

12,17

Автоэлектронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия

© А.Л. Мусатов¹, К.Р. Израэльянц¹, Е.Г. Чиркова¹, А.В. Крестинин²¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: almus@mail.cplire.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 29 декабря 2010 г.)

Обнаружено, что нанесение атомов цезия на слои с одностенными углеродными нанотрубками, предварительно покрытые атомами калия, не только резко увеличивает эмиссионный ток, но и существенно меняет форму вольт-амперной характеристики автоэлектронной эмиссии — характеристика становится нелинейной в координатах Фаулера–Нордгейма. Предполагается, что этот эффект связан с тем, что в данных слоях автоэлектронная эмиссия происходит из одностенных углеродных нанотрубок, которые после обработки их калием имеют полупроводниковую проводимость p -типа, а нанесение цезия приводит к образованию p - n -переходов вблизи кончиков нанотрубок. Часть приложенного напряжения падает на p - n -переходе, что приводит к нелинейности вольт-амперной характеристики.

Нанесение щелочных металлов на одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) вызывает существенное изменение их характеристик. Ли с соавторами [1] сообщили об увеличении проводимости ОСНТ в 40 раз после нанесения калия. Позднее Сузуки в соавторах [2] обнаружили интеркаляцию атомов Cs и K в пучки ОСНТ. Интеркаляция происходила между индивидуальными нанотрубками внутри пучка. Ряд авторов [3–5] показал, что нанесение атомов Cs на ОСНТ приводит к уменьшению работы выхода нанотрубок и увеличению тока автоэлектронной эмиссии. В настоящей работе в ходе исследований автоэлектронной эмиссии из слоев с ОСНТ после нанесения на них атомов Cs мы обнаружили, что нанесение Cs на ОСНТ, предварительно обработанные атомами калия, не только резко увеличивает эмиссионный ток, но и существенно меняет форму вольт-амперной характеристики автоэлектронной эмиссии — вольт-амперная характеристика в координатах Фаулера–Нордгейма становится резко нелинейной. Ранее, в 60-х годах прошлого века, вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии такого типа наблюдались на полупроводниковых эмиттерах на основе Si и Ge p -типа и связывались с образованием p - n -перехода вблизи кончика эмиттера [6–8]. Мы полагаем, что для наших образцов с нелинейной вольт-амперной характеристикой эмиттирующие ОСНТ после обработки их атомами калия имеют полупроводниковую проводимость p -типа, а в результате нанесения Cs вблизи кончика нанотрубки образуется p - n -переход. При этом часть приложенного напряжения падает на p - n -переходе, что приводит к нелинейности вольт-амперной характеристики.

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. На рис. 1 представлена микрофотография слоя ОСНТ, полученного осаждением на фильтр из раствора очищенных ОСНТ. Микрофотография получена в растровом электронном микроскопе. На рисунке видны пучки нанотрубок различного диаметра. Слои ОСНТ приклеивались к кремниевой пластинке с помощью эпоксидной смолы. Таким образом были получены планарные слои с ОСНТ на кремниевых подложках размером $\approx 1 \times 1$ см [9].

Исследования автоэлектронной эмиссии из таких слоев 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 μm от поверхности образца. Образец закреплялся на уни-

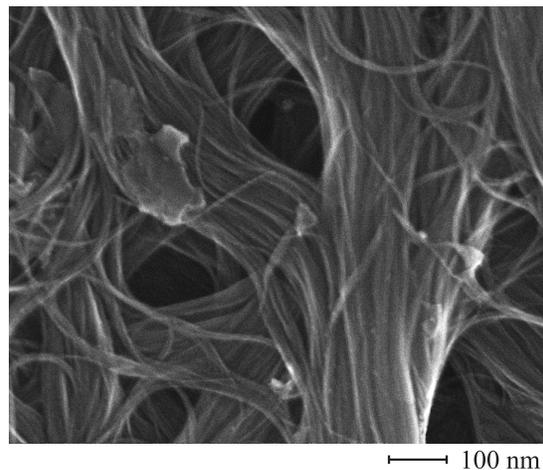


Рис. 1. Микрофотография слоя ОСНТ, полученного осаждением на фильтр из раствора очищенных ОСНТ. Микрофотография получена в растровом электронном микроскопе.

версальном 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 образцом, т.е. когда анод касался поверхности образца. Измерения вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии проводились с использованием источника высокого напряжения Keithley 248, пикоамперметра Keithley 6485 и персонального компьютера (ПК) с адаптером интерфейса IEEE-488 (GPIB) с программным обеспечением. С помощью ПК и соответствующей прикладной программы на базе программного пакета Test Point фирмы SEC велось управление экспериментом по измерению вольт-амперных характеристик, а также сбор и запись полученных экспериментальных данных.

Нанесение Cs и K на ОСНТ проводилось в сверх-высоком вакууме непосредственно перед измерениями вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии. Источники Cs и K находились перед образцом на расстоянии в несколько сантиметров. В качестве источника Cs использовался источник на основе хромата цезия, нагреваемый электрическим током. При нагреве источника хромат цезия разлагался с выделением свободных атомов Cs, которые испарялись и осаждались на образец с ОСНТ. Такие источники применялись при изготовлении фотокатодов с отрицательным электронным сродством на основе GaAs и других полупроводников [10]. В рабочем режиме поток атомов Cs из источника был такой, что моноатомный слой атомов Cs образуется на поверхности образца за несколько минут в случае, если коэффициент прилипания атомов Cs к поверхности образца близок к единице. В качестве источника K использовался источник такого же типа на основе хромата калия. При нагревании источника выделялись атомы калия, которые испарялись и попадали на поверхность образца с ОСНТ.

В рамках настоящей работы были проведены две серии экспериментов по исследованию влияния атомов цезия на эмиссионные характеристики слоев с ОСНТ. В первой серии эксперименты начинались с очистки кончиков ОСНТ прогревом эмиссионным током 200–300 мкА в течение 10–20 мин. При использованной форме анода эмитирующая площадь образца была $\sim 10^{-3}$ см² и плотность тока составляла несколько десятых А/см². После этого на очищенные ОСНТ наносились атомы Cs. На рис. 2 представлены вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии для одного из образцов, измеренные в ходе первой серии экспериментов. Вольт-амперные характеристики анализировались на основе теории Фаулера–Нордгейма [11]. Согласно этой теории, плотность тока автоэлектронной эмиссии j связана с локальным электрическим полем E вблизи поверхности эмиттера следующим выражением:

$$j \approx \frac{1.56 \cdot 10^{-6} \cdot E^2}{\phi} \exp\left(-\frac{6.83 \cdot 10^7 \cdot \phi^{3/2}}{E}\right). \quad (1)$$

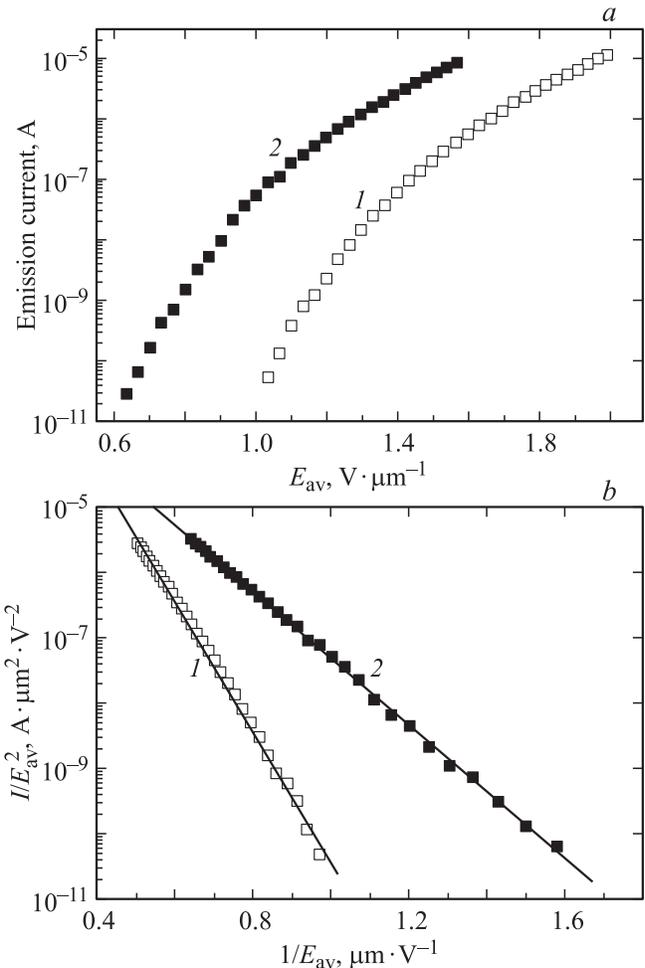


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии из слоя с ОСНТ после очистки кончиков ОСНТ эмиссионным током (1) и после нанесения атомов Cs на очищенные ОСНТ (2). Работа выхода $\phi_1 = 4.7$ eV (1) и ϕ_2 (Cs) = 3 eV (2). Данные приведены в координатах $\lg I = f(E_{av})$ (a), а также в координатах Фаулера–Нордгейма (b).

Здесь j выражена в А/см², E — в В/см, а работа выхода ϕ — в eV. Из формулы (1) следует, что в координатах Фаулера–Нордгейма $\ln j/E^2 = f(1/E)$ вольт-амперная характеристика автоэлектронной эмиссии должна укладываться на прямую линию. На рис. 2 характеристики приведены в координатах $\lg I = f(E_{av})$ (рис. 2, a) и в координатах Фаулера–Нордгейма $\lg I/E_{av}^2 = f(1/E_{av})$ (рис. 2, b). 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 данного образца являются прямолинейными в координатах Фаулера–Нордгейма, т.е. соответствуют этой теории, развитой для эмиссии из проводников. Прямолиней-

ность характеристик сохраняется после нанесения Cs на ОСНТ. Анализируя характеристики на основе теории Фаулера–Нордгейма, 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 $\varphi_1 = 4.7$ eV, как у графита, мы получили, что $\beta = 2800$.

Нанесение Cs резко увеличивает эмиссионный ток и сдвигает вольт-амперную характеристику в сторону меньших средних электрических полей. Величина β определяется структурой слоя с ОСНТ. Поэтому нанесение атомов Cs на ОСНТ не меняет величину β , но уменьшает их работу выхода. Основываясь на теории Фаулера–Нордгейма, мы определили, что характеристике 2 соответствует величина работы выхода, равная $\varphi_2(\text{Cs}) = 3$ eV. При увеличении времени работы источника Cs работа выхода ОСНТ уменьшается вплоть до $\varphi_3(\text{Cs}) = 2.7$ eV.

Согласно многочисленным исследованиям адсорбции щелочных металлов на тугоплавких металлах [12], щелочные металлы адсорбируются в виде положительных ионов, и уменьшение работы выхода поверхности $\Delta\varphi$ 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 (много меньше монослоя) величина $\Delta\varphi$ пропорциональна поверхностной концентрации атомов. Вся зависимость $\varphi(n)$ представляет собой кривую с довольно глубоким минимумом, который достигается при субмоноатомном покрытии, а с образованием плотного монослоя изменение работы выхода в основном завершается [12]. 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. Работа выхода ОСНТ также больше, чем потенциал ионизации щелочных атомов, поэтому следует принять, что эти атомы адсорбируются на ОСНТ в виде положительных ионов. Мы полагаем, что модель снижения работы выхода при адсорбции щелочных металлов, развитая для тугоплавких металлов, справедлива и при нанесении таких металлов на ОСНТ. В соответствии с этой моделью увеличение времени нанесения Cs (в определенных пределах) приводит к уменьшению работы выхода (до 2.7 eV).

Во второй серии эксперименты также начинались с очистки кончиков ОСНТ прогревом эмиссионным током 200–300 μA в течение 10–20 min, однако в отличие от первой серии после этого на ОСНТ наносились атомы K, а затем атомы Cs. На рис. 3 представлены вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии для одного из образцов с ОСНТ после нанесения атомов K и Cs. Характеристики приведены в координатах $\lg I = f(E_{av})$ (рис. 3, a) и в координатах

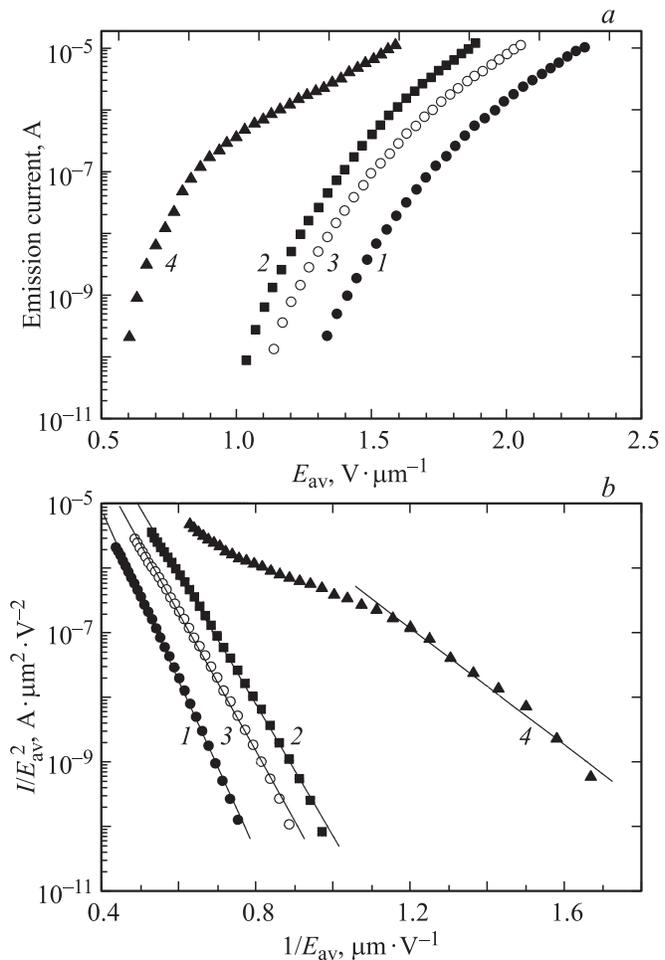


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии из слоя с ОСНТ после очистки кончиков ОСНТ эмиссионным током (1), после нанесения различного количества атомов K на очищенные ОСНТ (2, 3) и после нанесения атомов Cs на очищенные атомами K (4). Для характеристик 1–3 работа составляет $\varphi_1 = 4.7$ eV, $\varphi_2(\text{K}) = 3.95$ eV и $\varphi_3(\text{K}) = 4.1$ eV соответственно. Данные приведены в координатах $\lg I = f(E_{av})$ (a), а также в координатах Фаулера–Нордгейма (b).

Фаулера–Нордгейма (рис. 3, b). Характеристика 1 соответствует эмиссии из ОСНТ, очищенных прогревом эмиссионным током, характеристики 2 и 3 измерены после нанесения различного количества атомов K, а характеристика 4 — после нанесения атомов Cs на ОСНТ, покрытые атомами K. Длительность работы источника K в случае измерения характеристики 3 в 4 раза превышает длительность работы источника K в случае характеристики 2. Это означает, что для характеристики 3 количество атомов K значительно больше.

Как видно из рисунка, нанесение калия приводит к увеличению эмиссионного тока и сдвигу вольт-амперных характеристик в сторону меньшего среднего электрического поля (рис. 3, a). При этом характеристики остаются прямолинейными в координатах Фаулера–Нордгейма

(рис. 3, *b*). Анализируя эти характеристики на основе теории Фаулера–Нордгейма и предполагая, что работа выхода очищенных ОСНТ $\phi_1 = 4.7$ eV, мы определили работу выхода ОСНТ, соответствующую характеристикам 2 и 3. Характеристика 2 соответствует минимальной работе выхода ОСНТ, покрытых атомами К. В этом случае $\phi_2(\text{K}) = 3.95$ eV. При дальнейшем увеличении числа атомов К на ОСНТ (увеличении времени работы источника К) работа выхода системы ОСНТ–К увеличивается, и для характеристики 3 $\phi_3(\text{K}) = 4.1$ eV. Такое поведение системы ОСНТ–К соответствует характеристикам, описанным в [12] для случая адсорбции щелочных металлов на W. Для таких систем минимум в зависимости $\phi(n)$ соответствует субмоноатомному покрытию атомов щелочных металлов, а при дальнейшем увеличении их концентрации ϕ увеличивается.

Наиболее интересный результат, полученный в ходе экспериментов (рис. 3), состоит в том, что нанесение атомов Cs на ОСНТ, покрытые атомами К, не только резко увеличивает эмиссионный ток и сдвигает вольт-амперную характеристику в сторону меньшего E_{av} , но и изменяет форму вольт-амперной 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 далее.

В ходе дальнейших экспериментов после нанесения атомов К и Cs на ОСНТ кончики ОСНТ вновь очищались прогревом эмиссионным током 200–300 μA в течение 10–20 min и на очищенные ОСНТ наносились атомы Cs. Вольт-амперные характеристики эмиссионного тока после такой обработки ОСНТ приведены на рис. 4 в координатах $\lg I = f(E_{av})$ (рис. 4, *a*) и в координатах Фаулера–Нордгейма (рис. 4, *b*). Как видно из рис. 4, *b*, 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 вольт-амперная характеристика в координатах Фаулера–Нордгейма (характеристика 2) становится существенно нелинейной, причем нелинейность гораздо более резкая, чем для характеристики 4 (рис. 3) при нанесении Cs на ОСНТ с К. В области малых токов ($I < 2 \cdot 10^{-8}$ A) эмиссионный ток резко увеличивается с ростом E_{av} , однако затем рост тока замедляется, и в координатах Фаулера–Нордгейма наблюдается плато (рис. 4, *b*). При дальнейшем увеличении E_{av} снова наблюдается рост эмиссионного тока. Таким образом, вольт-амперная характеристика эмиссионного тока для такого слоя с ОСНТ с нанесенными на них атомами Cs состоит из трех областей: область А для малых эмиссионных токов, которая характеризуется быстрым ростом тока с электрическим полем, область В, для которой в координатах Фаулера–Нордгейма наблюдается плато, и область С, в которой вновь происходит быстрый рост тока.

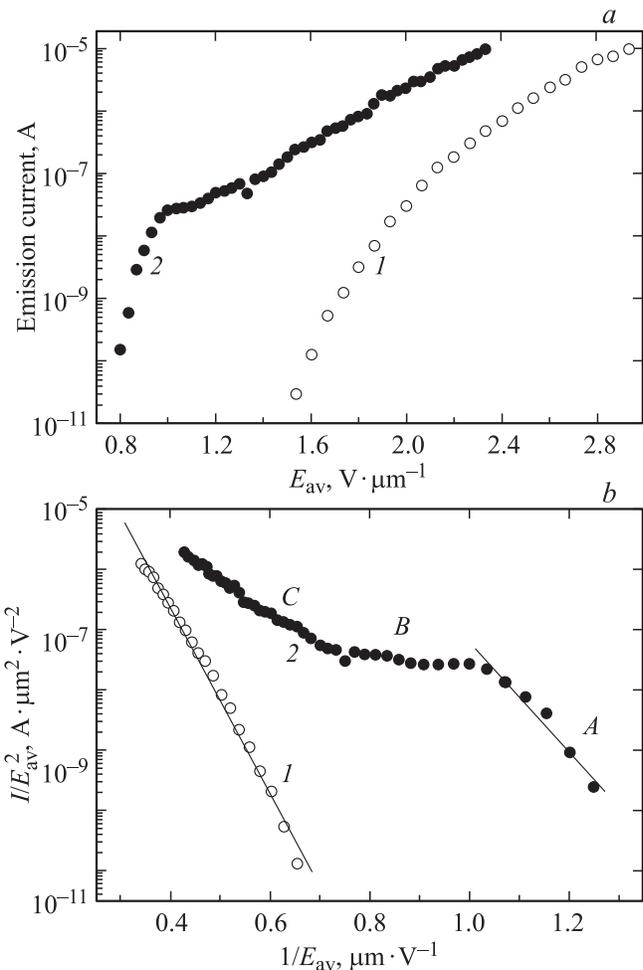


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики автоэлектронной эмиссии из слоя с ОСНТ после нанесения атомов К и Cs на очищенные ОСНТ и дополнительной очистки кончиков ОСНТ эмиссионным током (1) и после последующего нанесения атомов Cs на очищенные ОСНТ (2). Данные приведены в координатах $\lg I = f(E_{av})$ (a), а также в координатах Фаулера–Нордгейма (b).

Аналогичный вид вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии наблюдается в ряде работ в 60-х годах прошлого века при исследовании автоэлектронной эмиссии из полупроводников *p*-типа (Ge, Si) [6–8]. 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. На основе гипотезы об образовании *p*–*n*-перехода вид вольт-амперной характеристики объяснялся следующим образом. В области малых токов (область А) имеет место эмиссия из зоны проводимости. В этой области падение напряжения на *p*–*n*-переходе отсутствует. В области В на *p*–*n*-переходе падает заметная часть анодного напряжения и рост тока замедляется или практически прекращается (плато). В области С происходит пробой *p*–*n*-перехода и вследствие этого рост

концентрации носителей в приповерхностной области, приводящий к росту эмиссионного тока.

Мы полагаем, что нелинейные вольт-амперные характеристики в координатах Фаулера–Нордгейма, полученные во второй серии экспериментов для образцов с ОСНТ с нанесенными атомами К и Cs (характеристика 4 на рис. 3), а также с атомами Cs, нанесенными на систему ОСНТ–К–Cs после ее очистки длительным прогревом эмиссионным током (характеристика 2 на рис. 4), объясняются тем же механизмом эмиссионного тока, что и для случая полупроводниковых эмиттеров p -типа (Ge, Si). По-видимому, в этих образцах эмитирующие ОСНТ обладают полупроводниковой проводимостью p -типа, и на их кончиках после нанесения Cs образуются p – n -переходы.

Важное отличие эмиттеров на основе ОСНТ от эмиттеров на основе Si и Ge p -типа [6–8] состоит в том, что в этих классических полупроводниках p – n -переход образуется за счет проникновения в полупроводник сильного электрического поля [6–8], а в эмиттерах на основе ОСНТ — за счет нанесения атомов Cs. Без нанесения Cs вольт-амперные характеристики ОСНТ являются прямолинейными в координатах Фаулера–Нордгейма (характеристики 1 на рис. 3, b и рис. 4, b), т. е. p – n -переход не образуется. Образование p – n -перехода при нанесении Cs на ОСНТ, вероятно, связано с тем, что Cs имеет малый потенциал ионизации и адсорбируется на твердое тело с большой работой выхода в виде положительных ионов, отдавая электроны твердому телу [12]. ОСНТ имеют большую работу выхода [5], поэтому Cs адсорбируется на ОСНТ именно таким образом. Нанесение Cs на ОСНТ с полупроводниковой проводимостью p -типа не только уменьшает работу выхода, но также вызывает изгиб энергетических зон вниз. Именно изгиб зон вызывает образование p – n -перехода вблизи кончиков ОСНТ и приводит к нелинейности вольт-амперной характеристики эмиссионного тока.

Как мы уже отмечали, для образцов, изученных в первой серии экспериментов, после нанесения атомов Cs на ОСНТ вольт-амперная характеристика автоэлектронной эмиссии остается прямолинейной в координатах Фаулера–Нордгейма. Мы полагаем, что это связано с тем, что в данных образцах эмитирующие ОСНТ имеют металлическую проводимость или полупроводниковую проводимость n -типа. Нанесение Cs на такие ОСНТ не вызывает образования p – n -перехода, и характеристики остаются прямолинейными в координатах Фаулера–Нордгейма. Мы предполагаем, что различие типа проводимости образцов с ОСНТ, исследованных в первой и второй сериях экспериментов, связано с влиянием атомов К. В работе [1] сообщалось, что нанесение К на ОСНТ, полученные методом лазерной абляции, резко меняет проводимость. Можно предположить, что нанесение К 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. Кроме того, следует отметить, что материал с ОСНТ, использованный в двух сериях экспериментов, изготавливался в разных дуговых процессах. Поэтому нельзя исключать, что структура ОСНТ в этих образцах различается и это влияет на их проводимость.

Таким образом, в настоящей работе обнаружено, что нанесение атомов Cs на слои с ОСНТ после нанесения на них атомов К не только резко увеличивает величину эмиссионного тока, но и изменяет форму вольт-амперной характеристики. Вольт-амперная характеристика автоэлектронной эмиссии для таких слоев в координатах Фаулера–Нордгейма становится существенно нелинейной. Мы полагаем, что этот эффект объясняется тем, что в данных слоях эмитирующие ОСНТ обладают полупроводниковой проводимостью p -типа, а нанесение Cs приводит к образованию p – n -переходов вблизи кончиков ОСНТ. При протекании большого эмиссионного тока часть приложенного напряжения падает на p – n -переходе, что приводит к нелинейности вольт-амперной характеристики.

Авторы благодарны А.Б. Ормонту за ценные советы при обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] R.S. Lee, H.J. Kim, J.E. Fischer, A. Thess, R.E. Smalley. *Nature* **388**, 255 (1997).
- [2] S. Suzuki, C. Bower, O. Zhou. *Chem. Phys. Lett.* **285**, 230 (1998).
- [3] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, O. Zhou. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 4007 (2000).
- [4] A. Wadhawan, R.E. Stallcup II, J.M. Rerez. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 108 (2001).
- [5] J. Zhao, J. Han, J.P. Lu. *Phys. Rev. B* **65**, 193 401 (2002).
- [6] J.R. Arthur, Jr. *J. Appl. Phys.* **36**, 3221 (1965).
- [7] P.G. Borzjak, A.F. Yatsenko, L.S. Miroschnichenko. *Phys. Status Solidi* **14**, 403 (1966).
- [8] G.N. Fursey, N.V. Egorov. *Phys. Status Solidi* **32**, 23 (1969).
- [9] A.L. Musatov, A.V. Krestinin, N.A. Kiselev, K.R. Izrael'yants, A.B. Ormont, E.G. Chirkova. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructures* **12**, 111 (2004).
- [10] Р.Л. Белл. Эмиттеры с отрицательным электронным зарядом / Пер. с англ. М. (1978).
- [11] R.H. Fowler, L. Nordheim. *Proc. R. Soc. London A* **119**, 173 (1928).
- [12] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. *УФН* **122**, 125 (1977).