

PACS numbers: 68.37.Hk, 78.45.+h, 79.60.Jv, 79.70.+q, 81.05.ub, 81.16.Mk, 85.35.Kt

## **Формирование эффективных эмиттеров электронов при лазерном испарении ориентированных углеродных нанотрубок**

И. М. Сидорченко, Д. В. Щур\*, М. М. Нищенко, Н. А. Шевченко,  
В. А. Боголепов\*, А. Г. Дубовой\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

*\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Исследованы процессы эмиссии электронов с поверхности ориентированных углеродных нанотрубок на Ni-подложке под действием импульсного лазерного излучения миллисекундной длительности. При значении энергии лазерного импульса  $E \geq 0,3$  Дж происходит испарение углеродных нанотрубок с поверхности Ni-подложки и осаждение углерода на молибденовом аноде в виде слоя, состоящего из сферических наночастиц размерами от 50 до 500 нм. Это приводит к смене знака эмиссионного тока (эмиссия с анода на катод). Образовавшаяся на Mo-аноде структура является более эффективным эмиттером по сравнению с эмиттером из плотноупакованных ориентированных многослойных нанотрубок на Ni-подложке.

Досліджено процеси емісії електронів з поверхні орієнтованих вуглецевих нанотрубок на Ni-підложці під дією імпульсного лазерного випромінювання мілісекундної тривалості. При значенні енергії лазерного імпульсу  $E \geq 0,3$  Дж відбувається випаровування вуглецевих нанотрубок з поверхні Ni-підложки і осадження вуглецю на молибденовій аноді у вигляді шару, що складається зі сферичних вуглецевих наночастинок розмірами від 50 до 500 нм. Це призводить до зміни знаку емісійного струму (емісія з анода на катоду). Структура, що утворилася на Mo-аноді, є більш ефективним емітером у порівнянні з емітером зі щільноупакованих орієнтованих багатощарових нанотрубок на Ni-підложці.

The processes of electron emission from the surface of oriented carbon nanotubes on the Ni substrate under the influence of pulsed laser energy are investigated. In the case of the laser pulse energy  $E \geq 0.3$  J, the carbon nanotubes' evaporation from the surface of Ni substrate and further carbon

deposition on the molybdenum anode in the form of film, which consists of spherical carbon nanoparticles with sizes from 50 to 500 nm, take place. This leads to a change in the sign of the emission current (emission flows from the anode to the cathode). Structure formed on the Mo anode is more efficient emitter as compared with the emitter of close-packed oriented multilayer nanotubes on the Ni substrate.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, электронная эмиссия, лазерное излучение, инверсия тока.

*(Получено 10 января 2011 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлекает проблема использования углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве катодных материалов. В литературе встречается много работ, посвященных автоэмиссионным характеристикам индивидуальных УНТ, что связано со значительным коэффициентом усиления электрического поля на их концах (до  $10^3$ ) [1]. Реже встречаются упоминания об автоэлектронной эмиссии из массива УНТ, так как в этом случае, в связи с эффектом экранирования соседями, усиление электрического поля фактически не наблюдается [2].

В работе [3] УНТ проявили себя не только как источник автоэлектронной эмиссии, но и интенсивной термоэлектронной эмиссии при низких температурах. Нагрев нанотрубок в этой работе осуществлялся с помощью лампы инфракрасного диапазона. Более высокие температуры могут быть получены локально под действием лазерного излучения, что позволит увеличить эмиссионный ток, произвести испарение материала и осуществить модификацию поверхности мишени.

Так, в работе [4] изучена эффективность электронной эмиссии до и после лазерного облучения углеродных плёнок и определены пороговые плотности мощности лазерного излучения, при которых происходят изменения эмиссионных характеристик и модификация геометрии поверхности катодов. Для этой цели образцы в виде плёнки из наноразмерных кристаллитов графита облучались на воздухе импульсным излучением YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера ( $\lambda = 1,06$  мкм) в режиме, обеспечивающим её испарение и изменение исходной морфологии плёнки ( $q > 18$  МВт/см<sup>2</sup>,  $E = 50$  мДж,  $\tau = 22$  нс). После лазерной обработки образцы помещались в вакуумную камеру ( $P = 10^{-4}$  Па), где и выполнялись исследования полевой эмиссии с данного образца. При этом не было обнаружено усиление автоэмиссии из областей, облучённых лазерными импульсами. Дальнейшее развитие экспериментальных работ в этом направлении целесообразно выполнять путём объединения указанных выше задач и ис-

пользования лазерного излучения для модификации эмиттера электронов, измерения эмиссионных свойств и определения общего электрического заряда, переносимого эмиссионным током за один лазерный импульс.

В настоящей работе изучены процессы эмиссии электронов с поверхности ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ) на Ni-подложке, которые служили катодом, под действием лазерного излучения миллисекундной длительности. Нагрев поверхности катода лазерным излучением позволил увеличить эмиссионный ток, произвести испарение материала и осуществить модификацию поверхности мишени. Образцы в процессе лазерного облучения находились в вакуумной камере  $P = 10^{-2}$  Па, что способствовало уменьшению концентрации примесей, оседающих на образцы в процессе лазерной обработки.

## 2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ВЫПОЛНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы ориентированных плотноупакованных углеродных нанотрубок (УНТ) на Ni-подложке были получены методом каталитического пиролиза ацетилена в смеси с гелием ( $\cong 1:9$  соответственно). Пластика никеля (подложка) помещалась в проточный кварцевый реактор, и в среде гелия выполнялся нагрев до температуры 600–630°C. После чего подавался ацетилен в течение 3–4 минут, и затем реактор охлаждался при расходе гелия 5–6 см/ч.

При исследовании эмиссионных характеристик образца, нагрев нанотрубок осуществлялся импульсами YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера ( $\lambda = 1,06$  мкм) миллисекундной (1–3 мс) длительности с радиусом гауссова пятна 0,028 см. Эффективность электронной эмиссии определялась по величине напряжения, до которого заряжались эмитированными электронами обкладки конденсатора ёмкостью 10 мкФ. Предполагается, что длительность импульса электронной эмиссии слабо зависит от энергии в интересующем нас диапазоне, тогда плотность эмиссионного тока  $J$  будет пропорциональна заряду  $q$ , а, следовательно, и напряжению  $U$  на обкладках конденсатора:

$$J = \frac{I}{S} = \frac{q}{\tau S} = \frac{4CU}{\tau \pi D^2},$$

где  $C$  — ёмкость;  $U$  — напряжение на обкладках конденсатора;  $\tau$  — длительность импульса электронной эмиссии;  $D$  — диаметр гауссова пятна.

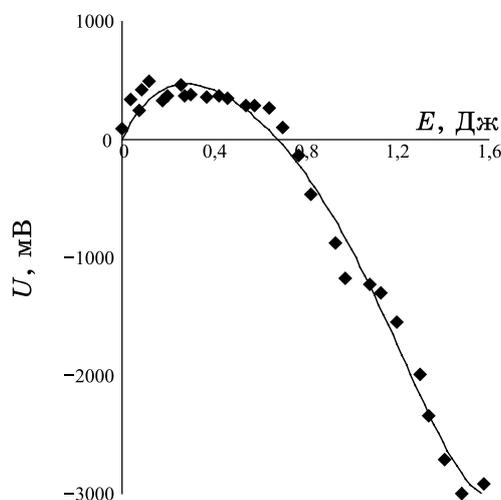
Электронно-микроскопические снимки и результаты рентгено-спектрального микроанализа были получены на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6490 LV с волнодисперсионным

спектрометром Inca.

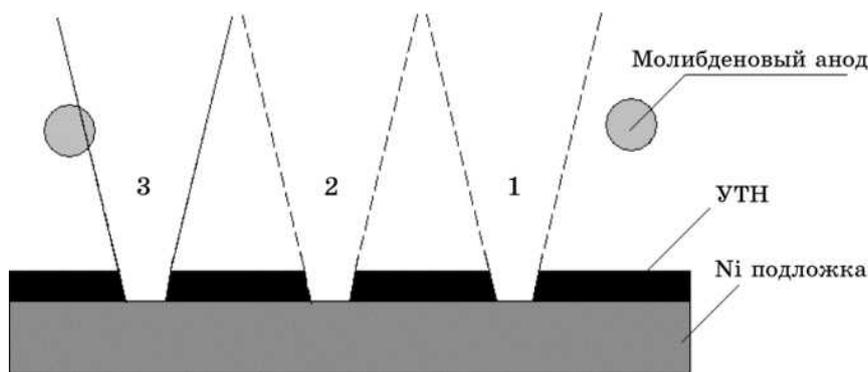
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведена зависимость напряжения на обкладках конденсатора  $U$  от энергии лазерного импульса  $E$ , падающего на поверхность вертикально расположенных УНТ на Ni-подложке. Видно, что при  $E < 0,3$  Дж напряжение на обкладках конденсатора растёт до  $U = 0,4$  В, проходит через максимум, затем падает, достигая нуля при  $0,74$  Дж. Дальнейшее увеличение  $E$  приводит к явлению инверсии эмиссионного тока — изменяется его направление. При этом эмиссионный ток с обратным знаком повышает напряжение на обкладках конденсатора до значения  $U = -3$  В при энергии лазерного импульса  $E = 1,5$  Дж (рис. 1), что соответствует плотности эмиссионного тока  $J = 13$  А/см<sup>2</sup>. В случае обратной электронной эмиссии энергия заряженного эмиссионным током конденсатора возрастает более чем в 20 раз, по сравнению со случаем прямой электронной эмиссии.

Обнаруженный эффект смены знака электронной эмиссии связан с тем, что под действием лазерного излучения при энергии импульса  $0,2-0,7$  Дж происходит удаление углерода с нанотрубок и осаждение его на Mo-проволоку (анод). В результате чего увеличивается коэффициент отражения лазерного луча от поверхности катода, которым в данном случае становится никелевая подложка. Коэффициент отражения никеля для длины волны  $1,06$  мкм составляет



**Рис. 1.** Зависимость напряжения на конденсаторе от энергии лазерного импульса при облучении образца ориентированных УНТ на Ni-подложке.



**Рис. 2.** Схема переноса УНТ с Ni-подложки (катод) на Mo-проволоку (анод) под воздействием лазерного излучения, поясняющая смену направления эмиссионного тока.

60–70% [5], по сравнению с таковым для слоя УНТ, который практически не отражает. Отражённый лазерный луч попадает на анод и вызывает обратную электронную эмиссию (рис. 2).

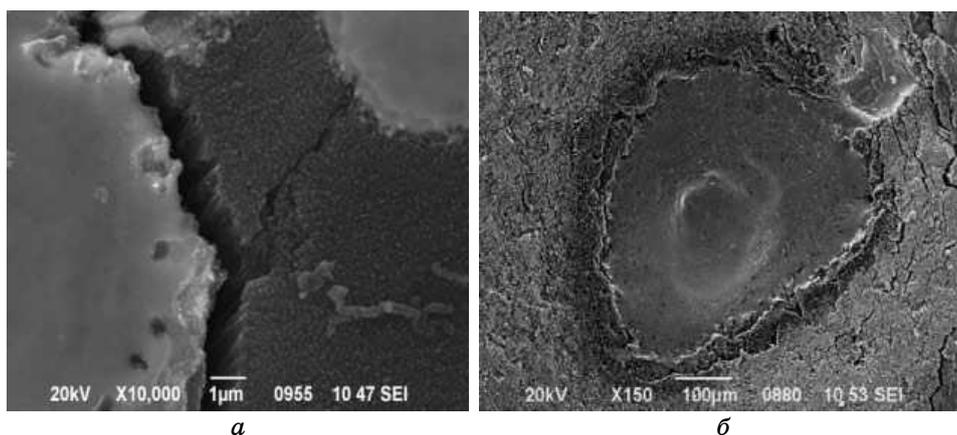
На рисунке 2 отображены три варианта воздействия лазерного излучения на поверхность мишени УНТ на Ni:

1. слабое поглощение Mo-анодом отраженного лазерного излучения;
2. лазерный луч (прямой и отраженный) не попадают на Mo-анод;
3. лазерный луч (прямой и отраженный) поглощаются Mo-анодом.

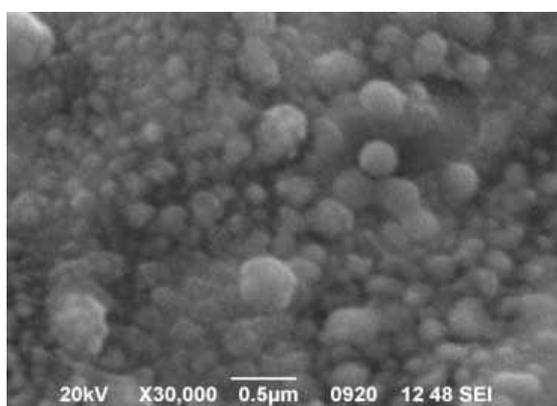
В случае 1 наблюдалась слабая инверсия эмиссионного тока; в случае 2 инверсия эмиссионного тока не наблюдалась, что вызвано попаданием отраженного лазерного луча в пространство между проволочными Mo-анодами; в случае 3 луч, отражаясь, попадает на анод и приводит к эмиссии с Mo [6].

Электронно-микроскопические исследования показали, что в исходном состоянии УНТ плотноупакованы и расположены перпендикулярно поверхности никелевой подложки (рис. 3, а). В процессе лазерного воздействия в зоне облучения образуется кратер диаметром 350–450 мкм (рис. 3, б).

Исследования Mo-анода при помощи СЭМ показали, что на поверхности образовалась наноструктурная пленка. При рассмотрении этой пленки с увеличением  $3 \cdot 10^5$  (рис. 4) видно, что она состоит из сферических частиц разных размеров (от микрометров до десятков нанометров), расположенных плотно друг к другу. По данным рентгеноспектрального микроанализа установлено, что в состав пленки входит углерод в концентрации более 95 вес.% и незначительные концентрации примесей Mo, O, Ca и K. Согласно данным приведенным на рис. 1, сформированная углеродная структура является более эффективным эмиттером по сравнению с эмиттером из



**Рис. 3.** Электронно-микроскопический снимок катода УНТ на Ni: *a* — до лазерного облучения; *б* — после лазерного облучения.



**Рис. 4.** Электронно-микроскопический снимок наноструктурной пленки на Mo-аноде.

плотнупакованных ориентированных многослойных нанотрубок на Ni подложке.

Высокие эмиссионные свойства анода обусловлены наличием большого количества наноструктур на поверхности. Согласно [7], если достижение полного термодинамического равновесия между частицами при их слиянии наступает значительно медленнее, чем их равновесие по электронам, то возникает специфический кооперативный эффект — взаимное заряджение малых частиц. Оно осуществляется путём перехода электронов с одних частиц на другие посредством квантового туннелирования или обычных процессов электропроводности. Это может быть связано с различием энергии

Ферми у наночастиц разных размеров. Особенно это должно проявиться при сильном их разбросе по размерам. В этом случае минимум свободной энергии достигается, если электроны из частицы с большим  $\mu$  переходят в частицу с меньшим  $\mu$ , что приведёт к выравниванию электрохимических потенциалов частиц.

Для малых частиц размерная зависимость энергии Ферми может быть также вызвана квантованием электронных уровней. Впервые идея о том, что размерное квантование электронных уровней может привести к появлению сил взаимного заряжения, была высказана в [8]. Было показано, что если поверхность отталкивает электрон (отрицательный заряд на поверхности), то электроны переходят с меньшей частицы на большую. Если же поверхность притягивает электрон (положительный заряд на поверхности), то направление перехода противоположное. Между наночастицами, зарядившимися относительно друг друга в результате таких процессов, возникают электростатические силы. Электрическое поле, возникшее между частицами в плоскости эмиттера, складывается с внешним полем, перпендикулярным плоскости эмиттера (аномальный эффект Шоттки [9, 10]), что приводит к понижению эффективной работы выхода и к повышению эмиссионных характеристик образца.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Установлена знакопеременная электронная эмиссия с поверхности ориентированных плотноупакованных УНТ на Ni-подложке под действием лазерного излучения: при  $E < 0,3$  Дж электроны эмитируют с поверхности катода, а при  $E > 0,74$  Дж эмиссия преимущественно происходит с поверхности анода из-за удаления нанотрубок с поверхности катода, что приводит к появлению наноструктурной углеродной пленки на аноде, обуславливающей эффективную эмиссию электронов и увеличение коэффициента отражения излучения катода.

2. Эмиссионные показатели полученной наноструктурной пленки, состоящей из наночастиц сферической формы со значительным разбросом по диаметрам, значительно выше, чем у массива ориентированных плотноупакованных УНТ на Ni-подложке.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Yu. V. Gulyaev, L. A. Chernozatonskii, Z. Ya. Kosakovskaya et al., *Revue 'Le Vide, les Couches Minces'*, Supplément No. 271: 322 (1994).
2. Г. С. Бочаров, А. В. Елецкий, *ЖТФ*, **75**, № 7: 126 (2005).
3. Ю. В. Гуляев, Н. И. Сеницын, Г. В. Торгашов и др., *Микроэлектроника*, **26**, № 2: 84 (1997).
4. А. Н. Образцов, А. П. Волков, Г. М. Михеев и др., *ЖТФ*, **75**, вып. 6: 136

- (2005).
5. А. Прядко, <http://rus.625.net.ru/625/2005/01/prjadko.htm>.
  6. М. М. Нищенко, Н. А. Шевченко, Д. В. Щур, В. А. Боголепов, А. Г. Дубовой, И. М. Сидорченко, *Перспективные материалы*, № 3: 10 (2010).
  7. Э. Л. Нагаев, *УФН*, **162**, № 9: 49 (1992).
  8. Э. Л. Нагаев, *ФТТ*, **25**, № 5: 1439 (1983).
  9. Л. А. Ашкинази, В. С. Петров, *Материалы электронных эмиттеров. Ч. II. Термоэлектронные катоды: Учебное пособие* (Москва: Моск. гос. ин-т электроники и математики: 1997).
  10. Б. М. Царев, *Контактная разность потенциалов и её влияние на работу электровакуумных приборов* (Москва–Ленинград: Гостехиздат: 1949).