

На правах рукописи



**Израэльянц Карен Рубенович**

**ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В  
ПОСТОЯННОМ И СЛАБОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ  
ПОЛЯХ**

Специальность 01.04.07 –Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН)

**Научный руководитель:** **Мусатов Алексей Леонидович**  
доктор физико-математических наук,  
профессор

**Официальные оппоненты:** **Кульбачинский Владимир Анатольевич**  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

**Ильичев Эдуард Анатольевич**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, ведущий научный сотрудник  
отдела наноэлектроники ФГУП Научно-исследовательского института физических проблем им. Ф.В. Лукина

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский физико-технический институт

Защита состоится «05» декабря 2014г., в 10-00, на заседании диссертационного совета Д 002.231.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН по адресу: 125009, г. Москва ул. Моховая, д.11, корп.7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН: <http://www.cplire.ru/rus/dissertations.html>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук, доцент

 Кузнецова  
Ирен Евгеньевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы.**

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.

В настоящее время имеется много работ, посвященных исследованию автоэлектронной эмиссии как из отдельных, так и из массивов нанотрубок [ 1]. 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  $1\text{А}/\text{см}^2$ . 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 моноатомных слоев щелочных металлов на их эмиссионные характеристики. В литературе имеются сведения об интеркаляции атомов щелочных металлов в одностенные и многостенные углеродные нанотрубки и изменения за счет этого свойств нанотрубок, однако исследования по влиянию этого эффекта на электронную эмиссию из УНТ практически отсутствуют [2]. Изучение влияния эффекта интеркаляции на эмиссионные характеристики нанотрубок имеет важное значение, так как нанесение щелочных металлов уменьшает работу выхода нанотрубок и снижает их пороговое поле.

Важной особенностью углеродных нанотрубок является их гибкость и возможность совершать механические колебания в высокочастотном электрическом поле [3]. Благодаря этому, высокочастотное электрическое поле будет влиять на автоэлектронную эмиссию. Исследования этого эффекта позволяет определить резонансные частоты механических колебаний эмитирующих нанотрубок, и дает возможность реализовать демодуляцию высокочастотного электрического поля на основе эмиттеров с УНТ [4]. Исследования, проводимые в данной диссертации, направлены на решение описанных выше проблем.

**Цель диссертационной работы** состояла в исследовании и анализе 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  $\sim 1 \text{ А/см}^2$ .
2. Исследования эмиссионных характеристик планарных слоев с очень длинными и редкими углеродными 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.**

1. Для планарных слоев с очень длинными и редкими углеродными нанотрубками получена низковольтная автоэлектронная эмиссия с пороговым электрическим полем  $E = 0,07$  В/мкм, и коэффициентом усиления электрического поля  $\beta = 45000$ . Это значение  $\beta$  примерно на порядок превышает величины, обычно приводимые в литературе для углеродных нанотрубок.
2. Обнаружено сильное излучение света (видимое невооруженным глазом) длинными одиночными нанотрубками в таких слоях при протекании больших эмиссионных токов. При этом плотность эмиссионного тока  $j$  для единичной нанотрубки диаметром 50нм достигает величины  $j \approx 5 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>.
3. 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 мА/см<sup>2</sup>. Изучение пространственного (по поверхности эмиттера) распределения интенсивности этого излучения дает возможность определить участки эмиттера, откуда исходит основная эмиссия электронов.
4. Показано, что нанесение атомов Cs на очищенные одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) приводит к понижению порогового электрического поля от 1,2 В/мкм до 0,8 В/мкм и снижению их работы 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.
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. Предполагается, что этот эффект объясняется возникновением полупроводниковой проводимости р-типа эмитирующих ОСНТ вследствие интеркаляции атомов К и Cs в ОСНТ и образованием р-п перехода вблизи кончиков ОСНТ.

6. 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. С помощью аппроксимации сигнала функцией Лоренца определена добротность УНТ, которая лежала в диапазоне 100 – 300.

#### **Практическая значимость.**

1. На планарных слоях с многостенными углеродными нанотрубками получена стабильная 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.**

Достоверность представленных в диссертации результатов определяется использованием современной экспериментальной аппаратуры и измерительных приборов, воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также анализом представленных экспериментальных результатов на основе известных теоретических формул. Полученные результаты признаны научной

общественностью при обсуждениях на международных научных конференциях и подтверждены положительными рецензиями опубликованных статей в научных журналах.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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 работы.**

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.

### **Публикации.**

По материалам диссертации опубликованы **9 статей**, из них 5 в ведущих иностранных журналах и 4 в журналах, входящих в перечень рецензируемых российских изданий, рекомендованных ВАК, а также **5 тезисов докладов** в трудах международных конференциях.

### **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».

### **Структура и объем 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.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и поставленные задачи работы, научная новизна и практическая значимость,

приведены основные положения, выносимые на защиту, а также представлен список публикаций автора по теме диссертации.

**Первая глава** посвящена аналитическому обзору автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок (УНТ). Описаны структура УНТ, их свойства и различные способы их получения. Описана также теория автоэлектронной эмиссии Фаулера-Нордгейма развитая для металлов, которая, как показано в данной диссертации, во многих случаях применима и к УНТ.

Далее проведен анализ современного состояния проблемы автоэлектронной эмиссии из одиночных УНТ, планарных слоев на основе УНТ с большой плотностью автоэмиссионного тока, а также из слоев с УНТ с нанесенными на них атомами щелочных металлов – калия и цезия. Показано, что для создания низковольтных планарных автоэлектронных эмиттеров на основе УНТ с большим  $\beta$  следует использовать нанотрубки не только малого диаметра, но и большой высоты  $H > 10\text{мкм}$ , размещенные на достаточно большом расстоянии друг от друга. Показано также, что в исследованиях, описанных в литературе, стабильная эмиссия из планарных слоев с УНТ наблюдалась лишь при относительно небольших плотностях тока ( $j \sim 100\text{мА/см}^2$ ), а эмиссионный ток при плотностях  $\sim 1\text{А/см}^2$  и более, необходимый для использования в мощных СВЧ приборах, был нестабилен.

В последнем разделе главы приводится обзор литературы по влиянию механических колебаний УНТ в переменном электрическом поле на их эмиссионные характеристики. Показана принципиальная возможность создания демодуляторов высокочастотных электрических сигналов с использованием механических колебаний УНТ. Однако, для более полного понимания этого эффекта необходимы исследования влияния высокочастотного электрического поля на эмиссию из УНТ.

На основании проведенного анализа литературных данных выделены основные проблемы в данной области и сформулированы конкретные задачи диссертационной работы.

**Во второй** главе описаны измерительный стенд, созданный для проведения исследований автоэлектронной эмиссии из эмиттеров с углеродными нанотрубками и методика измерений таких эмиттеров. Стенд состоял из сверхвысоковакуумной установки типа УСУ-4 ( $p \sim 10^{-9}$  Торр) и набора измерительных приборов. При проведении исследований, описанных в главах 3 и 4, использовался анод, выполненный в виде длинного стержня из нержавеющей стали, оканчивающегося полусферой диаметром 2 мм. 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. При проведении исследований использовалась специальная программа управления приборами на базе программы Test Point фирмы СЕС. Эта программа была разработана ранее студентом МФТИ А.Бойко.

При проведении исследований эмиссионных характеристик углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного электрического поля (глава 5) использовалась система электродов из стальных игл диаметром 0,5 - 1мм. К одному из этих электродов подключалось высокое постоянное напряжение, а к другому электроду высокочастотное (ВЧ) электрическое напряжение от генератора Agilent 8648С. Высокочастотное напряжение модулировалось на низкой частоте  $f=1$ КГц. Измерения частотных характеристик проводились на частоте модуляции с помощью селективного усилителя Unipan 233 или усилителя с синхронным детектором SR 830.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию эмиссионных характеристик планарных слоев с углеродными нанотрубками разного типа.

**В параграфе 3.1** описаны экспериментальные исследования автоэлектронной эмиссии из планарных автоэлектронных эмиттеров с углеродными нанотрубками в режиме большой плотности тока  $\sim 1$  А/см<sup>2</sup>. Исследуемые образцы малой площади ( $\sim 10^{-3}$  см<sup>2</sup>) были изготовлены в КФТИ

РАН. На таких образцах большую плотность эмиссионного тока можно было получить уже при сравнительно малых токах эмиттера, вызывающих лишь относительно слабый разогрев анода ускоренными в зазоре эмиттер – анод электронами. Слои были выращены методом химического осаждения углерода из газовой фазы на Si подложках с Ni катализатором.

На ряде образцов была получена средняя плотность эмиссионного тока  $j_{cp}$ , превышающая  $1 \text{ A/cm}^2$ . На рис. 1 в качестве примера приведена зависимость  $j_{cp}(t)$  для одного из исследованных эмиттеров. Для данного эмиттера величина относительной флуктуации плотности эмиссионного тока равна  $\delta j_{отн} \approx 0,5 \%$ .

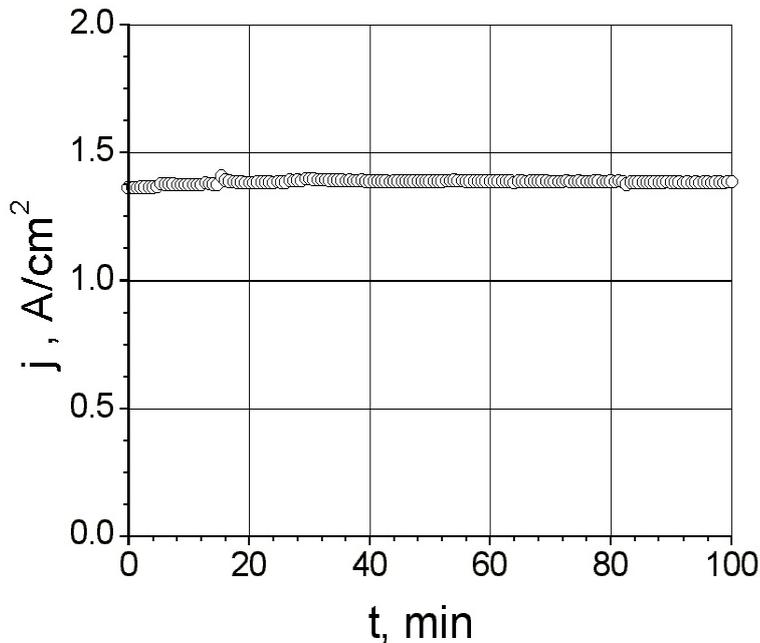


Рис.1. Зависимость плотности эмиссионного тока от времени для одного из эмиттеров с УНТ.

При средней плотности эмиссионного тока в десятые доли  $\text{A/cm}^2$  и более, наблюдалось интенсивное излучение видимого света нанотрубками. На рис. 2 приведена фотография, на которой зарегистрировано такое излучение от нанотрубок, находящихся на поверхности эмиттера. Изучение пространственного (по поверхности эмиттера) распределения интенсивности этого излучения дает возможность определить участки эмиттера, откуда исходит основная эмиссия электронов.

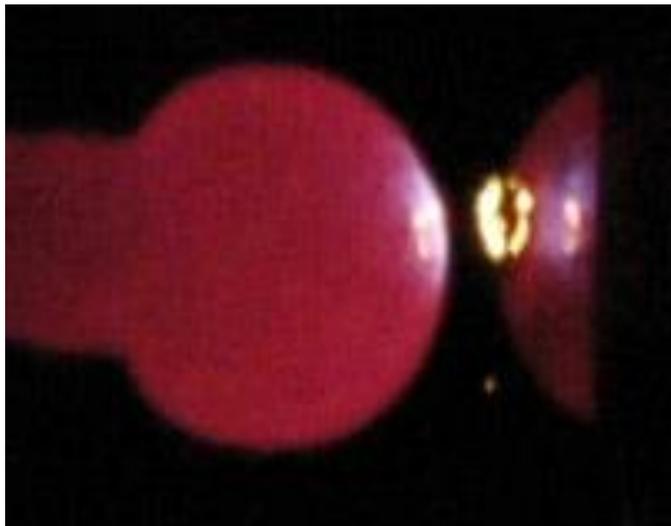


Рис.2 Фотография сферического анода и работающего в режиме больших плотностей эмиссионного тока планарного автоэлектронного эмиттера (справа) с испускающими свет нанотрубками.

**В параграфе 3.2** проведены экспериментальные исследования автоэлектронной эмиссии из планарных слоев с очень длинными и редкими одностенными нанотрубками/нанонитями. Слои были выращены в Институте проблем химической физики РАН методом химического осаждения из газовой фазы. Длина нанотрубок (нанонитей) достигала сотен микрон и более, а их диаметр был равен 50 – 100 нм. Исследования, проведенные в просвечивающем электронном микроскопе в Оксфордском Университете Н.А. Киселевым и Д. Хатчисоном показали, что эти объекты представляют собой одностенные нанотрубки диаметром 2 – 4 нм, покрытые толстым слоем аморфного углерода (до 50нм). Зависимости эмиссионного тока от среднего электрического поля  $E_{cp}$ , измеренные в нескольких точках двух образцов, представлены на рис. 3(а, б) в координатах  $I=f(E_{cp})$  и в координатах Фаулера – Нордгейма. Как видно из рисунка 3а, для всех кривых имеют место очень низкие значения порогового электрического поля  $E_{cp}$ . Так, для образца 1 эмиссионный ток на уровне  $10^{-11}$  А возникал при среднем электрическом поле  $E_{cp} = 0,07 - 0,14$  В/мкм. Характеристики на рис. 3б прямолинейны в координатах Фаулера - Нордгейма во всем диапазоне токов. Из наклона этих характеристик, используя теорию

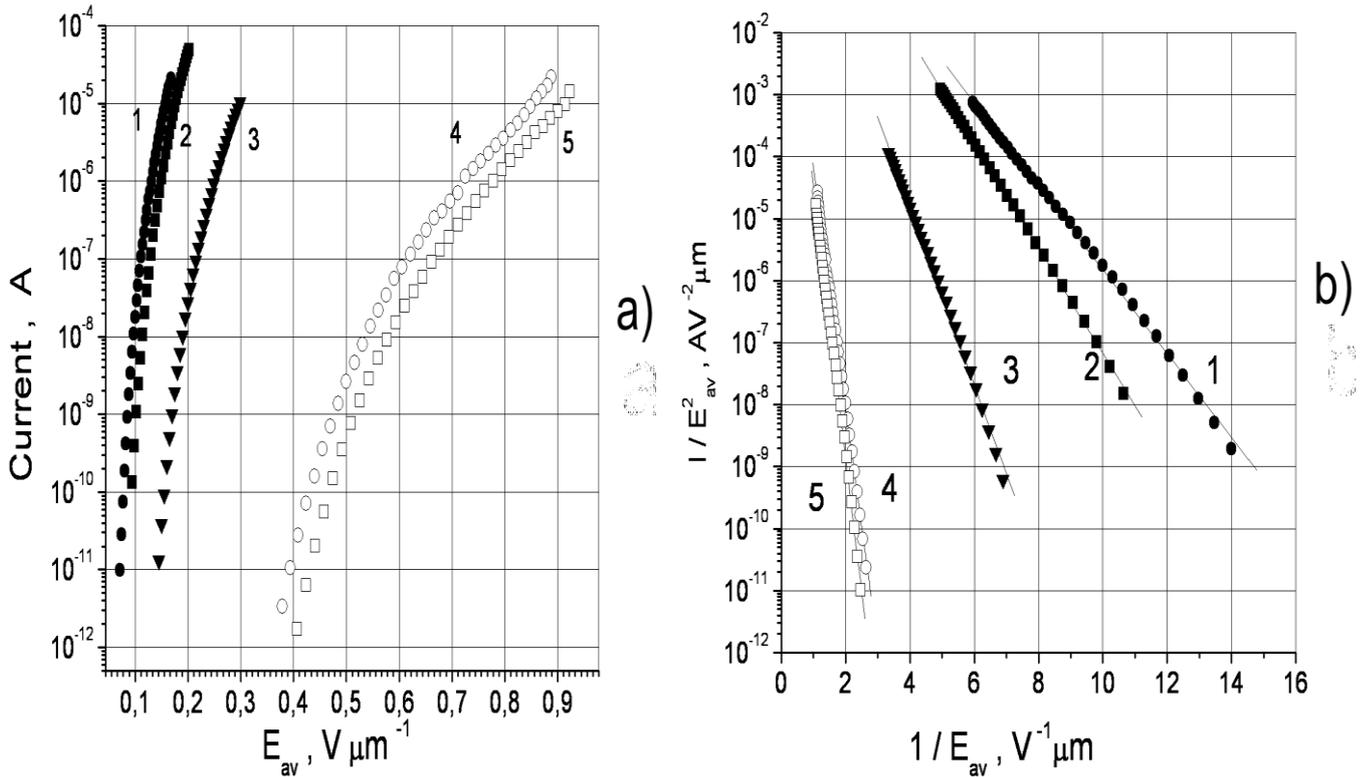


Рис.3 Вольтамперные характеристики двух образцов с очень длинными и редкими нанотрубками: а) – в координатах  $I = f(E_{cp})$ , б) – в координатах Фаулера-Нордгейма. ( $\log(I/E_{cp}^2) = f(1/E_{cp})$ ).

Фаулера - Нордгейма был определен коэффициент усиления электрического поля  $\beta$ . Для характеристики 1  $\beta \approx 45000$ . Эта величина  $\beta$  близка к расчетному значению, определенному по формуле (1) [5] для  $H=2,3$ мм и  $r=25$ нм, и примерно на порядок превышает величины, обычно приводимые в литературе.

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

где  $H$  – высота (длина) нанотрубки, а  $r$  – ее радиус. На таких образцах также наблюдалось интенсивное свечение эмитирующих нанотрубок/нанонитей (см. рис.4). Как видно из рисунка, свечение УНТ позволяет визуально определить их размеры и структуру.

**Четвертая глава** посвящена исследованиям автоэлектронной эмиссии из одностенных и многостенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия и калия. Исследуемые слои с ОСНТ были изготовлены в ИПХФ РАН. В рамках данной работы были проведены три серии экспериментов по

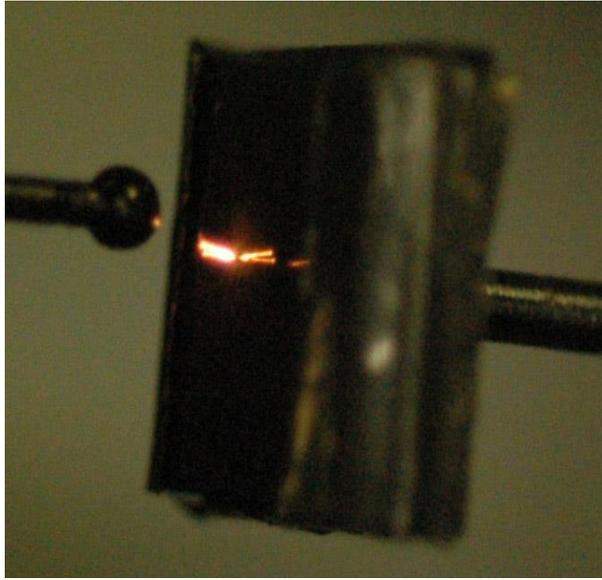


Рис. 4. Фотография двух светящихся нанотрубок.

исследованию влияния атомов цезия и калия на эмиссионные характеристики слоев с ОСНТ. В первой серии экспериментов кончики ОСНТ очищались прогревом эмиссионным током 200 – 300 мкА в течение 10 – 20 минут. После этого на очищенные ОСНТ наносились атомы цезия. Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии таких образцов приведены на рис.5.

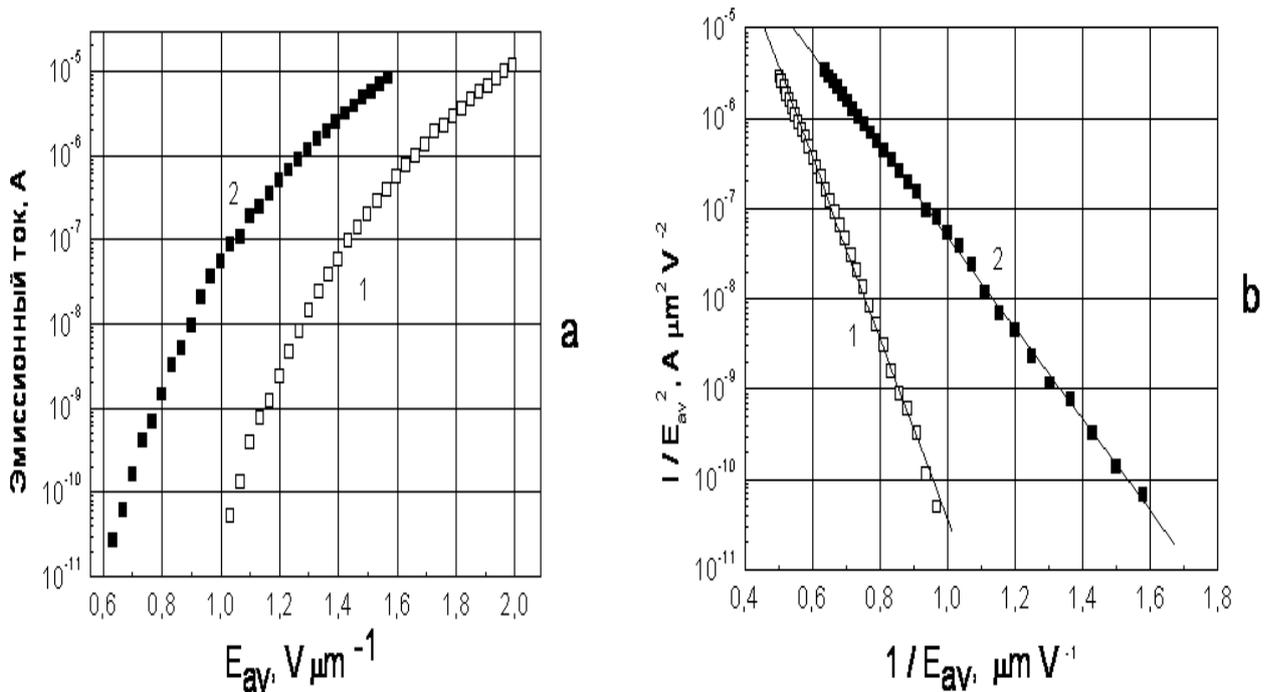


Рис.5 Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из слоя с ОСНТ после очистки кончиков ОСНТ эмиссионным током (1) и после нанесения атомов Cs на очищенные ОСНТ (2) в координатах  $\lg I=f(E_{av})$  (a). Те же характеристики, перестроенные в координатах Фаулера-Нордгейма (b).

Как видно из рис. 5, характеристики для этого образца являются прямолинейными в координатах Фаулера – Нордгейма, т.е. соответствуют этой теории. Прямолинейность характеристик сохраняется и после нанесения Cs на ОСНТ. При этом резко увеличивался эмиссионный ток и вольтамперная характеристика сдвигалась в сторону меньших средних электрических полей. Пороговое электрическое поля  $E_{th}$  (поле, при котором эмиссионный ток  $I_e=10^{-9}$ А) после нанесения Cs уменьшалось от 1,2В/мкм до 0,8В/мкм, а минимум работы выхода, определенный с помощью теории Фаулера – Нордгейма составлял  $\phi(Cs)=2,7$ эВ.

Во 2-ой серии эксперименты также начинались с очистки кончиков ОСНТ прогревом эмиссионным током, после этого на ОСНТ наносились атомы калия, а затем атомы цезия. Нанесение атомов К, также как и в случае нанесения атомов Cs, приводило к увеличению эмиссионного тока и сдвигу вольтамперных характеристик в сторону меньшего среднего электрического поля. При этом характеристики также оставались прямолинейными в координатах Фаулера – Нордгейма. Минимальная работа выхода ОСНТ-К составляла  $\phi(K) = 3,95$ эВ. Нанесение атомов Cs на ОСНТ, покрытые атомами К не только резко увеличивает эмиссионный ток и сдвигает вольтамперную характеристику в сторону меньшего среднего электрического поля, но и изменяет форму вольтамперной характеристики. Характеристика для системы ОСНТ-К-Cs является нелинейной в координатах Фаулера - Нордгейма.

В 3-ей серии экспериментов после нанесения атомов К и Cs на ОСНТ кончики ОСНТ вновь очищались прогревом эмиссионным током и на очищенные ОСНТ наносились атомы Cs. Вольтамперные характеристики эмиссионного тока после такой обработки ОСНТ приведены на рис.6. После нанесения атомов Cs на такие образцы величина эмиссионного тока резко увеличивается, а вольтамперная характеристика в координатах Фаулера – Нордгейма (кривая 2) становится существенно нелинейной, причем нелинейность гораздо более резкая, чем при нанесении Cs на ОСНТ после нанесения К. Вид характеристики становится подобным эмиссионным характеристикам полупроводников p – типа [6].

По нашему мнению, эмитирующие ОСНТ вследствие интеркаляции в них атомов К и Cs приобретают полупроводниковую проводимость р-типа. Сильное электрическое поле, прикладываемое к ОСНТ для получения эмиссионного тока, проникает в ОСНТ и вызывает образование р-n перехода вблизи кончиков ОСНТ.

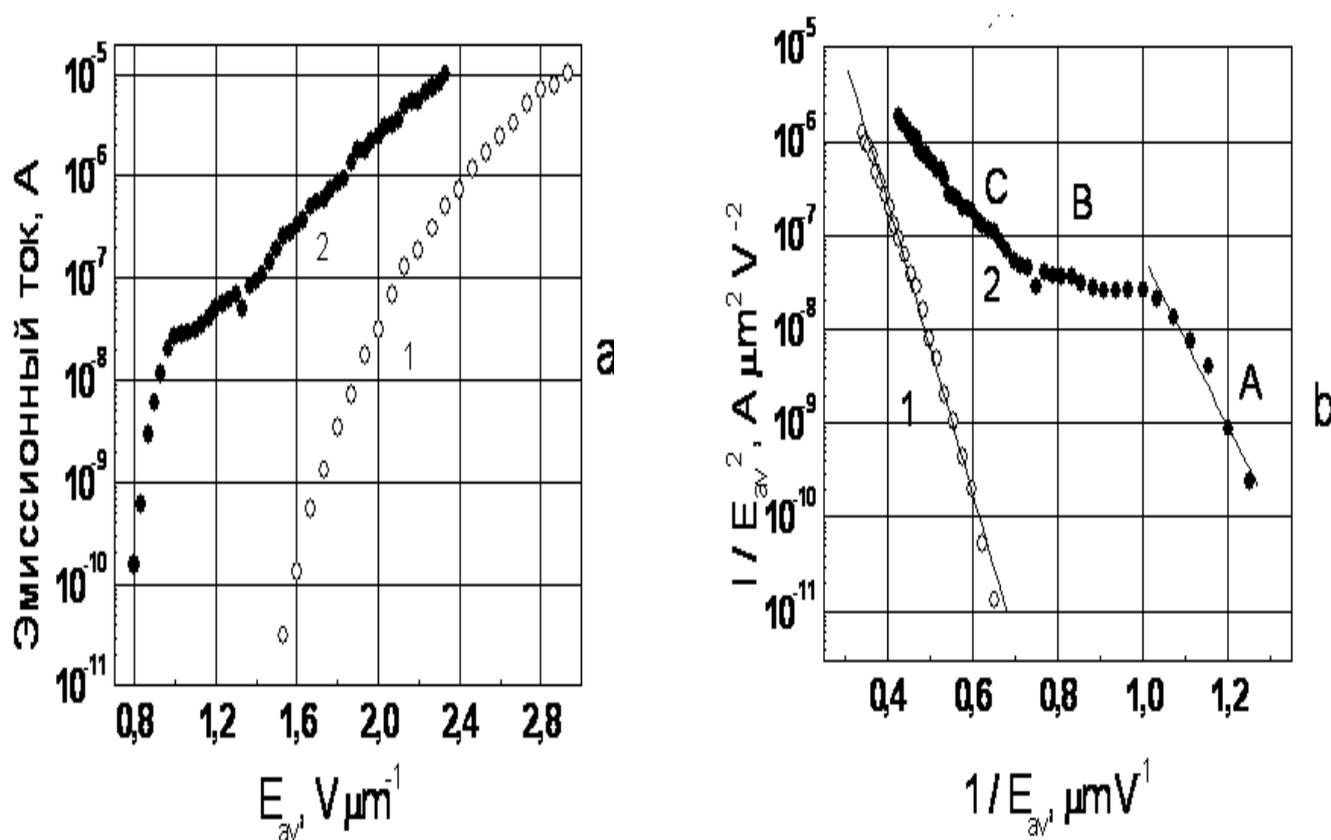


Рис.6 (а) Вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из слоя с ОСНТ в координатах  $(\lg I=f(E_{av}))$  после нанесения атомов К и Cs на очищенные ОСНТ и дополнительной очистки кончиков ОСНТ эмиссионным током (1) и после последующего нанесения атомов Cs на очищенные ОСНТ (2). (б) Те же характеристики, перестроенные в координатах Фаулера-Нордгейма.

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

В этой главе исследованы также вольтамперные характеристики автоэлектронной эмиссии из МСНТ с нанесенными на них атомами цезия. Показано, что нанесение атомов Cs на чистые 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  $\varphi \approx 2,1 - 2,3$  эВ.

**Пятая глава** посвящена исследованиям автоэлектронной эмиссии из УНТ в присутствии слабого высокочастотного электрического поля.

**В параграфе 5.1** приведены характеристики исследуемых образцов 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 параграфе 5.2** проведен теоретический расчет переменного сигнала на частоте модуляции в эмиссионной цепи УНТ эмиттера в присутствии слабого высокочастотного электрического поля. Показано, что сигнал на частоте модуляции  $\Omega$  состоит из двух частей с противоположными знаками. Первая часть  $I_{\Omega 1}$  определяется квадратичным членом в зависимости  $\beta(y)$  и не зависит от угла  $\alpha_0$  между УНТ и вертикалью. Вторая часть сигнала  $I_{\Omega 2}$  определяется квадратичным членом в вольтамперной характеристике и пропорциональна  $tg^2 \alpha_0$ .

**В параграфе 5.3** описаны результаты экспериментальных исследований эмиссионных и частотных характеристик исследуемых образцов. Частотные характеристики двух исследованных образцов, измеренные на частоте модуляции  $\Omega = 1$  КГц, приведенные на рис.7. Как видно из рис.7 эти характеристики состоят из узких пиков, которые условно можно разбить на 3 группы:  $f_1 \approx 50-300$ МГц,  $f_2 \approx 600-700$ МГц и  $f_3 \approx 1000-1200$ МГц.

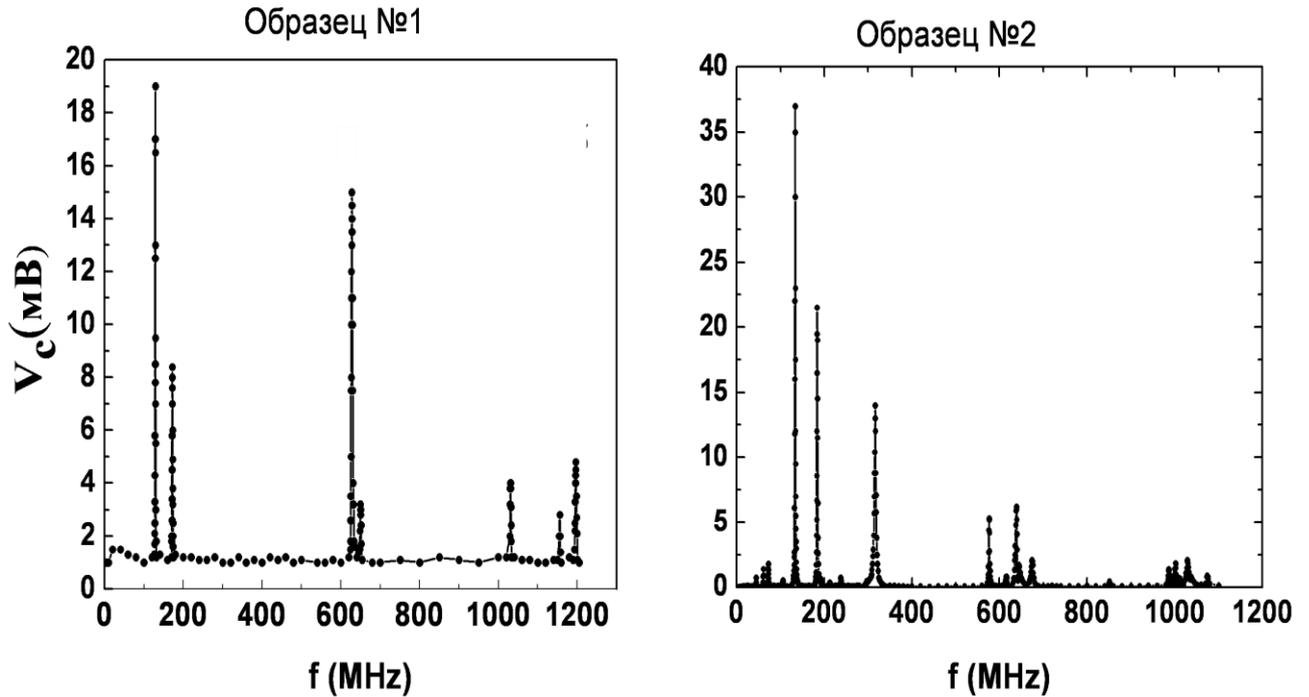


Рис.7. Частотные характеристики 2-х эмиттеров с УНТ.

Анализ этих характеристик основан на использовании теоретического выражения для собственной частоты механических колебаний УНТ и ее гармоник [3].

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

Здесь  $L$  – длина УНТ,  $D$  - внешний диаметр УНТ,  $D_1$  – ее внутренний диаметр,  $E_b$  – модуль Юнга,  $\rho$  - плотность УНТ,  $i$  – номер гармоники колебаний,  $\gamma_1 = 1.875$ ,  $\gamma_2 = 4.694$ . Сделан вывод, что пики на частотных характеристиках (рис.7) с частотами  $f(1) = 129$  МГц и  $f(2) = 172$  МГц связаны с основными модами механических колебаний 2-х УНТ с параметрами  $L_1 \approx 0.9$  мкм и  $L_2 \approx 0.75$  мкм, соответственно,  $D \approx 20$  нм,  $E_b \approx 5 \cdot 10^{11}$  Па,  $\rho = 2.26 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Пики с частотой  $f(3) \approx 300$  МГц, по-видимому, определяются основной модой механических колебаний УНТ, которые имеют другие параметры. Мы полагаем, что пики второй группы ( $f_2 \approx 600$ - $700$  МГц), определяются резонансом второй гармоники механических колебаний УНТ с основной модой на частоте  $f(1) = 129$  МГц, а пики третьей группы ( $f_3 \approx 1000$ - $1200$  МГц) связаны с резонансом второй гармоники

механических колебаний УНТ с основной модой на частоте  $f(2)=172\text{МГц}$ . Величины добротности  $Q$  резонансных пиков, определенные при использовании аппроксимации функцией Лоренца лежат в диапазоне 100-300.

**Шестая глава** посвящена исследованию характеристик эмиттеров на основе УНТ в техническом вакууме. Продемонстрирована стабильная работа автоэлектронных эмиттеров на основе УНТ в режиме постоянного тока в течение 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%.

**В заключении** сформулированы основные результаты работы и выводы:

1. На планарных слоях с множеством углеродных нанотрубок получена стабильная эмиссия с высокой плотностью тока до  $1,4 \text{ А/см}^2$ . Средняя относительная флуктуация эмиссионного тока для разных образцов лежала в диапазоне 0,1 – 0,7 %.

2. На планарных слоях с длинными и редкими углеродными нанотрубками/нанонитями, 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 УНТ. Расчетные значения  $\beta$  соответствует экспериментальным величинам.

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 эмитирующим 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  $\phi=2,7$  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 К, 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 возникновением полупроводниковой проводимостью р-типа эмитирующих ОСНТ, вследствие интеркаляции атомов К и Cs в ОСНТ. и образованием р-п перехода вблизи кончиков ОСНТ.

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. На частотной зависимости эмиссионного тока в присутствии слабого высокочастотного электрического поля 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%.

**Результаты работы изложены в следующих публикациях :**

*Статьи в журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов диссертационных работ:*

[A1] 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. - 2005 - v.87 - p.181919.

[A2] Мусатов А.Л., Гуляев Ю.В., Израэльянц К.Р., Куковицкий Е.Ф., Киселев Н.А., Масленников О.Ю., Гузилов И.А., Жигалина О.М., Ормонт А.Б., Чиркова Е.Г. Низковольтные планарные автоэлектронные эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // Радиотехника и электроника – 2006- т. 51- №.8 - стр.1019.

[A3] Musatov A.L., Izraelyants 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 Sparsre Carbon Nanotubes // Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures - 2006 – v.14 – p. 179.

[A4] Izraelyants K. R., Musatov A.L., Ormont A.B., Chirkova E.G., Kukovitsky E.F., Emission characteristics of planar field electron emitters containing carbon nanotubes operating in the high current density mode // Carbon – 2010 – v.48 – p.1889.

[A5] Musatov A.L., Gulyaev Yu.V., Izraelyants K.R., Ormont A.B., Chirkova E.G., Maslennikov O.Yu, Guzilov I.A., Kiselev N.A., Kukovitsky E.F. Properties of Field Electron Emitter Based on Carbon Nanotubes Installed in the Small-Sized X-Ray Tube //Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures – 2011 - v.19–p. 69.

[A6] Musatov A.L., Izraelyants K.R., Ormont A.B., Chirkova E.G., Kukovitsky E.F. High Current Density Planar Field Electron Emitters with Carbon Nanotubes // Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures – 2011 – v.19 - p. 100.

[A7] Мусатов А.Л., Израэльянц К.Р., Чиркова Е.Г., Крестинин А.В., Автоэлектронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия // Физика твердого тела -2011 – т.53 - вып.7 - с.1428.

[A8] Мусатов А.Л., Израэльянц К.Р., Чиркова Е.Г. Влияние атомов цезия на автоэлектронную эмиссию из многостенных углеродных нанотрубок // Физика твердого тела -2014 - т.56 - вып.4 - стр.806.

[A9] Мусатов А.Л., Израэльянц К.Р., Благов Е.В. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок в присутствии слабого высокочастотного поля // Письма в ЖЭТФ – 2014 - т. 99 - стр.250.

*Публикации в материалах международных конференций:*

[A10] 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.

[A11] 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.

[A12] 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.

[A13] 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

[A14] 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.

**Список цитируемой литературы:**

1. Елецкий А.В. 2002. Углеродные трубки и их эмиссионные свойства// УФН, Т.172, №4, С. 418.
2. 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.
3. 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.
4. Jensen K., Weldon J., Garcia H., Zettl A. Nanotube radio // Nano Lett. - 2007- V.7- P.3508-3511.
5. Edgecombe C.J. and Valdré U. Experimental and computational study of field emission characteristics from amorphous carbon single nanotips grown by carbon contamination i. experiments, computation //Philos. Mag. B.- 2002- V.82- P.987-1007.
6. Fursey G.N., Egorov N.V. Field Emission of p-Type Silicon // Phys. Stat. Sol.- 1969 - V. 32. - P. 23-32.