

11;12

Особенности энергораспределения автоэлектронов из углеродных нанозмиттеров

© В.М. Лобанов

Башкирский государственный аграрный университет,
450001 Уфа, Россия
e-mail: bgau@soros.bashedu.ru

(Поступило в Редакцию 8 декабря 2004 г.)

Представлены результаты исследования зависимости величины дополнительного низкоэнергетического максимума в энергораспределении автоэлектронов из нанокристаллов углеродных волокон и углеродных нанотрубок от прогрева и угла поворота эмиттера относительно оси энергоанализатора. Установленные зависимости связываются с эмиссией электронов с поверхностных электронных состояний перестроенных углеродных нанокристаллов и нанотрубок.

Введение

В недавних наших работах [1,2] были описаны явления самопроизвольной (токовой) и принудительной термополевой перестройки (ТПП и ТП) эмитирующего углеродного нанокристалла в электрическом поле автоэмиссионного знака. Первое заключалось в том, что повышение анодного напряжения и увеличение зондового автоэлектронного тока из эмитирующего углеродного нанокристалла оказывались возможными лишь до некоторого предела, по достижении которого величина зондового тока резко уменьшалась почти на порядок, а в энергораспределении автоэлектронов (ЭРА) появлялся дополнительный низкоэнергетический максимум на 0.45–0.5 eV ниже основного. Прогрев эмиттера при температуре ~ 1000 К приводил к восстановлению зондового тока и энергораспределения автоэлектронов [1].

Второе явление было известно для эмиттеров из полупроводника и металла и состояло в том, что прогрев эмиттера под напряжением автоэмиссионного знака приводил к перестройке монокристалла на его вершине и смещению вольт-амперной характеристики полного тока, последующий прогрев почти восстанавливал исходное положение вольт-амперной характеристики, поскольку эмиттер слегка „затуплялся“. В наших экспериментах [2] после прогрева эмитирующего углеродного нанокристалла, так же как и после ТПП [1], величина зондового эмиссионного тока уменьшалась на порядок и вольт-амперная характеристика смещалась вниз, а в энергораспределении автоэлектронов появлялся дополнительный низкоэнергетический максимум на 0.45–0.5 eV ниже основного. Последующее плавное повышение автоэмиссионного тока до некоторого предельного значения приводило к самопроизвольному восстановлению исходных вольт-амперной характеристики зондового тока и энергораспределения автоэлектронов. Многократное повторение процедуры не изменяло исходного положения вольт-амперной характеристики зондового тока и энергораспределения автоэлектронов.

Уменьшение зондового тока после ТП и ТПП объяснялось появлением поверхностных электронных состояний ПЭС (*I*) в области уровня Ферми, создающих

дополнительный барьер, и ПЭС (*II*) на 0.45–0.5 eV ниже уровня Ферми, эмиссия с которых дает дополнительный низкоэнергетический максимум в ЭРА.

Основаниями для предположения послужили результаты исследований свойств ПЭС на эмиттерах из вольфрама, кремния и германия [3–5]. В этих исследованиях было установлено, что плотность ПЭС и величина дополнительного низкоэнергетического максимума в ЭРА, образуемого электронами, эмитирующими с ПЭС, крайне чувствительны к термообработке эмиттера. Было также установлено, что величина дополнительного максимума в ЭРА проявляет зависимость от угловой ориентации зондируемой грани эмиттера относительно энергоанализатора. Теоретические расчеты дополнительного максимума в ЭРА из грани (100) вольфрама в предположении гауссова распределения плотности ПЭС по энергиям давали хорошее совпадение с экспериментом [6].

Настоящая работа посвящена проверке предположения об образовании ПЭС на эмиссионной поверхности перестроенных углеродных нанокристаллов и нанотрубок и исследованию зависимости величины дополнительного максимума в ЭРА от прогрева и угловой ориентации эмиттера относительно энергоанализатора. Объектами исследования служили кристаллы углеродного волокна типа ВМН-РК отожженного при температуре 900°С и углеродные нанотрубки, нанесенные методом электрофореза на W фольгу.

Методика эксперимента

Волокно длиной ~ 1 мм крепилось аквадагом к узкой полоске танталовой фольги приваренной к вольфрамовой дужке, и после сушки прогревалось в вакууме при температуре ~ 1000 К. Полученный автокатод через шлюзовое устройство вводился в сверхвысоковакуумную камеру УСУ-4, оборудованную полем электронным микроскопом-проектом и электростатическим дисперсионным энергоанализатором, вторично-электронный умножитель которого работал в режиме счета электронов.

После шлюзования в условиях технического вакуума проводилась „формовка“ эмиттера доведением величины полного тока эмиссии до $\sim 150 \mu\text{A}$, позволявшая выделить нанокристаллы на эмиссионной поверхности волокна за счет распыления аморфного углерода ионами остаточных газов [7]. В сверхвысоком вакууме эмиссионный поверхностный слой волокна несколько раз срывался пондеромоторными силами, возникающими при пропускании импульса тока величиной $\sim 130 \mu\text{A}$, до появления эмиссионного изображения, состоявшего из единственного пятна в центре экрана проектора. Это пятно выводилось затем на зондирующее отверстие энергоанализатора. Для очистки эмиссионной поверхности образцов использовался прогрев вольфрамовой дужки до 1000 К, такой же прогрев применялся и для воздействия на ПЭС. Измерения ЭРА проводились по методике, изложенной в [8]. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) зондового тока строились по значениям тока электронов, проходившего через энергоанализатор, и соответствующим значениям анодных напряжений U_a .

Эмиссия электронов из УНТ наблюдалась с края изогнутой полоски фольги размером $\sim 2 \times 0.5 \text{ mm}$, которая приваривалась к никелевой трубке суппорта и после промывки в этиловом спирте и сушки в шлюзовой камере вводилась в вакуумную камеру. После общего прогрева вакуумной камеры и достижения вакуумных условий не хуже $5 \cdot 10^{-10}$ Торг между источником высокого напряжения и эмиттером включалось балластное сопротивление и эмитирующие УНТ прогревались джоулевым теплом тока эмиссии. ТТП зондируемой области УНТ проводилась также после включения балластного сопротивления между источником высокого напряжения и эмиттером.

Результаты эксперимента и обсуждение

После срыва поверхностного слоя эмиттера в сверхвысоком вакууме сканированием ЭРА была измерена вольт-амперная характеристика нанокристалла ВАХ (1), представленная на рис. 1, а. В течение 10 min последующего прогрева эмиттера при температуре 1000 К мерцания изображения эмиттера прекратились и измерения ЭРА повторялись. Энергораспределения автоэлектронов имели один максимум (рис. 1, б), с увеличением анодного напряжения от 1800 до 2500 В их ширина на полувысоте возрастала от 0.3 до 0.45 eV. Соответствующая вольт-амперная характеристика прогретого нанокристалла ВАХ (2) приведена на рис. 1, а. Близость вольт-амперных характеристик ВАХ (1 и 2) указывала на то, что срыв поверхностного слоя эмиттера в сверхвысоком вакууме давал практически чистую эмиссионную поверхность нанокристалла.

Для проведения ТТП анодное напряжение в несколько приемов кратковременно повышалось, после чего проверялась форма ЭРА зондируемой области. Дополнительный низкоэнергетический максимум в ЭРА на 0.45–0.5 eV ниже основного появился после достижения

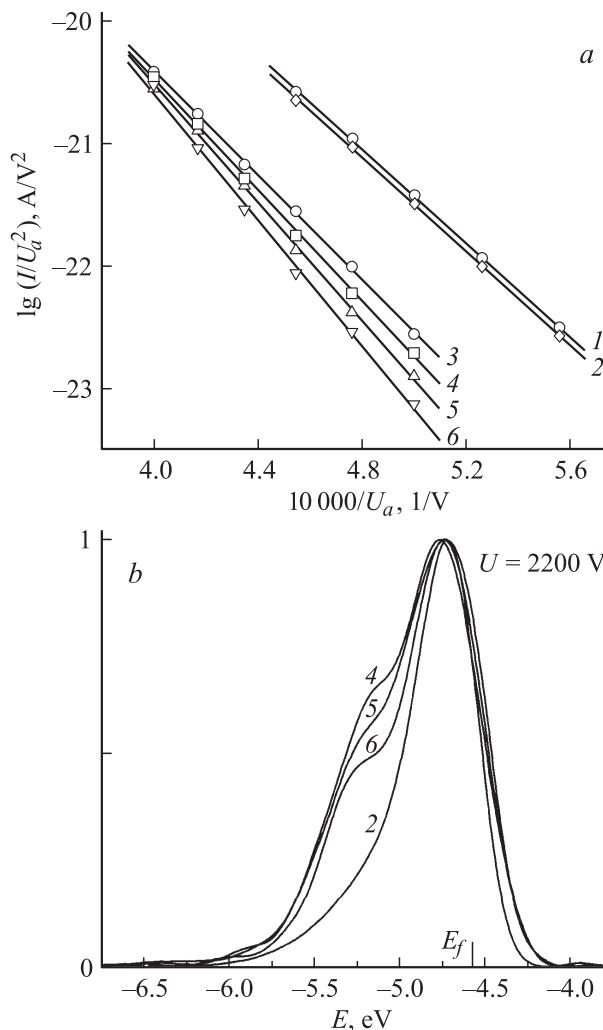


Рис. 1. а — вольт-амперные характеристики углеродного нанокристалла: 1 — после срыва поверхностного слоя импульсом тока; 2 — после 10 min прогрева; 3 — после кратковременного подъема тока эмиттера до $5 \mu\text{A}$; 4–6 после 10, 20 и 30 min прогрева перестроенного нанокристалла; б — вид энергораспределения автоэлектронов из углеродного нанокристалла: 2 — после срыва поверхностного слоя импульсом тока и 10 min прогрева; 4–6 — после 10, 20 и 30 min прогрева перестроенного нанокристалла.

полным током эмиттера величины $5 \mu\text{A}$. Последующим сканированием ЭРА в диапазоне анодных напряжений от 2000 до 2600 В удалось измерить вольт-амперную характеристику ВАХ (3), представленную на рис. 1, а и свидетельствующую о понижении тока эмиссии зондируемого углеродного нанокристалла на порядок. Эмиттер трижды по 10 min прогревался при $T = 1000 \text{ K}$, и после каждого прогрева проводились измерения ЭРА. Результаты измерений при $U_a = 2200 \text{ V}$, представленные на рис. 1, б, показывали понижение относительной высоты дополнительного низкоэнергетического максимума после дополнительного прогрева и увеличением интервала между максимумами от 0.4 до 0.5 eV. Соответствующие вольт-амперные характеристики представлены на рис. 1, а.

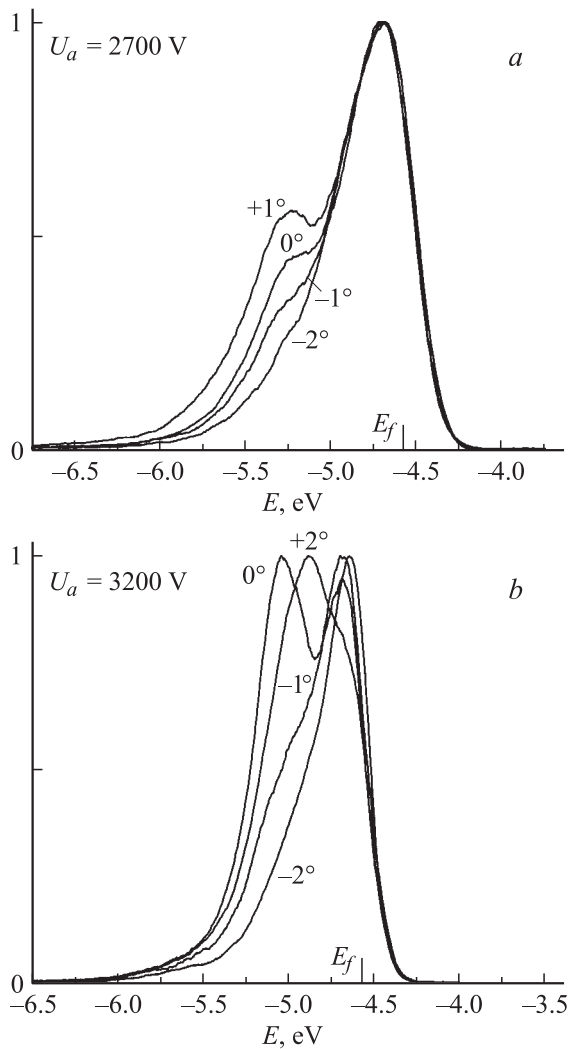


Рис. 2. Зависимость величины дополнительного максимума в энергораспределениях автоэлектронов из перестроенных углеродных нанокристаллов первого (*a*) и второго образцов (*b*) от угловой ориентации эмиттера относительно энергоанализатора.

С помощью манипулятора с четырьмя степенями свободы эмиттер последовательно поворачивался в горизонтальной плоскости из исходного положения 0° в положения $+1^\circ$, -1° и -2° . Положения -2° и $+1^\circ$ соответствовали левому и правому краям эмиссионного пятна зондируемого нанокристалла. Результаты измерения энергораспределений автоэлектронов, представленные на рис. 2, *a*, показали зависимость величины дополнительного максимума ЭРА от угла поворота эмиттера относительно энергоанализатора и неизменность интервала между максимумами.

Исследование зависимости величины дополнительного низкоэнергетического максимума в ЭРА перестроенного углеродного нанокристалла от прогрева и угла поворота эмиттера повторялось на втором образце из углеродного волокна того же типа. Для перестройки зон-

дированного нанокристалла при подъеме полного тока эмиссии до $5 \mu\text{A}$ на дужку кратковременно подавался накал и образец разогревался до температуры $\sim 1500 \text{ K}$. Величина дополнительного низкоэнергетического максимума в ЭРА также проявляла зависимость от прогрева при $T = 1000 \text{ K}$ и угла поворота эмиттера относительно энергоанализатора. При повороте эмиттера относительно энергоанализатора интервал между основным и дополнительными максимумами ЭРА изменялся в пределах $0.3\text{--}0.4 \text{ eV}$ (рис. 2, *b*).

Во второй части эксперимента исследовались УНТ, нанесенные электрофорезом на W фольгу. Исследование УНТ в просвечивающем электронном микроскопе JEM 100S показало, что они были закрытыми и обладали полусферическими вершинами.

После общего прогрева вакуумной камеры и эмитирующих нанотрубок джоулевым теплом эмиссионная картина представляла собой несколько овальных пятен, расположенных в ряд. Одно из пятен со стабильной эмиссией было выведено на зондирующее отверстие энергоанализатора. Были измерены ЭРА в диапазоне анодных напряжений от 2580 до 3140 V. Измеренные энергораспределения автоэлектронов имели один максимум (рис. 3, *a*) и были довольно узки, с увеличением анодного напряжения они смещались в область низких энергий, их ширина на полувысоте возрастала от 0.3 до 0.35 eV. Вольт-амперная характеристика ВАХ (*I*), представленная на рис. 3, *c*, была прямолинейна. Зондируемая УНТ по своим свойствам была отнесена к „металлическим“.

Для проведения ТТП зондируемой области УНТ анодное напряжение в несколько приемов повышалось до момента резкого падения полного тока эмиссии. Это падение произошло при полном токе эмиссии в 420 nA, величина тока упала до 350 nA. Последующее сканирование показало присутствие дополнительного низкоэнергетического максимума в ЭРА. С увеличением анодного напряжения от 2700 до 3380 V относительная величина дополнительного максимума слабо возрастала, а интервал между максимумами увеличивался от 0.3 до 0.4 eV (рис. 3, *b*). Вольт-амперная характеристика зондового тока ВАХ (*II*) на рис. 3, *c* указывала на уменьшение тока эмиссии почти на порядок и также свидетельствовала о прохождении ТТП зондируемой области УНТ. Измеренная зависимость относительной величины дополнительного максимума от угла поворота эмиттера относительно энергоанализатора в диапазоне от -3° до $+1^\circ$ представлена на рис. 3, *d*. При повороте эмиттера относительно энергоанализатора интервал между максимумами в ЭРА изменялся в пределах $0.3\text{--}0.5 \text{ eV}$.

Всего анализировалось и испытывалось пять эмиссионных пятен, полученных с трех фольг, содержащих УНТ. С увеличением анодного напряжения ЭРА смещались в область низких энергий как пропорционально зондовому току, свидетельствуя о „металлических“ свойствах УНТ, так и пропорционально анодному напряжению, свидетельствуя о „полупроводниковых“ свойствах УНТ. В отличие от нанокристаллов углеродных

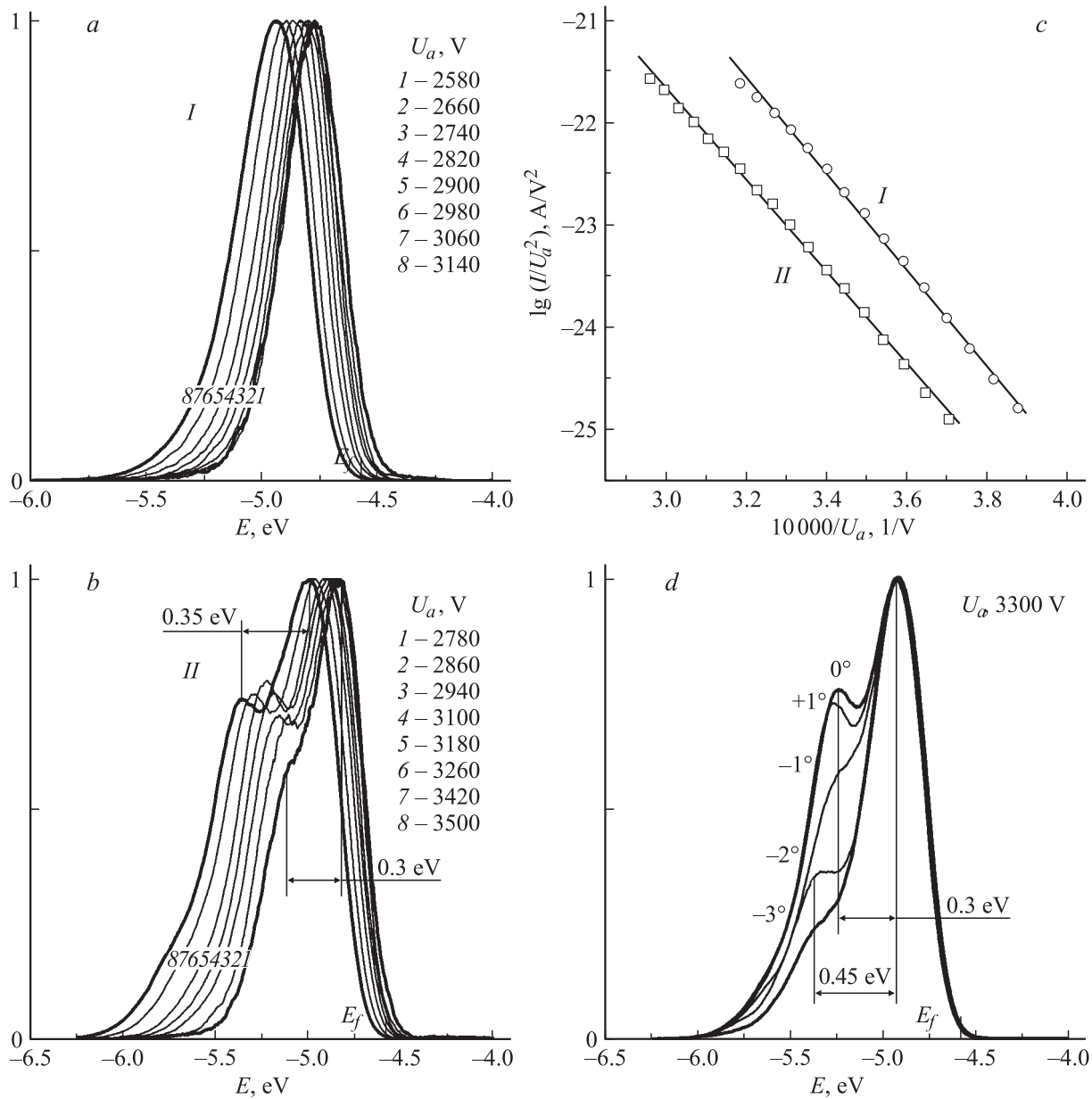


Рис. 3. *a* — Исходные энергораспределения автоэлектронов из УНТ; *b* — энергораспределения автоэлектронов из УНТ после токовой термополевой перестройки зондируемой области; *c* — зондовые вольт-амперные характеристики УНТ до (*I*) и после (*II*) токовой термополевой перестройки; *d* — зависимость величины дополнительного максимума в энергораспределении автоэлектронов из перестроенной УНТ от угловой ориентации эмиттера относительно энергоанализатора.

волокон все испытанные УНТ претерпевали ТПП при токах эмиссии от одной до нескольких сотен наноампер, что вполне соответствует худшему по сравнению с нанокристаллами углеродных волокон теплоотводу от вершины УНТ.

Таким образом, проведенное исследование показало, что величина дополнительного низкоэнергетического максимума в ЭРА из углеродных нанокристаллов и нанотрубок обнаруживает чувствительность к прогреву и угловой ориентации эмиттера относительно энергоанализатора, что соответствует свойствам электронов

эмитирующих с поверхностных электронных состояний автоэмиттера.

Заключение

Исследовались углеродные нанокристаллы углеродного волокна типа ВМН-РК с температурой отжига 900°С. Нанокристаллы перестраивались путем подъема полного тока эмиттера до 5 μА и дополнительным прогревом до ~ 1500°К, что сопровождалось понижением

на порядок их тока эмиссии и появлением дополнительного низкоэнергетического максимума в ЭРА на 0.45–0.5 eV ниже основного. Измерениями ЭРА после прогревов перестроенных нанокристаллов показана зависимость величины дополнительного низкоэнергетического максимума в ЭРА от термообработки нанокристалла. С увеличением длительности прогрева величина дополнительного низкоэнергетического максимума уменьшалась, указывая на возможность восстановления нормального энергораспределения автоэлектронов из углеродного нанокристалла.

Исследовались углеродные нанотрубки с полусферическими вершинами. Установлено явление токовой термополевой перестройки эмитирующих УНТ, заключающееся в том, что при повышении анодного напряжения до некоторого предела ток эмиссии зондируемой области вершины УНТ падает почти на порядок, а в энергораспределении автоэлектронов появляется дополнительный низкоэнергетический максимум, лежащий на 0.45–0.5 eV ниже основного.

Измерениями ЭРА после поворота эмиттеров относительно энергоанализатора показана зависимость величины дополнительного низкоэнергетического максимума в ЭРА перестроенных нанокристаллов и УНТ от угловой ориентации эмитирующих нанокристаллов и УНТ относительно энергоанализатора, подтверждающая предположение об эмиссии электронов дополнительного максимума с поверхностных электронных состояний на эмиссионной поверхности перестроенного углеродного нанокристалла и перестроенной УНТ.

Исследование зависимости величины дополнительного низкоэнергетического максимума в ЭРА от длительности прогрева и угловой ориентации эмиттера относительно энергоанализатора показало, что величина интервала между основным и дополнительным низкоэнергетическим максимумами в ЭРА УНТ и углеродных нанокристаллов составляет 0.3–0.5 eV.

Автор глубоко признателен профессору Е.П. Шешину за предоставленные для исследования углеродные волокна и фольги с углеродными нанотрубками.

Список литературы

- [1] Лобанов В.М., Юмагузин Ю.М., Бахтизин Р.З. // Поверхность. 2000. № 8. С. 53–57.
- [2] Лобанов В.М., Юмагузин Ю.М. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 1. С. 3–10.
- [3] Allen F.G., Gobelli G.M. // Phys. Rev. 1962. Vol. 127. P. 150.
- [4] Дадькин А.А. Канд. дис. Киев, 1990.
- [5] Shepherd W.B., Peria W.T. // Surf. Sci. 1973. Vol. 38. N 2. P. 461–498.
- [6] Gadzuk J.W., Plummer E.W. // Rev. Mod. Phys. 1973. Vol. 45. N 3. P. 487–548.
- [7] Бондаренко Б.В., Баканова Е.С., Черепанов А.Ю., Шешин Е.П. и др. // РнЭ. 1985. Т. 30. № 11. С. 2234–2238.
- [8] Бахтизин Р.З., Лобанов В.М., Юмагузин Ю.М. // ПТЭ. 1987. № 4. С. 247.