

08.3,13.4

Уменьшение работы выхода при гидрогенизации углеродных нанотрубок в плазме водорода

© С.В. Булярский¹, Д.А. Богданова², Е.П. Кицюк³,
А.В. Лакалин^{1,2}, А.А. Павлов¹, Р.М. Рязанов³,
А.А. Шаманаев³, Ю.П. Шаман³

¹ Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,
Москва, Россия

² Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

³ НПК „Технологический центр“,
Москва, Зеленоград, Россия
E-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 февраля 2018 г.

Представлены экспериментальные результаты снижения работы выхода электронов из пучков и массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок после их гидрогенизации в водородосодержащей плазме. Такая обработка приводит к хемосорбции водорода углеродной нанотрубкой. При этом экспериментально получено уменьшение работы выхода с 4.8 до 3.3 eV. Данные результаты подтверждают квантово-механические расчеты, выполненные для одностенных нанотрубок различной хиральности. Расчеты показывают, что уменьшение работы выхода электронов зависит как от свойств нанотрубки, так и от степени пассивации ее водородом.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.10.46099.17236

Взаимодействие водорода с углеродными нанотрубками (УНТ) и графеновыми наноструктурами важно с теоретической и практической точек зрения [1–4]. Хемосорбированный водород имеет энергию связи порядка 2.8–3 eV [2], поэтому может быть связан с нанотрубкой даже при температурах существенно выше комнатной. Осуществить процесс гидрогенизации УНТ в термодинамических равновесных условиях (например, путем отжига нанотрубок в атмосфере водорода) очень сложно. Термический отжиг при постоянной температуре практически не приво-

дит к хемосорбированию водорода. Осуществить хемосорбцию водорода на УНТ можно иным способом. Например, для этого применяют метод электросорбции в водных растворах электролитов [5] либо обработки в плазме водорода [6]. Метод обработки в плазме водорода является более технологичным и вносит меньше загрязнений по сравнению с электросорбцией. Теоретические расчеты показывают, что гидрогенизация УНТ приводит к увеличению эффективности эмиссии электронов с нанотрубок [7], что важно для создания эффективных холодных катодов.

В настоящей работе осуществлена гидрогенизация вертикальных массивов УНТ, а также экспериментально и теоретически показано, что увеличение эффективности эмиссии связано с понижением работы выхода электрона из УНТ.

Массив углеродных нанотрубок синтезировался методом плазмостимулированного химического парофазного осаждения в установке на базе „Plasmalab System 100“ фирмы „Oxford Instruments“ на поверхности кремниевой подложки, на которую предварительно были нанесены пленки титана толщиной 10 nm и никеля толщиной 2 nm. В процессе синтеза менялось содержание аммиака в газовой смеси с аргоном и водородом. Это приводило к изменению концентрации азота в нанотрубке, которая оценивалась методом оже-спектроскопии. После процесса синтеза УНТ часть образцов подвергалась обработке в водородной плазме в течение 5 и 30 min. Измерения эмиссионных вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов проводились в вакуумной камере при давлении $5 \cdot 10^{-7}$ Торг. Для измерения ВАХ был использован программируемый двухканальный источник-измеритель B2912A фирмы Agilent. Данный прибор оптимизирован для измерения слабых сигналов вплоть до 10^{-15} А и оснащен специальными экранированными триаксиальными разъемами с функцией компенсации сверхмалых токов. ВАХ массивов УНТ сразу после синтеза и после обработки в плазме водорода приведены на рис. 1.

Эксперимент показывает, что после гидрогенизации величина порогового напряжения уменьшается. Вольт-амперные характеристики были перестроены в координатах Фаулера–Нордгейма $\ln(I/U^2) = f(1/U)$. Изменение наклона данных ВАХ указывает на то, что величина работы выхода электронов из нанотрубок, обработанных в плазме водорода, уменьшается. Концентрация азота в нанотрубках оказывает влияние на эмиссионные токи помимо гидрогенизации их водородом (рис. 1).

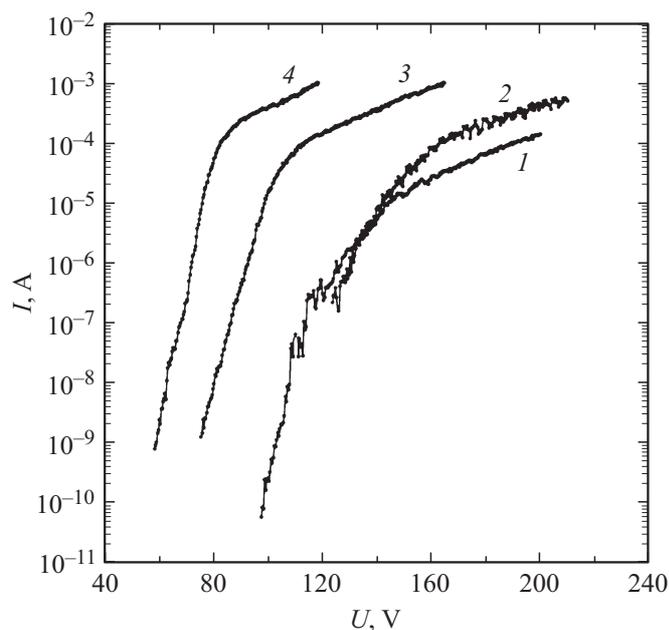


Рис. 1. Эмиссионные вольт-амперные характеристики образцов углеродных нанотрубок, синтезированных при температуре 780°C . 1, 2 — до обработки в плазме водорода, 3, 4 — после обработки в плазме водорода. 1, 3 — концентрация азота в нанотрубках 2.5%, 2, 4 — 6%.

Определить работу выхода электронов возможно только в случае одиночной нанотрубки, когда напряженность поля вблизи ее конца, испускающего электроны, можно вычислить точно [8]. Будем считать, что работа выхода электронов из одиночной нанотрубки равна 4.8 eV [9]. При этом можно ввести понятие коэффициента усиления электрического поля как отношение рассчитанной величины поля у конца нанотрубки к средней напряженности поля между катодом и анодом эмиссионной системы. Массив УНТ состоит из нанотрубок различной длины; кроме того, соседние нанотрубки экранируют друг друга. В связи с этим коэффициент усиления поля при измерении эмиссионных токов массива должен иметь иное значение, чем для одиночной нанотрубки.

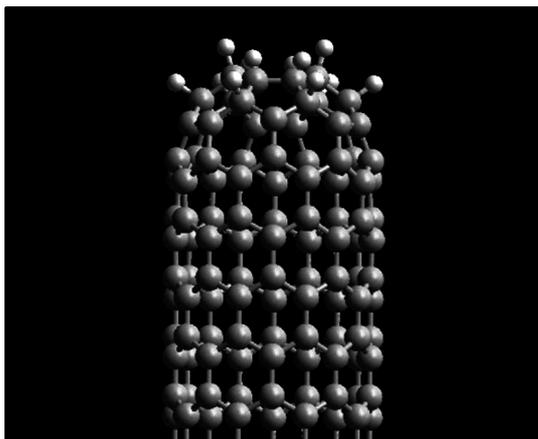


Рис. 2. Модель покрытия системы $C_{60} + (9,0)$ двенадцатью адатомами водорода.

Однако нет физических причин изменения величины работы выхода электронов. Полагаем, что у нанотрубок в массиве, так же как и у одиночных нанотрубок, работа выхода электронов одинакова и сразу после синтеза равна 4.8 eV. Можно ввести эффективный коэффициент усиления электрического поля у концов УНТ в массиве таким образом, чтобы при вычислениях работа выхода электронов равнялась указанному значению. При сравнении экспериментальной ВАХ массива, обработанного в плазме водорода, с ВАХ исходного (необработанного) массива (рис. 1) было найдено, что работа выхода после обработки в плазме снижается до значения 3.3 eV.

Для того чтобы оценить перспективы применения описанной выше технологии снижения работы выхода, было проведено квантово-химическое моделирование нанотрубок с закрытым полуфуллереном концом при различных плотностях водородного покрытия нанотрубок. В настоящей работе рассматривалась хемосорбция только на полуфуллерене. Поэтому под плотностью покрытия подразумевается отношение числа адсорбированных на полуфуллерен атомов водорода к полному числу атомов полуфуллерена. Минимальное покрытие — два адатома водорода на полуфуллерен, максимальное — полное покрытие полуфуллерена. При каждой плотности покрытия выбирались центры ад-

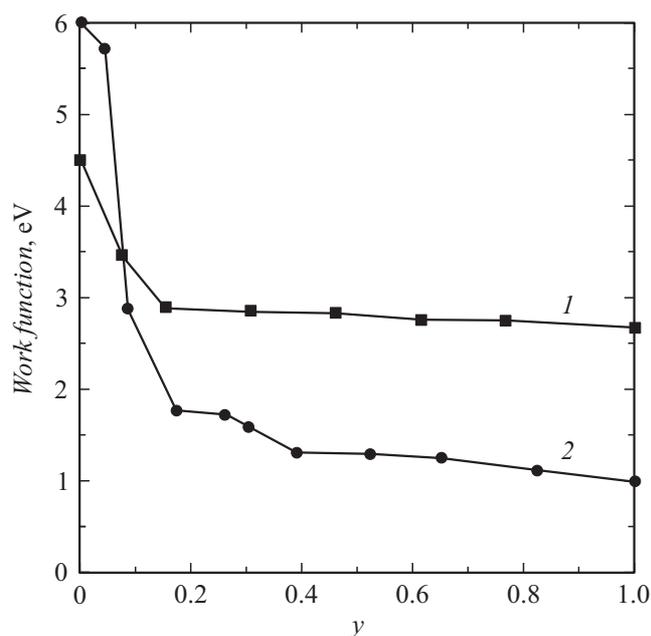


Рис. 3. Работа выхода как функция плотности водородного покрытия (y) для различных систем. 1 — $C_{60} + (9,0)$, 2 — $C_{80} + (6,6)$.

сорбции, соответствующие наиболее устойчивым конформациям после оптимизации геометрии. Расчет проводился полуэмпирическим методом РМ3 (параметризованная модель, версия 3). Для моделирования были выбраны одностенные УНТ длиной в шесть элементарных ячеек, закрытые с одного конца полуфуллеренами: $C_{80} + (6,6)$ и $C_{60} + (9,0)$. При моделировании хемосорбированный водород размещали парами (рис. 2), так как данный вариант размещения является энергетически более выгодным [1,2]. Рассчитанная по энергетическому спектру работа выхода как функция плотности водородного покрытия представлена на рис. 3.

Можно видеть, что работа выхода убывает с увеличением водородного покрытия от 6 до 1 eV для системы $C_{80} + (6,6)$ и от 4.5 до 2.7 eV для системы $C_{60} + (9,0)$. Данное явление связано с тем, что

при хемосорбции водорода на полуфуллере происходит изменение электростатического потенциала нанотрубки. У системы появляется дополнительный дипольный момент. Это приводит к снижению работы выхода.

Таким образом, экспериментально исследованы пучки и вертикальные массивы многостенных УНТ, подвергнутые обработке в плазме водорода. Эксперимент и квантово-механические расчеты указывают на то, что такая обработка в плазме водорода приводит к его хемосорбции, в результате чего работа выхода уменьшается. При этом экспериментально получено уменьшение работы выхода с 4.8 до 3.3 eV. Данные результаты подтверждаются квантово-механическими расчетами, выполненными для одностенных нанотрубок различной хиральности. Показано, что уменьшение работы выхода обусловлено изменением потенциала конца нанотрубки, покрытого водородом, причем величина этого уменьшения зависит как от свойств нанотрубки, так и от степени заполнения ее водородом. Полученные результаты могут быть использованы в технологии создания автоэмиссионных элементов нанoeлектроники.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (проект № 16.2773.2017/4.6).

Список литературы

- [1] *Булярский С.В.* Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2011. 432 с.
- [2] *Bulyarskiy S., Surov A.* Doping of carbon nanotubes. Springer, 2017. 187 p.
- [3] *Peng X., Tang F., Copple A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. P. 075501.
- [4] *Kvashnin D.G., Sorokin P.B., Bruning J.W., Chernozatonskii L.A.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 183112.
- [5] *Lota G., Lota K., Kapica R., Tyczkowski J., Fic K., Frackowiak E.* // Int. J. Electrochem. Sci. 2015. V. 10. P. 4860–4872.
- [6] *Zhang P., Qi P., Wang X., Lu Y., Mann D., Li X.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 6026–6027.
- [7] *Yaghoobi P., Alam K., Walus K., Nojeh A.* // Appl. Phys. Lett. 2009. V.95. P.262102.
- [8] *Лакалин А.В., Павлов А.А., Шаманаев А.А.* // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. В. 1. С. 14–20.
- [9] *Елецкий А.В.* // УФН. 2010. Т. 180. В. 9. С. 897–930.