

18,12,17

Излучение света длинными углеродными нанонитями/нанотрубками при автоэлектронной эмиссии

© А.Б. Ормонт, К.Р. Израэльянц, А.Л. Мусатов

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

E-mail: ormont.73@mail.ru

(Поступила в Редакцию 9 июня 2015 г.)

Проведены исследования пространственного распределения излучения света в планарных автоэлектронных эмиттерах с длинными и редкими углеродными нанонитями/нанотрубками. Показано, что фотографический способ регистрации свечения эмитирующих нанонитей/нанотрубок эффективен для определения положения отдельных нанонитей/нанотрубок в разных областях поверхности эмиттера, а также для выявления распределения по поверхности эмиттера совокупностей нанонитей/нанотрубок, вносящих основной вклад в его эмиссию.

1. Введение

При исследованиях автоэлектронной эмиссии различных типов эмиттеров на углеродных нанотрубках необходимо при измерении различных интегральных характеристик эмиттера иметь возможность одновременно изучать распределение эмитирующих электроны нанотрубок по его площади. Эффективными и информативными для изучения распределения по поверхности эмиттеров нанотрубок, вносящих основной вклад в эмиссию, являются способы визуализации источников автоэлектронной эмиссии.

Прежде всего это хорошо известный способ построения эмиссионного дисплея, в котором ускоренные эмитированные электроны, выходящие из кончиков нанотрубок, вызывают свечение люминесцентного экрана. При эмиссии электронов из кончиков нанотрубок на экране происходит отображение мест выхода эмитируемых электронов.

Другим информативным и удобным способом визуализации источников автоэлектронной эмиссии, как показано далее, является способ, при котором на исследуемом эмиттере при эмиссии происходит свечение самих эмитирующих нанотрубок под воздействием протекающих по ним больших токов.

Отметим, что способ, использующий экран с люминофором, менее информативен. При отображении мест эмиссии электронов с помощью бомбардирующих люминесцентный экран ускоренных эмитированных электронов изображения, соответствующие кончикам отдельных нанотрубок, видны на экране в виде светящихся плоских точек и пятнышек. По их виду трудно судить о формах и пространственном расположении эмитирующих нанотрубок на эмиттере.

Способ визуализации, при котором происходит свечение самих эмитирующих нанотрубок на исследуемом эмиттере, представляется более удобным и универсальным. Пространственная структура нанотрубок на эмиттере, светящихся при протекании по ним токов

эмиссии, трехмерна. Она может быть рассмотрена и сфотографирована с разных сторон под разными углами. Способ особенно удобен из-за хорошего обзора эмиттера при использовании анода малого размера при работе с планарным эмиттером, значительно большим, чем анод.

Слабое излучение света нанотрубками при автоэлектронной эмиссии было обнаружено в 2002 г. при малых эмиссионных токах $\sim 1 \mu\text{A}$ [1]. Наблюдение этого явления — излучения света при эмиссии углеродными нанотрубками — было подтверждено в работах [2–6]. В настоящей работе проведены исследования пространственного распределения излучения света в планарных автоэлектронных эмиттерах с длинными и редкими углеродными нанонитями/нанотрубками. Продемонстрирована возможность нахождения распределения эмитирующих электроны нанонитей/нанотрубок по площади эмиттера.

2. Методика исследования

Исследованные образцы представляли собой слои редко расположенных длинных углеродных нанонитей/нанотрубок, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы на подложках из кварца размером $\sim 1 \times 1 \text{ cm}$, покрытых микрочастицами катализатора — оксалата железа. Образцы были выращены в Институте проблем химической физики РАН (Черноголовка) в группе А.В. Крестинина. Такого типа образцы изучались ранее в наших работах [3,4].

Как показали наши исследования структуры этих слоев с помощью растрового электронного микроскопа, длина редко расположенных нанонитей/нанотрубок составляет сотни микрометров (до миллиметра и более), а их диаметр $\sim 100 \text{ nm}$ (рис. 1). По данным, полученным с помощью просвечивающего электронного микроскопа на аналогичных образцах в работе [7], углеродные нанонити/нанотрубки в выращенных слоях

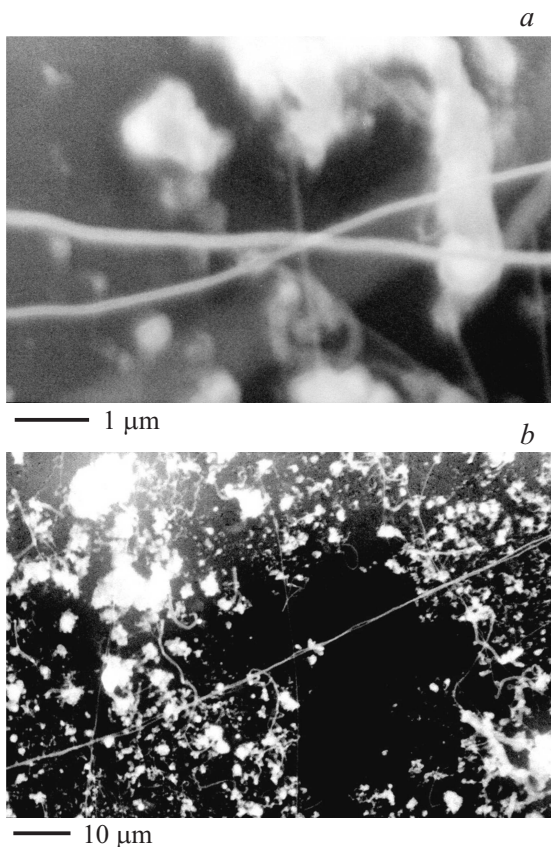


Рис. 1. Микрофотографии участков поверхности планарного слоя с длинными углеродными нанонитями/нанотрубками при различном увеличении. Изображения получены во вторичных электронах с помощью растрового электронного микроскопа JSM-840.

представляют собой одностенные нанотрубки диаметром 2–4 нм, покрытые до диаметра ~ 50 –100 нм слоем разупорядоченного углерода.

Эмиссионные вольт-амперные характеристики эмиттеров с углеродными нанонитями/нанотрубками измерялись в камере сверхвысоковакуумной установки УСУ-4 при давлении остаточных газов $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. Через стеклянные окна этой же вакуумной камеры наблюдалось свечение нанотрубок при больших токах автоэлектронной эмиссии из них. Эмиттеры (числом от 1 до 6), представлявшие собой указанные планарные образцы, установленные на держателях, закреплялись на карусели, позволявшей производить смену эмиттеров без вскрытия установки, подводя к аноду исследуемый эмиттер. Положение карусели в пространстве в свою очередь задавалось с помощью универсального манипулятора, на который карусель была установлена. Манипулятор позволял выбирать исследуемую точку на поверхности эмиттера напротив анода малой площади и задавать расстояние между анодом и эмиттером.

Исследования проводились со сферическим анодом, установленным в вакуумной камере с помощью стальных траверс, соединенных с электрическим вводом.

Диаметр сферического анода из нержавеющей стали составлял 2 мм. Исследовался ближайший к аноду эмиттер на карусели, поскольку электрическое поле в зазоре между ним и анодом было значительно больше полей в зазорах между анодом и остальными удаленными от анода эмиттерами.

Исследования эмиссионных характеристик проводились с помощью источника высокого напряжения (модель 248) фирмы Кейсли (Keithley) и пикоамперметра (модель 6485) фирмы Кейсли. В ходе измерений на анод подавалось высокое напряжение через балластное сопротивление $R = 1$ М Ω . Это сопротивление предохраняло всю измерительную цепь от короткого замыкания при случайном контакте анода с образцом. Эмиссионный ток измерялся с помощью пикоамперметра, подключенного к одному из образцов.

Эмиттеры со светящимися объектами при протекании эмиссионного тока фотографировались с помощью цифрового фотоаппарата Nikon D70 с объективом Nikon 60 mm/1:2.8 через окно вакуумной камеры. Расстояние от окна до эмиттера составляло ~ 120 –140 мм. При фотографировании масштаб изображения на светочувствительной матрице фотоаппарата был близок к 1:2.5 и был связан с расстоянием от эмиттера до окна, определявшего ближайшее к эмиттеру положение наружной линзы объектива. Фотографирование светящихся объектов на эмиттере при эмиссии производилось в затемненной вакуумной камере при дополнительной подсветке анода и эмиттера.

3. Результаты исследований и их анализ

В настоящей работе приведены эмиссионные (вольт-амперные) и оптические (излучение света) характеристики, измеренные в трех точках планарного эмиттера с длинными и редкими углеродными нанонитями/нанотрубками. Характеристики измерялись при последовательном смещении эмиттера относительно анода с шагом 1 мм вдоль поверхности эмиттера.

Вольт-амперные эмиссионные характеристики, определенные в трех точках планарного эмиттера, представлены на рис. 2. Характеристики построены в координатах $\lg I = f_1(E_{av})$ (рис. 2, *a*), а также в координатах Фаулера–Нордгейма $\lg(I/E_{av}^2) = f_2(E_{av}^{-1})$ (рис. 2, *b*), где I — эмиссионный ток, E_{av} — среднее электрическое поле в зазоре анод–эмиттер. Как видно из рис. 2, для всех кривых имеют место низкие значения порогового электрического поля E_{av} . Для первой и второй точек (кривые 1 и 2) эмиссионный ток на уровне $1 \cdot 10^{-11}$ А возникал при среднем электрическом поле $E_{av} = 0.25$ В/μм и достигал значения 10 μА при $E_{av} = 0.6$ В/μм. Для третьей точки (кривая 3) эмиссионный ток на уровне $1 \cdot 10^{-11}$ А возникал при среднем электрическом поле $E_{av} = 0.5$ В/μм и достигал величины 10 μА при $E_{av} = 1.1$ В/μм (рис. 2, *a*).

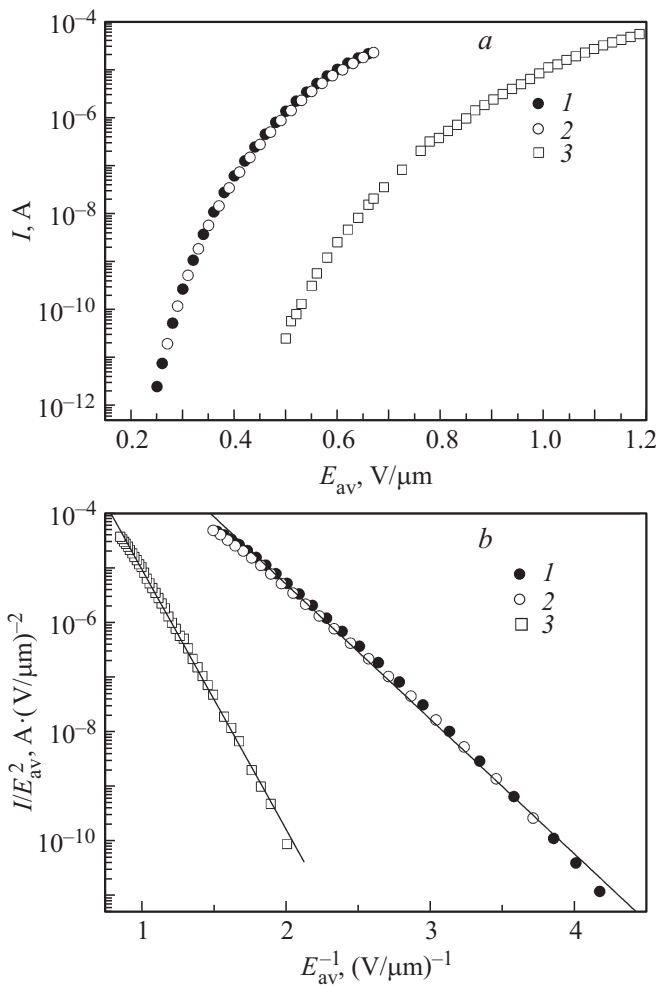


Рис. 2. Эмиссионные вольт-амперные характеристики, измеренные в трех точках (кривые 1–3) планарного эмиттера с длинными и редкими углеродными нанонитями/нанотрубками. Характеристики построены в координатах $\lg I = f_1(E_{av})$ (a) и в координатах Фаулера–Нордгейма $\lg(I/E_{av}^2) = f_2(E_{av}^{-1})$ (b).

В координатах Фаулера–Нордгейма эмиссионные характеристики, как следует из рис. 2, b, прямолинейны во всем диапазоне токов $1 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-5}$ А, т.е. характеристики описываются теорией Фаулера–Нордгейма.

Анализ экспериментальных вольт-амперных характеристик эмиссионного тока проводился нами на основе теории Фаулера–Нордгейма. Согласно этой теории, плотность эмиссионного тока j для проводников связана с локальным электрическим полем E вблизи поверхности эмиттера 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/см², E — в В/см, а работа выхода φ — в эВ.

Переходя от плотности тока к току I в соответствии с выражением $I = jS$ (где S — эмиссионная площадь) и от локального поля E к среднему электрическому

полю E_{av} в соответствии с формулой $E = \beta E_{av}$ (где β — коэффициент усиления электрического поля), получаем следующее выражение для эмиссионного тока:

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

Анализируя формулу (2), можно получить выражение для основного параметра эмиттера β . Если электрическое поле выражено в В/μм, а по оси ординат отложен десятичный логарифм тока, как на рис. 2, то получается выражение

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

Здесь B — наклон вольт-амперной характеристики в координатах Фаулера–Нордгейма. Величина B определяется путем линейной аппроксимации вольт-амперных характеристик в координатах Фаулера–Нордгейма с помощью компьютерной программы „Origin“. Для определения величины β по формуле (3) необходимо знать работу выхода φ . Мы полагали, что для углеродных нанонитей/нанотрубок работа выхода $\varphi = 4.7$ эВ, так же как для графита.

Основываясь на формуле (3) и полагая, что работа выхода $\varphi = 4.7$ эВ, мы проанализировали вольт-амперные характеристики, приведенные на рис. 2, и получили, что в первой и второй точках величина $\beta = 1.2 \cdot 10^4$, а в третьей точке $\beta = 6 \cdot 10^3$. В первом приближении величина β определяется длиной l и радиусом r вертикально стоящей нанонити/нанотрубки

$$\beta \approx \frac{l}{r}. \quad (4)$$

Полагая, что $r = 50$ нм, и используя это соотношение, мы оценили длины эмитирующих нанонитей/нанотрубок в трех точках и получили, что в первой и второй точках $l = 0.6$ мм, а в третьей точке $l = 0.3$ мм.

Далее перейдем к анализу оптических характеристик (излучение света) нанонитей/нанотрубок и сравним результаты этого анализа с результатом анализа вольт-амперных характеристик. Фотографии углеродных нанонитей/нанотрубок, излучающих свет при протекании больших эмиссионных токов, приведены на рис. 3–5. На рис. 3 приведена фотография, полученная в первой точке планарного эмиттера при токе $I = 15 \mu\text{A}$ и $E_{av} = 0.65$ В/μм. На фотографии видна светящаяся нанонить/нанотрубка длиной около 1 мм, вытянутая по направлению к аноду электростатической силой, и отражение изображения нанонити/нанотрубки от полированной поверхности эмиттера. Отметим, что длина светящейся нанонити/нанотрубки заметно отличается от длины, рассчитанной исходя из вольт-амперной характеристики, измеренной в первой точке, которая равна $l = 0.6$ мм.

На рис. 4 приведена фотография планарного эмиттера, полученная после его смещения относительно анода на 1 мм также при токе $I = 15 \mu\text{A}$ и $E_{av} = 0.65$ В/μм

(вторая точка). На фотографии видны две светящиеся близко расположенные нанонити/нанотрубки длиной около 1 мм, находящиеся в том же месте, где на рис. 3 была одна углеродная нанонить/нанотрубка. Видны также отражения изображения этих двух нанонитей/нанотрубок от поверхности эмиттера. Нанонити/нанотрубки, так же как на рис. 3, вытянуты по направлению к аноду, но угол их наклона к подложке другой, так как в этом случае анод находится почти над нанонитями/нанотрубками. По-видимому, светящийся объект на рис. 3 представляет собой те же две углеродные нанонити/нанотрубки, но они расположены очень близко друг к другу, так что их изображения сливаются. При смещении эмиттера на 1 мм конфигурация электрического поля вблизи нанонитей/нанотрубок меняется, расстояние

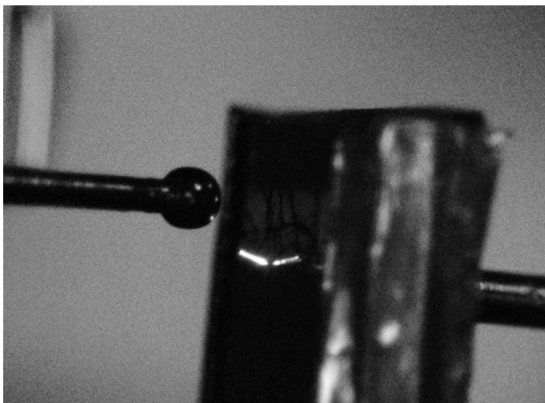


Рис. 3. Фотография излучения света в первой точке планарного автоэлектронного эмиттера с длинными и редкими углеродными нанонитями/нанотрубками при токе автоэлектронной эмиссии $I = 15 \mu\text{A}$. Зазор между сферическим анодом, находящимся слева, и эмиттером, находящимся справа, составляет 2 мм.

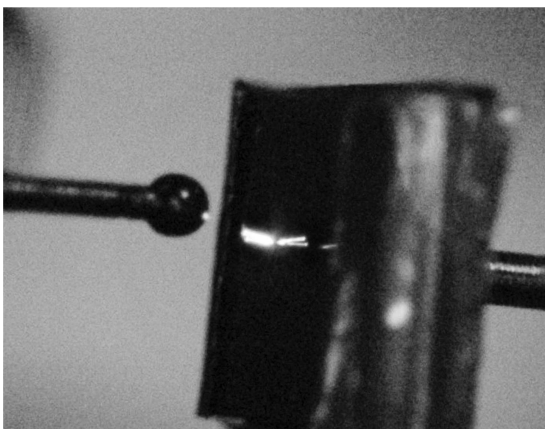


Рис. 4. Фотография излучения света во второй точке планарного автоэлектронного эмиттера с длинными и редкими углеродными нанонитями/нанотрубками при токе автоэлектронной эмиссии $I = 15 \mu\text{A}$. Зазор между сферическим анодом, находящимся слева, и эмиттером, находящимся справа, составляет 2 мм.

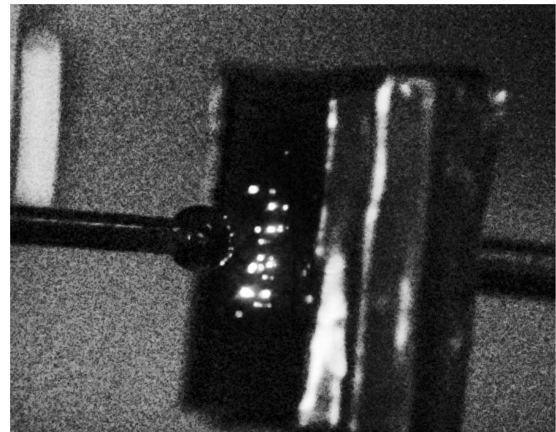


Рис. 5. Фотография излучения света в третьей точке планарного автоэлектронного эмиттера с длинными и редкими углеродными нанонитями/нанотрубками при токе автоэлектронной эмиссии $I = 62 \mu\text{A}$. Зазор между сферическим анодом, находящимся слева, и эмиттером, находящимся справа, составляет 1.1 мм.

между ними увеличивается, и они разрешаются отдельно на рис. 4. Длина нанонитей/нанотрубок, рассчитанная на основе анализа вольт-амперных характеристик, также равна 0.6 мм, т.е. заметно меньше, чем длина, определенная с помощью фотографии. Мы полагаем, что это различие связано с тем, что формула (4) является слишком грубым приближением для расчета β в случае двух близко расположенных нанонитей/нанотрубок.

Неожиданный результат был получен при исследовании оптических характеристик данного эмиттера после его дополнительного смещения относительно анода на 1 мм (рис. 5). На этой фотографии две длинные нанонити/нанотрубки отсутствуют, а на поверхности эмиттера вблизи анода появилось около 20 светящихся пятнышек разного размера. Эта фотография была получена при увеличенном среднем электрическом поле E_{av} ($E_{av} \approx 1.2 \text{ V}/\mu\text{m}$). При этом зазор между сферическим анодом и эмиттером был уменьшен от 2 мм до 1.1 мм, а эмиссионный ток был увеличен до $62 \mu\text{A}$. Мы полагаем, что исчезновение двух длинных нанонитей/нанотрубок вызвано их неожиданным выгоранием, а светящиеся пятнышки связаны со свечением коротких нанонитей/нанотрубок, которое возникло за счет увеличения E_{av} и эмиссионного тока.

Следует отметить, что светящиеся пятнышки — эмитирующие нанонити/нанотрубки — наблюдаются на эмиттере не только вблизи середины анода, где электрическое поле максимально, но и на расстоянии до 3 мм от этой точки, т.е. там, где поле значительно слабее. По-видимому, в этих местах расположены более тонкие и/или более длинные нанонити/нанотрубки.

4. Заключение

В работе рассмотрен и развит удобный информативный способ визуализации источников автоэлек-

тронной эмиссии эмиттеров с углеродными нанонитями/нанотрубками — способ, при котором на исследуемом эмиттере при эмиссии электронов происходит свечение самих эмитирующих нанонитей/нанотрубок под воздействием протекающих по ним больших токов эмиссии.

Показано, что изучение фотографий картин распределения светящихся эмитирующих электроны нанонитей/нанотрубок в разных областях поверхности планарного эмиттера при относительных перемещениях анода и эмиттера ортогонально оси эмиттера может выявить распределение по поверхности эмиттера областей нанонитей/нанотрубок, обеспечивающих основной вклад в его эффективную эмиссию.

Авторы выражают благодарность А.В. Крестинину за предоставление для исследований образцов с длинными редкими углеродными нанонитями/нанотрубками.

Список литературы

- [1] S.T. Purcel, P. Vincent, C. Journet, Vu.T. Binh. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 105 502 (2002).
- [2] M. Sveningsson, M. Jonsson, O.A. Nerushev, F. Rohmund, E.E.B. Campbell. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1095 (2002).
- [3] A.L. Musatov, A.V. Krestinin, N.A. Kiselev, K.R. Izraelyants, A.V. Raevskii, A.B. Ormont, V.V. Artemov, O.M. Zhigalina. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 181 919 (2005).
- [4] A.L. Musatov, K.R. Izraelyants, A.V. Krestinin, A.V. Raevsky, N.A. Kiselev, A.B. Ormont, V.V. Artemov, O.M. Zhigalina. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **14**, 179 (2006).
- [5] K.R. Izraelyants, A.L. Musatov, A.B. Ormont, E.G. Chirkova, E.F. Kukovitsky. *Carbon* **48**, 1889 (2010).
- [6] A.L. Musatov, K.R. Izraelyants, A.B. Ormont, E.G. Chirkova, E.F. Kukovitsky. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **19**, 100 (2011).
- [7] N.A. Kiselev, A.V. Krestinin, A.V. Raevsky, O.M. Zhigalina, G.I. Zvereva, M.B. Kislov, V.V. Artemov, Yu.V. Grigoriev, J.L. Hutchison. *Carbon* **44**, 289 (2006).