а для многостенных нанотрубок (МСНТ) - между соседними слоями внутри МСНТ, если в них имеются дефекты. Эти эффекты приводят к увеличению тока автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок при нанесении на них атомов щелочных металлов. Увеличение эмиссионного тока наблюдалось на ОСНТ при нанесении Cs [70] и K [87] и на МСНТ при нанесении Cs [87]. В данной работе мы провели исследования автоэлектронной эмиссии из слоев с ОСНТ после нанесения на них атомов Cs и K и обнаружили, что нанесение Cs на ОСНТ, предварительно обработанные атомами калия, не только резко увеличивает величину эмиссионного тока, но и существенно меняет форму вольтамперной характеристики автоэлектронной эмиссии - вольтамперная характеристика в координатах Фаулера-Нордгейма становится резко нелинейной. Мы провели также исследования эмиссионных характеристик МСНТ до и после нанесения на них атомов Cs в сверхвысоком вакууме и обнаружили значительно более сильное увеличение эмиссионного тока и снижение работы выхода, чем в работе [87].

## 4.2. Исследования автоэлектронной эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия и калия

Исследуемые ОСНТ были изготовлены в обычном дуговом процессе в гелиевой атмосфере с Ni/Y катализатором. После синтеза материала с ОСНТ проводилась его очистка. Очищенный материал содержал 50 – 70% ОСНТ. Слои ОСНТ получались осаждением на фильтр из раствора очищенных ОСНТ и приклеиванием их к кремниевой пластинке с помощью эпоксидной смолы. Таким образом были получены планарные слои с ОСНТ на кремниевых подложках размером  $\approx 1 \times 1 \text{ см}^2$ . Слои были изготовлены А.В.Крестининым в ИПХФ РАН. На рис.4.1 представлена микрофотография планарного слоя ОСНТ. Микрофотография получена в растровом электронном микроскопе в ИРЭ РАН А.М. Смоловичем. На рисунке видны пучки нанотрубок различного диаметра.

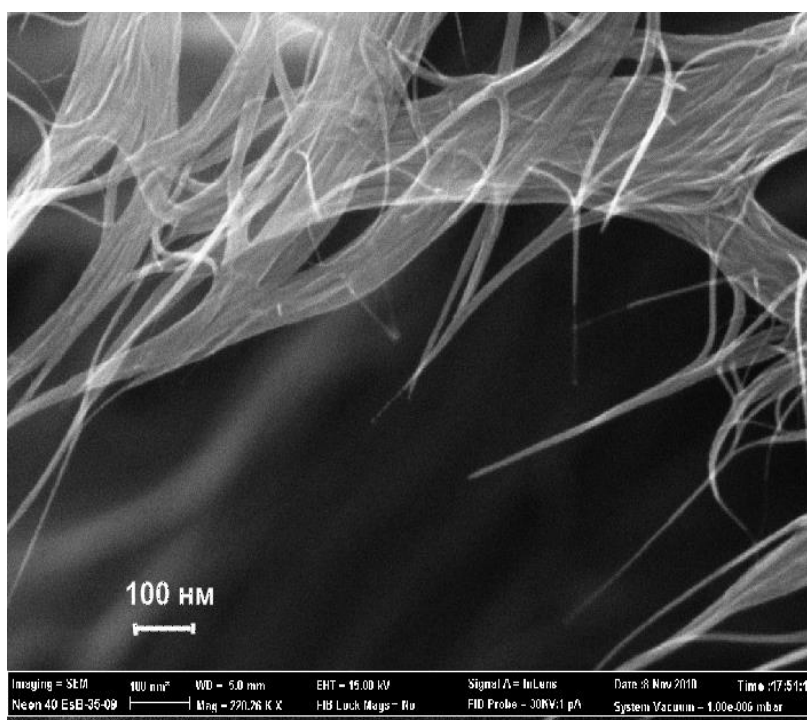


Рис.4.1 Микрофотография планарного слоя с ОСНТ. Микрофотография получена в растровом электронном микроскопе.

В рамках данной работы были проведены две серии экспериментов по исследованию влияния атомов цезия на эмиссионные характеристики слоев ОСНТ. В первой серии эксперименты начинались с очистки кончиков ОСНТ прогревом эмиссионным током 200 – 300 мкА (плотность тока составляла несколько десятых А/см<sup>2</sup>) в течение 10 – 20 минут. После этого на очищенные ОСНТ наносились атомы Cs. На рис.4.2 представлены вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии для одного из образцов. Характеристики приведены в координатах  $\lg I = f(E_{av})$ , (рис. 4.2a) и в координатах Фаулера – Нордгейма ( $\lg I/E_{av}^2 = f(1/E_{av})$ ), (рис. 4.2b). Здесь  $E_{av}$  – среднее электрическое поле в промежутке анод – эмиттер.  $E_{av} = V/d$ , где  $V$  – приложенное напряжение, а  $d$  – расстояние анод – эмиттер. Характеристика 1 соответствует эмиссии из ОСНТ, очищенных прогревом эмиссионным током, а характеристика 2 измерена после нанесения атомов Cs на очищенные ОСНТ. Как видно из рисунка, характеристики для этого образца являются прямолинейными в координатах Фаулера – Нордгейма, т.е. соответствуют этой теории, развитой для автоэлектронной эмиссии из проводников. Прямолинейность характеристик сохраняется и после нанесения Cs на ОСНТ.

Анализируя эти характеристики на основе теории Фаулера – Нордгейма и используя формулу (3.1), мы определили для очищенного образца величину коэффициента усиления электрического поля  $\beta = E/E_{av}$ , где  $E$  – локальное электрическое поле вблизи кончика нанотрубок. Полагая, что для ОСНТ работа выхода  $\varphi_I = 4,7$  эВ, как у графита, мы получили, что  $\beta = 2800$ . Нанесение Cs резко увеличивает величину эмиссионного тока и сдвигает вольтамперную характеристику в сторону меньших средних электрических полей. Пороговое электрическое поля  $E_{th}$  (поле, при котором эмиссионный ток  $I_e = 10^{-9}$  А) уменьшается от 1,2В/мкм до 0,8В/мкм. Величина  $\beta$  определяется структурой слоя с ОСНТ. Поэтому нанесение атомов Cs на ОСНТ не меняет величину  $\beta$ , но уменьшает их работу выхода.



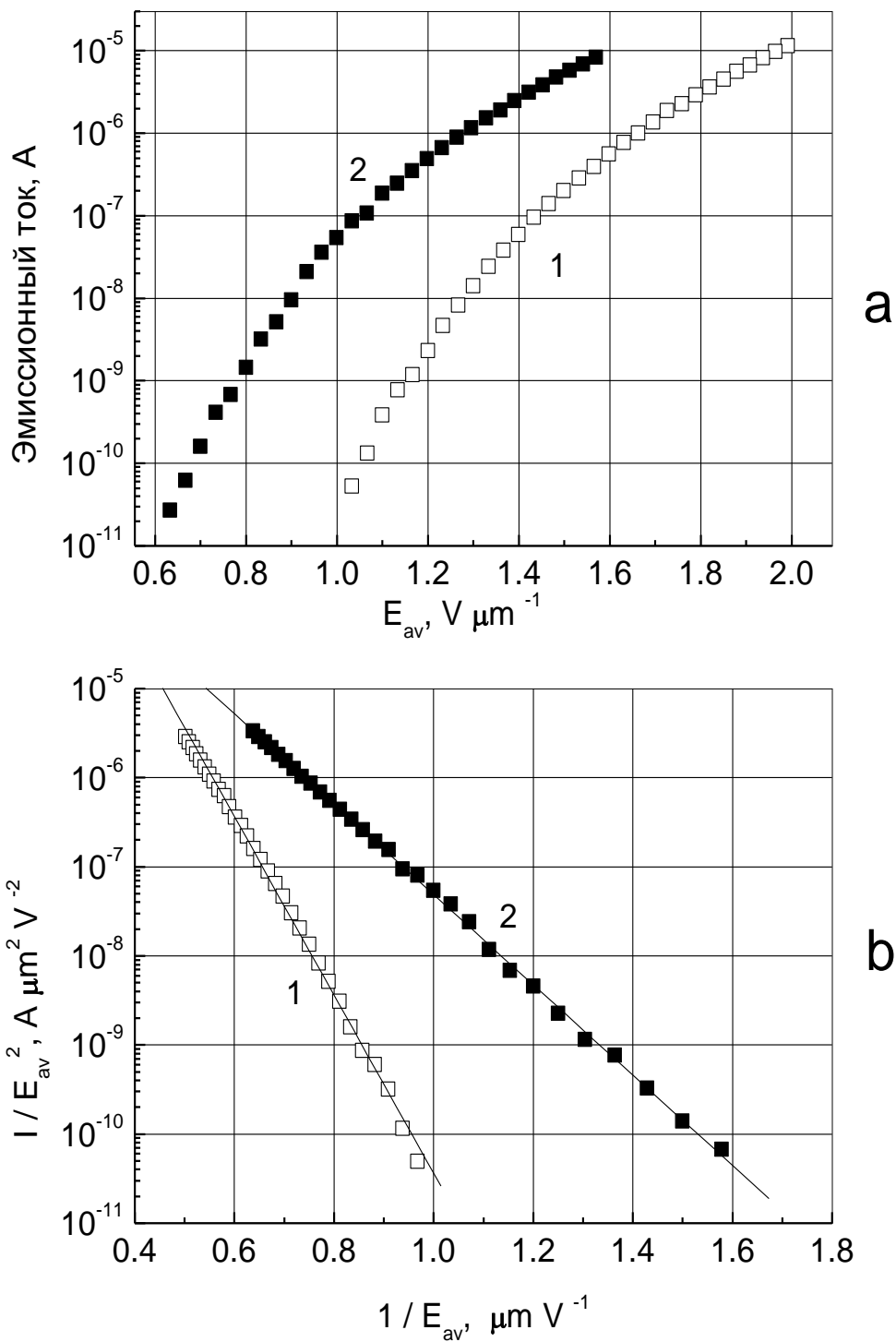


Рис.4.2 Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из слоя с ОСНТ после очистки кончиков ОСНТ эмиссионным током (1) и после нанесения атомов Cs на очищенные ОСНТ (2) в координатах  $\lg I=f(E_{av})$  (a). Те же характеристики, перестроенные в координатах Фаулера-Нордгейма (b).

Для определения работы выхода мы использовали формулу

$$\varphi = \left( \frac{\beta \cdot B}{2,83 \cdot 10^3} \right)^{2/3} \quad (4.1)$$

Здесь  $B$  - наклон вольтамперной характеристики в координатах Фаулера – Нордгейма, а  $\beta$  - коэффициент усиления электрического поля. Величина  $B$  определялись путем линейной аппроксимации вольтамперных характеристик в координатах Фаулера – Нордгейма с помощью компьютерной программы «Origin».

Используя формулу (4.1), мы определили, что характеристике 2 соответствует величина работы выхода, равная  $\varphi_2(\text{Cs})=3\text{эВ}$ . При увеличении времени работы источника Cs работа выхода ОСНТ уменьшается вплоть до  $\varphi_3(\text{Cs})=2,7\text{эВ}$ .

Во 2-ой серии эксперименты также начинались с очистки кончиков ОСНТ прогревом эмиссионным током 200 – 300 мкА в течение 10 – 20 минут, однако в отличие от 1-ой серии, после этого на ОСНТ наносились атомы К, а затем атомы Cs. На рис. 4.3 представлены вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии для одного из образцов с ОСНТ после нанесения атомов К и Cs. Характеристики приведены в координатах  $\log I=f(E_{av})$  – рис.4.3а и в координатах Фаулера-Нордгейма – рис.4.3б. Характеристика 1 соответствует эмиссии из ОСНТ, очищенных прогревом эмиссионным током, характеристики 2 и 3 измерены после нанесения различного количества атомов К, а характеристика 4 - после нанесения атомов Cs на ОСНТ, покрытые атомами К. Длительность работы источника К в случае измерения характеристики 3 в 4 раза превышает длительность работы источника К в случае характеристики 2. Это означает, что для характеристики 3 количество атомов К значительно больше.

Как видно из рис. 4.3, нанесение калия приводит к увеличению эмиссионного тока и сдвигу вольтамперных характеристик в сторону меньшего среднего электрического поля (рис.4.3а). При этом характеристики остаются прямолинейными в координатах Фаулера - Нордгейма (рис. 4.3б).

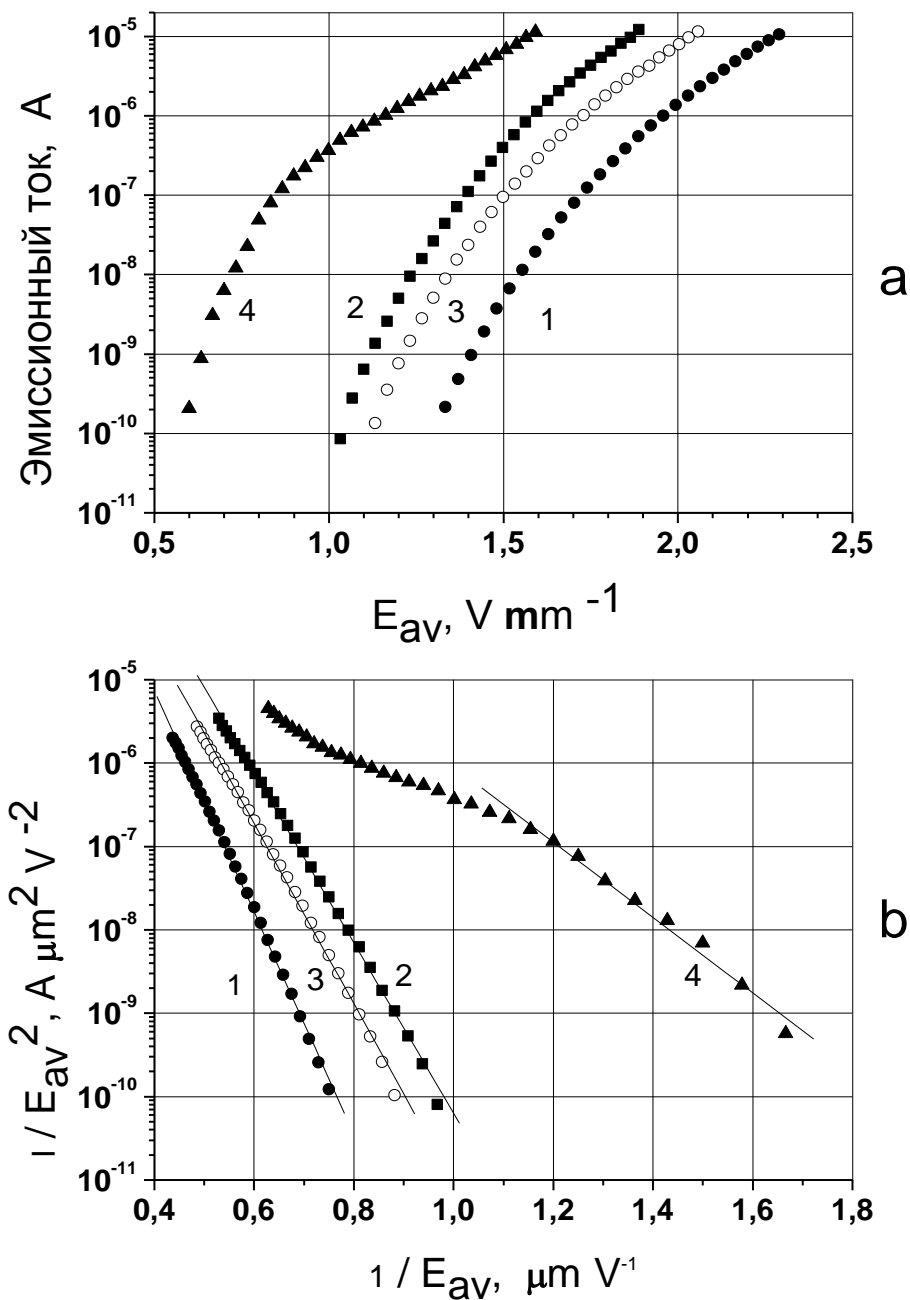


Рис.4.3 (а) Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из слоя с ОСНТ после очистки кончиков ОСНТ эмиссионным током (1), после нанесения различного количества атомов К на очищенные ОСНТ (2,3) и после нанесения атомов Cs на ОСНТ, покрытые атомами К (4).

Анализируя эти характеристики на основе теории Фаулера - Нордгейма, используя формулу (4.1) и предполагая, что работа выхода очищенных ОСНТ  $\varphi_1 = 4,7\text{эВ}$ , мы определили работу выхода ОСНТ, соответствующую

характеристикам 2 и 3. Характеристика 2 соответствует минимальной работе выхода ОСНТ, покрытых атомами К. В этом случае  $\varphi_2(K) = 3,95\text{эВ}$ . При дальнейшем увеличении количества атомов К на ОСНТ (увеличении времени работы источника К) работа выхода системы ОСНТ-К увеличивается, и для характеристики 3  $\varphi_3(K) = 4,1\text{эВ}$ .

Наиболее интересный результат, полученный в ходе экспериментов, приведенных на рис.4.3, состоит в том, что нанесение атомов Cs на ОСНТ, покрытые атомами К не только резко увеличивает эмиссионный ток и сдвигает вольтамперную характеристику в сторону меньшего  $E_{av}$ , но и изменяет форму вольтамперной характеристики. Характеристика для системы ОСНТ-К-Cs не соответствует теории Фаулера-Нордгейма. Она становится нелинейной в координатах Фаулера-Нордгейма. Причины нелинейности этой характеристики мы обсудим ниже.

В ходе дальнейших экспериментов после нанесения атомов К и Cs на ОСНТ кончики ОСНТ вновь очищались прогревом эмиссионным током 200 – 300 мкА в течение 10 – 20 минут и на очищенные ОСНТ наносились атомы Cs. Вольтамперные характеристики эмиссионного тока после такой обработки ОСНТ приведены на рис.4.4 в координатах  $\log I = f(E_{av})$  (рис.4.4 а) и в координатах Фаулера – Нордгейма (рис.4.4b). Как видно из рис. 4.4.b, вольтамперная характеристика эмиссионного тока для образца с ОСНТ, после нанесения К и Cs и очистки прогревом эмиссионным током, (характеристика 1) является прямолинейной в координатах Фаулера – Нордгейма. После нанесения атомов Cs на такие образцы величина эмиссионного тока резко увеличивается, а вольтамперная характеристика в координатах Фаулера – Нордгейма (характеристика 2) становится существенно нелинейной, причем нелинейность гораздо более резкая, чем для характеристики 4 (рис.4.3.) при нанесении Cs на ОСНТ с К. В области малых токов ( $I < 2 \cdot 10^{-8}\text{А}$ ) эмиссионный ток резко увеличивается с ростом  $E_{av}$ , однако затем рост тока замедляется и в координатах Фаулера – Нордгейма наблюдается плато (рис.4.4b).

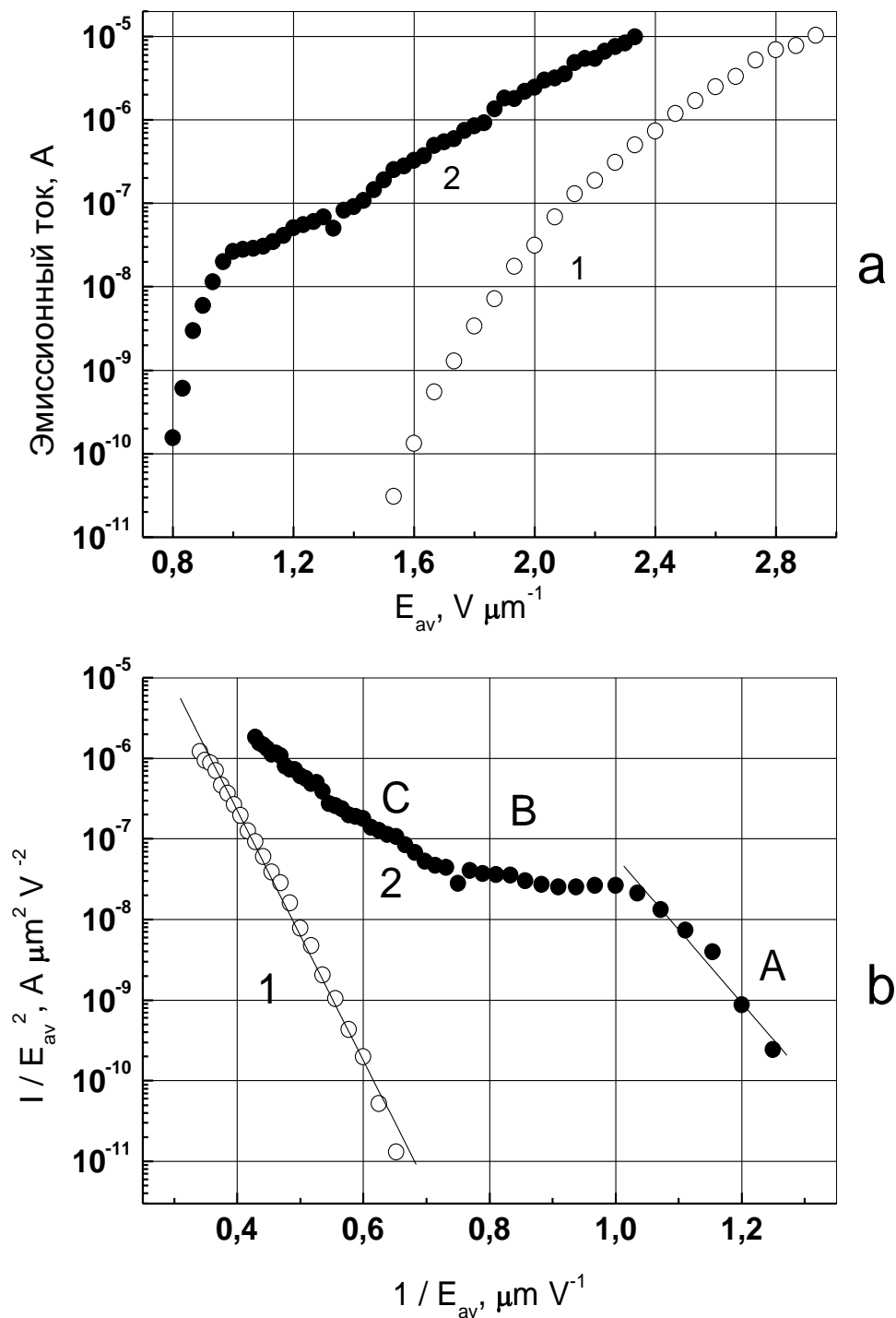


Рис.4.4 (а) Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из слоя с ОСНТ в координатах  $(\lg I=f(E_{av}))$  после нанесения атомов К и Cs на очищенные ОСНТ и дополнительной очистки кончиков ОСНТ эмиссионным током (1) и после последующего нанесения атомов Cs на очищенные ОСНТ (2). (б) Те же характеристики, перестроенные в координатах Фаулера-Нордгейма.

При дальнейшем увеличении  $E_{av}$  снова наблюдается рост эмиссионного тока. Таким образом, вольтамперная характеристика эмиссионного тока для такого слоя с ОСНТ с нанесенными на них атомами Cs (рис. 4.4.b) состоит из 3-х областей: область **A** для малых эмиссионных токов, которая характеризуется быстрым ростом тока с электрическим полем, область **B**, для которой в координатах Фаулера – Нордгейма наблюдается плато, и область **C**, в которой вновь происходит рост тока.

### 4.3. Анализ и обсуждение полученных результатов

Согласно многочисленным исследованиям адсорбции щелочных металлов на тугоплавких металлах [88], щелочные металлы адсорбируются в виде положительных ионов и уменьшение работы выхода  $\Delta\phi$  поверхности при этом обусловлено скачком потенциала на двойном электрическом слое, образованном заряженными адсорбированными атомами и электронами, сосредоточенными в приповерхностной области твердого тела. При малой концентрации адсорбированных атомов  $n$  (много меньше монослоя) величина  $\Delta\phi$  пропорциональна поверхностной концентрации атомов. Вся зависимость  $\phi(n)$  представляет собой кривую с довольно глубоким минимумом, который достигается при субмоноатомном покрытии, а с образованием плотного монослоя изменение работы выхода в основном завершается [88]. Описанная модель основана на том, что потенциал ионизации щелочных металлов меньше, чем работа выхода тугоплавких металлов, и они адсорбируются на поверхность таких металлов в виде положительных ионов. Поскольку работа выхода УНТ больше, чем потенциал ионизации атомов щелочных металлов, следует принять, что эти атомы, адсорбируются на УНТ в виде положительных ионов. Мы полагаем, что модель снижения работы выхода при адсорбции щелочных металлов, развитая для тугоплавких металлов [88], справедлива и при нанесении таких металлов на УНТ.

Ещё в 60-х годах прошлого века в ряде работ было обнаружено, что вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из полупроводников

p-типа (Ge, Si) нелинейны в координатах Фаулера-Нордгейма [89 - 91]. Такие характеристики объяснялись появлением вблизи кончика полупроводникового эмиттера (острия) p-n перехода за счет проникновения в полупроводник электрического поля и возникновения вблизи поверхности области n-типа. Мы полагаем, что нелинейные вольтамперные характеристики в координатах Фаулера – Нордгейма, полученные во 2-ой серии экспериментов для образцов с ОСНТ с нанесенными атомами К и Cs (характеристика 4 на рис. 4.3b), а также с атомами Cs, нанесенными на систему ОСНТ-К-Cs после ее очистки длительным прогревом эмиссионным током (характеристика 2 на рис.4.4b) объясняются тем же механизмом, как для случая полупроводниковых эмиттеров p-типа (Ge, Si). По видимому, в этих образцах эмитирующие ОСНТ обладают полупроводниковой проводимостью p-типа, возникающей вследствие интеркаляции атомов К и Cs в ОСНТ, и на их кончиках возникает p-n переход за счет проникновения в ОСНТ электрического поля и возникновения вблизи поверхности области n-типа. Основываясь на образовании p-n перехода, вид вольтамперной характеристики для кривой 2 на рис. 4.4. объясняется следующим образом. В области малых токов (область **A**) имеет место эмиссия из зоны проводимости. В этой области падение напряжения на p-n переходе отсутствует. В области **B** на p-n переходе падает заметная часть анодного напряжения и рост тока замедляется или практически прекращается (плато). В области **C** происходит пробой p-n перехода и вследствие этого рост концентрации носителей в приповерхностной области, приводящий к росту эмиссионного тока.

В работе [85] сообщалось, что нанесение К на ОСНТ, полученные методом лазерной абляции, резко меняет его проводимость. Можно предположить, что нанесение К и Cs на ОСНТ, полученные в электрической дуге, меняет не только величину проводимости – возникает проводимость p-типа. Прогрев ОСНТ эмиссионным током вызывает сильную интеркаляцию атомов К в пучки ОСНТ и может усиливать эффект трансформации типа проводимости ОСНТ.

#### 4.4. Исследования автоэлектронной эмиссии из многостенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия

Исследования проводились на планарных эмиттерах с МСНТ, изготовленных методом химического осаждения углерода из газовой фазы на ситалловой подложке с металлическим катализатором. Эти образцы были изготовлены Л. М. Бучневым в НИИ “Графит”. На рис. 4.5 представлена микрофотография участка поверхности одного из таких эмиттеров, полученная в растровом электронном микроскопе в ИРЭ РАН А.М. Смолвичем. На рисунке видны МСНТ с открытым концом диаметром около 40 нм, среди которых некоторые МСНТ почти прямые (слегка изогнутые).

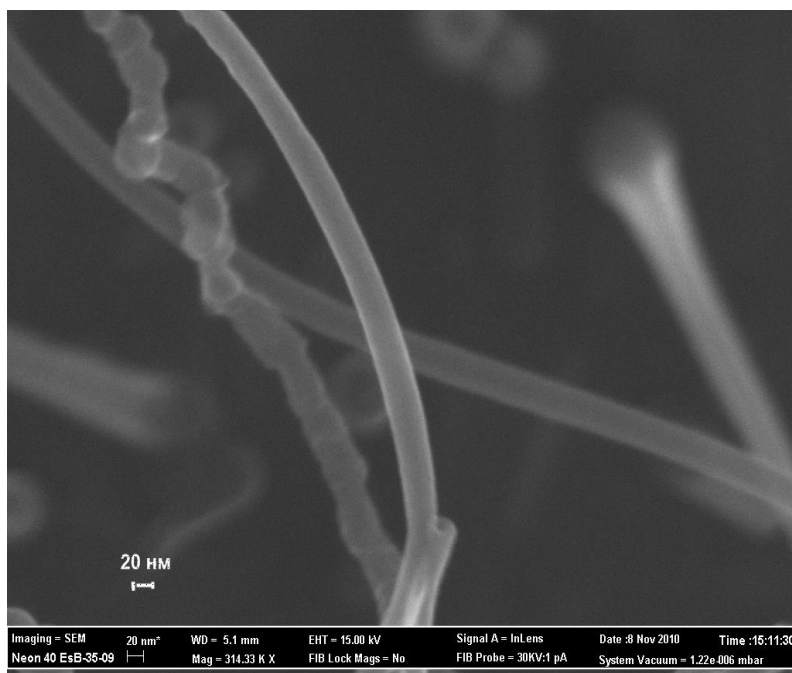


Рис.4.5 Микрофотография слоя МСНТ, полученного методом химического осаждения углерода из газовой фазы.

Эксперименты по нанесению атомов Cs на эмиттеры с МСНТ начинались с «тренировки» эмиттера – выдержки его при эмиссионном токе  $I \approx 50 \mu\text{A}$  в течение нескольких десятков минут до получения воспроизводимой вольтамперной характеристики. Вольтамперные характеристики эмиссионного тока для эмиттера с МСНТ, измеренные до и после первого нанесения атомов Cs приведены на



рис 4.6. На рис 4.6а характеристики приведены в координатах  $\lg I=f(E_{av})$ , а на рис 4.6б в координатах Фаулера - Нордгейма  $\lg I/E_{av}^2=f(1/E_{av})$ .

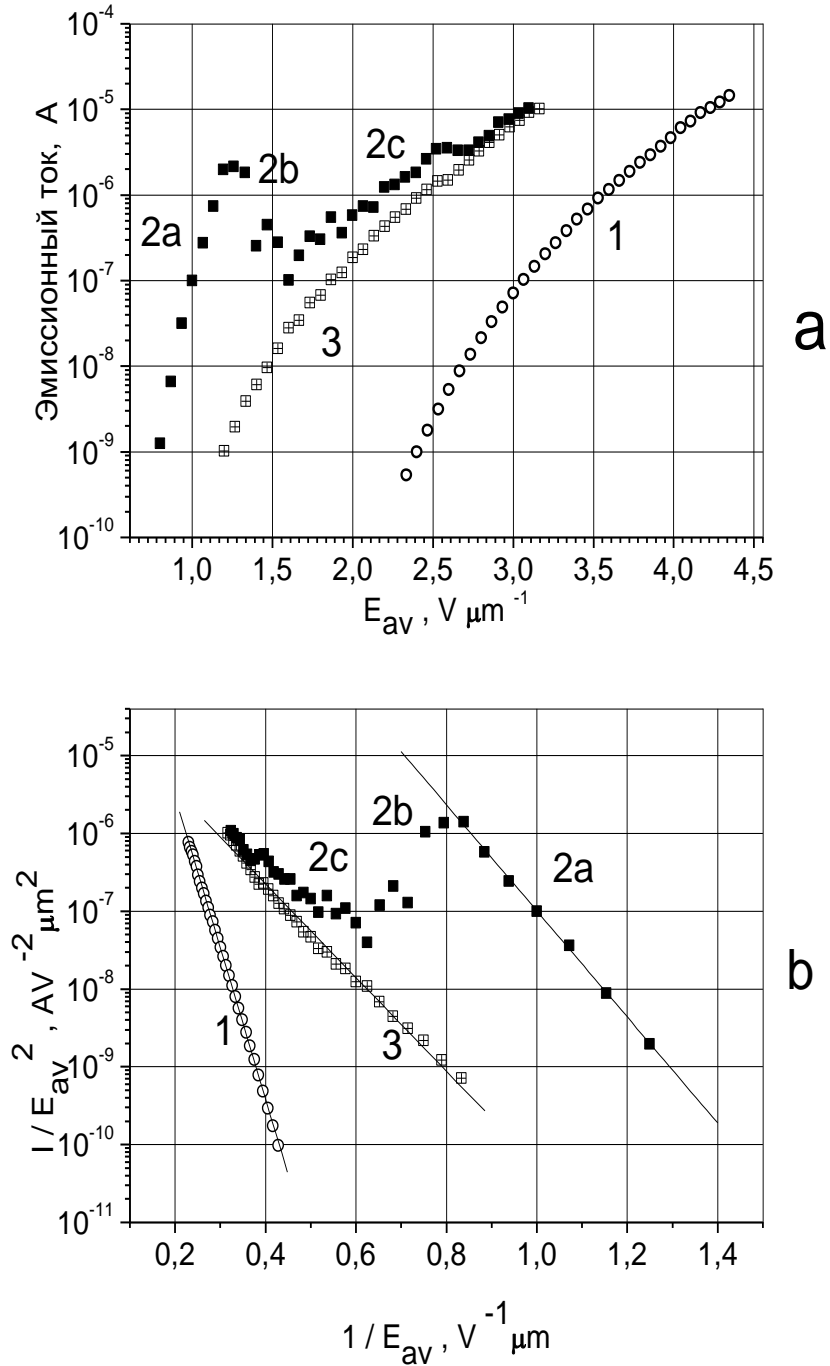


Рис. 4.6. Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из слоя с МСНТ до (1) и после (2,3) первого нанесения атомов Cs. Данные приведены в координатах  $\lg I=f(E_{av})$  - (a) и в координатах Фаулера-Нордгейма - (b).

Здесь  $I$  - эмиссионный ток, а  $E_{av}$  - среднее электрическое поле в промежутке анод – эмиттер;  $E_{av} = V/d$ , где  $V$  - приложенное напряжение, а  $d$  – расстояние анод – эмиттер. Характеристика 1 соответствует эмиссии из эмиттера с МСНТ до нанесения атомов Cs. Как видно на рис. 4.6b, эта характеристика является прямолинейной в координатах Фаулера – Нордгейма.

Нанесение атомов Cs на МСНТ приводит к сильному сдвигу порогового электрического поля  $E_{th}$  ( поле, при котором эмиссионный ток  $I_e = 10^{-9}$  А) в сторону меньших полей от 2,4В/мкм до 0,8В/мкм (характеристика 2 на рис.4.6). Эта характеристика получена после нанесения атомов Cs в течение 10 минут, что соответствует минимальной величине порогового поля  $E_{th}$ . Характеристика 2 соответствует эмиссионному току, измеренному при первом включении напряжения после нанесения Cs на эмиттер с МСНТ. Эта характеристика состоит из 3-х частей. Вначале, при эмиссионном токе  $I_e \leq 10^{-6}$  А наблюдается резкое увеличение эмиссионного тока с ростом  $E_{av}$  (часть 2a). Эта часть кривой 2 в координатах Фаулера-Нордгейма (рис 4.6b) укладывается на прямую линию, т.е. соответствует этой теории. При дальнейшем увеличении  $E_{av}$  рост эмиссионного тока  $I_e$  замедляется и даже наблюдается спад  $I_e$  (часть 2b). При последующем увеличении  $E_{av}$  вновь наблюдается рост эмиссионного тока (часть 2c). Повторно измеренная вольтамперная характеристика эмиссионного тока для МСНТ-Cs (кривая 3 рис. 4.6b ) вновь прямолинейна, т.е. соответствует теории Фаулера – Нордгейма.

#### **4.5. Анализ экспериментальных исследования автоэлектронной эмиссии из многостенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия**

Вольтамперные характеристики эмиссионного тока из МСНТ – Cs анализировались на основе теории Фаулера – Нордгейма и из такого анализа определялись не только коэффициент усиления электрического поля  $\beta$ , работа выхода  $\phi$ , но и эмиссионная площадь эмиттера  $S$ . Коэффициент усиления электрического поля  $\beta$  определялся по формуле (3.1), а работа выхода  $\phi$  по

формуле (4.1). Для определения эмиссионной площади эмиттера  $S$  формула Фаулера – Нордгейма [10], была представлена в виде:

$$I = \frac{1,5 \cdot 10^{-6} S \cdot \beta^2 E_{av}^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-\frac{6,8 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}}{\beta \cdot E_{av}}\right) \quad (4.2)$$

где  $S$  – эмиссионная площадь эмиттера, которая имеет смысл суммы эмиссионных площадей  $S_i$  отдельных эмиттирующих нанотрубок. Если электрическое поле выражено в В/мкм, а по оси ординат отложены десятичные логарифмы тока, как на рис 4.6b, то получается следующее выражение для  $S$ :

$$S = \frac{\varphi}{1,5 \cdot 10^{-6} \beta^2} \cdot 10^{A-8} \quad (4.3)$$

Здесь  $A$  – пересечение продолжения вольтамперной характеристики с осью ординат в этих координатах. Величина  $A$  определялась путем линейной аппроксимации вольтамперных характеристик в координатах Фаулера – Нордгейма с помощью компьютерной программы «Origin». Для чистых МСНТ предполагалось, что работа выхода  $\varphi_1=4,7$ эВ, так же как для графита.

При анализе характеристик, приведенных на рис. 4.6, как и в случае ОСНТ, полагалось, что нанесение субмоноатомных слоев Cs на МСНТ не может изменить величину коэффициента усиления электрического поля  $\beta$ , поскольку величина  $\beta$  определяется структурой слоя, и величина  $\beta$  одинакова для всех измеренных характеристик.

Используя формулу (4.1) и значение  $\varphi$  для чистых МСНТ ( $\varphi=4,7$ эВ) было определено, что коэффициент усиления электрического поля  $\beta_1=1480$ . Полагая, что это значение  $\beta$  верно для остальных характеристик, используя параметр  $A$  для характеристик (2) и (3) и формулы (4.1) и (4.2) мы определили работу выхода  $\varphi$  и эмиссионную площадь  $S$  для всех характеристик. Эти значения приведены в Таблице 2.

**Таблица 2. Работа выхода  $\phi$  и эмиссионная площадь  $S$  для эмиттера с МСНТ до (1) и после (2,3) нанесения атомов Cs.**

| Величина              | Чистый образец<br>характеристика 1 | Нанесение Cs<br>характеристика 2 | Нанесение Cs<br>характеристика 3 |
|-----------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| $\phi$ , eV           | 4.7                                | 2.3                              | 2.15                             |
| $S$ , cm <sup>2</sup> | $3 \cdot 10^{-10}$                 | $5 \cdot 10^{-9}$                | $3.7 \cdot 10^{-13}$             |

Данные, приведенные в Таблице 2 показывают, что нанесение атомов Cs на эмиттеры с МСНТ приводит к снижению работы выхода более, чем в 2 раза – от 4.7 eV до 2.06 – 2.3 eV. Полученный нами эффект снижения работы выхода эмиттеров с МСНТ значительно сильнее, чем сообщалось в работе [69] для нанотрубок такого же типа, где минимальная работа выхода после нанесения атомов Cs была равна  $\phi = 2.93$  eV. Разница в величинах работы выхода возможно связана с различием структур МСНТ, используемых в этой работе и в работе [69].

Как уже отмечалось, эффект снижения работы выхода при адсорбции Cs наблюдался во многих работах [88] для тугоплавких металлов и связан с образованием на поверхности двойного электрического слоя из заряженных адсорбированных атомов Cs и электронов, сосредоточенных в приповерхностной области твердого тела. Мы полагаем, что модель снижения работы выхода при адсорбции щелочных металлов, развитая для тугоплавких металлов справедлива и при нанесении таких металлов на МСНТ.

Кроме снижения работы выхода, нанесение атомов Cs приводит к увеличению эмиссионной площади эмиттера. Этот эффект связан по-видимому с увеличением числа МСНТ, участвующих в эмиссионном процессе. Эмиссионная площадь  $S_2$  после нанесения Cs сохраняется при протекании эмиссионного тока  $I_e \leq 2 \cdot 10^6$  А ( $E_{av} \leq 1,2$  В/мкм). При дальнейшем увеличении  $E_{av}$  вольтамперная характеристика отклоняется от прямой линии в сторону меньших токов и ток

падает. После спада тока при последующем увеличении  $E_{av}$  вновь наблюдается рост эмиссионного тока, который описывается характеристикой 3. При этом работа выхода практически не меняется, а эмиссионная площадь уменьшается на несколько порядков величины. Это означает, что после спада эмиссионного тока в эмиссионном процессе участвует гораздо меньше нанотрубок, но работа выхода их мало изменилась, т.е. поверхностная концентрация атомов Cs на них осталась практически прежней. Остальные МСНТ не участвуют в эмиссионном токе, по-видимому из-за того, что их работа выхода гораздо больше, вероятно из-за ухода части атомов Cs с кончиков МСНТ. Уход атомов Cs может быть связан с их десорбцией или интеркаляцией вглубь МСНТ. Эти процессы вероятно инициируются нагревом кончиков МСНТ эмиссионным током.

#### 4.6. Выводы

1. Показано, что нанесение атомов Cs на чистые ОСНТ приводит к понижению порогового электрического поля от 1,2В/мкм до 0,8 В/мкм и снижению работы их выхода от  $\phi=4,7$ эВ до значения  $\phi=3$  эВ. В случае нанесения атомов K, минимум работы выхода составлял  $\phi=3,95$ эВ. Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии в обоих случаях подчиняются теории Фаулера-Нордгейма. Определена величина коэффициента усиления электрического поля для ОСНТ:  $\beta=2800$ .

2. Обнаружено, что нанесение атомов Cs на слои с ОСНТ после нанесения на них атомов K, не только резко увеличивает величину эмиссионного тока, но и приводит к сильной нелинейности вольтамперной характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма. Вид этой нелинейности характерен для эмиссии из полупроводников p-типа. Мы полагаем, что этот эффект объясняется возникновением полупроводниковой проводимости p-типа эмитирующих ОСНТ после обработки их атомами K и Cs. Сильное электрическое поле, прикладываемое к ОСНТ для получения эмиссионного тока, проникает в ОСНТ и вызывает образование p-n перехода вблизи кончиков ОСНТ. При протекании

большого эмиссионного тока часть приложенного напряжения падает на р-п переходе, что приводит к нелинейности вольтамперной характеристики.

3. Показано, что нанесение атомов Cs на очищенные МСНТ приводит к понижению порогового электрического поля в 3 раза от 2,4 В/мкм до 0,8 В/мкм и снижению работы их выхода до значения  $\phi \approx 2,1 - 2,3$  эВ.

4. Обнаружено, что протекание большого эмиссионного тока  $I_e \geq 2 \cdot 10^6$  А приводит к изменению вольтамперных характеристик МСНТ – Cs (резкому уменьшению эмиссионного тока), при этом эмиссионная площадь эмиттеров МСНТ – Cs уменьшается на несколько порядков величины, что связывается с уходом атомов Cs с кончиков большинства нанотрубок в результате их десорбции или интеркаляции вглубь МСНТ. В то же время на части нанотрубок сохраняется низкая работа выхода, вероятно, вследствие более сильной связи атомов Cs с этими нанотрубками.

## Глава 5

### Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля

#### 5.1. Характеристика исследуемых образцов.

Как уже отмечалось в Главе 1, для реализации механических колебаний УНТ в высокочастотном (ВЧ) поле необходимо соблюдение ряда требований, предъявляемых как к отдельным УНТ, так и к структуре слоев с УНТ, (если исследуется не отдельно взятая УНТ). Во-первых, сами УНТ должны быть по возможности прямыми, иметь оптимальные размеры (большое отношение длины к диаметру) и наиболее совершенную бездефектную структуру (в идеале свёрнутую в цилиндр (одну или несколько) графитовую плоскость)). Они должны также обладать большими величинами добротности и модуля Юнга. Во-вторых, если исследуются планарные слои с УНТ, эти слои должны быть не густыми, достаточно разреженными, т.е. расстояние между соседними УНТ должно быть таково, чтобы переменное электрическое поле не экранировалось бы соседними УНТ и соседние УНТ не оказывали влияния друг на друга.

Исходя из этих соображений, в качестве объектов исследований были выбраны эмиттеры, изготовленные на основе углеродного слоя, возникающего в электрической дуге между графитовыми электродами в гелиевой атмосфере на одном из электродов. Этот слой (депозит) состоит из аморфного углерода с отдельными УНТ. Эмиттеры представляли собой стальные иглы диаметром 0,5мм, на кончик которых с помощью проводящей эпоксидной смолы приклеивался маленький кусочек депозита размером в несколько сотен микрон. Образцы аморфного углерода с отдельными УНТ (депозит) были изготовлены в Институте Проблем Химической Физики РАН в г. Черноголовка. Микрофотография участка поверхности эмиттера с УНТ, сделанная в ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН А. М. Смолвичем в растровом электронном микроскопе (РЭМ), приведена на рис.5.1.

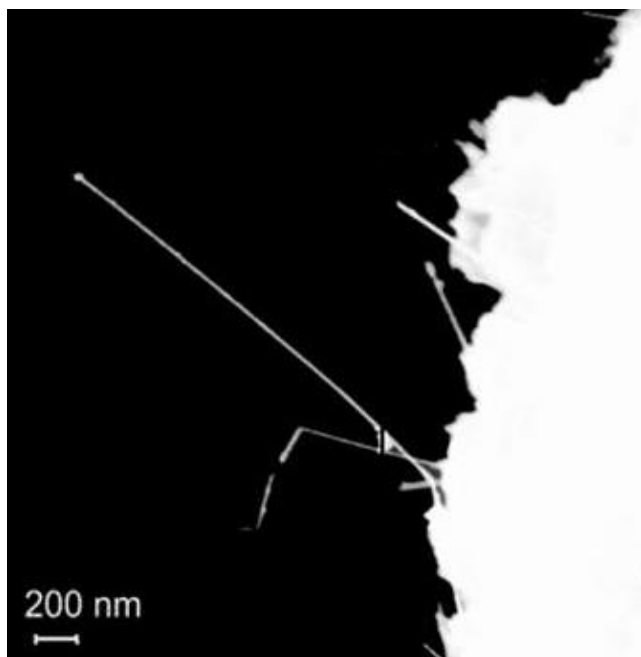


Рис. 5.1 Микрофотография участка поверхности эмиттера с УНТ, полученная в РЭМ.

На фотографии видны отдельные редкие УНТ, торчащие из слоя аморфного углерода (белый фон). Длина УНТ равна 0.5–2 мкм, а толщина лежит в диапазоне 10–20 нм. Исследуемый образец в виде кусочка депозита, приклеенного к кончику стальной иглы проводящей вакуумной смолой показан на рис. 5.2. Его размер обычно составлял несколько сотен микрон.

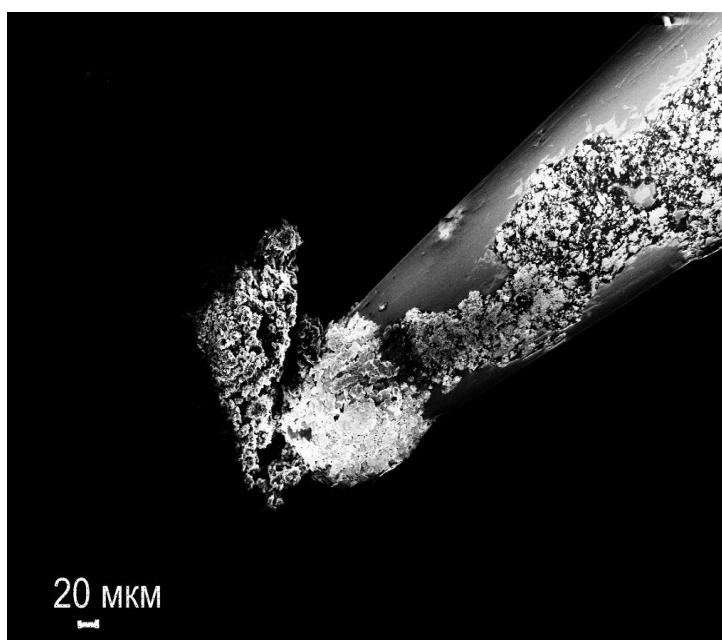


Рис. 5.2. Изображение углеродного депозита на стальной игле.



## 5.2. Расчет высокочастотного сигнала в эмиссионной цепи УНТ эмиттера

Для расчета величины сигнала мы использовали формулу для эмиссионного тока, полученную в теории Фаулера – Нордгейма [81]. Согласно этой теории, величина эмиссионного тока  $I$  из проводников определяется соотношением

$$I = \frac{A_0 S_0 E^2}{\varphi} \cdot \exp\left(-\frac{B_0 \varphi^{3/2}}{E}\right) \quad (5.1)$$

Здесь  $I$  выражен в амперах,  $S_0$  – эмитирующая площадь в  $\text{м}^2$ ,  $E$  – локальное электрическое поле у кончика УНТ в  $\text{В/м}$ ,  $\varphi$  – работа выхода в эВ,  $A_0=1,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $B_0=6,8 \cdot 10^9$ .

Электрическое поле у кончика УНТ складывается из 2-х частей. Первая часть  $E_1$  возникает за счет постоянного электрического напряжения между анодом и эмиттером. В этом поле имеется не только постоянная, но и переменная составляющая, появляющаяся вследствие механических колебаний УНТ.

$$E_1 = \frac{V_{dc} \cdot \beta(y)}{d} \quad (5.2)$$

Здесь  $V_{dc}$  – постоянное электрическое напряжение между анодом и эмиттером,  $d$  – расстояние анод – эмиттер, а  $\beta(y)$  – коэффициент усиления электрического поля, зависящий от механических колебаний УНТ,  $y$  – амплитуда поперечных колебаний кончика УНТ. Отметим, что  $\beta$  определяет увеличение электрического поля у кончика УНТ по сравнению со средним полем, т.е.  $\beta = E_{loc}/E_{av}$ . В отсутствии колебаний для вертикально стоящей УНТ  $\beta \approx l/r$ , где  $l$  – длина УНТ,  $r$  – ее радиус, а для наклонной УНТ вместо  $l$  следует в выражение для  $\beta$  подставлять расстояние от кончика УНТ до подложки.

Вторая часть электрического поля  $E_2$  возникает за счет высокочастотного электрического напряжения, включенного на вспомогательный электрод, расположенный рядом с эмиттером. Электрическое поле  $E_1$  приводит к возникновению на частотной зависимости сигнала одного или нескольких резонансных пиков, а поле  $E_2$  приводит к появлению сигнала, не зависящего от

несущей частоты  $\omega$  электрического поля. Наши эксперименты, а также результаты, приведенные в работе [78], показывают, что величина сигнала в резонансе значительно превышает сигнал вне области резонанса. Поэтому мы провели расчет сигнала, приняв, что  $E=E_1$ . В соответствии с формулой (4) перепишем выражение для эмиссионного тока (3) следующим образом:

$$I = \frac{A_0 \cdot S_0 \cdot V_{dc}^2 \cdot \beta^2(y)}{d^2 \cdot \varphi} \cdot \exp\left(-\frac{B_0 \cdot \varphi^{3/2} \cdot d}{V_{dc} \cdot \beta(y)}\right) \quad (5.3)$$

Для определения явной зависимости  $I(t)$  разложим выражение для эмиссионного тока в ряд Тейлора и ограничимся первыми тремя членами.

$$I(\beta) = I(\beta_0) + \frac{1}{1!} \frac{\partial I}{\partial \beta}(\beta_0) \cdot (\beta - \beta_0) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 I}{\partial \beta^2}(\beta_0) \cdot (\beta - \beta_0)^2 \quad (5.4)$$

Проведя дифференцирование выражения (5.4) получим

$$\frac{\partial I}{\partial \beta}(\beta_0) = I(\beta_0) \cdot \left( \frac{2}{\beta_0} + \frac{B_0 \varphi^{3/2} d}{V_{dc} \cdot \beta_0^2} \right) \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial^2 I}{\partial \beta^2}(\beta_0) = I(\beta_0) \cdot \left( \frac{2}{\beta_0^2} + \frac{2B_0 \cdot \varphi^{3/2} \cdot d}{V_{dc} \cdot \beta_0^3} + \frac{B_0^2 \varphi^3 d^2}{V_{dc}^2 \beta_0^4} \right) \quad (5.6)$$

Следующая часть нашего расчета состоит в определении функции  $\beta(y)$ . Расчет этой функции будет проведен для конкретного вида эмиттера, который исследуется экспериментально в данной работе, а именно для эмиттера, в котором УНТ закреплены на кончике металлической иглы. Для таких эмиттеров коэффициент усиления электрического поля в отсутствие колебаний  $\beta_0$  представляет собой произведение двух коэффициентов [92]:  $\beta_{01}$  - коэффициент усиления электрического поля на самой УНТ и  $\beta_{02}$  - коэффициент усиления электрического поля на кончике УНТ за счет иглы.

$$\beta_0 = \beta_{01} \cdot \beta_{02} \quad (5.7)$$

Для УНТ длиной  $l$  и радиусом  $r$ , расположенной на подложке наклонно под углом  $\alpha_0$  к вертикали коэффициент усиления электрического поля  $\beta_{01}$  можно записать в виде [93]:

$$\beta_{01} = \frac{l \cdot \cos \alpha_0}{r} \quad (5.8)$$

т. е. величина  $\beta_{01}$  определяется расстоянием от кончика УНТ до подложки. При возбуждении механических колебаний УНТ величина угла наклона будет меняться и величина коэффициента усиления электрического поля  $\beta_1$  при наличии колебаний равна:

$$\beta_1 = \frac{l \cdot \cos(\alpha_0 \pm \alpha)}{r} \quad (5.9)$$

Здесь  $\alpha$  - угол отклонения УНТ от положения равновесия. Проведя тригонометрические преобразования, получим:

$$\beta_1 = \frac{l}{r} (\cos \alpha_0 \cdot \cos \alpha + \sin \alpha_0 \cdot \sin \alpha) \quad (5.10)$$

или

$$\beta_1 = \frac{l}{r} \left[ \cos \alpha_0 \left( 1 - 2 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \right) + 2 \sin \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\alpha}{2} \sin \alpha_0 \right] \quad (5.11)$$

Поперечное смещение кончика УНТ от положения равновесия связано с углом отклонения  $\alpha$  следующим соотношением:  $y = 2l \cdot \sin \alpha / 2$ , откуда  $\sin \alpha / 2 = y / 2l$ . Для случая малых колебаний УНТ  $\cos \alpha / 2 \approx 1$ . Подставляя полученные выражения в (5.11), получим:

$$\beta_1 = \frac{l}{r} \cos \alpha_0 + \frac{y}{r} \sin \alpha_0 - \frac{y^2}{2rl} \cos \alpha_0 \quad (5.12)$$

Полный коэффициент усиления электрического поля при наличии колебаний УНТ для 2-х стадийного эмиттера нашего типа равен

$$\beta = \beta_1 \cdot \beta_{02} \quad (5.13)$$

$$\beta = \beta_{02} \left( \frac{l}{r} \cos \alpha_0 + \frac{y}{r} \sin \alpha_0 - \frac{y^2}{2rl} \cos \alpha_0 \right) \quad (5.14)$$

Учитывая, что  $\beta_0 = \beta_{01} \cdot \beta_{02} = \beta_{02} l/r \cdot \cos \alpha_0$ , получим

$$(\beta - \beta_0) = \beta_{02} \left( \frac{y}{r} \sin \alpha_0 - \frac{y^2}{2rl} \cos \alpha_0 \right) \quad (5.15)$$

Подставим выражения (5.5), (5.6) и (5.15) в формулу для ряда Тейлора (5.4) и получим значения первых трех членов ряда. При этом введем обозначение:

$$\frac{B_0 \varphi^{3/2} d}{V_{dc} \beta_0} = C \quad (5.16)$$

Нулевой член в ряде Тейлора  $I_0$  есть постоянный эмиссионный ток  $I_0$ . Первый член  $I_1$  равен

$$I_1 = \frac{\partial I}{\partial \beta}(\beta_0) \cdot (\beta - \beta_0) = \frac{I_0}{\beta_0} (2 + C) \beta_{02} \left( \frac{y}{r} \sin \alpha_0 - \frac{y^2}{2rl} \cos \alpha_0 \right) \quad (5.17)$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 I}{\partial \beta^2}(\beta_0) \cdot (\beta - \beta_0)^2 = \frac{1}{2} \frac{I_0}{\beta_0^2} (2 + 2C + C^2) \beta_{02}^2 \left( \frac{y}{r} \sin \alpha_0 - \frac{y^2}{2rl} \cos \alpha_0 \right)^2 \quad (5.18)$$

Пусть к эмиттеру с УНТ приложено высокочастотное электрическое поле на частоте  $\omega$  с коэффициентом модуляции  $m$ . При этом возникают механические колебания УНТ и величина поперечного смещения кончика УНТ  $y$  равна

$$y = y_m (1 + m \cdot \cos \Omega t) \cos \omega t \quad (5.19)$$

За счет нелинейности вольтамперной характеристики эмиссионного тока и нелинейности характеристики  $\beta(y)$  в цепи эмиссионного тока возникает сигнал на частоте  $\Omega$ , т.е. демодулированный сигнал. Его величина в основном будет определяться квадратичными слагаемыми в ряде Тейлора, т.е. слагаемыми, содержащими  $y^2$ . Одно такое слагаемое есть в первом члене ряда Тейлора и еще

одно - во втором члене ряда. Важно отметить, что эти слагаемые имеют разные знаки, т.е. соответствующие им сигналы имеют разные фазы.

Возводя в квадрат выражение (5.19) и проведя несложные тригонометрические вычисления получим, что слагаемое на частоте  $\Omega$  в выражении для  $y^2$  равно

$$y^2|_{\Omega} = y_m^2 \cdot m \cdot \cos \Omega t \quad (5.20)$$

Подставив это выражение в (5.17) и (5.18) получим формулы для демодулированных сигналов с противоположными знаками (фазами)

$$I_{\Omega 1}(t) = -\frac{I_0 \beta_{02}}{\beta_0} (2+C) \cdot \frac{y_m^2 \cdot m}{2rl} \cos \alpha_0 \cdot \cos \Omega t = -\frac{I_0 m}{2} (2+C) \frac{y_m^2}{l^2} \cos \Omega t \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} I_{\Omega 2}(t) &= \frac{I_0}{2} \left( \frac{\beta_{02}}{\beta_0} \right)^2 (2+2C+C^2) \cdot \frac{y_m^2 \cdot m}{r^2} \sin^2 \alpha_0 \cos \Omega t = \\ &= \frac{I_0 m}{2} (2+2C+C^2) \frac{y_m^2}{l^2} \operatorname{tg}^2 \alpha_0 \cdot \cos \Omega t \end{aligned} \quad (5.22)$$

Таким образом, демодулированный сигнал на частоте  $\Omega$  состоит из двух частей с противоположными знаками. Первая часть  $I_{\Omega 1}$  определяется квадратичным членом в зависимости  $\beta(y)$  и не зависит от угла наклона УНТ  $\alpha_0$ . Вторая часть сигнала  $I_{\Omega 2}$  определяется квадратичным членом в вольтамперной характеристике и пропорциональна  $\operatorname{tg}^2 \alpha_0$ . Поэтому при малых углах наклона УНТ  $\alpha_0$  основной вклад в сигнал дает первая часть  $I_{\Omega 1}$ , а при больших  $\alpha_0$  основной вклад определяется  $I_{\Omega 2}$ . Приравнивая выражения (5.21) и (5.22) можно определить угол  $\alpha_0$ , при котором  $I_{\Omega 1}$  и  $I_{\Omega 2}$  равны по абсолютной величине и полный сигнал равен нулю.

$$(2+C) = (2+2C+C^2) \operatorname{tg}^2 \alpha_0 \quad (5.23)$$

$$\operatorname{tg} \alpha_0 = \sqrt{\frac{2+C}{2+2C+C^2}} \quad (5.24)$$

Для определения абсолютной величины сигнала необходимо кроме величины  $C$  знать величину эмиссионного тока  $I_0$ , коэффициент модуляции  $m$ , длину УНТ и амплитуду колебаний  $y_m$ . Величина  $y_m$  равна

$$y_m = \frac{qE_{ac}}{m_{eff} \cdot \sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0 \omega}{Q}\right)^2}} \quad (5.25)$$

В случае резонанса ( $\omega_0 = \omega$ ) величина амплитуды колебаний  $y_m$  равна:

$$y_m = \frac{qE_{ac} \cdot Q}{m_{eff} \cdot \omega_0^2} \quad (5.26)$$

Здесь  $q$  – величина заряда на кончике УНТ,  $E_{ac}$  – высокочастотное электрическое поле вблизи кончика УНТ,  $Q$  – добротность УНТ,  $m_{eff}$  – эффективная масса,  $m_{eff} = 0,24m$ , где  $m$  – масса УНТ,  $\omega_0$  – резонансная частота механических колебаний УНТ.

Заряд  $q = \varepsilon_0 E_{dc} \cdot S_0$ , где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ ,  $E_{dc}$  – постоянное электрическое поле вблизи кончика УНТ при протекании эмиссионного тока,  $E_{dc} = V_{dc} \beta_0 / d = 5,5 \cdot 10^9$ ,  $S_0$  – площадь кончика УНТ,  $S = 2\pi r^2$  ( $r$  – радиус УНТ).  $E_{ac} = V_{ac} \cdot \beta_0 / d_2$ , где  $d_2$  – расстояние от электрода до эмиттера.  $Q$  – добротность УНТ.  $Q$  определяется из частотной характеристики демодулированного сигнала по полуширине резонансного пика,  $Q = f / \Delta f$ , масса УНТ  $m = \pi r^2 l \rho$ , где  $l$  – длина УНТ, а  $\rho$  – плотность углерода,  $\rho = 2,26 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Оценим величину сигнала для эмиттера с УНТ со следующими параметрами:  $l = 1$  мкм,  $r \approx 10$  нм,  $q = 4 \cdot 10^{-17}$  К,  $V_{ac} = 1,5$  В,  $d_2 = 10^{-3}$  м,  $\beta_0 = 4 \cdot 10^3$ ,  $E_{ac} = 6 \cdot 10^6$  В/м;  $m = 7,1 \cdot 10^{-19}$  кг,  $m_{eff} = 1,7 \cdot 10^{-19}$  кг,  $\omega_0 = 6,28 \cdot 1,3 \cdot 10^8 = 8,1 \cdot 10^8$ ,  $Q = 100$ . Подставляя полученные значения в выражение (28) получим, что  $y_m = 2,1 \cdot 10^{-7}$  м. Далее подставляя величину  $y_m$ , а также  $C$ ,  $l$ ,  $I_0 = 10^{-6}$  А и коэффициент модуляции

$m=0,7$  в выражение (5.21) получим значение демодулированного сигнала с отрицательным знаком  $I_{\Omega 1} = -7,7 \cdot 10^{-7}$  А.

Демодулированный сигнал с положительным знаком зависит от угла наклона УНТ относительно вертикали  $\alpha_0$ . Беря среднее значение  $\alpha_0 = 45^\circ$ , значения  $y_m$ ,  $C$ ,  $I_0 = 10^{-6}$  А и  $m=0,7$  и подставляя их в выражение (5.22) получим, что  $I_{\Omega 2} = 8 \cdot 10^{-6}$  А. Если сопротивление нагрузки  $R_n = 0,5$  МОм, то  $V_{\Omega 1} = 390$  мВ, а  $V_{\Omega 2} = 4,3$  В. Поскольку эти сигналы имеют противоположные знаки, то измеряемый сигнал  $V_{\Omega \Sigma} \approx 3,9$  В.

### 5.3. Эмиссионные и радиочастотные характеристики исследуемых образцов.

Типичная вольтамперная характеристика эмиссионного тока для одного из эмиттеров описанной выше конструкции приведена на рис.5.3. в координатах  $\lg I = f(V)$  (а) и в координатах Фаулера-Нордгейма  $\lg I/V^2 = f(I/V)$  (б). Эта характеристика была измерена при расстоянии анод-эмиттер  $d=100$  мкм. При таком зазоре для получения эмиссионного тока  $I \approx 10$  мкА необходимо было приложить анодное напряжение  $V=700$  В. При измерениях частотных характеристик величина эмиссионного тока обычно лежала в диапазоне 5-10 мкА. Как видно из рисунка 5.3, вольтамперная характеристика прямолинейна в координатах Фаулера-Нордгейма, что указывает на автоэлектронный механизм эмиссионного тока.

Как показано в разделе 5.2, если переменное напряжение модулировано на низкой частоте, то вследствие нелинейности вольтамперной характеристики автоэлектронной эмиссии из УНТ, в цепи эмиссионного тока появляется сигнал не только на несущей частоте  $\omega$ , но и на частоте модуляции  $\Omega$ . Нами были проведены исследования частотных характеристик эмиссионного тока, т.е. зависимостей сигнала на частоте модуляции в цепи эмиссионного тока от несущей частоты  $f$  по методике, описанной в разделе 2. Схема измерений представлена на рис.2.3. По описанной схеме были исследованы 8 образцов депозитов УНТ.

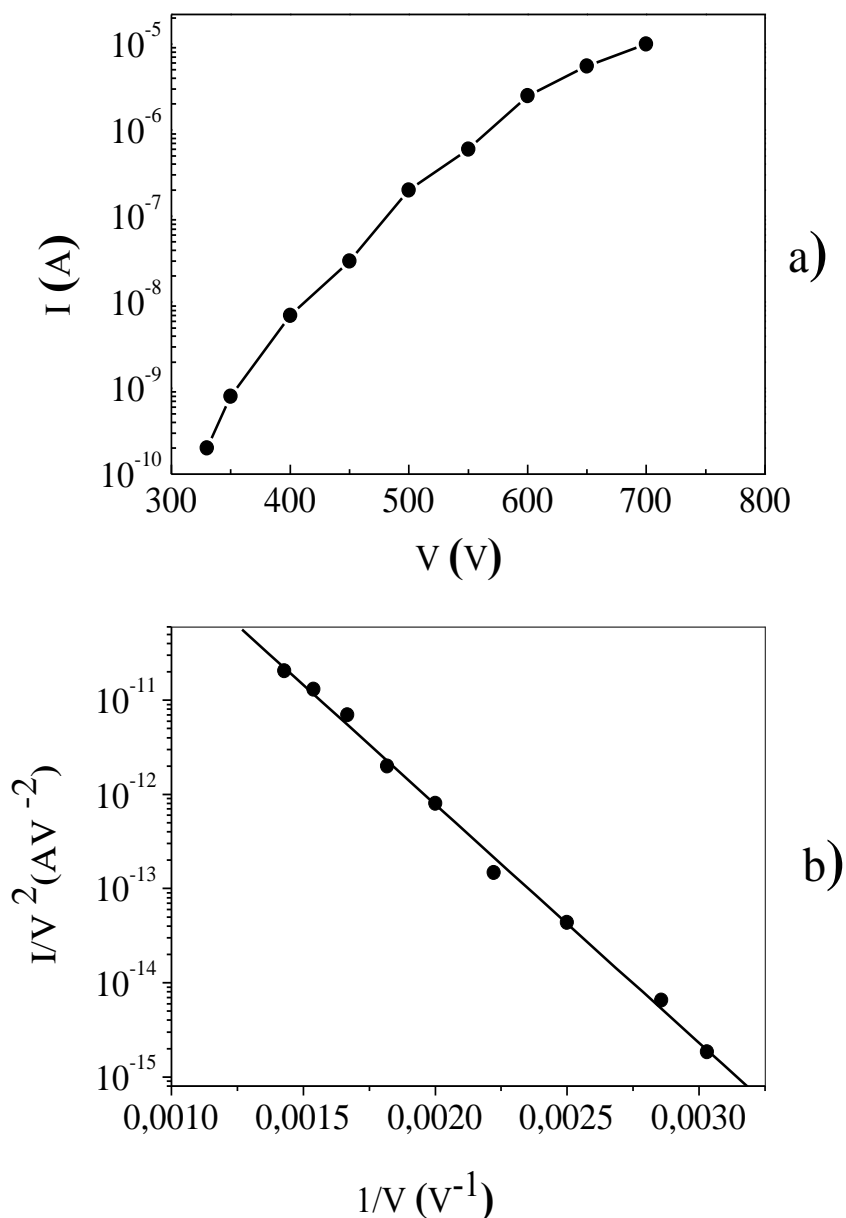


Рис. 5.3. Вольтамперные характеристики эмиссионного тока эмиттера с УНТ, (а) в координатах  $lgI=f(V)$ , (б) в координатах Фаулера-Нордгейма. Расстояние анод-эмиттер  $d=100\mu\text{м}$ .

На рис.5.4 приведены частотные характеристики для 2-х эмиттеров описанной выше конструкции. При измерениях характеристики образца 1 (рис.5.4.а) постоянное анодное напряжение  $V_{dc}=700\text{В}$ , а высокочастотное напряжение  $V_{ac}=1,5\text{В}$ . При измерении характеристики образца 2 (рис. 5.4.б)  $V_{dc}=340\text{В}$ , а  $V_{ac}=1,5\text{В}$ .



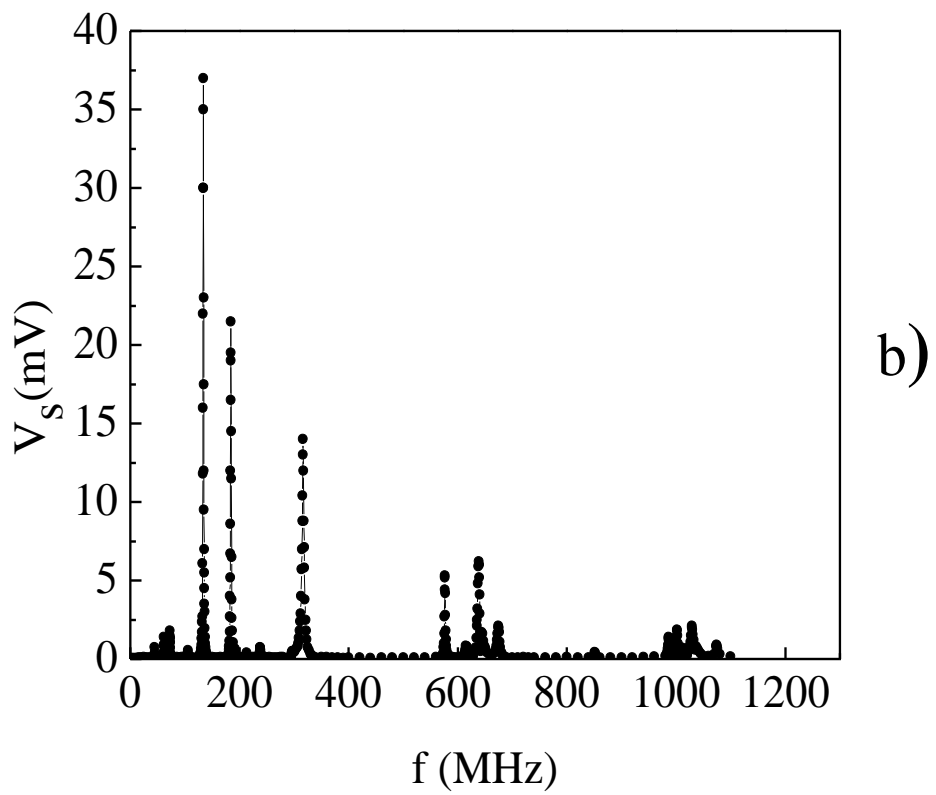
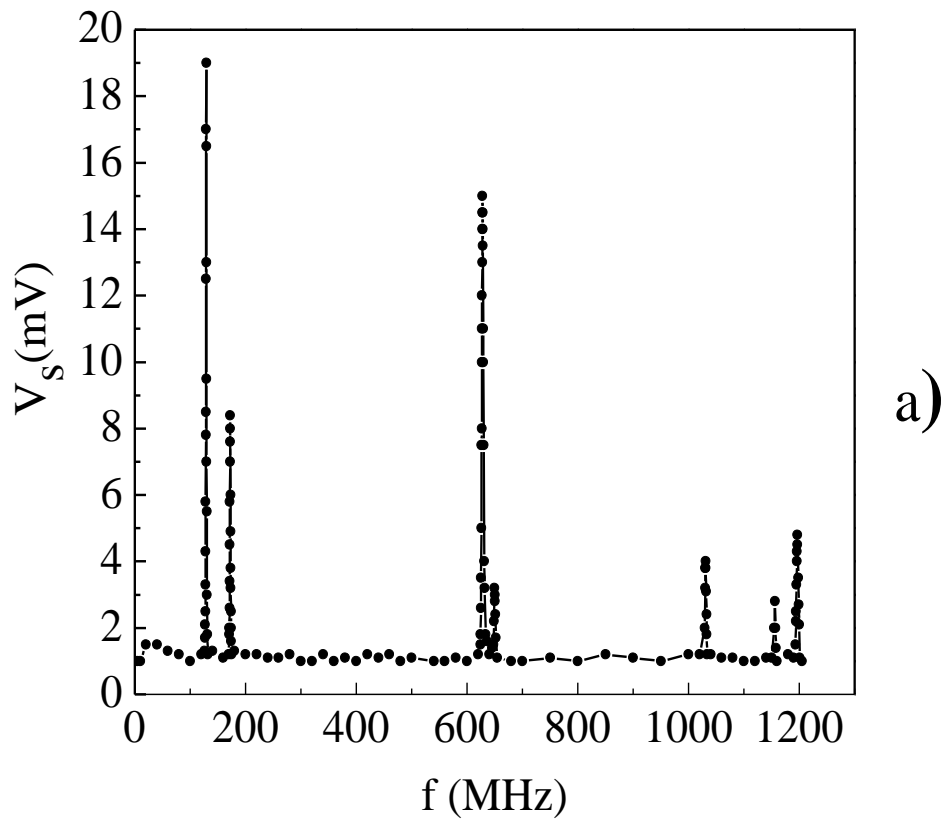


Рис.5.4. Частотные характеристики эмиттеров с УНТ.

Как видно на рис.5.4, частотные характеристики этих двух образцов состоят из узких пиков, лежащих в диапазоне частот  $f \approx 50 - 1200$  МГц. Эти пики условно можно разбить на 3 группы: 1-я группа пиков в области частот  $f \approx 50-300$  МГц, 2-я группа в области частот  $f \approx 600-700$  МГц и 3-я группа в области частот  $f \approx 1000-1200$  МГц. Частотные характеристики других образцов, также состояли из серий узких пиков, лежащих в таком же частотном диапазоне ( $f \approx 50 - 1200$  МГц). Пики из 1-й и 2-й групп, хотя бы частично, присутствовали на всех исследованных образцах, а 3-я группа пиков наблюдалась лишь на части образцов. Частоты пиков на разных образцах в пределах одной группы различаются.

В разделе 5.2. было показано, что в зависимости от угла наклона углеродной нанотрубки к подложке знак высокочастотного сигнала в эмиссионной цепи может быть как положительным так и отрицательным. В наших частотных характеристиках все пики имели один и тот же знак. По нашему мнению это связано с тем, что те немногие нанотрубки, которые обеспечивают эмиссионный ток и высокочастотный сигнал, в используемой конструкции эмиттера имеют примерно одинаковый угол наклона к подложке.

Величина сигнала, полученная на исследованных образцах, на частоте около 100 МГц при высокочастотном напряжении  $V_{ac}=1,5$  В не превышает 20 мВ. В то же время, согласно расчету, при такой величине  $V_{ac}$  сигнал должен достигать сотен мВ и даже нескольких вольт. По нашему мнению, такое различие связано с тем, что напряжение  $V_{ac}=1,5$  В измерено на выходе высокочастотного генератора, а внутри камеры на высокочастотный электрод доходит значительно меньше напряжения из-за не оптимальной конструкции фланцев сверхвысоковакуумной камеры.

Дополнительную информацию о свойствах УНТ дает исследование формы пиков вблизи резонанса. Поскольку в выражении для  $I_{\Omega}(t)$  для измеряемого сигнала  $V_s = I_{\Omega}(t)$  входит величина  $y_m^2$ , (см. (5.21) и (5.22)), то проведя несложные преобразования, выражение можно представить в виде:

$$V_s = V_{s0} + V_{Lx} \left( \frac{\Delta f}{4(f - f_0)^2 + \Delta f^2} \right) \quad (5.27)$$

Эта формула соответствует функции Лоренца. Для определения величины  $Q$  из частотной характеристики мы аппроксимировали резонансный пик формулой Лоренца и проводили анализ с помощью компьютерной программы «Origin 7.5». При этом мы использовали для добротности выражение  $Q=f_0/\Delta f$ , где  $\Delta f$  – ширина резонансного пика на половине высоты. Результаты такого анализа представлены на рис.5.5, где приведены в крупном масштабе резонансные пики на частотах 628 МГц и 1196.5 МГц и аппроксимирующие их функции Лоренца. Как видно из рисунка, аппроксимирующая функция (линия) достаточно хорошо укладывается на экспериментальные точки. В первом случае  $Q_1=153$ , а во втором  $Q_2=300$ . Для остальных пиков величина  $Q$  лежит в диапазоне 100-300.

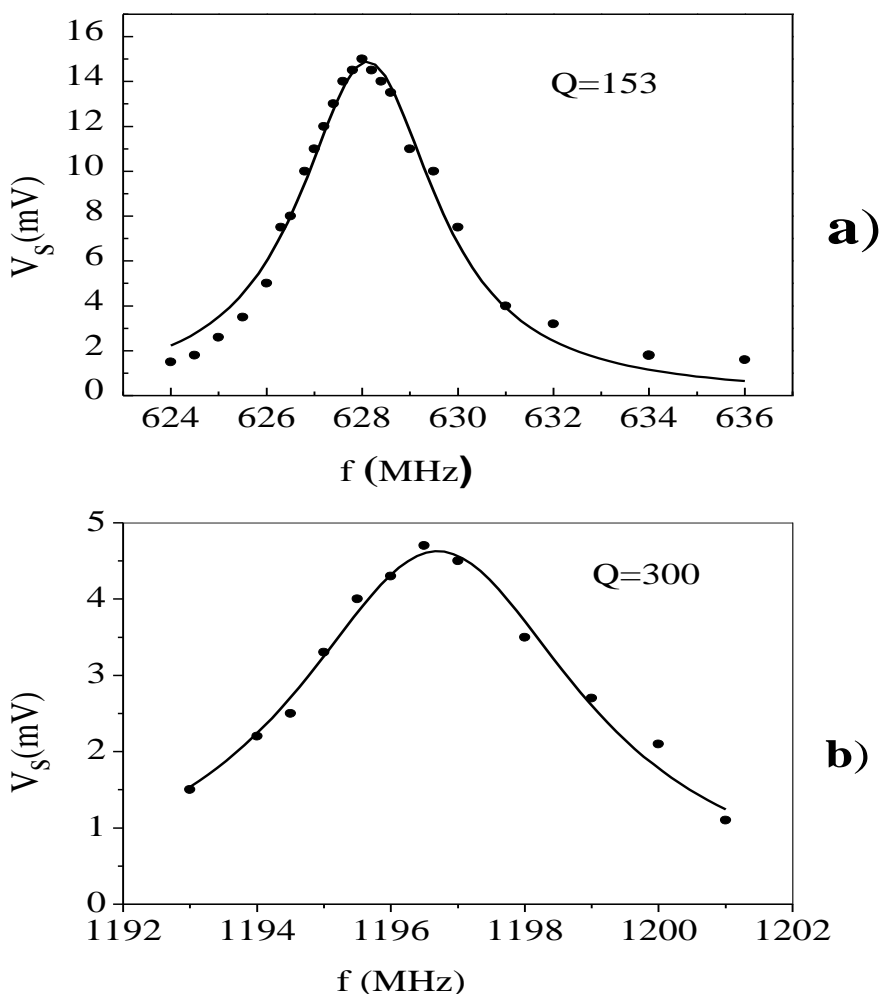


Рис.5.5. Форма пиков на частотной характеристике эмиттера с УНТ для частот (a)  $f=628$ МГц (b)  $f=1196.5$ МГц. Пики аппроксимированы функцией Лоренца.  $Q$  – добротность УНТ.

#### 5.4. Анализ частотных зависимостей автоэмиссионного тока.

Большое число пиков на частотной характеристике на рис. 5.5 может быть объяснено двумя причинами. Во-первых, разные пики могут быть связаны с резонансом основной моды механических колебаний разных УНТ, принимающих участие в эмиссионном процессе. Разные УНТ имеют различные параметры, прежде всего длину и диаметр, и, вследствие этого, основные моды их механических колебаний будут различаться. Во-вторых, разные пики могут быть обусловлены различными гармониками механических колебаний одной и той же УНТ. Согласно теории [94] и работе [52], собственная частота для разных гармоник механических колебаний УНТ  $f_i$  равна:

$$f_i = \frac{\gamma_i^2}{8\pi} \cdot \frac{1}{L^2} \sqrt{(D^2 + D_1^2)} \cdot \sqrt{\frac{E_b}{\rho}} \quad (5.28)$$

Здесь  $L$  – длина УНТ,  $D$  – внешний диаметр УНТ,  $D_1$  – ее внутренний диаметр,  $E_b$  – модуль Юнга,  $\rho$  – плотность УНТ,  $i$  – номер гармоники колебаний,  $\gamma_1 = 1.875$ ,  $\gamma_2 = 4.694$  [71, 94]. Для оценки средней частоты основной гармоники механических колебаний исследуемых нами УНТ  $f_1$  примем  $L = 1 \mu\text{м}$ ,  $D = 20 \text{ нм}$ ,  $D_1 \approx 3 \text{ нм}$ ,  $E_b \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ Па}$ ,  $\rho = 2.26 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  (как у графита) [95]. Подставляя эти значения в формулу для  $f_i$ , получим, что  $f_1 \approx 4.2 \cdot 10^7 \text{ Гц}$ .

Приведенная выше формула относится к случаю отсутствия постоянного электрического поля около УНТ. В режиме автоэлектронной эмиссии электрическое поле между анодом и УНТ вытягивает нанотрубку к аноду. Возникшее механическое напряжение меняет собственную частоту механических колебаний УНТ – увеличивает ее в 2 – 2.5 раза [75, 78]. Таким образом, для приведенных выше параметров УНТ основная гармоника их механических колебаний в режиме автоэлектронной эмиссии должна быть равна  $f_1 \approx 100 \text{ МГц}$ .

Основываясь на этом анализе, мы сделали вывод, что пики на частотных характеристиках (рис.5.5) с частотами  $f(1) = 129 \text{ МГц}$  и  $f(2) = 172 \text{ МГц}$  связаны с основными модами механических колебаний 2-х УНТ с длинами  $L_1 \approx 0.9 \mu\text{м}$  и

$L_2 \approx 0.75 \mu\text{м}$ , соответственно, диаметром  $D \approx 20 \text{ нм}$ , и другими параметрами, приведенными выше. Возможно, конечно, соответствующие изменения параметров, входящих в формулу (5.28) по сравнению с набором параметров, приведенных выше. Пики с частотой  $f(3) \approx 300 \text{ МГц}$ , по-видимому, определяются основной модой механических колебаний УНТ, которые имеют другие параметры ( см. формулу (5. 28)).

Интерпретация других пиков на частотных характеристиках включает возможность появления второй гармоники колебаний тех же нанотрубок. Согласно формуле (5.28) и значениям  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  теоретическое значение отношения резонансных частот второй и первой гармоник  $(f_2/f_1)_t = (\gamma_2/\gamma_1)^2 = 6,27$ .

Вторая гармоника механических колебаний УНТ, закрепленных в аморфном углероде, наблюдалась ранее в просвечивающем электронном микроскопе в работе [52]. В этой работе было получено, что экспериментальное отношение резонансных частот второй и первой гармоник механических колебаний УНТ  $(f_2/f_1)_{\text{exp}} \approx 5,68$ . Различие теоретического и экспериментального значений  $f_2/f_1$  возможно связано с недостаточно жестким креплением УНТ в аморфном углероде (депозите). Для наших частотных характеристик отношение среднего значения резонансных частот пиков во второй группе  $f(2g)$  к частоте пика  $f(1) = 129 \text{ МГц}$  равно  $f(2g)/f(1) \approx 5$ , а отношение среднего значения резонансных частот пиков в третьей группе  $f(3g)$  к частоте пика  $f(2) = 172 \text{ МГц}$  равно  $f(3g)/f(2) \approx 6,4$ . Эти значения близки к приведенным выше значениям  $(f_2/f_1)_{\text{теор}}$  и  $(f_2/f_1)_{\text{exp}}$ . Исходя из этого, мы полагаем, что пики второй группы ( $f \approx 600-700 \text{ МГц}$ ), определяются резонансом второй гармоники механических колебаний УНТ с основной модой на частоте  $f(1) = 129 \text{ МГц}$ , а пики третьей группы ( $f \approx 1000-1200 \text{ МГц}$ ) связаны с резонансом второй гармоники механических колебаний УНТ с основной модой на частоте  $f(2) = 172 \text{ МГц}$ . Следует отметить, что для разных УНТ реальные значения  $\gamma_i$  могут различаться из-за разного качества закрепления УНТ в аморфном углероде. Вследствие этого будут различаться их резонансные частоты второй гармоники механических колебаний УНТ. По-видимому, этим

обстоятельством обусловлено появление на частотных характеристиках групп резонансных пиков.

Сравнительно низкая величина добротности исследуемых нами УНТ по-видимому определяется малой величиной модуля Юнга для исследуемых УНТ. В [52 ] для УНТ с модулем Юнга  $E_b=10^{11}$  Па приведена величина  $Q=170$  и лишь для УНТ с  $E_b=7,3 \cdot 10^{11}$  Па величина добротности повышается до  $Q=500$ . Другой причиной низкой величины  $Q$ , возможно является недостаточная жесткость крепления УНТ в аморфном углероде (депозите) В работе [78] УНТ приклеивали к острию из вольфрама и получили  $Q=800$ .

По нашему мнению изучение частотных характеристик эмиссионного тока углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля является прямым методом определения собственных частот механических колебаний углеродных нанотрубок и их добротности.

## 5.5. Выводы.

1. В ходе проведенных исследований по влиянию слабого высокочастотного электрического поля на автоэлектронную эмиссию из УНТ на частотной зависимости эмиссионного тока обнаружена серия узких пиков в диапазоне частот  $f \approx 50 - 1200$  МГц. Проведенный анализ позволил сделать вывод, что эти пики связаны с резонансом 1-ой и 2-ой гармоник вынужденных механических колебаний УНТ. Добротность УНТ лежит в диапазоне 100 – 300.
2. Анализ формы резонансных пиков на частотных характеристиках автоэммиттеров с нанотрубками позволил определить величину добротности этих нанотрубок. Показано что для исследованных нанотрубок их добротность лежит в диапазоне 100 – 300.

## Глава 6

### Автоэлектронные эмиттеры с УНТ в малогабаритной рентгеновской трубке

#### 6.1. Характеристики эмиттеров на основе УНТ в малогабаритной рентгеновской трубке.

Планарные автоэлектронные эмиттеры с углеродными нанотрубками, используемые в этих экспериментах, были разработаны в Казанском физико-техническом институте РАН в группе Е.Ф. Куковицкого в ходе совместных исследований. Эмиттеры были выращены методом химического осаждения углерода из газовой фазы на Ni фольге. Подробное описание синтеза УНТ этим методом дано в работе [80].

Фотография малогабаритной рентгеновской трубки с автоэлектронным эмиттером на основе УНТ представлена на рис. 6.1.



Рис. 6.1. Малогабаритная рентгеновская трубка с автоэлектронным эмиттером на основе УНТ

Прибор был изготовлен в ФГУП «Торий» и представляет собой отпаянную стеклянную колбу длиной около 70 мм, диаметром 16мм. Прибор состоит из планарного автоэлектронного эмиттера диаметром 5мм на основе углеродных нанотрубок, выращенных на Ni фольге, полупрозрачной сетки, расположенной на расстоянии 300мкм от эмиттера, вольфрамовой мишени (анода), которая формирует рентгеновские лучи при бомбардировке ускоренными электронами, и бериллиевого окна. Рентгеновская трубка работает в режиме на просвет. Рабочие параметры рентгеновской трубки следующие: анодный ток  $I_a=300\text{мкА}$ , анодное напряжение  $V_a=10\text{кВ}$  и напряжение на сетке  $V_c=1700-1800\text{В}$ .

Вольтамперная характеристика эмиттера с углеродными нанотрубками, измеренная в малогабаритной рентгеновской трубке, работающей при техническом вакууме ( $p \sim 10^{-6}$  Торр), в координатах Фаулера- Нордгейма представляет собой прямую линию при изменении тока на 5-6 порядков величины. Это показывает, что автоэлектронная эмиссия из такого эмиттера соответствует теории Фаулера – Нордгейма. Определив наклон характеристики в этих координатах, и полагая, что работа выхода УНТ равна 4,7эВ, как у графита, мы определили, что величина коэффициента усиления электрического поля такого эмиттера  $\beta=1100$ .

Исследования временной стабильности эмиссионного тока автоэлектронного эмиттера с УНТ внутри рентгеновской трубки в условиях технического вакуума являлись главной частью исследований, описанных в данной главе. В ходе этих исследований эмиссионный ток измерялся в цепи эмиттера при напряжении сетка – эмиттер  $V_c=1700\text{В}$ . При этом к аноду прикладывалось напряжение  $V_a=2,2\text{кВ}$ . Специальные эксперименты показали, что изменение анодного напряжения не меняет тока эмиттера, а лишь перераспределяет ток между сеткой и анодом. Результаты исследований временной стабильности эмиссионного тока автоэлектронного эмиттера с УНТ в рентгеновской трубке в течение 3,5 ч. приведены на рис. 6.2. Так как прозрачность сетки была около 70%, величина тока в цепи эмиттера  $\approx 430\text{мкА}$  соответствовала анодному току 300мкА.



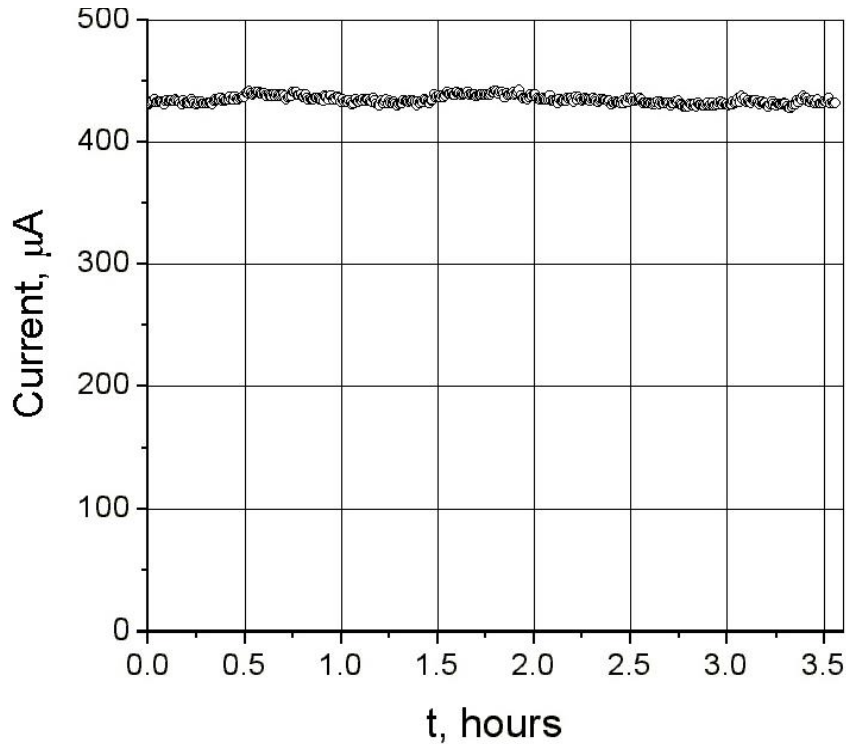


Рис. 6.2. Зависимость эмиссионного тока от времени для автоэлектронного эмиттера малогабаритной рентгеновской трубки

Для количественной оценки флуктуаций эмиссионного тока мы использовали величину относительной флуктуации  $\Delta I_{отн}$  и определили ее как отношение стандартного отклонения  $SD$  эмиссионного тока к средней величине тока  $I_{cp}$ .

$$\Delta I_{отн} = SD / I_{cp} \quad (6.1)$$

Для определения величины  $SD$  экспериментальные зависимости  $I(t)$  были проанализированы методом линейной регрессии. Расчет величины  $SD$  проводился с помощью компьютерной программы «Origin 6.0».

Следует отметить, что флуктуации эмиссионного тока автоэлектронных эмиттеров существенно уменьшаются при использовании простой обратной связи, возникающей при включении в цепь эмиттера нагрузочного сопротивления  $R_n$ . Такое сопротивление  $R_n = 1,1 \text{ м}\Omega$  было обычно включено в измерительную цепь для предотвращения измерительных приборов при случайном пробое промежутка анод – эмиттер. Согласно оценкам, проделанным в [71] для типичных параметров эмиттера:  $\beta = 1200$ ,  $\varphi = 4,7 \text{ эВ}$ , и для  $V = 1940 \text{ В}$ ,  $I = 400 \text{ мкА}$ ,  $d = 300 \text{ мкм}$  и  $R_n = 1,1 \text{ м}\Omega$  обратная связь уменьшает флуктуации в 3,4 раза. Расчет показал, что для одного

из эмиттеров для эмиссионного тока  $I_e = 430 \mu\text{A}$  относительная флуктуация эмиссионного тока  $\Delta I_{\text{отн}}$  составила 0,7%.

Мы провели также исследования временной стабильности эмиссионного тока в малогабаритной рентгеновской трубке в течение длительного времени (свыше 70 часов) при ежедневном ее включении на 5 -6 часов. В ходе этого эксперимента измерялась временная зависимость величины напряжения сетка – эмиттер, необходимого для поддержания анодного тока в рентгеновской трубке на уровне 300 мкА. Время от времени наблюдалось небольшое уменьшение эмиссионного тока, однако увеличение сеточного напряжения на 1-2% восстанавливало величину анодного тока до уровня 300 мкА. Временная зависимость величины напряжения сетка – эмиттер, необходимого для поддержания анодного тока в рентгеновской трубке на уровне 300 мкА приведена на рис. 6.3. Как видно на рисунке, для поддержания анодного тока в рентгеновской трубке на уровне 300 мкА в течение 73 часов, сеточное напряжение необходимо постепенно увеличивать от 1700В до 1850В.

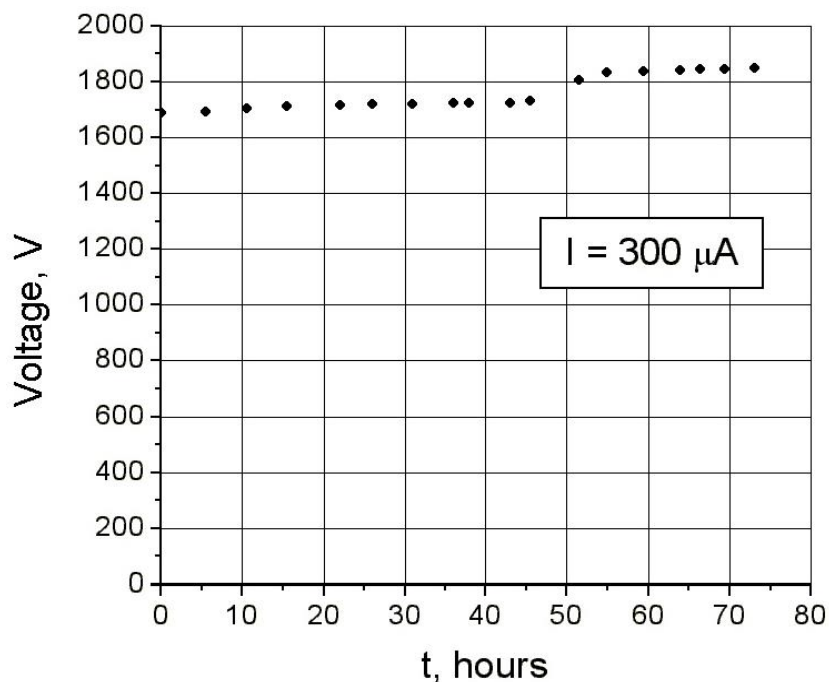


Рис. 6.3 Временная зависимость величины напряжения сетка – эмиттер, необходимого для поддержания анодного тока в рентгеновской трубке на уровне 300 мкА.

## 6.2 Выводы

Продемонстрирована стабильная работа автоэлектронных эмиттеров на основе УНТ в режиме постоянного тока в течении более 70 часов в отпаянных приборах в техническом вакууме ( $p \sim 10^{-6}$  Торр) в макетах малогабаритной рентгеновской трубки. Относительная флуктуация эмиссионного тока для лучших эмиттеров составляла 0,7%.

## Заключение

### Основные результаты работы и выводы

1. На планарных слоях с множеством углеродных нанотрубок, изготовленных в КФТИ РАН, получен стабильный эмиссионный ток с высокой плотностью тока до  $1,4 \text{ A/cm}^2$ . Средняя относительная флуктуация эмиссионного тока для разных образцов лежала в диапазоне  $0,1 - 0,7 \%$ . Такие эмиттеры могут быть использованы в целом ряде вакуумных электронных приборов, например, в мощных СВЧ приборах для систем связи.

2. На планарных слоях с длинными и редкими углеродными нанотрубками/нанонитями, изготовленных в ИПХФ РАН, получена низковольтная автоэлектронная эмиссия с пороговым электрическим полем  $E = 0,07 \text{ В/мкм}$  и коэффициентом усиления электрического поля  $\beta \approx 45000$ . Это значение  $\beta$  примерно на порядок превышает величины, обычно приводимые в литературе для углеродных нанотрубок. Исследуемые нанотрубки под действием электростатических сил вытягиваются по направлению к аноду. Вольтамперная характеристика таких эмиттеров прямолинейна в координатах Фаулера – Нордгейма, а теоретическое значение  $\beta$  соответствует экспериментальной величине.

3. На планарных автоэлектронных эмиттерах с множеством углеродных нанотрубок, а также на эмиттерах с длинными и редкими углеродными нанотрубками/нанонитями, наблюдалось сильное излучение света, возникающее при протекании по эмиттирующим нанотрубкам больших эмиссионных токов и, вероятно, связанное с нагревом нанотрубок эмиссионным током. Изучено пространственное (по поверхности эмиттера) распределение интенсивности этого излучения. Это дало возможность определить участки эмиттера, откуда исходит основная эмиссия электронов.

4. Показано, что нанесение атомов щелочных металлов на углеродные нанотрубки приводит к резкому понижению порогового электрического поля и снижению их работы выхода. В случае нанесения атомов К на ОСНТ работа

выхода уменьшается от  $\phi=4,7$  эВ до  $\phi=3,95$  эВ. При нанесении атомов Cs на ОСНТ минимум работы выхода составляет  $\phi=3$  эВ. Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии в обоих случаях подчиняются теории Фаулера-Нордгейма.

5. Обнаружено, что нанесение атомов Cs на слои с ОСНТ после нанесения на них атомов K, не только резко увеличивает величину эмиссионного тока, но и приводит к сильной нелинейности вольтамперной характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма. Вид этой нелинейности характерен для эмиссии из полупроводников р-типа. Мы полагаем, что этот эффект объясняется интеркаляцией атомов K и Cs в нанотрубки и возникновением вследствие этого полупроводниковой проводимости р-типа эмитирующих ОСНТ. Сильное электрическое поле, прикладываемое к ОСНТ для получения эмиссионного тока, проникает в ОСНТ и вызывает образование р-п перехода вблизи кончиков ОСНТ. При протекании большого эмиссионного тока часть приложенного напряжения падает на р-п переходе, что приводит к нелинейности вольтамперной характеристики.

6. Показано, что нанесение атомов Cs на очищенные МСНТ приводит к понижению порогового электрического поля в 3 раза от 2,4 В/мкм до 0,8 В/мкм и снижению работы их выхода до значения  $\phi \approx 2,1 - 2,3$  эВ.

7. В ходе проведенных исследований по влиянию слабого высокочастотного электрического поля на автоэлектронную эмиссию из УНТ на частотной зависимости эмиссионного тока обнаружена серия узких пиков в диапазоне частот  $f \approx 50 - 1200$  МГц. Проведенный анализ позволил сделать вывод, что эти пики связаны с резонансом 1-ой и 2-ой гармоник вынужденных механических колебаний УНТ. Добротность УНТ лежит в диапазоне 100 – 300.

8. Продемонстрирована стабильная работа автоэлектронных эмиттеров на основе УНТ в режиме постоянного тока в течении более 70 часов в отпаянных приборах в техническом вакууме ( $p \sim 10^{-6}$  Торр) в макетах малогабаритной рентгеновской трубки. Относительная флуктуация эмиссионного тока для лучших эмиттеров составляла 0,7%.

Автор глубоко благодарен и признателен своему научному руководителю А.Л. Мусатову за научное руководство, постоянное внимание и помощь в работе над диссертацией; В.Н. Губанкову, С.В. Зайцеву-Зотову, И.Н. Котельникову и В.Я. Покровскому за проявленный интерес к работе, ценные замечания и полезные советы, Н.А. Киселеву, В.В. Артемову, А.Б. Ормонту, Е.Г. Чирковой, А.М. Смолвичу за совместную работу, помощь в проведении электронно-микроскопических исследований и обсуждение результатов, а также А.В. Крестинину и Е.Ф. Куковицкому за предоставленные для исследований образцы.

Особую благодарность автор выражает секретарю диссертационных советов при ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН О.Н. Дьячковой за чуткое, доброе и внимательное отношение, профессиональный подход к работе, помощь и поддержку в решении множества организационных проблем и вопросов, связанных с подготовкой и оформлением представленных к защите диссертации документов.

## Литература

1. De Heer W.A., Châtelain A., Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source // *Science*. 1995. V.270, P. 1179-1180.
2. Collins P.G., Zettl A. A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V.69, P.1969-1971.
3. Wang Q.H., Setlur A.A., Lauerhaas J.M., Dai J.Y., Seelig E.W., Chang R.P.H. A nanotube-based field emission flat panel display // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V.72, №22, P. 2912-2913.
4. Bonard J.M., Kind H., Stockli T., Nilsson L.O. Field emission from carbon nanotubes: the first five years // *Solid State Electronics*. 2001. V.45, P. 893- 914.
5. Bonard J.M., Croci M., Klinke Ch., Kurt R., Nouri O., Weiss N. Carbon nanotube films as electron field emitters // *Carbon*. 2002. V.40, P. 1715-1728.
6. Гуляев Ю.В., Косаковская З.Я., Мусатов А.Л., Сеницын Н.И., Углеродные нанотрубные структуры - новый материал для эмиссионной электроники / *Радиотехника* 2003. № 8, С. 36 -41.
7. Елецкий А.В. 2002. Углеродные трубки и их эмиссионные свойства// *УФН*, Т.172, №4, С. 418.
8. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. V. 354, P. 56-58.
9. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // 1993. *Nature*, V. 363, P. 603-605.
10. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., German G., Savoy R., Vasques J., Beyers R. Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls // *Nature*. 1993. V.363, P. 605-607.
11. Елецкий А.В. 1997. Углеродные трубки // *УФН*, Т.167, №9. С. 945 - 972.
12. Journet C, Maser W.K. Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S. Deniard P., Lee R., Fischer J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique // *Nature*. 1997. V.388, P.756-758.
13. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C<sub>60</sub>: A New Form of Carbon // *Nature*. 1990. V. 347, P.354-358.

14. Shi Z., Lian Y., Zhou X., Gu Z., Zhang Y., Iijima S., Zhou L., Yue K.T., Zhang S. Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method // Carbon. 1999. V.37, P. 1449 - 1453.
15. Yudasaka M., Sensui N., Tokizawa M., Bandow S., Ichihashi T., Iijima, S. Formation of single wall carbon nanotubes catalyzed by Ni separation from Y in laser ablation or in arc discharge using a C target containing a NiY catalyst / Chem. Phys. Lett. 1999.V.312, P.155-160.
16. Tess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G. Rinzler A.G., Colbert, D.T. Scuseria, G.E. Tománek, D. Fischer J.E. Smalley R.E. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes // Science. 1996. V.273, № 5274, P.483-487.
17. Guo T., Nikolaev P., Tess A., Colbert D.T., and Smalley R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporation //Chem. Phys. Lett. 1995. V. 243, P.49- 52.
18. Yudasaka M., Tomatsu T., Ichihashi T., Iijima S. Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal //Chem. Phys. Lett. 1997. V278, P.102-106.
19. Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Ohtsuka Y., Sen R., Suzuki S., Achiba Y. Diameter control of single-walled carbon nanotubes // Carbon. 2000. V.38, P.1691-1697.
20. Kong J., Cassell A.M., Dai H.J. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes // Chem. Phys. Lett. 1998. V.292, P.567-574.
21. Hafner J.H., Bronikowski M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles // Chem. Phys. Lett. 1998, V. 296, P.195-202.
22. Fan S.S., Chapline M.G., Franklin N.R., Tomblor T.W., Cassell A.M. Dai H.J. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties // Science. 1999. V.283, P.512-514.



23. Ren Z.F., Huang Z.P., Xu J.W., Wang J.H., Bush P., Siegal M.P., Provendo P.N. Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass // *Science*. 1998. V.282, P. 1105-1107.
24. Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X., Chang B.H., Zou B.S., Zhou W.Y., Zhao R.A., Wang G. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes // *Science*. 1996. V.274, P.1701-1703.
25. Terrones M., Grobert N., Olivares J., Zhang J.P., Terrones H., Kardatos K., Hsu W.K., Hare J.P., Townsend P.D., Prassides K., Cheetham A.K., Kroto H.W., Walton D.R.M. Controlled production of aligned-nanotube bundles // *Nature*. 1997. V.388, P.52-55.
26. An L., Owens J.M., McNeil L.E., Liu J. Synthesis of nearly uniform single-walled carbon nanotubes using identical metal-containing molecular nanoclusters as catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V.124, P.13688-13689.
27. Dai H.J., Kong J., Zhou C.W., Franklin N., Tomblor T., Cassell A., Fan S.S., Chapline M. Controlled Chemical Routes to Nanotube Architectures, Physics and Devices // *J. Phys. Chem.B.* 1999. V.103, P.11246-11255.
28. Choi Y.C., Shin Y.M., Lee Y.H., Lee B.S., Park G.S., Choi W.B., Lee N.S., Kirn J.M. Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V.76, P. 2367-2369.
29. Rodriguez N.M., Chambers A., Baker R.T.K. Catalytic engineering of carbon nanostructures // *Langmuir*. 1995. V.11, P.3862-3867.
30. Rodriguez N.M. A review of catalytically grown carbon nanotubes // *J. Mater Res.* 1993. V.8, P.3233-3250.
31. Nolan P.E., Lynch D.C., Cutler A.H. Carbon Deposition and Hydrocarbon Formation on Group VIII Metal Catalysts // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V.102, P.4165-4175.
32. Li Y.M., Kirn W., Zhang Y.G., Rolandi M., Wang D.W., Dai H.J. Growth of Single Walled Carbon Nanotubes From Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sized // *J. Phys. Chem.B.* 2001. V.105, №46, P.11424 - 11431.

33. Cheung C.L., Kurtz A., Park H., Lieber C.M. Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V.106, P.2429-2433.
34. Li Y., Liu J., Wang Y.Q., Wang Z.L. Preparation of monodispersed Fe-MO nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes // *Chem. Mater.* 2001. V.13, P.1008-1014.
35. Kong J., Soh H.T., Cassell A.M., Quate C.R. Dai H.J. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers // *Nature.* 1998. V.395, P. 878-881.
36. Chhowalla M., Teo K.B.K., Ducati C., Rupesinghe N.L., Amaratunga G.A.J., Fenari A.C., Roy D., Robertson J., Milne W.I. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90, P. 5308-5317.
37. Ducati C., Alexandrou I., Chhowalla M., Amaratunga G.A.J. Robertson J. Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* 2002. V.92, P.3299-3303.
38. Delzeit L., McAninch I., Cruden B.A., Hash D., Chen, B. Han J. Meyyappan M. Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor // *J. Appl. Phys.* 2002. V.91, P.6027-6033.
39. Choi W.B., Jin Y.W., Kim H.Y Lee S.J., Yun M.J., Kang J.H., Choi Y.S., Park N.S., Lee N.S., Kim J.M. Electrophoresis deposition of carbon nanotubes for triode-type field emission display // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V.78, P.1547-1578.
40. Chunsheng Du., Heldebrant D, Pan N. Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition // *Materials Lett.* 2002. V.57, P.434-438.
41. Елинсон М.И, Васильев Г.Ф., Автоэлектронная эмиссия М. ГИФ-МЛ, 1958. 274 С.
42. Groening O., Kuettel O.M., Emmenegger Ch., Groning P., Schlapbach L., Field emission properties of carbon nanotubes / *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2000. V.18, №2, P.665-678.

43. Nilsson L, Groening O., Emmenegger C., Kuettel O.M., Schaller E., Schlapbach L., Kind H., Bonard J.M., Kern K. Scanning field emission from patterned carbon nanotube films. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V.76, P. 2071-2073.
44. Musatov A.L., Kiselev N.A., Zakharov D.N., Kukovitskii E.F., Zhanov A.I., Izrael'yants K.R., Chirkova E.G. Field electron emission from nanotube carbon layers grown by CVD process // *Appl. Surf. Sci.* 2001. V.183, P.111-119.
45. Bonard J.-M., Dean K.A., Coll B. F., Klinke C. Field Emission of Individual Carbon Nanotubes in the Scanning Electron Microscope // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V.89, P. 197602-1 -197602-4.
46. Bonard J.-M., Klinke C., Dean K.A., Coll B. F. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters // *Phys. Rev. B.* 2003. V.67, P. 115406.
47. Semet V., Thein Binh Vu, Vincent P., Guillot D., Teo K.B.K., Chhowalla M., Amaratunga G.A.J., Milne W.I., Legagneux P., Pribat D. Field electron emission from individual carbon nanotubes of a vertically aligned array // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V.81, P.343-345.
48. Milne W.I., Teo K.B.K, Chhowalla M., Amaratunga G.A.J., Lee S.B, Hasko D. G., Ahmed H., Groening O., Legagneux P., Gangloff L., Schnell J. P., Pirio G., Pribat D., Castignolles M., Loiseau A., Semet V., Binh V. T. Electrical and field emission investigation of individual carbon nanotubes from plasma enhanced chemical vapour deposition // *Diamond and Related Materials* 2003. V.12, P.422-428.
49. De Jonge N., Allieux M., Doytcheva M., Kaiser M., Teo K.B.K., Lacerda R.G., Milne W.I. Characterization of the field emission properties of individual thin carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V.85, P. 1607-1609.
50. Xu Z., Bai X.D., Wang E.G., Wang Z.L. Field emission of individual carbon nanotube with in situ tip image and real work function // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V.87, P.163106-1 -163106-3.
51. Gao R , Pan Z., Wang Z.L. Work Function at the Tips of Multi-Walled Carbon Nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V.78, P.1757-1759.

52. Poncharal P., Wang Z.L., Ugarte D., de Heer W.A. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes // *Science*. 1999. V.283, P.1513-1516.
53. Bai X.D., Wang E.G., Gao P.X., Wang Z.L. Measuring the work function at a nanobelt tip and at a nanoparticle surface // *Nano Lett.* 2003. V.3, P. 1147-1150.
54. Под общ. ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова *Физические величины : Справочник* М. Энергоатомиздат, 1991 С.568.
55. Zhu W., Bower C., Zhou O., Kochanski G., Jin S. Large current density from carbon nanotube field emitters // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V.75, P.873-875.
56. Rao A.M., Jacques D., Haddon R.C., Zhu W., Bower C., Jin S. In situ-grown Carbon Nanotube Array with Excellent Field Emission Characteristics // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V.76. P.3813-3815.
57. Thong J.T.L., Oon C.H., Eng W.K., Zhang W.D., Gan L.M. High-current field emission from a vertically aligned carbon nanotube field emitter array // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V.79, P.2811-2813.
58. Minoux E., Vincent P., Hudanski L., Schnell J-P., Legagneux P., Teo KBK., Gangloff L., Lacerda R., Chhowalla M., Hasko D.G., Ahmed H., Amaratunga G.A.J., Milne W.I., Gröening O., High current density carbon nanotube cold cathodes// *Technical Digest of the 18th International Vacuum Nanoelectronics Conference 'IVNC 2005'*, 2005. Oxford, UK, July 10-14, P. 70-71.
59. Добрецов Л.Н, Гомоюнова М.В. «Эмиссионная электроника», М., Наука, 1966г., 564С.
60. Matcha R.L., King S.C. Theory of the chemical bond. 1. Implicit perturbation theory and dipole moment model for diatomic molecules // *J. American Chem. Soc.* 1976. V.98, P. 3415-3420.
61. Smith J.R. Beyond the local-density approximation: Surface properties of (011) W // *Phys. Rev. Lett.* 1970. V.25, №15, P.1023-1025.
62. Ago H., Kugler T., Casiulli F., Salaneck W.R., Shaffer M.S.P., Windle A.H., Friend R.H. Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* 1999. V.103, №38, P. 8116-8121.

63. Chen P., Wu X., Sun X., Lin J., Ji W., Tan K.L. Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes //Phys. Rev. Lett. 1999. V.82, P. 2548-2551.
64. Shiraishi M., Ata M. Work function of carbon nanotubes //Carbon. 2001. V.39, P.1913-1917.
65. Suzuki S., Bower C., Watanabe Y., Zhou O. Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles // Appl. Phys. Lett. 2000. V.76, P.4007-4009.
66. Suzuki S., Watanabe Y, Kiyokura T., Nath K.G., Ogino T., Heun S., Zhu W., Bower C., Zhou O. Electronic structure at carbon nanotube tips studied by photoemission spectroscopy //Phys. Rev.B. 2001. V. 63, P. 245418-1 -245418-7.
67. Suzuki S., Bower C., Zhou O. In-situ TEM and EELS Observations of Alkali Metal Intercalation with SWNT Bundles // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285, P. 230-234.
68. Zhao J., Han J., Lu J.P. Work functions of pristine and alkali-metal intercalated carbon nanotubes and bundles //Phys. Rev.B. 2002. V.65, P.193401-1 -1193401-4.
69. Kim D.H., Lee H.R., Lee M.W., Lee J.H., Song Y.H., Jee J.G., Lee S.Y. Effect of the in-situ Cs treatment of field emission of a multi-walled carbon nanotube // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 355, P. 53-58.
70. Wadhawan A., Stallcup R.E., Peerz J.M. Effects of Cs deposition on the field-emission properties of single-walled carbon nanotube bundles //Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78, P.108-110.
71. Sapmaz S., Blanter Ya.M., Gurevich L. van der Zant H.S.J. Carbon nanotubes as nanoelectromechanical systems //Phys. Rev. B 2003 V.67, P235414 -1 - 235414 -7.
72. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения // Воронеж, ВГУ, 2000, 360С.
73. Елецкий А. В.. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // УФН, 2007, Т. 177, С.233.
74. Kis A., Zettl A. Nanomechanics of carbon nanotubes // Phil. Trans. R. Soc. A, 2008. V366, P.1591-1611.
75. Purcell S.T., Vincent P., Journet C. Binh V.T. Tuning of Nanotube Mechanical Resonances by Electric Field Pulling //Phys.Rev. Lett. 2002. V.89, P.276103 (1-4).

76. Jensen K., Kim K., Zettl A. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor// Nature Nanotechnology. 2008. V.3, P.533-537.
77. Jensen K., Weldon J., Garcia H., Zettl A. Nanotube radio // Nano Lett. 2007. V.7, №11, P.3508-3511.
78. Vincent P., Poncharal P., Barois T., Perisanu S., Gouttenoire V., Frachon H., Lazarus A., de Langre E., Minoux E., Charles M., Ziaei A., Guillot D., Choueib M., Ayari A., Purcell S. T. Performance of field-emitting resonating carbon nanotubes as radio-frequency demodulators // Phys. Rev, B. 2011. V.83, P. 155446-1 -155446-9.
79. Zhu W., Bower C., Zhou O., Kochanski G., Jin S. Large current density from carbon nanotube field emitters. // Appl. Phys. Lett. 1999. V.75, P. 873-875.
80. Kukovitsky E.F. , L'vov S.G., Sainov N.A., Shustov V.A. CVD growth of carbon nanotube films on nickel substrates //Appl. Surf. Sci. 2003. V.215, P.201-208.
81. Fowler R.H. Nordheim, L.W. Electron emission in intensive fields // Proc. R. Soc. London. A. 1928. V. 119. P.173.
82. Wang M.S. , Peng L.-M. , Wang J.Y. , Jin C.H. , Chen Q. Quantitative Analysis of Electron Field-Emission Characteristics of Individual Carbon Nanotubes: The Importance of the Tip Structure //J. Phys. Chem.B. 2006. V.110, P.9397 - 9402.
83. Charbonnier F.M., Martin E.E., A Simple Method for Deriving, from Measured I(V) Data, Information on the Geometry of a Field Emission Current Source of Unknown Characteristics //J. Appl. Phys. 1962 V. 33, P.1897
84. Kiselev N.A., Musatov A.L., Kukovitskii E.F., Hutchison J.L., Zhigalina O.M., Artemov V.V., Grigoriev Yu.V. Izrael'yants K.R. L'vov, S.G. Influence of electric field and emission current on the configuration of nanotubes in carbon nanotube layers // Carbon. 2005. V.43, P.3112-3123.
85. Zhou O., Fleming R.M., Murphy D.W., Chen C.H., Haddon R.C., Ramirez A.P., Glarum S.H. Defects in Carbon Nano-Structures // Science. 1994. V.263, P. 1744-1747.
86. Suzuki S., Tomita M. Observation of potassium-intercalated carbon nanotubes and their valence-band excitation spectra // J. Appl. Phys. 1996. V.79, P. 3739-3743.

87. Ha B., Lee C.J. Electronic structure and field emission properties of in situ potassium doped single-walled carbon nanotubes. //Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90, P. 023108-1 - 023108-3.
88. Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г. Федорус А.Г., Субмонослойные пленки на поверхности металлов // УФН, 1977. Т. 122, С. 125 -158.
89. Arthur J.R. Photosensitive Field Emission from p-Type Germanium // J. Appl. Phys. 1965. V.36, P.3221-3232.
90. Borzjak P.G., Yatsenko A.F., Miroschnichenko L.S., Photo-field- emission from high-resistance silicon and germanium.//Phys. Status Solidi. 1966.V.14, P.403-411.
91. Fursey G.N., Egorov N.V. Field Emission of p-Type Silicon // Phys. Stat. Sol. 1969. V. 32. P. 23-32.
92. Huang J.Y., Kempa K., Jo S.H., Chen S. Ren Z.F. Giant field enhancement at carbon nanotube tips induced by multistage effect //Appl. Phys. Lett. 2005. V.87, P. 053110-1 - 053110-3.
93. Wang X.Q., Wang M., He P.M. Model calculation for the field enhancement factor of carbon nanotube //J. Appl. Phys. 2004. V. 96, P.6752-6755.
- 94 Стрелков П. Введение в теорию колебаний //СПБ. Изд. Лань. 2005. 437С.
95. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // Nature. 1996. V. 381, P.678-680.