

Низковольтная нестационарная электронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок – экзoeлектронная эмиссия

А. Л. Мусатов¹⁾, К. Р. Израэльянц, Е. Д. Образцова⁺, С. Р. Иванова*, Т. А. Скабалланович*

Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва, Россия

⁺Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

* Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 июня 2005 г.

Обнаружена низковольтная нестационарная электронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок, возникающая после протекания большого автоэмиссионного тока. Предполагается, что эта эмиссия есть экзoeлектронная эмиссия, связанная с механическими напряжениями и дефектами, возникающими в нанотрубках под влиянием электростатических сил, действующих на нанотрубки в сильном электрическом поле.

PACS: 73.63.Fg, 79.70.+q, 79.75.+g

Автоэлектронные эмиттеры на основе углеродных нанотрубок привлекают внимание многочисленных исследователей благодаря возможности широкого использования этих эмиттеров в вакуумных электронных приборах [1]. Эмиссионные характеристики таких эмиттеров в первом приближении хорошо описываются теорией Фаулера–Нордгейма, развитой для металлов. Наблюдаемые в ряде случаев отклонения эмиссионных характеристик от этой теории объясняются существованием на кончиках нанотрубок адсорбционных состояний, увеличивающих эмиссионный ток [2].

Согласно теории Фаулера–Нордгейма, плотность тока автоэлектронной эмиссии j связана с локальным электрическим полем вблизи поверхности эмиттера E следующим выражением:

$$j \sim E^2 \exp\left(\frac{-6.8 \cdot 10^7 \cdot \varphi^{3/2}}{E}\right). \quad (1)$$

Здесь j выражена в А/см², E – в В/см, а φ – работа выхода эмиттера в эВ. Как видно из формулы (1), для автоэлектронной эмиссии характерна очень сильная зависимость эмиссионного тока от электрического поля и, следовательно, от приложенного напряжения.

В ходе исследований автоэлектронной эмиссии из слоев с одностенными углеродными нанотрубками (ОУН) мы обнаружили в определенных условиях появление дополнительного эмиссионного тока, который сохранялся при низком напряжении. Известен только один вид эмиссии, которая происходит при

комнатной температуре, низком напряжении и в отсутствие каких-либо дополнительных возбуждений (фотоны, электроны и др.) – экзoeлектронная эмиссия [3]. Этот вид эмиссии был открыт в 40-х годах прошлого века Крамером [3] и связывается с существованием в твердых телах механических напряжений и дефектов, а также с протеканием на поверхности твердых тел химических реакций. Мы полагаем, что в наших экспериментах мы наблюдали экзoeлектронную эмиссию из ОУН, связанную с механическими напряжениями и дефектами, возникающими в нанотрубках под влиянием электростатических сил, действующих в сильном электрическом поле.

ОУН были синтезированы дуговым методом с использованием Ni:Y₂O₃ катализатора в гелиевой атмосфере [4]. Присутствие ОУН в синтезированном материале было подтверждено методом комбинационного рассеяния света [5]. Слои из нанотрубок были осаждены методом жидкофазного электрофореза из спиртовой суспензии нанотрубок La(NO₃)₃. Структура поверхности осажденных пленок представлена на рис.1.

Исследования автоэлектронной эмиссии проводились в сверхвысоковакуумной установке, в вакууме $p \sim 10^{-9}$ торр. При исследованиях использовался сферический анод из нержавеющей стали диаметром 2 мм, расположенный на расстоянии 200–400 мкм от поверхности образца. Образец закреплялся на универсальном манипуляторе. При таких исследованиях расстояние анод – образец определялось по лимбу манипулятора при измерениях эмиссии по отношению к лимбу манипулятора, при котором возникал электрический контакт между анодом и образ-

¹⁾e-mail: almus@mail.cplire.ru

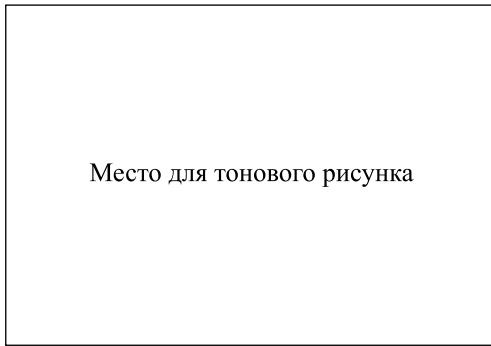


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение углеродного слоя из одностенных нанотрубок, осажденного методом жидкостного электрофореза

цом, то есть когда анод касался поверхности образца. Измерения вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии проводились с использованием источника высокого напряжения Keithley 248 и пикоамперметра Keithley 6485. Эмиссионные характеристики записывались и обрабатывались с помощью персонального компьютера.

Эксперимент проводился следующим образом. Вначале проводились измерения вольт-амперной характеристики эмиссионного тока в диапазоне 10^{-10} – 10^{-6} А при увеличении напряжения между анодом и образцом. Такая характеристика для одного из образцов с ОУН приведена на рис.2а (кривая 1). На рис.2б эта характеристика перестроена в координатах Фаулера-Нордгейма ($\log I/V^2 = 1/V$). В этих координатах в соответствии с теорией Фаулера-Нордгейма вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии должны укладываться на прямую линию. Как видно из рис.2б, вольт-амперная характеристика, измеренная при увеличении напряжения (кривая 1) в области токов $I < 4 \cdot 10^{-7}$ А является прямолинейной в координатах Фаулера-Нордгейма, то есть наблюдается автоэлектронная эмиссия. Небольшое отклонение характеристики от прямой линии при больших токах, по-видимому, связано с незначительным изменением формы (затуплением) кончика нанотрубки.

Затем образец выдерживался при эмиссионном токе $I \sim 10^{-6}$ А в течение 30 мин. При этом наблюдался плавный рост тока со временем от 10^{-6} до $2 \cdot 10^{-6}$ А. После этого измерялась вольт-амперная характеристика эмиссионного тока при уменьшении напряжения. Напряжение уменьшалось от 1060 до 560 В, однако ток падал только от $2 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ А (кривая 2, рис.2), в то время как первоначально при $V = 560$ В ток был равен 10^{-10} А. Более того, даже при уменьшении напряжения до 100 В, эмиссионный

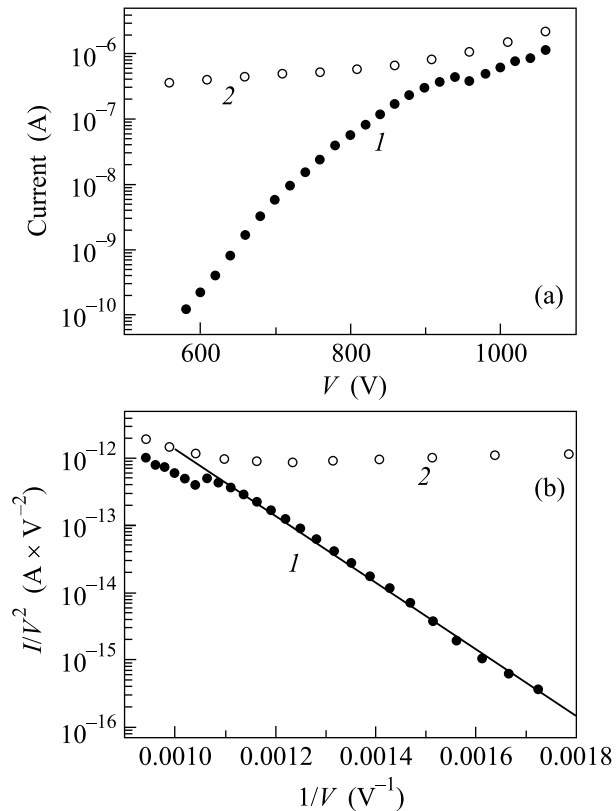


Рис.2. (а) Вольт-амперные характеристики электронной эмиссии из углеродных слоев с одностенными нанотрубками. Кривая 1 – увеличение напряжения, кривая 2 – уменьшение напряжения после выдержки 30 мин при токе $I \sim 10^{-6}$ А. (б) – те же характеристики, перестроенные в координатах Фаулера-Нордгейма

ток вначале оставался на уровне 10^{-7} А. Таким образом, мы наблюдали низковольтную электронную эмиссию из ОУН при полях почти в 10 раз меньше, чем поле, соответствующее появлению автоэлектронной эмиссии такой же величины. Мы полагаем, что наблюдаемая эмиссия есть экзоэлектронная эмиссия и она связана с механическими напряжениями в ОУН, возникающими под действием электростатических сил при протекании эмиссионного тока. Эта эмиссия нестационарна и быстро падает со временем. Как видно на рис.3, за 5 мин эмиссионный ток при $V = 100$ В падает от 10^{-7} до $6 \cdot 10^{-10}$ А. Спад со временем также характерен для экзоэлектронной эмиссии.

В сильном электрическом поле, соответствующем появлению автоэлектронной эмиссии, на нанотрубки действуют электростатические силы, вытягивающие нанотрубки к аноду [6–8]. Именно эти силы при больших эмиссионных токах часто приводят к обрыву части нанотрубки, деградации и резкому уменьшению эмиссионного тока [8]. Для оценки электро-

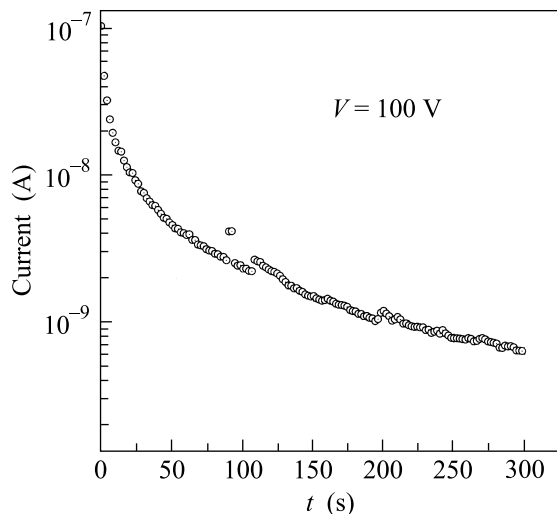


Рис.3. Временная зависимость эмиссионного тока из углеродных слоев с одностенными нанотрубками при $V = 100$ В после выдержки 30 мин при токе $I \sim 10^{-6}$ А

статических сил, приложенных к отдельным нанотрубкам мы использовали следующее выражение:

$$F = (1/2)\epsilon_0 E^2 S. \quad (2)$$

В этой формуле F – сила в Ньютонах, ϵ – электрическая постоянная в $\text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$, E – электрическое поле в $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$ и S – площадь в м^2 . Для оценки величины F мы вычислили силу, приложенную только к концу нанотрубки, так как вблизи конца нанотрубки величина электрического поля E максимальна. Для таких вычислений мы использовали $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{12}$ $\text{Ф}/\text{м}$, $E = 3 \cdot 10^9$ $\text{В}/\text{м}$, $S \approx 10^{-18}$ м^2 (диаметр ОУН $d \approx 1$ нм) и получили, что $F \approx 3 \cdot 10^{-11}$ Н. Отсюда механическое напряжение, действующее в ОУН, равно $F/S = 3 \cdot 10^7$ $\text{Н}/\text{м}^2$. Мы полагаем, что такое механическое напряжение может привести к образованию

дефектов на боковых поверхностях нанотрубок, а это вызовет появление экзоелектронов. Дополнительным фактором, приводящим к появлению дефектов на поверхностях ОУН, является разогрев нанотрубок эмиссионным током.

Деградация автоэлектронной эмиссии из углеродных нанотрубок определяется, в первую очередь, разрывом эмитирующих нанотрубок под действием электростатических сил, тянущих нанотрубки к аноду [8]. Задолго до разрыва в нанотрубках, по видимому, возникают механические напряжения, которые могут привести к появлению экзоелектронной эмиссии. Мы полагаем, что исследования экзоелектронной эмиссии дадут дополнительную информацию о процессе деградации нанотрубок.

Авторы благодарны А. В. Гаршеву за проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 04-17618).

1. J. M. Bonard, M. Croci, C. Klinke et al., Carbon **40**, 1715 (2002).
2. K. A. Dean and B. R. Chalamala, Appl. Phys. Lett. **76**, 375 (2000).
3. Э. Рабинович, УФН **127**, 163 (1979).
4. E. D. Obraztsova, J.-M. Bonard, V. L. Kuznetsov et al., Nanostructured Materials **12**, 567 (1999).
5. А. В. Осадчий, Е. Д. Образцова, С. В. Терехов, В. Ю. Юров, Письма в ЖЭТФ **77**, 479 (2003).
6. A. L. Musatov, N. A. Kiselev, D. N. Zakharov et al., Appl. Surf. Sci. **183**, 111 (2001).
7. V. Semet, Vu Thien Binh, P. Vincent et al., Appl. Phys. Lett. **81**, 343 (2002).
8. Yi Wei, C. Xie, K. A. Dean, and B. F. Coll, Appl. Phys. Lett. **79**, 4527 (2001).