

На правах рукописи

ГОРОДЕЦКИЙ Дмитрий Владимирович

**МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАССИВЫ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК ДЛЯ АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук, профессор  
главный научный сотрудник Окотруб Александр Владимирович

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук,  
заведующий кафедрой экспериментальной физики  
Шандаков Сергей Дмитриевич  
ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», г. Кемерово

доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией  
Новопашин Сергей Андреевич  
ФГБУН Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,  
г. Новосибирск

**Ведущая организация**

ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт  
(государственный университет)» г. Долгопрудный (Московская область)

Защита диссертации состоится «13» марта 2019 года в 12-00 час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01  
на базе ИНХ СО РАН  
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН  
и на сайте организации по адресу:  
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «17» января 2019г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают высокой электропроводностью, механической прочностью и интенсивно исследуются последние 20 лет для применения в электронике, электрохимии, создания композиционных материалов. Особенностью структуры нанотрубок является высокое аспектное отношение (отношение длины к диаметру), что обеспечивает значительное усиление внешнего электрического поля вблизи кончиков нанотрубок и приводит к низковольтной автоэлектронной эмиссии. Катоды на основе массивов вертикально ориентированных УНТ могут использоваться в разнообразных экспериментальных устройствах, таких как ионизаторы, дисплеи, рентгеновские трубки и др. В идеальном катоде под действием электрического поля эмиссия электронов происходит с большого числа УНТ, что позволяет значительно повысить мощность катода по сравнению с катодами из хаотично расположенных УНТ.

Одной из особенностей автоэмиссионных катодов на основе сплошных и плотных массивов УНТ является уменьшение глубины проникновения электрического поля во внутренние слои катода и, следовательно, понижение коэффициента эффективного усиления электрического поля. Поэтому создание разреженной структуры из островков вертикально ориентированных УНТ позволяет получать катоды с высоким коэффициентом усиления электрического поля, высокой однородностью эмиссии электронов и высокой эффективностью. В литературе рассмотрено несколько методов получения разреженных структур из массивов ориентированных УНТ на плоских подложках. Наиболее широко используются литографические методы, в том числе фото и электронно-лучевая литография. Эти методы ориентированы на создание на поверхности плоских подложек локальных металлических слоев, которые влияют на процессы зародышеобразования и селективного роста УНТ. Использование этих методов требует применения дорогостоящего и технически сложного оборудования, что значительно увеличивает стоимость продукции.

В диссертации для формирования разреженных структур из массивов УНТ предложен подход, основанный на использовании метода теневой литографии. Подложка, покрытая монослоем полистирольных шариков диаметром  $\sim 70$  мкм, использовалась в качестве маски при термическом вакуумном напылении пленки металла, которая, служит темплатом для роста УНТ при проведении химического осаждения из газовой фазы (CVD-синтез). Теневая литография является эффективным, масштабируемым и недорогим методом для получения разреженной структуры массивов вертикально ориентированных УНТ.

Другим способом, рассмотренным в работе, является лазерное профилирование сплошного массива вертикально ориентированных УНТ. Принцип создания профилированных областей основан на облучении

определенных участков массива УНТ инфракрасным лазерным излучением на воздухе. Нагретые под действием излучения нанотрубки сторают, а не обработанные участки поверхности массива формируют заданный профиль катода.

Автоэмиссионные характеристики катодов из массива УНТ могут быть модифицированы плазмой. Воздействие водородной плазмы увеличивает дефектность поверхности нанотрубок, разрушает и модифицирует их кончики, что может влиять на работу выхода электронов из УНТ в вакуум.

Важным параметром автоэмиссионных катодов является стабильность эмиссии в течение длительного времени. УНТ могут разрушаться в результате их разогрева под действием протекающего через них тока, а также в результате бомбардировки поверхности катода положительно заряженными ионами остаточного газа. Для понимания изменений, происходящих с нанотрубками в результате автоэлектронной эмиссии в условиях технического вакуума ( $\sim 10^{-2}$  Па), необходимы исследования морфологии и состава катодов до и после их эксплуатации.

Таким образом, создание полевых катодов на основе массивов УНТ, исследование процессов, приводящих к изменению автоэмиссионных характеристик и стабильности работы эмиттеров в условиях технического вакуума, является актуальной задачей.

**Степень разработанности темы.** В мировой литературе представлены работы по исследованию автоэлектронной эмиссии индивидуальных УНТ и массивов ориентированных УНТ. Работы посвящены как фундаментальным исследованиям явления автоэлектронной эмиссии УНТ, так и практическим применениям УНТ в приборах вакуумной электроники. Разрозненность условий измерений параметров автоэлектронной эмиссии в разных статьях не позволяет обобщить результаты и сопоставить влияние различных модификаций массивов УНТ на их автоэмиссионные характеристики. В литературе отсутствуют данные о стабильности работы автоэмиссионных катодов в условиях технического вакуума, реализуемых в промышленных устройствах. Таким образом, систематическое исследование и сравнение параметров автоэлектронной эмиссии катодов на основе модифицированных массивов УНТ являются важными задачами для дальнейшего развития и возможного практического использования автоэмиссионных катодов в таких устройствах, как ионизаторы, плоские дисплеи, рентгеновские трубки и т.д.

**Целью данной работы** являлось создание и исследование структурированных автоэмиссионных катодов на основе массивов ориентированных УНТ и определение влияния микро- и макроструктуры катода на автоэмиссионные свойства.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

- модернизация CVD-реактора для получения массивов УНТ с высотой до 500 мкм;
- разработка методик изготовления структурированных массивов УНТ, включая проведение маскирования кремниевой подложки пленкой металла перед проведением CVD-синтеза и обработку сформированного массива УНТ при воздействии лазерного излучения;
- подбор параметров обработки и оценка влияния водородной плазмы на макроструктуру массива УНТ и на микроструктуру самих трубок;
- определение оптимальных значений параметров структурированных планарных катодов (высота массива, период структурирования) для применения в автоэмиссионных устройствах, адаптированных для работы в условиях технического вакуума.

#### **Научная новизна:**

- разработана и внедрена в конструкцию CVD-реактора система визуального контроля роста массивов УНТ на подложках в режиме реального времени;
- применена методика теневой литографии с использованием монослоя полистирольных шариков диаметром  $\sim 70$  мкм для создания структурированного массива УНТ;
- показана возможность профилирования структуры массива УНТ с использованием лазерного излучения с длиной волны  $\lambda \approx 10$  мкм;
- продемонстрировано изменение степени окисления поверхности нанотрубок в результате продолжительной работы автоэмиссионного катода в условиях технического вакуума;
- показано, что обработка водородной плазмой массива УНТ приводит к изменению структуры поверхности и вершин нанотрубок, и понижает порог включения автоэлектронной эмиссии до значения  $\sim 0,8$  В/мкм.

**Практическая значимость.** Предложены методы, позволяющие создавать автоэмиссионные катоды на основе УНТ, которые могут стабильно работать в условиях технического вакуума. Профилирование массивов УНТ приводит к уменьшению порога включения автоэлектронной эмиссии до значения порядка 0,8 В/мкм и повышению пространственной однородности и плотности эмиссионного тока с поверхности планарного катода. Подобные эмиттеры значительно упростят технологию и требования, предъявляемые к автоэмиссионным устройствам на их основе, например, ионизаторам, плоским дисплеям, рентгеновским трубкам и пр.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Объектом исследования являются массивы ориентированных УНТ на токопроводящих подложках, которые были модифицированы с целью получения эффективных автоэмиссионных катодов, способных стабильно работать в течение длительного времени в условиях технического вакуума. Синтез

массивов УНТ проводился методом CVD при термическом разложении углеводородов. Структурирование массивов УНТ проводилось двумя методами:

- предварительной обработкой поверхности кремниевой подложки, путем нанесения металлических масок методом теневой литографии;
- последующей обработкой сплошного массива УНТ с использованием фокусированного инфракрасного лазерного излучения.

Проводилась обработка поверхности массива УНТ водородной плазмой высокого давления (более 5000 Па).

Все полученные образцы исследовались методами оптической и электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Для получения информации о составе и строении исследуемых образцов использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгеновская спектроскопия вблизи края поглощения (NEXAFS – спектроскопия) и метод энергодисперсионного анализа рентгеновских спектров (ЭДС). Исследованы автоэмиссионные свойства структурированных массивов УНТ на установке измерения автоэлектронной эмиссии. Проведено длительное испытание работы структурированных автоэмиссионных катодов в условиях технического вакуума.

#### **Научные положения, выносимые на защиту:**

- методики теневой литографии и лазерного профилирования, ориентированные на создание структурированных массивов УНТ для применения в качестве стабильных и эффективных автоэмиссионных катодов;
- модификации структуры массивов УНТ при обработке в водородной плазме и повышение эффективности автоэмиссионных катодов на их основе;
- полученные зависимости вольт-амперных характеристик (ВАХ) автоэлектронной эмиссии структурированных массивов УНТ от структуры образца;
- процесс формирования окисленных и восстановленных поверхностей УНТ при их модификации и долговременном тестировании;
- увеличения стабильности и плотности тока автоэлектронной эмиссии профилированных катодов на основе УНТ для применения в условиях технического вакуума.

**Личный вклад автора.** Анализ литературных данных по теме диссертации, модернизация установки CVD-синтеза углеродных нанотрубок с целью визуального контроля роста массивов УНТ в режиме реального времени, структурирование массивов УНТ выполнены лично автором. Методика синтез массивов УНТ была доработана автором для получения массивов УНТ с высотой ~500 мкм. Разработка и создание двухэлектродной установки по измерению автоэлектронной эмиссии проведены соискателем при его непосредственном участии. Обсуждение полученных ре-

зультатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

**Апробация работы.** Представленные в диссертации научные результаты прошли апробацию в ходе выступлений на российских и международных конференциях. Результаты обсуждались на втором и третьем семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск 2011 и Иркутск 2013); международной конференции «Advanced Carbon Nanostructures» (Санкт-Петербург, 2011 и 2013); конкурсе молодых ученых ИХХ СО РАН (Новосибирск, 2011, 2017 и 2018); международной конференции «The Third International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics» (Финляндия 2012); конференции «Нано-Алтай 2012» (Республика Алтай, 2012); международной конференции «APAM SEMINAR Films and Structures for Innovative Applications and School for young scientists» (Новосибирск, 2012); международной конференции «Materials Integration International Center of Education and Research» (Япония, 2013); международной конференции «The 3rd Russia Japan workshop Problems of advanced materials» (Новосибирск, 2013), международной конференции «IWEPNM» (Австрия, 2014); международной конференции «International congress on energy fluxes and radiation effects» (Томск, 2014); конференции «Индустриальные информационные системы» (Новосибирск, 2015); 9-ой и 11-ой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии» (Троицк, 2014 и 2018).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых журналах, из них 2 – в отечественных журналах и 3 – в международных. Все статьи входят в международную базу научного цитирования Web of Science. Представлено 17 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность результатов исследований основывается на высоком экспериментальном уровне проведения работы. Полученные в настоящей работе экспериментальные и теоретические данные согласуются с исследованиями других научных групп. Кроме того, опубликование результатов исследований в рецензируемых научных журналах подтверждает высокую значимость и информативность полученных данных.

**Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия.** Диссертационная работа соответствует п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 134 страницах, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и обсуждения (глава 3), заключения,

основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (164 источника).

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с планом научно-исследовательских работ и госзаданием по приоритетному направлению: 45. Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов. Тема V.45.1.1. «Синтез, строение и электронные свойства наноматериалов на основе углерода».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

*Первая глава* диссертации посвящена обзору литературы, включающему описание явления автоэлектронной эмиссии, механизма автоэлектронной эмиссии УНТ. Изложены существующие методики CVD-синтеза массивов ориентированных УНТ и способы их модификации. Описан механизм возникновения автоэлектронной эмиссии массивов УНТ. Показана взаимосвязь между автоэмиссионными характеристиками (порог включения автоэлектронной эмиссии и значения плотности и однородности автоэмиссионного тока) и параметрами катода (высота УНТ, плотность трубок в массиве, количество слоев в УНТ и т.д.).

В ряде статей указывается, что массивы из большого числа ориентированных УНТ на токопроводящих подложках могут использоваться как планарные автоэмиссионные катоды. Существует ряд проблем, связанных с практическим использованием массивов УНТ, препятствующих широкому внедрению и применению таких катодов в устройствах. Прежде всего, это высокая стоимость литографической технологии, позволяющей контролировать плотность и структуру катода на основе массивов УНТ. Так же стоит отметить низкую стабильность катодов на основе одиночных УНТ в условиях технического вакуума.

В связи с этим остается актуальным вопрос по созданию стабильного низковольтного автоэмиссионного катода с высокой плотностью тока, который может работать в реальных автоэмиссионных устройствах (таких как рентгеновские трубки, ионизаторы и др.). Диссертационная работа направлена на исследование автоэмиссионных свойств модифицированных и структурированных автоэмиссионных катодов на основе массивов УНТ при их тестировании в условиях технического вакуума.

Во *второй главе* описаны экспериментальные установки и методики синтеза массивов ориентированных УНТ. Представлены установки, ис-



пользуемые для модификации массивов УНТ, направленной на улучшение автоэмиссионных характеристик катодов на их основе. Отличительной особенностью используемой установки CVD-синтеза массивов УНТ, модернизированной в ходе выполнения диссертационной работы, является возможность контроля роста нанотрубок в режиме *in situ*. В главе описаны методы, используемые для диагностики структуры образцов. Основными методами являются растровая электронная микроскопия (РЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения, позволяющими установить локальную структуру образца. Спектроскопия КРС была использована в качестве экспресс-метода для определения влияния используемых методов профилирования и постобработки образцов на структуру УНТ в массиве. Состав и электронное строение массивов УНТ исследовались методами РФЭС и NEXAFS-спектроскопии. Описаны лабораторные установки для измерения автоэмиссионных свойств полученных образцов.

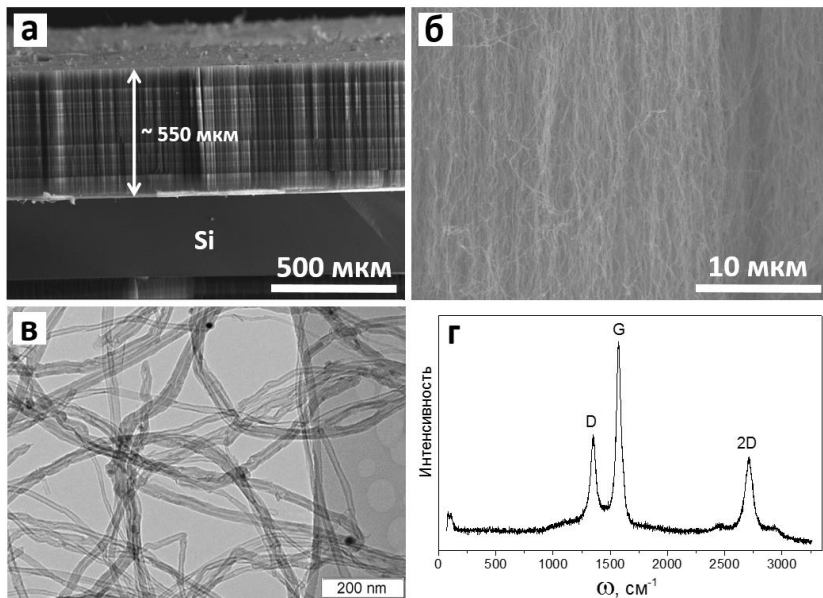
**Третья глава** состоит из трех частей: CVD-синтез массивов УНТ, автоэлектронная эмиссия массивов УНТ, влияние модификации массивов УНТ на автоэмиссионные свойства.

### **CVD-синтез массивов УНТ**

Автоэмиссионные характеристики катодов из вертикально ориентированных нанотрубок определяются структурой массивов УНТ. Так как длина нанотрубки влияет на коэффициент усиления электрического поля вблизи ее вершины, то высота массива является важным параметром. Поэтому необходимо точно контролировать как основные параметры синтеза, влияющие на высоту массива (температура синтеза, скорость подачи газа носителя и время синтеза), так и осуществлять визуальный контроль процесса роста УНТ. В ходе предыдущих исследований, проведенных совместно с А.Г. Куреня, для используемого в данной работе CVD-реактора были определены условия синтеза массивов УНТ на кремниевых подложках из паров 2 масс. % раствора ферроцена в толуоле. Скорость подачи прекурсора в реактор составляла – 0,1 мл/мин. В ходе работы были уточнены следующие параметры: температура синтеза – 800°C; скорость потока газа носителя – 200 мл/мин, время синтеза – 1 час. Исследованные в данной работе образцы были синтезированы на подложках из монокристаллического кремния n-типа (допированного фосфором), размером 1×1 см, при указанных выше параметрах синтеза.

Полученные массивы УНТ были характеризованы методами РЭМ, ПЭМ и спектроскопией КРС. Характерная РЭМ микрофотография скола массива УНТ на кремниевой подложке представлена на рис. 1 (а). После проведения часового CVD-синтеза высота массива УНТ составляла порядка 500 мкм. Массив равномерно распределен по поверхности кремниевой подложки, что подтверждает одинаковую скорость роста УНТ на всей

поверхности подложки. На микрофотографии РЭМ высокого разрешения скота массива УНТ (рис. 1 б) видны ориентированные УНТ. Исследование УНТ методом ПЭМ (рис. 1 в) показало наличие многослойных УНТ со средним диаметром 30-60 нм (выборка и подсчет диаметра проводилось по более чем 10 микрофотографиям ПЭМ, включающих более 100 нанотрубок).



**Рис. 1.** Микрофотографии скота массива УНТ, полученные методом РЭМ (а, б); микрофотография УНТ, полученная методом ПЭМ (в); спектр КРС, измеренный с поверхности массива УНТ (г).

На рис. 1 (г) приведен спектр КРС синтезированного массива УНТ, демонстрирующий наличие в образце многослойных УНТ высокого качества. На спектре присутствуют три максимума: D, G и 2D. Следует отметить отсутствие «радиально дышащих» мод в области спектра до  $500\text{ см}^{-1}$ , что является типичным для многослойных УНТ. Максимум G при  $1580\text{ см}^{-1}$  соответствует тангенциальным колебаниям атомов графитовой сетки. Максимум D при  $1340\text{ см}^{-1}$ , который относится к различным дефектным состояниям, имеет относительно низкую интенсивность. Отношение интенсивностей  $I_D/I_G = 0,4$ , что соответствует низкой дефектности УНТ. Наличие интенсивного максимума 2D (относительно D и G) также подтверждает низкую дефектность трубок в массиве.

### **Автоэлектронная эмиссия массивов УНТ**

Исследование автоэмиссионных свойств образцов проводилось на установке, разработанной и изготовленной в ИНХ СО РАН. Исследуемый образец УНТ устанавливался на подвижном манипуляторе в вакуумной камере, откачиваемой до  $10^{-3}$  Па. На плоский анод подавалось пилообразное напряжение с амплитудой от 0 до 3000 В. Для достижения стабильных значений тока полевой эмиссии массивов УНТ проводилось предварительное тестирование исследуемых эмиттеров. Образец располагался на расстоянии 5 мм от анода в пилообразном электрическом поле напряженностью порядка 0,3 В/мкм и частотой 1 Гц. Через некоторое время ток эмиссии значительно уменьшался, что было связано с выгоранием выступающих индивидуальных УНТ на поверхности массива. Для компенсации спада тока эмиссии проводилось уменьшение расстояния между катодом и анодом до появления тока автоэлектронной эмиссии порядка 100 мкА с квадратного сантиметра. При данном токе автоэлектронной эмиссии образец выдерживался в поле в течение 15 мин и проводилось измерение ВАХ.

Исследование зависимости порога включения автоэлектронной эмиссии от расстояния между катодом и анодом демонстрирует снижение порога с увеличением расстояния. Под порогом включения понимается изменение тока автоэлектронной эмиссии более чем на  $\sim 10^{-7}$  А. При малых расстояниях между катодом и анодом (от 2 до 4 мм) порог включения автоэлектронной эмиссии резко уменьшается. Дальнейшее увеличение расстояния приводит к установлению порога автоэлектронной эмиссии на предел со значением порядка 0,45 В/мкм. Изменение значения порога автоэлектронной эмиссии связано со значительной неоднородностью распределения заряда на поверхности образца. Значительный вклад мультипольных взаимодействий, возникающих между катодом и анодом на малых расстояниях, становится мал при увеличении расстояния в несколько раз превышающего высоту столбиков из УНТ. На основании полученных данных, с целью проведения измерений ВАХ при напряженностях поля более 1 В/мкм, учитывая наличие аппаратного ограничения максимального напряжения 3 кВ, измерения ВАХ проводились при расстоянии между катодом и анодом равном 2500 мкм.

### **Влияние модификации массивов УНТ на автоэмиссионные свойства**

В этой части представлено описание трех методов модификации массивов УНТ, включающие метод теневой литографии, лазерного профилирования и плазменной обработки.

#### ***Структурирование массивов УНТ методом теневой литографии.***

Первым этапом синтеза структурированных массивов УНТ методом теневой литографии является создание маски. В работе в качестве маски использовались полистирольные шарики диаметром 70 мкм, производства

компании АНО «Синтез полимерных сорбентов». Плотность полистирола достаточно мала, что позволило создавать монослой плотно упакованных шариков (шестиугольная упаковка) на поверхности жидкостей за счет сил поверхностного натяжения.

Формирование слоя полистирольных шариков на поверхности кремниевой подложки проводилось следующим образом. Подложка размещалась на дне стеклянной чашки с этиловым спиртом, куда затем аккуратно насыпали полистирольные микросферы. Благодаря поверхностному натяжению, шарики организовывались в монослой на поверхности жидкости. Чашку Петри помещали на плитку, нагретую до температуры 60°C, и после испарения спирта слой из шариков оседал на кремниевую подложку.

В качестве материала маски были выбраны медь и ковар. Выбор этих материалов обусловлен их непосредственным влиянием на рост УНТ. Медь ингибирует рост УНТ на подложке благодаря высокой растворимости железа в меди. Таким образом при разложении ферроцена на медной поверхности формирование каталитических наночастиц затруднено. Ковар – это сплав, состоящий из железа (54 масс. %), кобальта (17 масс. %) и никеля (29 масс. %). Все эти карбидообразующие металлы, входящие в состав ковара, являются катализаторами роста УНТ.

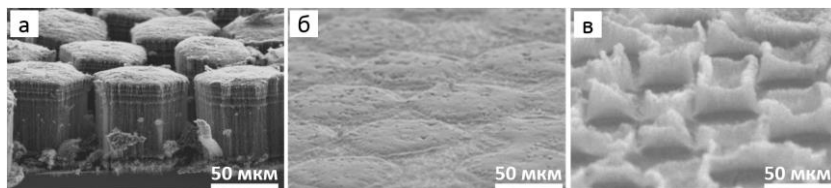
Осаждение металла проводилось методами термического вакуумного напыления и магнетронного напыления. Вся доступная для напыления поверхность образца (полистирольные шарики и промежутки между ними) равномерно покрывалась тонким слоем металла. После удаления полистирольных шариков на поверхности подложки оставалась металлическая сетка, в которой присутствуют непокрытые металлом ячейки размером приблизительно равным размеру полистирольных шариков.

Для оценки влияния толщины металлического покрытия на дальнейший рост УНТ были получены 4 образца с металлическими пленками разных толщин. Для меди толщины покрытия составляли 10 нм и 200 нм, далее будем обозначать как образец 1 и образец 3, соответственно. Покрытия для слоя ковара порядка 5 нм и 3 нм, далее обозначены как образец 2 и 4.

Кремниевые подложки с нанесенным слоем металла использовали для роста массивов УНТ при каталитическом термоллизе толуола. Так как частицы ковара сами по себе являются катализаторами роста УНТ, то в данном случае синтез проводился из толуола без добавления катализатора. При использовании подложек со слоем меди, в толуол добавляли ферроцен (2 масс. %), который являлся прекурсором катализатора роста УНТ. Синтез проводился при параметрах, описанных выше. Время роста было сокращено до 20 минут в связи с ограниченной каталитической способностью напыленного слоя ковара при синтезе УНТ.

РЭМ-микрофотографии образцов 1, 2 и 4, представлены на рис. 2. Видно, что образец 1 (рис. 2 а) состоит из вертикально ориентированных

столбиков из массивов УНТ. Размеры столбиков: диаметр  $\sim 70$  мкм и высота около 80 мкм. Изображения боковой поверхности образца 2, (рис. 2 б) демонстрируют циркулярные области, незначительно возвышающиеся над поверхностью. Образец 4 (рис. 2 в) состоит из циркулярных областей, с выступающими между ними УНТ на высоту порядка 10 мкм. Структура образца 3 со слоем меди 200 нм идентична образцу 1 с медным напылением  $\sim 10$  нм.

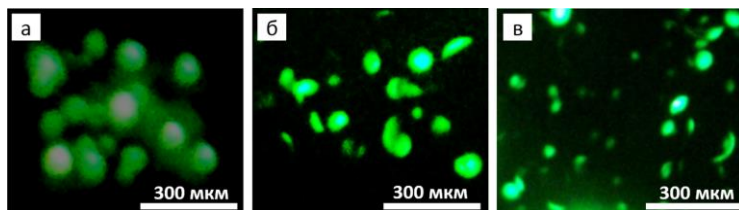


**Рис. 2.** Микрофотография РЭМ образца 1 – напыление меди 10 нм (а); образец 2 – напыление кобальта 5 нм (б); образец 4 – напыление кобальта 3 нм (в).

По результатам микроскопии можно охарактеризовать два типа роста: «прямой» – при проведении каталитического CVD-синтеза на подложке с медной сеткой; «инверсный» – при проведении CVD-синтеза УНТ на подложке с маской из кобальта без введения в систему дополнительного катализатора.

На установке измерения автоэлектронной эмиссии были получены светящиеся изображения пространственного распределения эмиссионных центров с поверхности исследуемых образцов с использованием ПТО-стекла покрытого люминофором. Фотографии свечения эмиссионных центров образцов 1, 2 и 4 на проводящем люминофорном экране представлены на рис. 3. Видно, что эмиссионные центры всех образцов распределены равномерно по площади экрана.

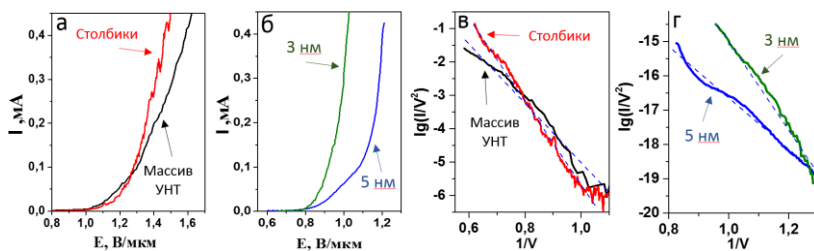
Близость размеров эмиссионных точек и диаметра полистирольных шариков указывает на то, что центрами свечения образца 1 являются массивы УНТ, выращенные на свободных от меди участках. Для образцов 2 и 4 центрами свечения являются островки УНТ, полученные на участках подложки, покрытой кобальтом.



**Рис. 3.** Фотографии свечения люминофора на токопроводящем стекле-аноде образца 1 – напыление меди 10 нм (а); образец 2 – напыление кобальта 5 нм (б);

На рис. 4 (а) сравниваются ВАХ исходного массива УНТ и образца 1. Оба образца демонстрируют порог включения на уровне 1 В/мкм. При дальнейшем увеличении напряжения ток с образца 1 увеличивается значительно быстрее по сравнению с неструктурированным образцом (при 1500 В:  $I_{\text{образец1}}=0,4$  мА,  $I_{\text{УНТ}}=0,2$  мА). Образцы 2 и 4, полученные при инверсном росте на коваре, демонстрируют понижение порога включения автоэлектронной эмиссии до 0,8 В/мкм, и увеличение плотности тока образца, синтезированного при напылении 3 нм ковара (рис. 4 б). На рис. 4 (в, г) представлены ВАХ исследуемых образцов в координатах Фаулера-Нордгейма (ФН). Близость зависимостей к линейному закону указывает на туннельный механизм автоэлектронной эмиссии катодов. Угол наклона линейной части ВАХ, пропорционален коэффициенту усиления внешнего электрического поля на концах УНТ (большой угол наклона соответствует более эффективной работе катода). Из сравнения ВАХ столбиков массивов УНТ, полученных при прямом росте (образец 1), и исходного массива УНТ видно, что угол наклона у кривой ВАХ в координатах ФН измеренной для образца 1 немного больше, чем для сплошного массива УНТ (рис. 4 в). Это говорит о том, что в структурированном катоде коэффициент усиления поля больше. Зависимость ФН для образца 1 имеет неоднородности, что объясняется резким увеличением тока автоэлектронной эмиссии, связанного с интенсивным «включением» дополнительных активных эмиссионных центров на столбиках.

На рис. 4 (г) представлены ВАХ в координатах ФН для образцов 2 и 4. Образец 4 демонстрирует немного больший угол наклона ВАХ по сравнению с образцом 2, что говорит о большем коэффициенте усиления поля катодом 4. Различие в параметрах эмиссии объясняется тем, что в случае инверсного роста относительный размер участков без нанотрубок больше, чем при прямом росте и, следовательно, эффект экранирования проявляется в меньшей степени.



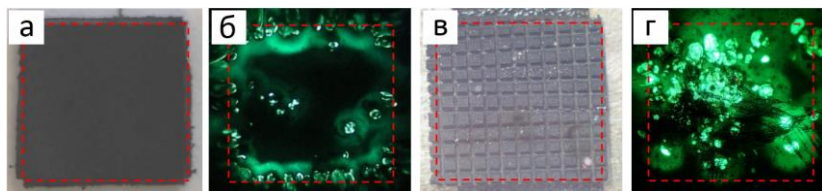
**Рис. 4.** ВАХ исходного массива УНТ и образца 1 (столбики) (а);  
 ВАХ образца 2 (напыление ковара 5 нм) и образца 4 (напыление ковара 3 нм) (б);  
 ВАХ исходного массива УНТ и образца 1 в координатах ФН (в);  
 ВАХ образца 2 и 4 в координатах ФН (г).

Таким образом, можно сказать, что структурирование массивов УНТ методом теневой литографии с использованием монослоя полистироль-

ных шариков позволяет получать образцы, которые демонстрируют большую эффективность работы в качестве электронного эмиттера по сравнению с неструктурированным массивом УНТ. Использование полистирольных шариков позволяет формировать столбики УНТ, размер которых напрямую совпадает с диаметром шариков, что накладывает ограничение на создание массивов УНТ с разным размером столбиков и расстоянием между ними. Использование полистирольных шариков меньших размеров затруднено в связи с увеличением сложности производства таких микросфер, так и со сложностью работы с ними. В связи с этим, далее для создания столбиков из массивов УНТ меньшего сечения использовалась методика профилирования массивов УНТ с помощью лазерного излучения.

**Профилирование поверхности массива углеродных нанотрубок ИК-лазером.** Обработка образцов массивов вертикально ориентированных УНТ осуществлялась лазерным излучением на установке лазерного профилирования. Основываясь на измеренном спектре поглощения массива УНТ была выбрана длина волны лазера ~10 мкм. При проходе лазера по поверхности массива с мощностью несколько десятков ватт выжигает часть углеродного материала. Скорость прохождения луча составляла 17 мм/с. На образец наносили рисунок в виде сетки. В результате массив УНТ приобретает четко структурированный узор в виде квадратов. По завершению лазерных проходов образец остывал на воздухе до комнатной температуры.

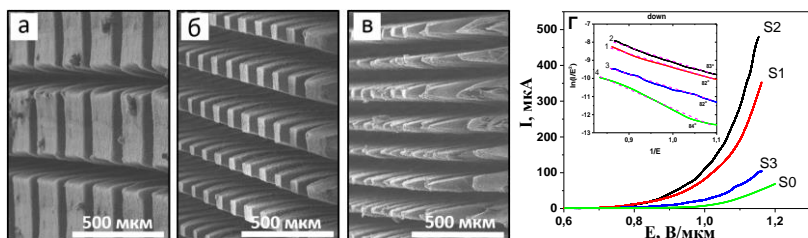
На рис. 5 представлены оптические фотографии и продемонстрировано распределение автоэмиссионных центров по поверхности образцов на исходном и профилированном массивах УНТ. Видно, что у исходного образца (рис. 5 а, б) области максимальной интенсивности люминесценции сконцентрированы по периметру поверхности массива УНТ, а в центральной части образца наблюдаются редкие области свечения. Для профилированного массива УНТ число активных автоэмиссионных центров значительно увеличилось, и они расположены более однородно по всей поверхности образца (рис. 5 в, г). Таким образом, профилированный массив ориентированных УНТ демонстрирует более однородную (по площади) эмиссию электронов с поверхности катода, по сравнению со сплошным массивом УНТ.



**Рис. 5.** Оптическая фотография поверхности исходного массива УНТ (а); свечение люминофора на аноде, соответствующее пространственному распределению автоэмиссионных центров по поверхности исходного образца (б); аналогичные фотографии для профилированного образца (в, г).

Для применения автоэмиссионных катодов на основе структурированных массивов УНТ важным является определение влияния размера столбика на автоэмиссионные характеристики катода. Размеры столбиков из массивов УНТ и расстояние между ними были выбраны исходя из теории взаимного экранирования одиночных УНТ. Идеальный стержневой эмиттер, высотой  $h$ , находящийся на расстоянии  $L$  от соседнего эмиттера, имеет максимальный коэффициент усиления поля  $\beta$  при значении  $L=4h$ . С целью получения высокоточного и стабильного эмиттера, работающего в условиях технического вакуума, необходимо использовать более плотную упаковку столбиков (вплоть до  $L=h/4$ ). Уменьшение тока на единичном столбике значительно снижает локальный нагрев эмитирующих трубок, что позволяет использовать такие эмиттеры в условиях технического вакуума.

Было проведено лазерное профилирование образцов с периодом профилирующей сетки 500 мкм (образец S1), 250 мкм (образец S2) и 180 мкм (образец S3). Исходная высота массивов до лазерной обработки (образец S0), составляла порядка 500 мкм. Микрофотографии поверхности профилированных образцов, полученные с помощью РЭМ, представлены на рис. 6.



**Рис. 6.** Микрофотографии РЭМ структурированных массивов УНТ: образец S1 (структурированный массив с размером столбиков 400 мкм) (а), образец S2 (размер столбиков 150 мкм) (б), образец S3 (размер столбиков 50 мкм) (в); ВАХ исходного и структурированных массивов УНТ и соответствующие ВАХ в координатах ФН (во вкладке) (г).

Массивы УНТ, обработанные лазером, имеют периодическую структуру из столбиков, напоминающих формой усеченные пирамиды. Образец S1 (рис. 6 (а)) состоит из периодических столбиков из УНТ с размером столба у вершины порядка 350 мкм. При этом ширина линии, которую выжиг лазер, составляла порядка 150 мкм. Уменьшение расстояния между линиями лазерной обработки до 250 мкм приводит к формированию столбиков из УНТ с размером у вершины порядка 100 мкм (рис. 6 б). Дальнейшее уменьшение периода лазерной обработки до 180 мкм приводит к формированию столбиков из УНТ с размером вершины  $\sim 50$  мкм (рис. 6 в).

Исследование ВАХ образцов проводилось при подаче пилообразного сигнала в диодном режиме (рис. 6 г). Видно, что профилирование приводит к заметному снижению порога автоэлектронной эмиссии



до  $\sim 0,8$  В/мкм для образцов S1 и S2. При этом образец S2 демонстрирует максимальные токи.

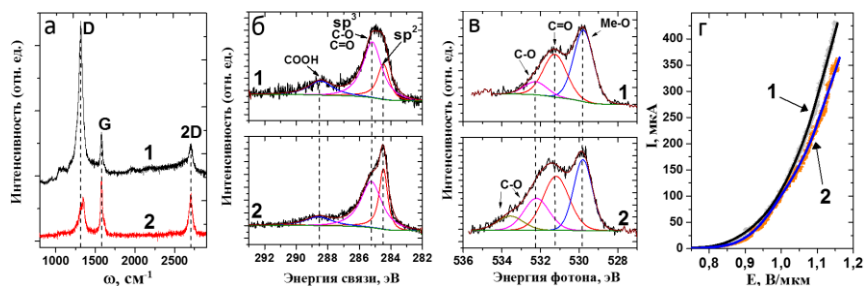
Построение зависимости тока автоэлектронной эмиссии от напряженности поля в координатах ФН (рис. 6 (г) – во вкладках) демонстрирует линейный характер кривых, что соответствует основной теории автоэлектронной эмиссии, которая основана на квантово-механическом туннельном эффекте. Угол наклона кривых различается незначительно, что подтверждает примерно одинаковую работу выхода электрона. Кривая ВАХ образца S2 расположена выше остальных (по оси ординат) что связано с большим током автоэлектронной эмиссии при одной и той же напряженности поля. Увеличение тока связано главным образом с увеличением плотности активных (эмитирующих) центров на поверхности образца.

Для проведения длительного тестирования работы катода в условиях технического вакуума был выбран образец S2, демонстрирующий максимальные значения токов автоэлектронной эмиссии. Длительное тестирование проводилась путем подачи пилообразного напряжения с частотой 1 Гц. Уровень напряженности электрического поля соответствовал максимально регистрируемому значению автоэмиссионного тока порядка 100 мкА. Тестирование проводилось в течение 3 часов. Периодически проводилось увеличение напряженности поля (за счет уменьшения расстояния между электродами) так, чтобы величина автоэмиссионного тока оставалась постоянной. В результате на образец было подано более 10 тысяч пилообразных импульсов, расстояние катод-анод уменьшилось с  $\sim 4$  мм до  $\sim 3$  мм.

Спектры КРС профилированного лазером образца S2 были измерены до и после проведения длительного тестирования (рис. 7 а). После проведения профилирования УНТ имеют высокую дефектность (по сравнению с исходным массивом УНТ – рис. 1.). После проведения длительного тестирования в условиях технического вакуума было обнаружено заметное уменьшение интенсивности максимума D, что можно связать с выгоранием наиболее дефектных УНТ и отслоению образовавшегося при профилировании аморфного углерода с поверхности столбиков за счет электростатических сил.

Элементный состав исходного массива УНТ, профилированного массива УНТ и профилированного массива УНТ после тестирования, был исследован методом РФЭС. Обзорные РФЭС спектры показали, что в исходном образце присутствует порядка 98 ат.% углерода и около 1 ат.% кислорода. Проведение лазерного профилирования приводит к резкому увеличению количества кислорода до  $\sim 44$  ат.% и появлению на поверхности окисленного железа  $\sim 2$  ат.%. Длительное тестирование катода приводит к понижению концентрации кислорода до  $\sim 28$  ат.%. Содержание железа на поверхности не превышает 1 ат.%.

На основе анализа данных РФЭС можно сделать вывод, что лазерное профилирование приводит к окислению поверхности УНТ и образованию аморфного углерода. Железо, которое было инкапсулировано в УНТ – высвобождается и окисляется на воздухе. При проведении длительного тестирования часть окисленного углерода на поверхности УНТ восстанавливается. При наложении потенциала на первых этапах циклирования частицы аморфного и окисленного углерода, а также частицы окисленного железа вместе с углеродными агломератами, отрываются от УНТ и пеллетают на анод.



**Рис. 7.** Спектры КРС образца S2 (а); C  $1s$ -спектры образца S2 (б);

O  $1s$ -спектры образца S2 (в); ВАХ автоэлектронной эмиссии образца S2 (г).

Цифрами обозначено: 1 – до проведения длительного тестирования; 2 – после тестирования.

Данные РФЭС C  $1s$ - и O  $1s$ -спектров структурированных массивов УНТ до и после проведения длительного тестирования представлены на рис. 7 (б, в). На C  $1s$ -спектре видно, что после тестирования наблюдается относительное уменьшение максимума на 285,2 эВ, который соответствует аморфному и окисленному углероду. Линия с энергией 284,5 эВ относится к  $sp^2$ -гибридизированному углероду. O  $1s$ -спектр (рис. 7 в) указывает на относительное уменьшение доли окисленного железа после проведения тестирования. На основе обзорного РФЭС спектра следует вывод об уменьшении концентрации кислородсодержащих функциональных групп на поверхности УНТ после тестирования.

На установке измерения автоэлектронных свойств наноматериалов были получены ВАХ для образца S2 до (кривая 1) и после (кривая 2) проведения длительного тестирования (рис. 7 г). Измерения проводились при многократном цикловании для получения усредненных данных по большому числу спектров. После длительного тестирования наблюдается незначительное уменьшение тока автоэлектронной эмиссии и формы ВАХ, что является хорошим результатом для катода, работающего в условиях технического вакуума.

Таким образом, лазерное профилирование массивов УНТ приводит к повышению однородности распределения автоэлектронных центров на поверхности образца, уменьшению порога включения и повышению ста-

бильности автоэлектронной эмиссии по сравнению с исходным образцом. Наиболее эффективным полевым катодом, стабильно работающим в условиях технического вакуума при плотности тока порядка сотен микроампер на квадратный сантиметр в течение многочасового тестирования, является образец S2 с размером столбиков порядка 150 мкм у вершины, расстоянием между столбиками 200 мкм и высотой 500 мкм. При этом, порог автоэлектронной эмиссии  $\sim 0,8$  В/мкм. Деградация катода обусловлена выгоранием эмитирующих трубок по периметру столбиков. Уменьшение экранирования внутренних слоев ведет к участию в эмиссии нанотрубок расположенных ближе к центру. Процесс включения новых УНТ в число активных эмитирующих центров может идти длительное время без проявления существенных изменений параметров автоэмиссионного катода.

**Исследование влияния водородной плазмы на массив УНТ.** Направленное изменение структурных параметров нанотрубок, например, формы кончиков УНТ, представляет собой дополнительную возможность, позволяющую формировать автоэмиссионные катоды с требуемыми свойствами. Образцы массивов вертикально ориентированных УНТ подвергались обработке водородной плазмой на установке Seki Technotron AX5250M. Массивы УНТ с толщиной  $\sim 500$  мкм, располагались в камере установки. Рабочее давление в камере составляло  $\sim 8 \cdot 10^3$  Па. Основным плазмообразующим газом служил водород, поступающий с реакционную камеру со скоростью 500 мл/мин. Мощность СВЧ-излучения накачки плазмы составляла 600 Вт, частота – 2,45 ГГц, время обработки образцов – 10 мин.

Поверхность массива УНТ после обработки плазмой исследовалась методом спектроскопии КРС (рис. 8 а). После обработки плазмой наблюдается значительное увеличение интенсивности линии D, что свидетельствует об увеличении дефектности УНТ.

Значительные изменения морфологии УНТ после обработки водородной плазмой выявлены методом ПЭМ высокого разрешения (рис. 8 б, в, г, д). Исходные УНТ имеют ровные стенки, внутри трубок на кончиках присутствуют наночастицы катализатора (рис. 8 б, в). Обработка плазмой приводит к значительному разрушению целостности внешних слоев УНТ. Некоторые участки УНТ сохранили только внутренний слой, обладающий меньшей дефектностью и стойкостью (рис. 8 г). На микрографии с большим увеличением (рис. 8 д) видно, что внешние слои частично отщепляются и разворачиваются, и состоят из слоев графена. Изменение формы кончиков УНТ должно приводить к заметному измерению работы выхода и коэффициента усиления внешнего электрического поля.

В обзорном РФЭС-спектре образца, обработанного плазмой, наблюдалось заметное увеличение интенсивности O 1s- и Fe 3p-линий. Увеличение окисленных состояний связано с увеличением дефектности УНТ при плазменной обработке, что приводит к быстрому окислению дефектов поверхности УНТ на воздухе (изменение содержания кислорода

изменилось с ~1 ат.% до ~10 ат.%). Fe 3p-линия проявилась только в спектре модифицированного массива УНТ, что связано с открытием торцов УНТ и выходом инкапсулированного металла на поверхность (~3 ат.%).

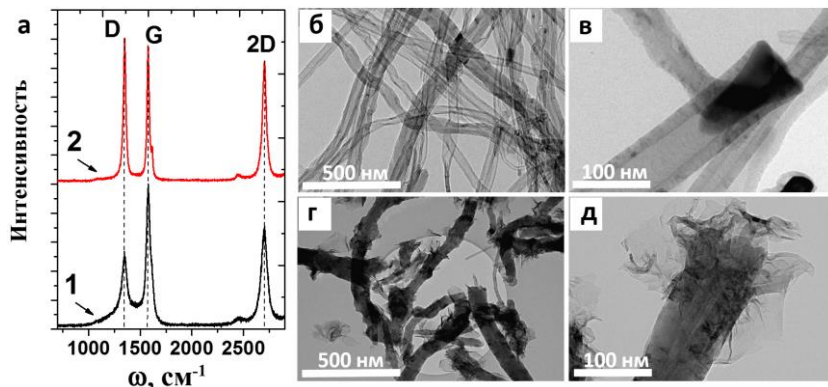


Рис. 8. Спектры КРС массива УНТ (а)

1 – до обработки водородной плазмой, 2 – после обработки плазмой;  
микрофотографии ПЭМ УНТ до обработки плазмой (б, в);  
микрофотографии ПЭМ УНТ после обработки плазмой (г, д).

На рис. 9 приведено сравнение ВАХ массивов УНТ до и после обработки водородной плазмой. Порог включения автоэлектронной эмиссии уменьшился с 1 до 0,8 В/мкм после обработки плазмой, что можно связать с изменением формы эмитирующих концов УНТ.

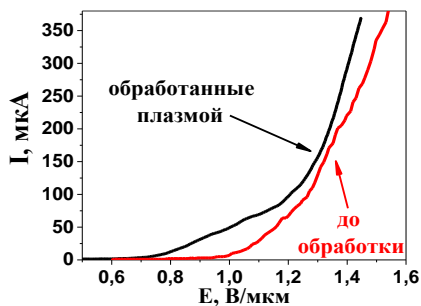


Рис. 9. ВАХ массивов УНТ до и после обработки водородной плазмой (600 Вт, 10 мин).

Появление графеновых монослоев значительно повышает коэффициент усиления внешнего электрического поля на торце УНТ.

Таким образом, обработка массива УНТ водородной плазмой низкого давления позволяет модифицировать структуру нанотрубок, а именно приводит к разрушению внешних слоев УНТ и разрушению их торцов.

В **заключении** обобщены полученные результаты и указаны возможные области их применения как в фундаментальной, так и в прикладной области.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза массивов вертикально ориентированных многослойных углеродных нанотрубок с заданной высотой массива УНТ на кремниевых подложках. Предложены методы улучшения характеристик автоэмиссионных катодов путем формирования структурированных массивов УНТ, включающие теньевую литографию на основе монослоя полистирольных шариков диаметром  $\sim 70$  мкм и лазерное профилирование фокусированным излучением ИК-лазера.

2. Методом теньевой литографии изготовлены автоэмиссионные катоды, состоящие из периодически повторяющихся цилиндрических столбиков массивов УНТ диаметром  $\sim 70$  мкм. Продемонстрировано повышение пространственной однородности тока автоэлектронной эмиссии с поверхности структурированного катода по сравнению с исходными массивами УНТ. Структурирование автоэмиссионных катодов приводит к понижению порога включения автоэлектронной эмиссии с 1 В/мкм до 0,8 В/мкм.

3. Определены параметры инфракрасного лазерного пучка с длиной волны  $\sim 10$  мкм для формирования периодических углублений в массиве УНТ. Профилированный массив УНТ демонстрирует повышение пространственной однородности автоэлектронной эмиссии и уменьшение порога включения до 0,8 В/мкм. При этом плотность автоэмиссионного тока увеличивается на порядок при неизменной величине работы выхода. Обнаружено формирование окисленных состояний углерода и железа на поверхности УНТ после лазерного облучения, концентрация которых уменьшается после тестирования образцов. Выявлено влияние размера столбиков из УНТ на стабильность работы катода при длительном тестировании в условиях технического вакуума ( $10^{-2}$  Па). Экспериментально показано, что столбики из УНТ размером  $\sim 150$  мкм наиболее стабильны в данных условиях.

4. Модификация поверхности массива УНТ с использованием водородной плазмы приводит к разрушению кончиков УНТ на поверхности массива, что уменьшает порог включения автоэлектронной эмиссии.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Gorodetskiy D.V., Gusel'nikov A.V., Shevchenko S.N., Kanygin M.A., Okotrub A.V., Pershin Y.V. Memristive model of hysteretic field emission from carbon nanotube arrays // *Journal of Nanophotonics*. – 2016. – V. 10. – P. 012524-1-6.
2. Fedoseeva Yu.V., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kanygin M.A., Gorodetskiy D.V., Asanov I.P., Vyalikh D.V., Puzyr A.P., Bondar V.S. Field emission luminescence of nanodiamonds deposited on the aligned carbon nanotube array // *Scientific reports*. – 2015. – V. 5. – P. 9379.
3. Gorodetskiy D.V., Kurenaya A.G., Gusel'nikov A.V., Kanygin M.A., Prokhorova S.A., Bulusheva L.G., and Okotrub A.V. Field emission characteristics of periodically structured carbon nanotube arrays. // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2013. – V. 8. – P. 52-57.
4. Поляков О.В., Городецкий Д.В., Око́труб А.В. Влияние числа атомов углерода в молекулярном предшественнике на размер кристаллитов алмазных пленок при плазмохимическом газофазном осаждении // Письма в Журнал технической физики. – Т. 39. – № 11. – С. 13-20.
5. Куреня А.Г., Городецкий Д.В., Архипов В.Е., Око́труб А.В. Определение оптимальной скорости потока газа-носителя при росте массивов углеродных нанотрубок // Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – С. 61-68.
6. Gorodetskiy D.V., Kurenaya A.G., Kudashov A.G., Okotrub A.V. Optimization of CVD synthesis parameters for growth of long carbon nanotubes array // Joint International conference "Advanced Carbon Nanostructures" (ACN'2011), July 4-8 2011, St.Petersburg, Russia. – P. 217.
7. Gorodetskiy D.V., Kurenaya A.G., Gusel'nikov A.V., Okotrub A.V. Field emission properties of cathodes from aligned carbon nanotube columns // *Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (NPO2012)*, 29 July - 4 August 2012, Huhmari, Polvijärvi, North Karelia, Finland. – P. 57.
8. Gorodetskiy D.V., Kurenaya A.G., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. CVD synthesis aligned carbon nanotube columns for field emission cathodes // APAM SEMINAR "Films and Structures for Innovative Applications" and School for young scientists "Asia Priority in Advanced Materials", 27 August – 1 September 2012, Novosibirsk, Russia – P. 36.
9. Gorodetskiy D.V., Kurenaya A.G., Gusel'nikov A.V., Kanygin M.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Periodical structures from aligned carbon nanotubes for field emission applications // Abstracts of Japan-Russia workshop on advanced materials synthesis process, 7-8 march 2013, Japan. – P. 86.
10. Gorodetskiy D.V., Polyakov O.V., Kurenaya A.G., Kanygin M.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. «PE CVD synthesis of carbon-carbon composites» конференция «Advanced Carbon NanoStructures (ACNS'2013)», 1-5 July 2013, St. Petersburg. – P. 52-53.

11. Gorodetskiy D.V., Polyakov O.V., Kurenaya A.G., Kanygin M.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. PE CVD synthesis of diamond crystals on the carbon nanotubes arrays // The 3rd Russia – Japan workshop “Problems of advanced materials” 8-10 October 2013, Novosibirsk, Russia. – P. 40.
12. Gorodetskiy D.V., Polyakov O.V., Kanygin M.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. CVD synthesis and MW plasma etching of CNT arrays // IWEPNM, March 2014, Austria. – P. 51.
13. Городецкий Д.В., Куреня А.Г., Гусельников А.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. Исследование автоэмиссионных свойств катодов из структурированных массивов ориентированных углеродных нанотрубок // 9-я конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», 24-29 мая 2014, г. Троицк, г. Москва. – С. 59.
14. Gorodetskiy D.V., Polyakov O.V., Kanygin M.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Microwave plasma etching of carbon nanotube arrays // International congress on energy fluxes and radiation effects (EFRE-2014), 21-26 September 2014, Tomsk. – P. 81.
15. Городецкий Д.В., Самусов И.А., Гусельников А.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. Синтез углеродных гибридных структур методом плазмохимического осаждения из газовой фазы // 11-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии», 29 мая - 1 июня 2018, г. Троицк, г. Москва. – С. 44.
16. Gorodetskiy D.V., Kurenaya A.G., Okotrub A.V., Serdyukov V.S., Surtayev A.S., Pavlenko A.N. CCVD growth of carbon nanotube arrays on copper substrates // ISHM-VII, 12-13 July 2018, Novosibirsk. – P. 32.

**Благодарности.** Выражаю особую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Окотруб А.В. Владимировичу за всестороннюю поддержку и помощь в проведении и написании работы. Я очень признателен коллективу лаборатории физикохимии наноматериалов за доброжелательные отношения и комфортные условия работы. Отдельное спасибо д.х.н. Булушевой Л.Г., к.ф.-м.н. Гусельникову А.В., к.ф.-м.н. Федосевой Ю.В., к.ф.-м.н. Седельниковой О.В., Куреня А.Г., Архипову В.Е., Баскаковой К.А. которые принимали активное участие в проведении экспериментов и помогли с написанием диссертационной работы. Я искренне благодарен профессору Першину Ю.В., профессору Чувилину А.Л., профессору Шевченко С.Н., д.х.н. Колесову Б.А., к.х.н. Полякову О.В., к.ф.-м.н. Коротееву В.О., к.ф.-м.н. Каныгину М.А., Прохоровой С.А., Кожемяченко С.И. за помощь в проведении и интерпретации экспериментальных измерений.

ГОРОДЕЦКИЙ Дмитрий Владимирович

**МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАССИВЫ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК ДЛЯ АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

---

Подписано к печати и в свет 11.01.2019

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

---

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 304  
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.  
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090