

17,12

## Влияние атомов цезия на автоэлектронную эмиссию из многостенных углеродных нанотрубок

© А.Л. Мусатов, К.Р. Израэльянц, Е.Г. Чиркова

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: almus@mail.cplire.ru

(Поступила в Редакцию 23 сентября 2013 г.)

Показано, что нанесение атомов цезия на многостенные углеродные нанотрубки резко увеличивает величину тока автоэлектронной эмиссии, уменьшает пороговое электрическое поле в 3 раза до  $0.8 \text{ V}/\mu\text{m}$  и снижает работу выхода до  $2.1\text{--}2.3 \text{ eV}$ . Обнаружено, что протекание большого эмиссионного тока  $I \geq 2 \cdot 10^{-6} \text{ A}$  приводит к изменению вольт-амперных характеристик и падению эмиссионного тока. Этот эффект объясняется уходом атомов цезия с кончиков большинства нанотрубок в результате десорбции или интеркаляции в глубь нанотрубок. В то же время на части нанотрубок сохраняется низкая работа выхода, вероятно, вследствие более сильной связи атомов Cs с этими нанотрубками.

### 1. Введение

Нанесение атомов щелочных металлов (цезия, калия) на углеродные нанотрубки приводит к интеркаляции атомов металла в нанотрубки и существенно меняет их электронные свойства: изменяется плотность электронных состояний и уменьшается работа выхода [1–5]. В случае одностенных нанотрубок (ОСНТ) интеркаляция атомов щелочных металлов происходит в пучки ОСНТ между индивидуальными нанотрубками внутри пучка, а для многостенных нанотрубок (МСНТ) интеркаляция атомов щелочных металлов происходит 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 [6,7] и K [7,8] и на МСНТ при нанесении Cs [9]. В настоящей работе проведены исследования эмиссионных характеристик МСНТ до и после нанесения на них атомов Cs в сверхвысоком вакууме и обнаружено значительно более сильное увеличение эмиссионного тока и снижение работы выхода, чем в работе [9]. Вольт-амперные характеристики эмиссионного тока МСНТ анализировались на основе теории Фаулера–Нордгейма [10] и из анализа определялись не только работа выхода  $\phi$ , но и эмиссионная площадь  $S$ . При протекании больших эмиссионных токов нами наблюдались резкие изменения вольт-амперных характеристик эмиссионного тока МСНТ с нанесенными атомами Cs.

### 2. Методика эксперимента

Исследования проводились на планарных эмиттерах с МСНТ, изготовленных методом химического осаждения углерода из газовой фазы на ситалловой подложке с металлическим катализатором. На рис. 1 представлена

микрофотография участка поверхности одного из таких эмиттеров, полученная в растровом электронном микроскопе. На рисунке видны МСНТ с открытым концом диаметром около  $40 \text{ nm}$ , среди которых некоторые МСНТ почти прямые (слегка изогнутые).

Исследования автоэлектронной эмиссии из таких слоев проводились в сверхвысоковакуумной установке, в вакууме  $p \sim 10^{-9} \text{ Torr}$ . При исследованиях использовался сферический анод из нержавеющей стали диаметром  $2 \text{ mm}$ , расположенный на расстоянии  $200\text{--}400 \mu\text{m}$  от поверхности образца. Образец крепился 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 образцом, т.е. когда анод касался поверхности образца. Измерения вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии проводились с использованием источника высокого напря-

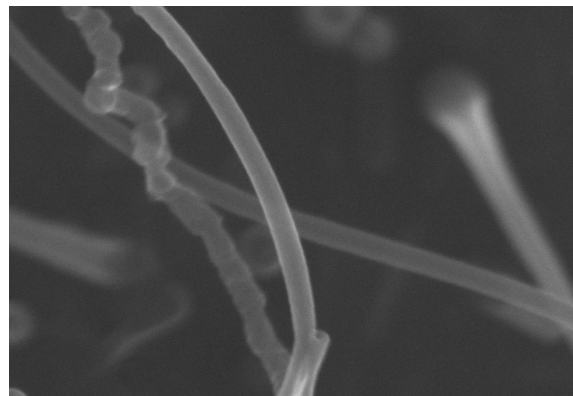


Рис. 1. Микрофотография участка поверхности слоя МСНТ, полученного методом химического осаждения углерода из газовой фазы. Микрофотография получена в растровом электронном микроскопе.

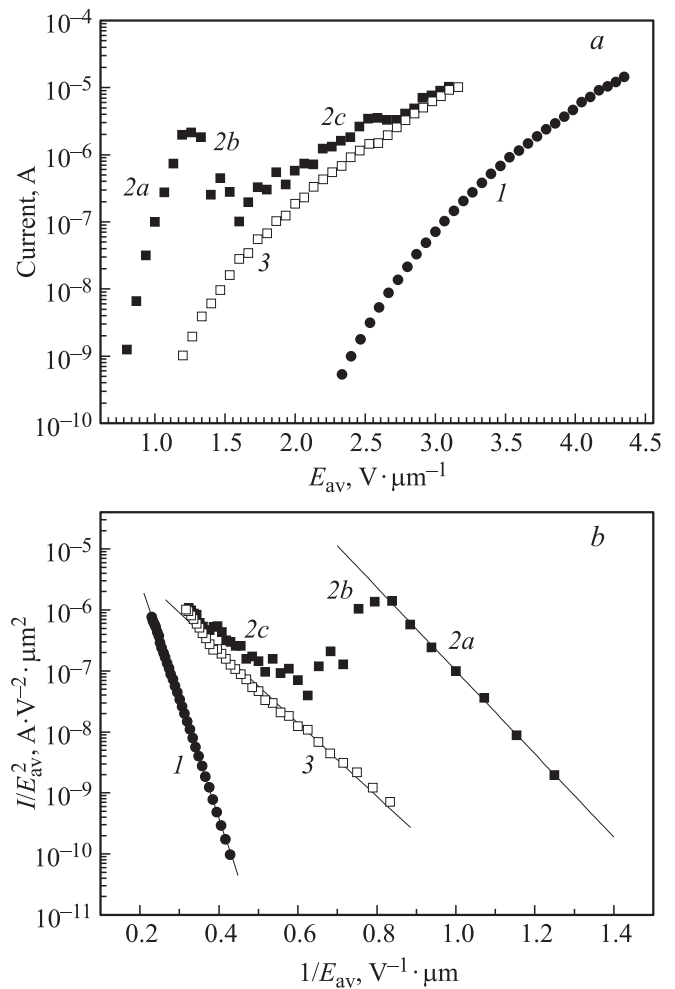
жения Keithley 248, пикоамперметра Keithley 6485 и персонального компьютера (ПК) с адаптером интерфейса IEEE-488 (GPIB) с программным обеспечением. С помощью ПК и соответствующей прикладной программы на базе программного пакета Test Point фирмы СЕС велось управление экспериментом по измерению вольт-амперных характеристик, а также сбор и запись полученных экспериментальных данных.

Нанесение Cs на МСНТ проводилось в сверхвысоком вакууме непосредственно перед измерениями вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии. Источник Cs находился 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 наносились на образец с ОСНТ. В рабочем режиме поток атомов Cs из источника был такой, что монослой атомов Cs образовывался на поверхности образца за несколько минут в случае, если коэффициент прилипания атомов Cs к поверхности образца близок к единице.

### 3. Результаты эксперимента

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 стабильной и воспроизводимой вольт-амперной характеристики. Вольт-амперные характеристики эмиссионного тока для эмиттера с МСНТ, измеренные до и после первого нанесения атомов Cs приведены на рис. 2. На рис. 2, *a* характеристики приведены в координатах  $\lg I = f(E_{av})$ , а на рис. 2, *b* в координатах Фаулера–Нордгейма  $\lg I/E_{av}^2 = f(1/E_{av})$ . 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 из рис. 2, *b*, эта характеристика является прямолинейной в координатах Фаулера–Нордгейма, т.е. соответствует этой теории.

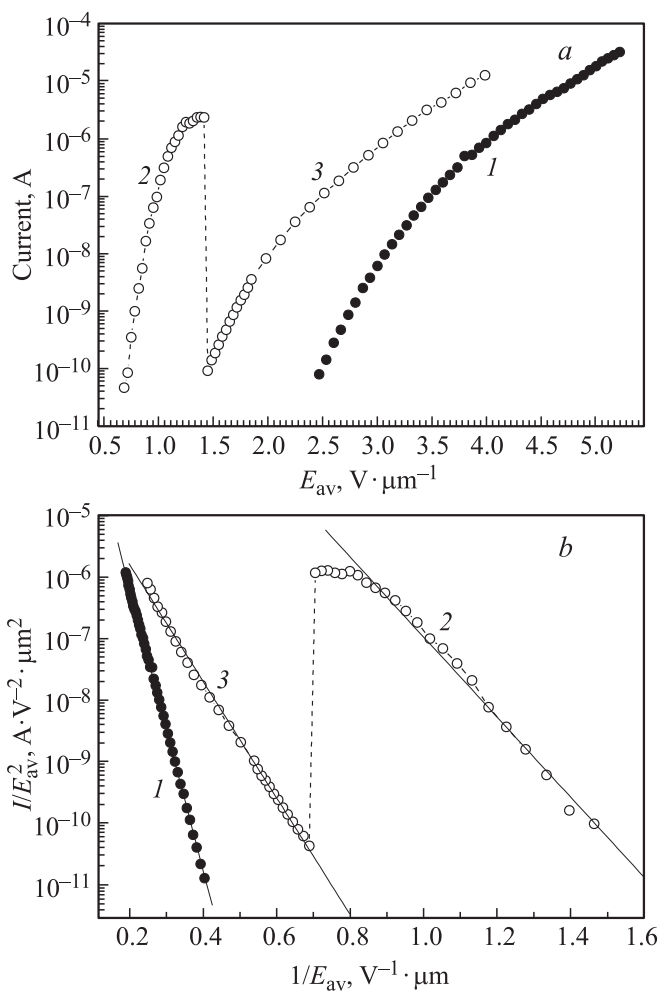
Нанесение атомов Cs на МСНТ приводит к сильному уменьшению порогового электрического поля  $E_{th}$  (поле, при котором эмиссионный ток  $I_e = 10^{-9}$  А) от  $2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  до  $0.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Вольт-амперные характеристики 2 и 3 на рис. 2 получены после нанесения атомов Cs в течение 10 min, что соответствует минимальной величине порогового поля  $E_{th}$ . Характеристика 2 соответствует эмиссионному току, измеренному при первом включении анодного напряжения после нанесения Cs на эмиттер с МСНТ. Эта характеристика состоит из трех частей. Вначале при эмиссионном токе  $I_e \leq 10^{-6}$  А наблюдается резкое увеличение эмиссионного тока с ростом  $E_{av}$  (часть кривой 2*a*). Эта часть кривой 2 в координатах



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

Фаулера–Нордгейма (рис. 2, *b*) 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 кривой 2*b*). При последующем увеличении  $E_{av}$  вновь наблюдается рост эмиссионного тока (часть кривой 2*c*). При повторном измерении вольт-амперной характеристики эмиссионного тока для МСНТ-Cs вид ее оказывается другим (кривая 3). Характеристика 3 в координатах Фаулера–Нордгейма также укладывается на прямую линию, т.е. соответствует этой теории.

Через несколько дней после первого эксперимента мы провели повторный эксперимент по нанесению атомов Cs на том же образце с МСНТ. Его результаты приведены на рис. 3. На рис. 3, *a* вольт-амперные характеристики приведены в координатах  $\lg I = f(E_{av})$ , а на рис. 3, *b* в координатах Фаулера–Нордгейма  $\lg I/E_{av}^2 = f(1/E_{av})$ . Эксперимент начинался с очистки образца (удаление Cs) прогревом эмиссионным током  $I_e \approx 50 \mu\text{A}$  в течение



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

нескольких десятков min. В результате такой очистки нами была получена вольт-амперная характеристика (кривая 1 на рис. 3), которая была близка к кривой 1 на рис. 2. Нанесение атомов Cs на эмиттер с МСНТ в этом эксперименте в течение 10 min, также как в предыдущем, приводит к резкому уменьшению порогового поля  $E_{th}$  от 2.7 V/μm до 0.8 V/μm (кривая 2 на рис. 3, a). Эта характеристика была получена при первом включении анодного напряжения после нанесения Cs на МСНТ в этом эксперименте. Основная часть этой характеристики до  $I_e = 10^{-6}$  А укладывается на прямую линию в координатах Фаулера–Нордгейма (рис. 3, b). При дальнейшем увеличении напряжения рост тока замедляется и характеристика отклоняется от прямой линии в координатах Фаулера–Нордгейма в сторону меньших токов. Наконец, при достижении тока  $I_e \approx 2.5 \cdot 10^{-6}$  А ( $E_{av} \approx 1.4$  V/μm) происходит резкое падение эмиссионного тока — на 4 с лишним порядка

величины. Важно подчеркнуть, что уменьшение эмиссионного тока происходит очень быстро. Оценить это время можно исходя из скорости записи вольт-амперной характеристики компьютерной программой Test Point. Время, проходящее между измерением соседних точек равно 2 s. Как видно из рис. 3, падение эмиссионного тока на четыре порядка величины происходит за время меньше 2 s, что гораздо меньше, чем время спада эмиссионного тока в эксперименте, приведенном на рис. 2. Этот эффект, возможно, связан с изменением структуры МСНТ после первого нанесения на них атомов Cs, с появлением в МСНТ новых дефектов, которые облегчают интеркаляцию атомов Cs в глубь нанотрубок. После быстрого спада тока вольт-амперная характеристика для образца с МСНТ-Cs переходит в характеристику 3, которая прямолинейна в координатах Фаулера–Нордгейма.

#### 4. Анализ экспериментальных данных

Анализ экспериментальных вольт-амперных характеристик эмиссионного тока проводился нами на основе теории Фаулера–Нордгейма [10]. Согласно этой теории плотность эмиссионного тока  $j$  для проводников связана с электрическим полем  $E$  вблизи поверхности эмиттера следующим соотношением:

$$j = \frac{1.5 \cdot 10^{-6} E^2}{\varphi} \exp\left(-\frac{6.8 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}}{E}\right). \quad (1)$$

Здесь величина  $j$  выражена в А/см<sup>2</sup>,  $E$  — в V/cm, а  $\varphi$  — работа выхода в eV. Переходя от плотности тока к току  $I$  в соответствии с выражением  $I = jS$ , где  $S$  — эмиссионная площадь и от локального поля  $E$  у поверхности эмиттера к среднему электрическому полю  $E_{av}$  в соответствии с формулой  $E = \beta E_{av}$ , где  $\beta$  — коэффициент усиления электрического поля, получаем следующее выражение для эмиссионного тока:

$$I = \frac{1.5 \cdot 10^{-6} S \beta^2 E_{av}^2}{\varphi} \exp\left(-\frac{6.8 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}}{\beta E_{av}}\right). \quad (2)$$

В этом выражении эмиссионная площадь эмиттера  $S$  имеет смысл суммы эмиссионных площадей  $S_i$  отдельных эмиттирующих нанотрубок. Анализируя формулу (2) можно получить выражение для основных параметров эмиттеров  $\beta$  и  $S$ . Если электрическое поле выражено в V/μm, а по оси ординат отложены десятичные логарифмы тока, как на рис. 2 и 3, то получают следующие выражения:

$$\beta = \frac{2.83 \cdot 10^3 \varphi^{3/2}}{B}, \quad (3)$$

$$S = \frac{\varphi}{1.5 \cdot 10^{-6} \beta^2} \cdot 10^{A-8}. \quad (4)$$

Здесь  $B$  — наклон вольт-амперной характеристики в координатах Фаулера–Нордгейма, а  $A$  — пересечение

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

Величина	Чистый образец (характеристика 1)	Нанесение Cs (характеристика 2)	Нанесение Cs (характеристика 3)
Первый эксперимент			
$\varphi, \text{eV}$	4.7	2.3	2.15
$S, \text{cm}^2$	$3 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$3.7 \cdot 10^{-13}$
Повторный эксперимент			
$\varphi, \text{eV}$	4.7	2.06	2.6
$S, \text{cm}^2$	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$

продолжения вольт-амперной характеристики с осью ординат в этих координатах. Величины  $A$  и  $B$  определяются путем линейной аппроксимации вольт-амперных характеристик в координатах Фаулера–Нордгейма с помощью компьютерной программы „Origin“.

Для определения величины  $\beta$  по формуле (3) необходимо знать работу выхода  $\varphi$ . Нами предполагалось, что для чистых МСНТ работа выхода  $\varphi = 4.7 \text{ eV}$ , такая же как и для графита, и была определена величина  $\beta$  из формулы (3). Зная величину  $\beta$ , из формулы (3) можно определить работу выхода МСНТ с нанесенными атомами Cs. Для этого формула (3) переписывается в виде

$$\varphi = \left( \frac{\beta B}{2.83 \cdot 10^3} \right)^{2/3}. \quad (5)$$

При анализе характеристик, приведенных на рис. 2 и 3 предполагалось, что нанесение субмоноатомных слоев Cs на МСНТ не может изменить величину  $\beta$ , т.е. величина  $\beta$  одинакова для всех характеристик, измеренных в данном эксперименте и приведенных на данном рисунке. Используя параметр  $B$  для вольт-амперных характеристик (1) чистого образца, приведенное значение  $\varphi$  для чистых МСНТ ( $\varphi = 4.7 \text{ eV}$ ) и формулу (3), было определено, что коэффициент усиления электрического поля для первого эксперимента (рис. 2)  $\beta_1 = 1480$ , а для повторного эксперимента (рис. 3)  $\beta_2 = 1290$ . Полагая, что эти значения  $\beta$  верны для остальных характеристик, полученных в первом и втором экспериментах (рис. 2 и 3 соответственно), используя параметры  $A$  и  $B$  характеристик (2) и (3) и формулы (4) и (5) была определена работа выхода  $\varphi$  и эмиссионная площадь  $S$  для всех характеристик, полученных в двух экспериментах. Эти значения приведены в таблице.

Данные, приведенные в таблице, 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 [9] для нанотрубок такого же типа, где минимальная работа выхода после нанесения атомов Cs была равна  $\varphi = 2.93 \text{ eV}$ . Разница в величинах работы выхода, возможно, связана с различием структур МСНТ, используемых в нашей работе и в работе [9].

Эффект снижения работы выхода при адсорбции Cs наблюдался ранее на тугоплавких металлах во многих работах (см. обзор [11]) и объяснялся образованием на поверхности двойного электрического слоя из заряженных адсорбированных атомов Cs и электронов, сосредоточенных в приповерхностной области твердого тела. С нашей точки зрения, модель снижения работы выхода при адсорбции щелочных металлов, развитая для тугоплавких металлов справедлива и при нанесении щелочных металлов на МСНТ.

Для чистого образца эмиссионная площадь эмиттера равна  $3 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$  и увеличивается при нанесении атомов Cs. Это связано, по-видимому, с увеличением числа МСНТ, участвующих в эмиссионном процессе.

Параметры  $\varphi_2$  и  $S_2$  для характеристики 2 (рис. 2, 3) сохраняются при протекании эмиссионного тока  $I_e \leq 2 \cdot 10^{-6} \text{ A}$  ( $E_{av} \leq 1.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ ). При дальнейшем увеличении  $E_{av}$  вольт-амперная характеристика отклоняется от прямой линии в сторону меньших токов и, в конечном счете, переходит в характеристику 3, которая оказывается прямолинейной в координатах Фаулера–Нордгейма. Важно отметить, что для этой характеристики работа выхода приблизительно равна работе выхода для кривой 2, а эмиссионная площадь на несколько порядков величины меньше, чем эмиссионная площадь для кривой 2. Это означает, что в случае характеристики 3 в эмиссионном токе участвует гораздо меньше нанотрубок, чем для характеристики 2, но работа выхода их практически не меняется, т.е. поверхностная концентрация атомов Cs на них практически сохраняется. Остальные МСНТ не участвуют в эмиссионном процессе, вероятно, из-за того, что их работа выхода становится гораздо большей вследствие 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.

## 5. Заключение

Показано, что нанесение атомов Cs на эмиттеры с МСНТ снижает работу выхода вплоть до  $\varphi = 2.06 - 2.3 \text{ eV}$ . При этом пороговое электрическое

поле для автоэлектронной эмиссии уменьшается от  $2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  до  $0.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Определена эмиссионная площадь эмиттеров с МСНТ. Для используемого анода сферической формы диаметром  $2 \text{ mm}$  эмитирующая площадь чистого образца  $S \sim 10^{-10} \text{ cm}^2$  и увеличивается при нанесении атомов Cs. Обнаружено, что при протекании эмиссионного тока  $I_e \geq 2 \cdot 10^{-6} \text{ A}$  эмиссионная площадь эмиттеров МСНТ — Cs уменьшается на несколько порядков величины, что связывается с уходом атомов Cs с кончиков большинства нанотрубок в результате десорбции или интеркаляции в глубь МСНТ.

Авторы благодарны Л.М. Бучневу за изготовление образцов с МСНТ и А.М. Смоловичу за электронно-микроскопические исследования МСНТ.

## Список литературы

- [1] O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez, S.H. Glarum. *Science* **263**, 1744 (1994).
- [2] S. Suzuki, M. Tomita. *J. Appl. Phys.* **79**, 3739 (1996).
- [3] S. Suzuki, C. Bower, O. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 230 (1998).
- [4] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, O. Zhou. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 4007 (2000).
- [5] J. Zhao, J. Han, J.P. Lu. *Phys. Rev. B* **65**, 193 401 (2002).
- [6] A. Wadhawan, R.E. Stallcup II, J.M. Perez. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 108 (2001).
- [7] А.Л. Мусатов, К.Р. Израэльянц, Е.Г. Чиркова, А.В. Крестинин. *ФТГ* **53**, 1428 (2011).
- [8] B. Ha, C.J. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 023 108 (2007).
- [9] Do-Hyung Kim, Hyeong-Rag Lee, Man-Woo Lee, Jin-Ho Lee, Yoon-Ho Song, Jong-Gi Jee, Sang-Yun Lee. *Chem. Phys. Lett.* **355**, 53 (2002).
- [10] R.H. Fowler, L. Nordheim. *Proc. R. Soc. London A* **119**, 173 (1928).
- [11] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец и А.Г. Федорус. *УФН* **122**, 125 (1977).