

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ГОРОДЕЦКИЙ Дмитрий Владимирович

**МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАССИВЫ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК ДЛЯ АВТОЭМИССИОННЫХ КАТОДОВ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор

Окотруб Александр Владимирович

Новосибирск – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----------|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 12 |
| 1.1. Автоэлектронная эмиссия | 12 |
| 1.2. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок | 15 |
| 1.3. Каталитический CVD-синтез массивов ориентированных УНТ | 18 |
| 1.4. Модификация массивов УНТ для автоэмиссионных применений | 25 |
| 1.4.1. Структурирование массивов УНТ | 25 |
| 1.4.1.1. Литографические методы структурирования | 26 |
| 1.4.1.2. Структурирование массивов методом лазерного профилирования | 27 |
| 1.4.2. Влияние плазменной обработки на структуру УНТ | 28 |
| 1.5. Факторы, влияющие на деградацию катода на основе массивов УНТ при протекании автоэмиссионного тока | 31 |
| 1.6. Применение катодов на основе УНТ | 34 |
| 1.7. Заключение и постановка задачи | 35 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 37 |
| 2.1. Синтез массивов ориентированных УНТ | 37 |
| 2.1.1. Описание CVD-реактора | 37 |
| 2.1.2. Модернизация установки CVD: внедрение системы контроля роста массивов УНТ в режиме реального времени | 39 |
| 2.1.3. Этапы подготовки и проведение синтеза массивов УНТ на CVD-установке | 41 |
| 2.2. Модификация ориентированных массивов УНТ | 42 |
| 2.2.1. Термическое вакуумное напыление металла | 43 |
| 2.2.2. Магнетронное напыление металла | 44 |
| 2.2.3. Лазерное профилирование массивов УНТ | 45 |
| 2.2.4. Обработка массивов УНТ водородной плазмой | 47 |
| 2.3. Методы характеризации | 48 |
| 2.3.1. Растровая электронная микроскопия | 48 |
| 2.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия | 49 |
| 2.3.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света | 49 |
| 2.3.4. Рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия | 50 |
| 2.3.5. Оптический спектрофотометр | 51 |
| 2.4. Измерение автоэмиссионных свойств | 51 |
| 2.4.1. Одноэлектродная установка измерения автоэлектронной эмиссии со смотровым окном | 51 |
| 2.4.2. Двухэлектродная установка измерения автоэлектронной эмиссии | 54 |
| Заключение к ГЛАВЕ 2 | 56 |

| | |
|---|------------|
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ | 57 |
| 3.1. CVD-синтез массивов УНТ | 57 |
| 3.1.1. Влияние параметров CVD-синтеза на рост массивов УНТ | 57 |
| 3.1.2. Определение скорости роста массивов УНТ в режиме реального времени с помощью системы фотографической регистрации. | 60 |
| 3.1.3. Характеризация полученных структур..... | 63 |
| 3.1.4. Механизм формирования массивов УНТ | 65 |
| 3.2. Автоэлектронная эмиссия массивов УНТ..... | 67 |
| 3.3. Влияние модификации массивов УНТ на автоэмиссионные свойства..... | 70 |
| 3.3.1. Структурирование массивов УНТ методом теневой литографии..... | 70 |
| 3.3.1.1. CVD-синтез структурированных массивов УНТ | 71 |
| 3.3.1.2. Автоэмиссионные свойства структурированных массивов УНТ | 80 |
| 3.3.2. Профилирование поверхности массива углеродных нанотрубок ИК-лазером | 83 |
| 3.3.2.1. Выбор длины волны лазера | 83 |
| 3.3.2.2. Структура и автоэмиссионные свойства катодов из профилированных массивов УНТ | 84 |
| 3.3.2.3. Влияние мощности лазера на структуру профилированного массива УНТ | 86 |
| 3.3.2.4. Исследование влияния размера столбика из массива УНТ на автоэмиссионные характеристики катодов | 94 |
| 3.3.2.5. Влияние длительного тестирования профилированных массивов УНТ в условиях технического вакуума..... | 99 |
| 3.3.3. Исследование влияния водородной плазмы на массив УНТ..... | 104 |
| 3.3.3.1. Влияние мощности накачки водородной плазмы на структуру массивов УНТ..... | 105 |
| 3.3.3.2. Влияние длительной обработки водородной плазмой на структуру массивов УНТ | 108 |
| 3.3.3.3. Характеризация структуры массивов УНТ после обработки водородной плазмой..... | 109 |
| 3.3.3.4. Автоэмиссионные свойства массивов УНТ после обработки водородной плазмой..... | 115 |
| Заключение | 116 |
| Выводы | 118 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 119 |
| БЛАГОДАРНОСТИ | 134 |

Список используемых сокращений

УНТ – углеродные нанотрубки

CVD – химическое осаждение из газовой фазы

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

КРС-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния света

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ЭДС – энергодисперсионный анализ

NEXAFS спектроскопия – рентгеновская спектроскопия вблизи края поглощения

ВАХ – вольт-амперная характеристика

СВЧ-излучение – сверхвысокочастотное излучение

АЦП – аналого-цифровой преобразователь

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие высокой механической прочностью, высокой электро- и теплопроводностью, химической инертностью, высоким аспектным соотношением (отношение длины к диаметру), и, следовательно, большим коэффициентом усиления внешнего электрического поля вблизи вершины нанотрубки, являются перспективным материалом для создания низковольтных автоэмиссионных катодов. Сегодня катоды на основе массивов вертикально ориентированных УНТ на плоских токопроводящих подложках используются в различных экспериментальных устройствах, таких как ионизаторы, дисплеи, рентгеновские трубки. Под действием внешнего электрического поля происходит одновременная эмиссия электронов большого числа параллельно расположенных УНТ, что позволяет значительно повысить мощностные показатели низковольтного автоэмиссионного катода по сравнению с одиночными УНТ.

Одной из проблем автоэмиссионных катодов на основе массивов УНТ является экранирование электрического поля близко расположенными эмиттерами. Эффект экранирования отсутствует в случае индивидуальной изолированной нанотрубки либо в случае, когда расстояние между УНТ на поверхности катода достаточно велико. Поэтому создание разреженной структуры или островков из вертикально ориентированных УНТ позволит получить катоды с высоким коэффициентом усиления электрического поля, высокой однородностью эмиссии электронов и высокой эффективностью. В литературе рассмотрено несколько методов получения разреженной структуры из массивов ориентированных УНТ на подложке. 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 формирования и роста УНТ. Использование этих методов пригодно для создания штучных автоэмиссионных катодов, либо требуют применения дорогостоящих и технически сложных производственных линеек, что значительно увеличивает стоимость продукции.

В диссертации для формирования разреженных структур из массивов УНТ предложен подход, основанный на методе теневой литографии. Методика заключается в нанесении на поверхность подложки монослоя одинаковых полистирольных

шариков, как правило, диаметром ~ 70 мкм. Такой слой выступает в качестве шаблона или маски при термическом вакуумном напылении пленки металла, которая является катализатором или пассивирующим покрытием роста УНТ. Использование методики позволяет создать металлическую сетку на поверхности электропроводящей подложки, которая, служит шаблоном при формировании разреженного массива УНТ при проведении химического осаждения из газовой фазы (CVD-синтез). Теневая литография является эффективным, масштабируемым и не дорогим методом для получения разреженной структуры массивов вертикально ориентированных УНТ.

Другим способом формирования структурированного массива УНТ является метод лазерного профилирования. Принцип создания профилированных областей основан на облучении определенных участков массива УНТ инфракрасным лазерным излучением. На воздухе нагретые нанотрубки сгорают, а на поверхности катода возникает заданный профиль из вертикально ориентированных УНТ.

К изменениям автоэмиссионных характеристик катода также может приводить плазменная обработка массива УНТ. Воздействие водородной плазмы на УНТ приводит к значительному повышению дефектности трубок и частичному разрушению торцов УНТ, что оказывает влияние на автоэмиссионные характеристики катода.

Важным параметром автоэмиссионных катодов является стабильность работы в течение длительного времени. Для понимания изменений, происходящих с нанотрубками в результате автоэлектронной эмиссии в условиях технического вакуума, необходимы исследования морфологии и состава катодов до и после эксплуатации. Изменения структуры УНТ возникают в результате их разогрева под действием протекающего через них тока, а также в результате бомбардировки поверхности катода положительно заряженными ионами остаточного газа.

Таким образом, проведение модификаций катодов, на основе массивов УНТ, приводящих к изменению автоэмиссионных характеристик, а также исследование стабильности работы эмиттеров в условиях технического вакуума является актуальной задачей.

Степень разработанности темы. В мировой литературе представлены работы, посвященные исследованию автоэлектронной эмиссии индивидуальных УНТ и массивов ориентированных УНТ. Работы посвящены как фундаментальным исследованиям явления автоэлектронной эмиссии УНТ, так и к практическим применениям

УНТ в автоэмиссионных приборах. Несмотря на наличие существенного числа работ невозможно в полной мере оценить и сопоставить влияние различных структурных модификаций (на микро- и макроуровне) массива УНТ на его автоэмиссионные характеристики. Также отсутствуют данные о стабильности работы таких автоэмиссионных катодов в реальных технических условиях (низкий вакуум), реализуемых в промышленных устройствах. В связи с вышесказанным, дальнейшее развитие и возможное использование автоэмиссионных катодов на основе структурированных и модифицированных массивов УНТ в устройствах, таких как ионизаторы, рентгеновские трубки и т.д., в настоящее время требует дополнительных исследований.

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 не менее 500 мкм;
- разработка методик изготовления структурированных массивов УНТ, включая проведение маскирования кремниевой подложки пленкой металла перед проведением CVD-синтеза и обработки 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 ~ 70 мкм для создания структурированного массива УНТ;
- показана возможность профилирования структуры массива УНТ с использованием лазерного излучения с длиной волны 10 мкм;

- показано влияние тока автоэлектронной эмиссии на структуру УНТ при тестировании катода в условиях технического вакуума;
- показано влияние микроволновой водородной плазмы на структуру поверхности УНТ.

Практическая значимость. Показан принципиальный подход, позволяющий создавать катоды на основе УНТ, которые смогут стабильно работать в условиях технического вакуума ($\sim 10^{-2}$ Па). Подобные эмиттеры значительно упростят технологию и требования, предъявляемые к автоэмиссионным устройствам на их основе, например, ионизаторам. В результате, это может служить стимулом к развитию производства подобных устройств.

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:

- с предварительной обработкой поверхности кремниевой токопроводящей подложки, путем нанесения металлических масок на поверхность кремниевой подложки с использованием метода теневой литографии;
- с последующей обработкой цельного массива УНТ с использованием фокусированного инфракрасного лазерного излучения.

Проводилась обработка поверхности массива УНТ водородной плазмой высокого давления (более 5000 Па). Проводилась модификация поверхности и концов УНТ методом плазменного травления.

Все полученные структуры 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 теневого литографии и лазерного профилирования, ориентированные на создание структурированных массивов УНТ для применения в качестве стабильных и эффективных автоэмиссионных катодов;
- модификации массивов УНТ с использованием водородной плазмы для изменения структуры поверхности УНТ и повышения 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;
- пути получения высокой стабильности и увеличения плотности тока автоэлектронной эмиссии катодов с профилированным расположением УНТ для применения в условиях технического вакуума.

Личный вклад автора. Анализ литературных данных по теме диссертации, модернизация установки CVD-синтеза углеродных нанотрубок с целью контроля роста массивов УНТ в режиме реального времени, структурирование массивов УНТ выполнены лично автором. Методика синтез массивов УНТ была доработана автором с целью получения массивов УНТ с высотой более 500 мкм. Разработка и создание двухэлектродной установки по измерению автоэлектронной эмиссии проведены лично соискателем или при его непосредственном участии. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Представленные в диссертации результаты прошли апробацию в ходе выступлений на российских и международных конференциях. Результаты обсуждались на таких конференциях, как: второй и третий семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск 2011 и Иркутск 2013); международная конференция «Advanced Carbon Nanostructures» (Санкт-Петербург, 2011 и 2013); конкурс молодых ученых ИНХ СО РАН (Новосибирск, 2011 и 2017); международная конференция «The Third International Workshop on Nanocarbon Photonics and

Optoelectronics» (Финляндия 2012); конференция «Нано-Алтай 2012» (Республика Алтай, 2012); международная конференция «APAM SEMINAR Films and Structures for Innovative Applications and School for young scientists» (Новосибирск, 2012); международная конференция «Materials Integration International Center of Education and Research» (Япония, 2013); международная конференция «The 3rd Russia Japan workshop Problems of advanced materials» (Новосибирск, 2013), международная конференция «IWEPNM» (Австрия, 2014); международная конференция «International congress on energy fluxes and radiation effects» (Томск, 2014); конференция «Индустриальные информационные системы» (Новосибирск, 2015); 9-я и 11-я международная конференция «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 всероссийских и международных конференций.

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 в рецензируемых журналах говорит о высокой значимости и информативности 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 состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Общий объем работы составляет 134 страниц, включая 64 иллюстраций и 6 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, 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 Сибир-

ского 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».

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературный обзор включено описание явления автоэлектронной эмиссии, механизма автоэлектронной эмиссии УНТ. Описаны существующие методики CVD-синтеза массивов ориентированных УНТ и способы их модификации. Изложены общие закономерности автоэлектронной эмиссии массивов УНТ, влияние параметров катода (высота, плотность, и т.д.) и его морфологии на автоэмиссионные характеристики.

1.1. Автоэлектронная эмиссия

Автоэлектронная эмиссия возникает при воздействии на заземленный проводник внешнего электрического поля. Физический механизм этого явления основан на том, что при прикладывании внешнего электрического поля ширина потенциального барьера для электронов на границе проводник-вакуум становится достаточно малой для того, чтобы электроны оказались способны туннелировать сквозь него с определенной вероятностью, определяемой толщиной барьера [1]. При нулевом электрическом поле для электронов металла имеется прямоугольный потенциальный барьер, высота которого определяется как работа выхода электрона ϕ , так что металл могут покинуть только те электроны, энергия которых превышает эту величину (рис. 1). При приложении электрического поля высота барьера снижается на величину $\Delta\phi$, которая растет с повышением величины поля. Кроме того, уменьшается ширина барьера, что дает возможность протеканию туннельного тока. В результате возникает электронная эмиссия, ток которой является экспоненциально возрастающей функцией.

Рассмотрим подробнее функции потенциального барьера. Взаимодействие между положительным наведенным зарядом и электроном осуществляется по закону Кулона и потенциал имеет вид (см. рис. 1):

$$U = -e^2/4x \quad (1)$$

Где e – заряд электрона, x – расстояние от эмитированного электрона до поверхности. При прикладывании внешнего электрического поля суммарный потенциал принимает вид:

$$U = -e^2/4x - eEx \quad (2)$$

Отсутствие дополнительных энергетических затрат на возбуждение электронов и их выхода в вакуум представляет большой интерес ученых к явлению автоэлектронной эмиссии с точки зрения ее практического использования. Впервые эффект автоэлектронной эмиссии был зафиксирован экспериментально в 1897 году [2], однако теоретическое объяснение, основанное на квантово-механическом туннелировании наблюдаемого явления было предложено лишь в 1928 г. Р. Фаулером и Н. Нордгеймом [3].

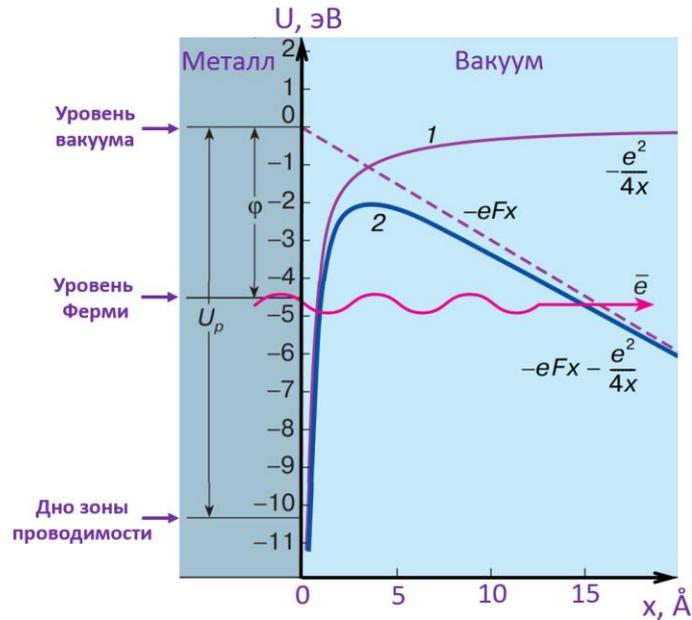


Рис. 1. Схема формирования потенциального барьера на металлической поверхности под действием электрического поля.

1 – потенциал сил зеркального изображения
2 – потенциальный барьер в сильном электрическом поле

Согласно теории Фаулера-Нордгейма плотность автоэмиссионного тока i при прикладывании внешнего электрического поля E определяется следующим выражением:

$$i = \frac{a}{\varphi} E^2 \exp \frac{-b\varphi^{3/2}}{E}, \quad (3)$$

где i – плотность тока эмиссии, E – удельное локальное внешнее электрическое поле у поверхности эмиттера, φ – работа выхода; a и b – параметры, зависящие от геометрии эмиттера и работы выхода электрона; h – постоянная Планка; e – заряд электрона; m – масса покоя свободного электрона.

Оценка эмиссионного тока, проведенная для типичной величины работы выхода для углерода $\varphi \sim 4.7$ эВ, и при учете, что $a = e^3/8\pi h = 1.56 \cdot 10^{-6}$;

$b = 8\pi\sqrt{2m/3e\hbar} = 6.83 \cdot 10^7$, показывает, что для получения регистрируемого автоэмиссионного тока необходимо существование вблизи поверхности автоэлектронного эмиттера очень сильного электрического поля $E \sim (3-4) \cdot 10^9$ В/м. Получить такое поле на плоской поверхности для практического использования достаточно сложно, поэтому на практике для получения столь сильного поля используют эмиттеры в виде тонких острий с радиусом острия менее 1 мкм. В ходе многочисленных исследований была экспериментально подтверждена теории Фаулера–Нордгейма для эмиссии из острий таких размеров. Для таких эмиттеров локальное электрическое поле E вблизи кончика острия определяется выражением:

$$E = \frac{V}{r \ln \frac{R}{r}} \quad (4)$$

Здесь V – напряжение между анодом и эмиттером, R – расстояние между анодом и эмиттером, r – радиус острия. Из формулы 4 следует, что локальное электрическое поле вблизи кончика острия порядка $E = 3 \cdot 10^9$ В/м может быть получено для острия с радиусом $r = 50$ нм, расстоянием между анодом и эмиттером $R = 1$ см при напряжении $V = 2$ кВ.

Для оценки способности острейного эмиттера испускать электроны при низких значениях внешнего электрического поля вводят параметр – коэффициент усиления электрического поля β :

$$\beta = \frac{E}{E_0}, \quad (5)$$

где E_0 – напряжённость электрического поля в области между анодом и эмиттером ($E_0 = V/R$)

Подставляя в формулу 3 выражение для $E = \beta \cdot E_0$, получим для плотности эмиссионного тока i_1 следующее выражение для одного острия:

$$i_1 \approx \frac{a}{\varphi} (\beta E_0)^2 \exp \frac{-b\varphi^{3/2}}{\beta E_0}. \quad (6)$$

В координатах Фаулера–Нордгейма ($\log j/E^2 = f(1/E)$) такие характеристики описываются прямой линией. Для эмиттера с радиусом r и высотой h , расположенной вертикально на проводящей подложке, величина коэффициента усиления β в первом приближении равна:

$$\beta \approx \frac{h}{r}. \quad (7)$$

Данная формула справедлива в случае $R \gg h \gg r$ [4]. Величину равную отношению высоты эмиттера, h , к его радиусу, r , принято называть аспектным отношением. Например, при $h \sim 500$ мкм и $r \sim 50$ нм, коэффициент усиления поля составит $\beta \approx 10^5$.

Более точное выражение для β , приведенное в работе [1, 5], имеет вид:

$$\beta \approx 1,2 \cdot \left(2,5 + \frac{h}{r}\right)^{0,9}. \quad (8)$$

Таким образом, использование острых эмиттеров с большим аспектным соотношением, и, следовательно, с высоким коэффициентом усиления внешнего электрического поля является перспективным для создания автоэмиссионных катодов. Усиление электрического поля на острие может превышать на несколько порядков значения внешнего электрического поля, что позволяет существенно уменьшить значения напряженности поля, прикладываемого к образцу.

1.2. Автоэлектронная эмиссия из углеродных нанотрубок

В последние годы был открыт ряд новых углеродных наноматериалов. Среди них однослойные и многослойные УНТ, графен, фуллерены, наностенки, наноалмазы, наноситки и прочее [6-13]. Характерный размер таких структур хотя бы в одном направлении лежит в нанометровом диапазоне. Исследовались автоэлектронные свойства различных углеродных наноматериалов [14-22]. Наиболее распространены являются УНТ, они имеют малый диаметр и высокое аспектное соотношение – длина превышает на несколько порядков диаметр, и высокую проводимость. Если поместит УНТ во внешнее электрическое поле, то вблизи кончика наблюдается сильное локальное усиление поля, поэтому УНТ могут применяться в качестве низковольтных эмиттеров. В литературе присутствует много научных работ, ориентированных на исследование автоэмиссионных свойств как однослойные УНТ, так и многослойные УНТ [23-28]. Однослойная УНТ представляет собой графеновую плоскость, свернутую в цилиндр с радиусом порядка нескольких нанометров и длиной вплоть до нескольких миллиметров. Важным параметром для однослойных УНТ является хиральность, определяющим их электрофизические свойства. Под хиральностью пони-

мается угол сворачивания графенового листа по отношению к оси УНТ [29]. Для обозначения структурных характеристик УНТ (диаметр, хиральность) вводится набор параметров (m, n) , указывающий координаты шестиугольника, совпадающего в результате сворачивания УНТ с шестиугольником, расположенным в начале координат. Под углом хиральности понимается угол между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором смежные шестиугольники имеют общую сторону. Принято разделять два основных типа УНТ. Это «зигзаг» с углом хиральности равным 30° и «кресло» с углом хиральности равным 0° [10].

Проводимость однослойной УНТ определяется выражением $2n+m$ [29]. При условии, если данное выражение кратно 3, то проводимость УНТ является металлической. Металлической проводимостью обладают все УНТ типа «кресло» (n, n) и типа «зигзаг» $(n, 0)$ с параметром n кратным 3. Проводимость других УНТ, не соответствующих этому условию, является полупроводниковой, при этом ширина запрещенной зоны будет зависеть от диаметра УНТ.

Многослойные УНТ состоят из нескольких слоев свернутых графеновых листов, вложенных друг в друга. Так как такие трубки могут быть образованы большим числом слоев, они значительно превосходят по размерам однослойные УНТ, поэтому эффекты размерного квантования для них являются гораздо менее выраженными. В связи с этим, электронные свойства многослойных УНТ с большим набором слоев близки к свойствам графита [10].

Важной особенностью УНТ является их высокое аспектное отношение. К тому же, свернутые в цилиндр атомные слои являются более механически устойчивыми, по сравнению с кристаллом графита. Таким образом, данный материал очень перспективен для автоэмиссионных приложений. Первые экспериментальные работы по исследованию автоэмиссионных свойств УНТ были проведены в 1994-1995 годах [11, 12]. УНТ синтезировали методом электронно-лучевого испарения графита в вакууме. В работах было продемонстрировано, что однослойные и многослойные УНТ демонстрируют автоэмиссионный ток в условиях высокого вакуума при комнатной температуре. В последующих работах были также проведены исследования автоэмиссионных свойств УНТ, полученных и другими методами [30-33]. В исследованиях было показано, что катоды на основе УНТ обладают низкими пороговыми полями эмиссии

порядка 1 В/мкм при плотности тока 0,1 мА/см², что превосходит параметры автоэмиссионных катодов, полученных из других материалов [34, 35].

В литературе присутствуют работы, которые демонстрируют несоответствие экспериментально рассчитанных (по геометрическим параметрам) автоэмиссионных свойств эмиттеров на основе УНТ с реальными показателями. Различаются как плотности тока автоэлектронной эмиссии, так и пороги включения. Например, в работе [31] из анализа ВАХ эмиттера, было получено значение коэффициента усиления поля порядка 10⁵. Однако, при представленной в работе длине УНТ, такое усиление могло возникнуть только в том случае, если площадь эмитирующей поверхности была бы порядка одного атома. Авторами было предположено, что возможно при работе катода на торце УНТ образовалась цепочка атомов толщиной в один атом. Также возможно присутствует вклад локального уменьшения работы выхода на конце УНТ при наличии структурных дефектов или сорбированных атомов [32].

Таким образом, УНТ благодаря своим физическим свойствам (высокая проводимость, высокое аспектное отношение и относительно высокая химическая инертность) привело к высокой популярности этих объектов при использовании в автоэмиссионных приложениях. Однако, в связи с тем, максимально возможный ток с одной многослойной УНТ с диаметром несколько десятков нанометров составляет порядка нескольких микроампер [36]. В результате для большинства автоэмиссионных приборах требуются высокие мощности. Поэтому на практике чаще используются не одиночные УНТ, а наборы из большого числа параллельно стоящих трубок (массивы УНТ).

Для создания мощных автоэмиссионных катодов для таких приборов, как рентгеновские трубки или плоские панели, необходимо использовать лес из многослойных УНТ (многослойные трубки способны выдерживать значительно большие токи, чем однослойные). Использование массива УНТ позволяет значительно увеличить ток автоэлектронной эмиссии за счет одновременной эмиссии электронов с большого числа УНТ. Однако недостатком работы планарного катода из большого числа параллельно стоящих УНТ, это экранирование внешнего электрического поля в областях между трубок [37,38]. Экранирование приводит к уменьшению коэффициента усиления электрического поля на торцах у внутренних УНТ, что негативно сказывается на работе катода в целом.

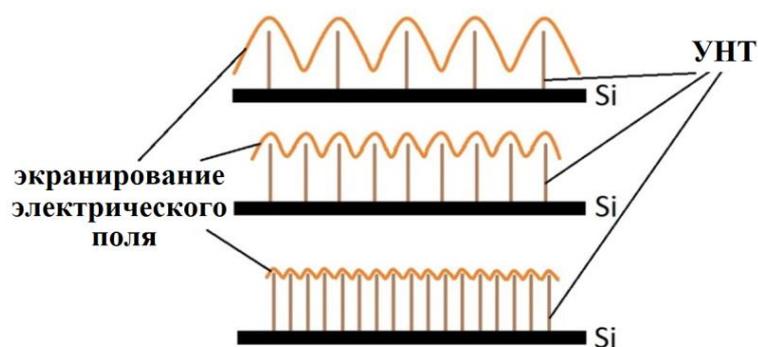


Рис. 2. Электрическое поле на поверхности катодов из массивов ориентированных УНТ разной плотности.

Схематическое изображение распределения электрического поля по поверхности массива УНТ при разной плотности структуры представлено на рис. 2. Видно, что увеличение плотности распределения трубок в массиве УНТ значительно увеличивает экранирование. Теоретический расчет взаимосвязи коэффициента усиления одной УНТ при разном расстоянии до соседних трубок [39] демонстрирует, что расстояние между трубками, равное порядка двум высотам УНТ практически полностью сводит вклад экранирования. Таким образом, для получения эффективного и мощного автоэмиссионного катода необходимо использовать ориентированный массив из многослойных УНТ с высокой длиной (не менее 500 мкм) и низкой плотностью массива. Рассмотрим методы синтеза массивов УНТ.

1.3. Каталитический CVD-синтез массивов ориентированных УНТ

Для синтеза массивов УНТ успешно применяется технология, основанная на проведении реакций термохимического разложения углеродсодержащих соединений на поверхности металлического катализатора – CVD-метод.

Процесс CVD основан на разложении углеродсодержащих газов на каталитических частицах. Наиболее эффективными и часто используемыми катализаторами на сегодняшний день являются карбидообразующие металлы, такие как Fe, Co, Ni или их сплавы. Во время роста УНТ углеводороды взаимодействуют с металлическими наночастицами, где происходит их каталитическое разложение. В результате атомы углерода диффундируют по поверхности и по объему частицы катализатора [40], и при наступлении перенасыщения углерода в локальной части каталитической частицы, начинается рост трубки [41, 42].

Важным параметром массива является плотность УНТ в нем. Взаимодействие между трубками определяет степень ориентирования структуры массива УНТ. При низкой плотности катализатора, УНТ могут расти изолированно и достигать десятков миллиметров, однако плотность центров нуклеации должна быть очень низкой, чтобы предотвратить запутывание нанотрубок. При высокой плотности катализатора УНТ растут перпендикулярно к поверхности подложки из-за их взаимного ориентирующего влияния [42].

Существуют разные виды CVD-синтеза массивов УНТ (термический, плазменный или с использованием горячей нити). В термическом CVD для разложения углеводородов и нагрева подложки используют резистивные печи [43, 44]. Плазменный CVD (Plasma-Enhanced CVD), используют углеродсодержащую плазму для разложения и активации газа, что позволяет получать массивы УНТ при более низких температурах [45]. CVD-метод с использованием горячей нити основан на разложении катализатора на разогретой нити перед ростовой подложкой. При этом источник углерода подается отдельно. Однако наиболее распространённым из представленных методов синтеза массивов УНТ является термический CVD в связи с простотой конструкции и широкими возможностями создания различных вариаций установок, по сравнению с другими методами.

Существуют разные методики нанесения каталитического слоя на подложку. Например, нанесение катализатора из раствора [46-48] на поверхность пористого кремния даёт возможность получения массивов ориентированных УНТ различной плотности, которая обусловлена свойствами поверхности пористого кремния, однако все равно среднее расстояние между трубками значительно меньше их длины, что недостаточно для существенного уменьшения экранирования. В других работах представлена возможность нанесения катализатора в ионные треки (отверстия) на кремниевой подложке. В этом случае рост УНТ происходит непосредственно внутри трека [49].

Для упрощения процесса синтеза массивов УНТ был предложен способ роста без использования специальных методов нанесения катализатора [50-53]. Основной идеей синтеза является использование металлоорганических соединений в качестве источника каталитических частиц, образующихся в газовой фазе в момент их распада. Атомы металла образуют кластеры, и часть из них осаждается на поверхность под-

ложки, образуя зародыши для роста УНТ. Наиболее доступным и сравнительно дешёвым источником катализатора является ферроцен, который был успешно применён для синтеза массива УНТ в данной работе. Ферроцен в керамической лодочке был помещён в первую зону двухзонного CVD-реактора. Пары ферроцена, подхватываясь потоком аргона, поступали в зону синтеза, где под действием высокой температуры молекула ферроцена распадалась. В результате синтеза стенки реактора (кварцевая труба) и подложка покрывалась чёрной плёнкой. Толщина пленки составляла величину порядка 10-20 мкм

В ряде работ [54, 55] показано, что скорость роста УНТ не постоянна и уменьшается по мере увеличения длины нанотрубки. Зависимость длины нанотрубки от времени синтеза носит нелинейный характер, что связывают с уменьшением каталитической активности металлической наночастицы, её зауглероживанием, которое препятствует свободному доступу углерода из газовой фазы к поверхности катализатора. Заслуживает внимание работа [56], в которой авторы показывают способ получения плёнки ориентированных УНТ с помощью последовательного впрыска в зону синтеза CVD-реактора реакционной смеси. В качестве реакционной смеси выступал раствор ферроцена в ксилоле (0,12 г/мл). Для осуществления последовательного впрыска реакционной смеси в зону синтеза, в объём CVD-реактора был введён тонкий металлический капилляр с форсункой на одном конце, который находился в зоне с температурой 150-180 °С. Эта температура была чуть ниже температуры разложения ферроцена (190 °С), но выше температуры его испарения (140 °С). Другой конец капилляра был соединен с объёмом, в который помещалась реакционная смесь.

В работах [57, 58], с технологией прямого впрыска, использование раствора ферроцена в толуоле в качестве реакционной смеси приводит к образованию плёнки ориентированных УНТ, состоящей из отдельных слоев, толщина которых зависит от режима впрыска. Так, при последовательном впрыске равного количества реакционной смеси, через разные промежутки времени, на подложке была сформирована плёнка ориентированных УНТ, состоящая из нескольких слоёв, число которых было равно числу впрысков. Каждый слой в плёнке был независим друг от друга. Из анализа различных режимов впрыска, авторы делают вывод о механизме образования подобных слоёв, согласно которому каждый новый слой УНТ формируется на подложке и в процессе роста поднимает предыдущий слой. Авторы работы [59], провели синтез

плёнки ориентированных УНТ на подложке из SiO_2 , покрытой тонкой плёнкой железа. Синтез проводился следующим образом: подача в течение 5 минут в реактор этилена, прекращение его подачи и последующее 5 минутное травление парами воды. Такой циклический процесс повторялся несколько раз, в результате на подложке была образована плёнка ориентированных УНТ, имеющая слоистую структуру. Толщина каждого слоя уменьшалась при приближении его к поверхности подложки. Авторы показали, что в процессе синтеза каталитические частицы остаются на подложке и при травлении парами воды их поверхность освобождается от аморфного углерода. Далее, подача новой порции углеродсодержащего вещества приводит к образованию новых слоёв. Уменьшение толщины каждого последующего слоя авторы связывают с необходимостью диффузии исходного углеродсодержащего вещества через уже сформированный слой.

В работах [60, 61] более детально описано влияние параметров синтеза на длину, диаметр, упорядоченность УНТ, полученных методом прямого впрыска реакционной смеси в зону синтеза. В качестве реакционной смеси использовался раствор ферроцена в толуоле. Реакционная смесь впрыскивалась в начальную зону реактора, разогретую до температуры 200°C , достаточную для испарения исходного реагента. Далее пары ферроцена и толуола подхватывались потоком газа-носителя, смеси Ar с добавкой 10% N. Скорость впрыска поддерживалась на уровне 1,2 мл/час, скорость потока газа 750 мл/мин. Время синтеза во всех экспериментах составляло величину 60 минут. Температура синтеза варьировалась в пределах $590\text{--}940^\circ\text{C}$, при концентрации ферроцена в толуоле 9.6 вес.%. В результате синтеза подложка (SiO_2), размещенная в горячей зоне реактора, и стенки кварцевой трубы покрывались плёнкой чёрного цвета. Полученное вещество было исследовано с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). При изучении образцов, синтезированных при различной температуре, было установлено, что средний внешний диаметр УНТ увеличивается с температурой. Так средний диаметр увеличился с 10 нм, при температуре синтеза 590°C , до 75 нм, при температуре синтеза 880°C . При дальнейшем увеличении температуры до 940°C диаметр УНТ немного уменьшился, но их выход значительно снизился.

Изменение концентрации ферроцена в растворе в сторону её понижения влияет на диаметр и упорядоченность УНТ в плёнке. Так, понижение концентрации ферро-

цена до 1 вс% приводит к отсутствию какой-либо ориентации УНТ в полученном образце. В общем, наблюдается тенденция к уменьшению диаметра УНТ при уменьшении концентрации ферроцена, что, возможно, обусловлено формированием кластеров железа меньшего размера. В работе было проведено исследование влияния времени синтеза на длину нанотрубок. Синтез проводился при температуре 750°C и концентрации ферроцена 9.6 вс. %. Время синтеза лежало в диапазоне 15 мин – 7 часов. После синтеза УНТ была измерена их длина и, следовательно, рассчитана скорость роста. На начальном этапе синтеза длина нанотрубок увеличивается линейно со временем, что означает постоянство скорости роста, затем, при дальнейшем увеличении времени синтеза, скорость роста УНТ падает, и длина увеличивается незначительно. Этот факт был исследован в работах [59, 60, 62, 63], где было показано, что уменьшение скорости роста связывают с уменьшением активности катализатора, и с увеличением времени диффузии исходных компонентов через плёнку к поверхности подложки.

Влияние температуры на структуру массивов УНТ показано в работах [64, 65]. В работе [64] предложен низкотемпературный, высокоскоростной рост вертикально ориентированных УНТ. Технология фото-теплового химического осаждения паров с использованием Ti/Fe двухслойной пленки в качестве катализатора позволяет снизить объемную температуру роста на подложке до 370°C. Скорость роста при такой методике составляет 1,3 мкм/мин, Анализ методом электронной микроскопии показывают, что УНТ хорошо графитизированы и количество слоев составляет 5-6. Внешний диаметр составил 5-6 нм. Эффект влияния температуры описан в работе [65]. УНТ высокой плотности синтезированные на Fe/Si подложке из смеси ацетилена и водорода методом CVD в радиочастотной плазме. Качество УНТ значительно улучшилась за счет увеличения температуры подложки с 550°C до 750°C.

В работах [66, 67] показано влияние скорости потока газа-носителя. В работе [66] исследовалось влияние азота и соотношение расходов газа-носителя на морфологию и структур УНТ, выращенных на кремниевой подложке путем испарения смеси камфоры/ферроцена при температуре 750°C. В работе [67] исследовалось влияние потока газа носителя на непрерывный рост массивов УНТ. Было показано, что на формирование и геометрию массива УНТ оказывает влияние газ-носитель. Изменение

направления и скорости потока газа-носителя приводит к изменению угла роста массива УНТ.

Проводится много работ по получению ориентированных массивов УНТ большой площади [68-73]. Большая площадь позволяет значительно увеличить количество синтезируемого материала. В работе [68] показали, что метровые листы (порядка 5 см в ширину) могут быть получены CVD-методом. Добавление водяного пара в процессе CVD-синтеза приводит к увеличению скорости роста, длины и чистоты массивов УНТ [72-75]. В работе [75] пришли к выводу, что вода сохраняет активность катализатора и, соответственно, усиливает рост УНТ. В работе [73] показали, что вода повышает чистоту массива и уменьшает число поверхностных дефектов у нанотрубок.

Для обеспечения высокого выхода УНТ, характеризующихся близким распределением по диаметрам, необходимо в CVD-процессе добиться соответствия между катализатором, источником углерода и условиями роста УНТ, в частности, температурой синтеза и скоростью потока газа. Поведение катализатора при нуклеации и росте УНТ зависит от нескольких факторов: размер металлической частицы, свойства ее поверхности, взаимодействие между частицей и подложкой. Формирование массивов УНТ, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки, объясняют Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между нанотрубками и стерическими эффектами, обеспечивающими рост УНТ в одном направлении. Для получения плотного массива хорошо ориентированных УНТ необходимо регулировать морфологию поверхности [76].

На структуру массива УНТ, и соответственно, на автоэмиссионные свойства будет влиять допирование УНТ. Например, использование в качестве источника углерода – ацетонитрила, приводит к встраиванию азота в стенки УНТ, что приводит к изменению диаметра трубок, их длины и структуры [77, 78]. Уменьшение диаметра УНТ приводит к увеличению коэффициента усиления внешнего электрического поля и приводит к понижению порога включения автоэлектронной эмиссии примерно на 0,2 В/мкм.

При использовании массивов ориентированных УНТ в различных приложениях, в частности, в качестве катодов, желательно максимально упростить процедуру роста УНТ и сформировать УНТ на электропроводящей подложке. Технологически наиболее доступным подходом является использование в качестве материала под-

ложки нержавеющей стали [79-81]. В работе [82] в качестве такой поверхности использовалась внутренняя сторона трубы реактора из нержавеющей стали. В статье продемонстрирован массив УНТ, выросших перпендикулярно внутренней поверхности нержавеющей трубы, полученное РЭМ методом. Перед проведением синтеза поверхность была окислена на воздухе при температурах 500 и 700°C и затем восстановлена в потоке водорода. Процедура окисления необходима для обеспечения разрывов на металлической поверхности с образованием тонких гранулированных выступов, которые служат центрами роста УНТ. Обработка водородом необходима для восстановления железа и активизации этих центров. Показано, что размер гранул определяет внешний диаметр УНТ и влиять на этот размер можно, варьируя температуру отжига. Повышение температуры приводит к образованию гранул меньшего размера. Также активно развиваются технологии по синтезу массивов на медных подложках [82]. При этом, используется буферный слой на поверхности подложки из меди (может использоваться алюминий, титан или никель) [83, 84]. Буферный слой наносят различными методами, включая термическое вакуумное напыление и магнетронное распыление. Металлический интерфейс образует твердый раствор с медью, формируя на поверхности интерметаллид. Такая слоистая структура обеспечивает хорошую проводимость и надежный контакт между УНТ и подложкой. Однако зачастую, использование металлических подложек в качестве основы для эмиттера является целесообразным при создании высокоточных эмиттеров, которые будут использоваться в автоэмиссионных пушках. На практике, для большинства приборов, таких как ионизаторы и плоские дисплеи будет достаточно использование легированного кремния в качестве подложки.

Приведенные литературные данные указывают на возможность формирования различных по структуре массивов многослойных УНТ, ориентированных перпендикулярно токопроводящей подложке. В зависимости от параметров синтеза и особенностей методики роста можно формировать массивы УНТ с различной толщиной, плотностью, дефектностью, неоднородностью поверхности, наличием примесей на разных подложках. Однако основываясь на эксплуатационных характеристиках, предъявляемых планарным автоэмиссионным катодам (высота массива не менее 500 мкм для обеспечения коэффициента усиления поля порядка 10^5 , низкая плотность массива для уменьшения экранирования, относительная простота синтеза массива на

токопроводящей подложке), был выбран термический аэрозольный CVD с использованием жидкого прекурсора на основе раствора ферроцена в толуоле и токопроводящего (легированного) кремния. Однако, данный способ, с учетом большого числа преимуществ, не позволяет получать массивы низкой плотности, в которых расстояние между УНТ порядка их высоты, что необходимо для значительного уменьшения влияния экранирования электрического поля соседними УНТ в автоэмиссионных катодах. Поэтому для достижения наилучших результатов требуется проведение дальнейшей модификации массивов УНТ, а именно создание разряжений в массиве УНТ.

1.4. Модификация массивов УНТ для автоэмиссионных применений

Как было описано выше, использование массивов УНТ в качестве эмиттеров обладает большим набором преимуществ по сравнению с металлическими игольчатыми эмиттерами. Однако использование плотных массивов УНТ, которые образуются в результате CVD-синтеза, в автоэмиссионных устройствах имеет ряд ограничений, связанных с экранированием электрического поля внутри массива УНТ и наличием побочных продуктов CVD-синтеза на поверхности структуры. Для достижения наилучших результатов необходимо проведение модификации массивов УНТ (структуры массива и самих УНТ)

1.4.1. Структурирование массивов УНТ

Структурирование массивов УНТ для формирования планарных автоэмиссионных катодов ориентировано на создание периодически повторяющихся островков из УНТ [85] микронных размеров. Островки позволяют уменьшить экранирование электрического поля во внутренних областях массива, что может позволить значительно улучшить автоэмиссионные характеристики планарного катода в целом.

Существуют различные методы получения разреженной структуры из массивов ориентированных УНТ на подложке. Они делятся на два основных направления. Первое, это нанесения катализатора в определённые места подложки, что, соответственно, приводит к возможности роста УНТ только в этих областях. К этим методам относятся различные литографические технологии, в том числе фотолитография, теньевая литография, электронно-лучевая литография, а также сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия [86-90].

Второе направление, это использование методов обработки цельного массива УНТ. Для этого используют методы профилирования массива УНТ лазером [91-93]. Модификация структуры массива УНТ после проведения CVD-синтеза позволяет упростить создание автоэмиссионных катодов за счет использования распространенных термических реакторов без дорогостоящего литографического оборудования.

Также присутствуют работы по локальному росту массивов УНТ путем лазерного подогрева подложки в CVD-реакторе [94, 95]. В работе [94] были получены плотно упакованные ориентированные вертикально столбики из массивов УНТ в местах локального лазерного нагрева. Высота столбиков составила порядка 60 мкм при локальном облучении лазером с длиной волны 532 нм при комнатной температуре. Используя равномерный слой с несколькими катализаторами (Fe / Al / Cr) на поверхности подложки из кварца, проводили локальный лазерный нагрев области диаметром порядка 4 мкм в потоке ацетилен-водородной смеси. За счет лазерного нагрева происходил пиролиз углеводородов и рост УНТ на каталитическом слое. Исследование ВАХ таких периодических столбиков показало порог включения автоэлектронной эмиссии на уровне порядка 4 В/мкм. Данный параметр заметно выше, чем порог включения автоэлектронной эмиссии порядка 1 В/мкм для цельного массива УНТ что было связано со значительно меньшей высотой массива (длиной УНТ).

1.4.1.1. Литографические методы структурирования

В настоящее время технологии такие как литография, травление, и пр., достаточно хорошо отработаны и могут быть успешно применены в синтезе ориентированных УНТ, что было продемонстрировано в работах [96, 97]. В качестве подложек для фотолитографии и последующего синтеза ориентированных УНТ во вскрытых окнах фотошаблона применяются кремниевые и кварцевые подложки. В работе [96] описана методика получения массивов УНТ на кремниевой подложке (p-тип проводимости, кристаллографической ориентации (100) и сопротивлением 3-6 Ом.см), на которой была осаждена пленка Fe толщиной 30 нм. Далее с помощью процесса литографии плёнка была частично стравлена так, что на подложке был сформирован регулярный массив, состоящий из квадратных блоков с различным расстоянием и величиной стороны отдельного блока. Эксперименты были проведены на подложках, имеющих следующие величины: стороны блока и шага между ними – 5×5 мкм и 15 мкм, 10×10 мкм

и 20 мкм, 20×20 мкм и 30 мкм. В результате синтеза на поверхности покрытой железом были сформированы ориентированные перпендикулярно подложке УНТ, длина которых зависела от времени синтеза. Из изображений, полученных с помощью РЭМ, было установлено, что УНТ, сформированных на участках размером 5×5 мкм, имеют большое отклонение от вертикальной оси. Массивы оказались неустойчивыми и отклонялись в процессе роста в разные стороны. УНТ, синтезированные на блоках 10×10 мкм, хоть и имели отклонения от вертикального роста, но они были менее выражены, чем в предыдущем случае. Массив УНТ, синтезированных на блоках 20×20 мкм, имеет четкие границы и форму. В работе [97] синтез массивов УНТ проводился на кварцевой подложке, на поверхность которой был осажден слой золота, из которого с помощью литографии задавали форму золотой пленки. На получившемся рисунке осаждали пленку из ориентированных УНТ.

Преимуществом данной группы методов, безусловно, является возможность контролируемого синтеза УНТ в желаемом месте. Однако все эти методы достаточно трудоемки и требуют дорогостоящего оборудования. В связи с этим, для мелкого промышленного производства структурированных катодов на основе массивов УНТ экономически нецелесообразно использовать данную группу методов для модификации массивов УНТ.

1.4.1.2. Структурирование массивов методом лазерного профилирования

Иным подходом формирования разряженных структур из массивов ориентированных УНТ является методика профилирования поверхности массива УНТ излучением лазера [98]. Использование лазеров с диапазонами длин волн от 248 до 9300 нм позволяет получать столбики из УНТ с высоким аспектным соотношением (вплоть до 20/1). Варьирование длины волны лазера позволяет получать структуры с различным минимальным разрешением в связи с разным диаметром пучка в зоне фокуса (вплоть до 175 мкм при использовании ИК-лазера).

Лазерное профилирование массивов УНТ проводилось двумя способами: профилирование через маску и профилирование с использованием лазерного гравера. В первом случае расфокусированное лазерное излучение высокой мощности проходит через заранее сформированную маску и формирует на образце структуру, соответствующую рисунку маски [85, 99]. Главным достоинством такого метода является

легкое масштабирование и возможная адаптация для массового производства. Во втором случае, профилирование проводится сфокусированным лазерным лучом, который описывает заданную траекторию, формируя канавки [100]. Такая методика наиболее хорошо подходит для формирования разнообразных (по форме) структур, так как отсутствует необходимость использования масок и позволяет применять лазеры меньшей мощности, что упрощает проведение эксперимента.

В литературе представлены работы, в которых проводилось исследование автоэмиссионных характеристик структурированных массивов УНТ и отмечено снижение порога включения автоэлектронной эмиссии [101, 102]. Однако, на данный момент в литературе отсутствуют данные о стабильности работы подобных структурированных автоэмиссионных катодов из массивов УНТ и возможность их использования в реальных условиях технического вакуума.

1.4.2. Влияние плазменной обработки на структуру УНТ

Плазменная обработка массивов УНТ является перспективной для создания модифицированных планарных автоэмиссионных катодов. Плазменная обработка может приводить к значительному изменению структуры УНТ (разрушение трубок, изменение дефектности, функционализации), что в конечном итоге может влиять на автоэмиссионные характеристики. На сегодняшний день наиболее распространёнными являются три типа плазменной обработки: ионизация газа с источником постоянного напряжения (DC плазма или тлеющий разряд) [103], с источником переменного напряжения (RF плазма) [104], и со сверхвысокочастотной (СВЧ) накачкой [105]. Плазма, возбуждаемая источниками постоянного или переменного напряжения, подразумевают наличие анода и катода, с мишенью на катоде. Возможен вариант использования данных видов плазменного разряда для нанесения тонкой пленки на анод. В большинстве случаев используют RF плазму, так как она легче поддается поджигу и контролю горения. Также явным преимуществом плазмы на переменном источнике напряжения – это отсутствие накопленного заряда на катоде (при использовании диэлектрических материалов в качестве катода), который в последующем приводит к угасанию плазмы.

В плазме, атомы газа могут взаимодействовать как друг с другом так и со стенками камеры. При определенных условиях атомы газа могут ионизироваться. В ре-

зультате образуются свободные электрон-ионные пары. При достаточно высоком напряжении между электродами, свободные электроны ускоряются, взаимодействуя с нейтральными атомами, образуют ионы. В некоторых случаях вместо ионизации происходит возбуждение, с последующей релаксацией, в результате чего атом испускает фотон.

Скорость образования ионных пар зависит от давления в системе и от энергии, подаваемой в систему. В зависимости от плазмообразующего газа, существует минимальный порог подаваемого возбуждающего напряжения на электроды, при котором происходит поджиг плазмы. Если давление в системе низкое для подаваемого напряжения, то скорость возникновения ионов низкая, ток в системе слабый и плазма практически не регистрируется. При увеличении давления в системе возможна более интенсивное образование ионов и, как следствие, значительное увеличение плотности тока, что может негативно сказаться как на самой установке, так и на обрабатываемом образце.

Существуют разные механизмы воздействия ионов на образец. В одном случае, ион может взаимодействовать с поверхностью выбивая атом из вещества, с которым он взаимодействует. В другом, ион может отразиться от образца, в силу упругого соударения, и потерять существенное количество энергии. Так же возможна ситуация, когда образуется вторичный электрон при столкновении иона с поверхностью образца. Дополнительно важный фактор – это угол падения иона на образец. В зависимости от угла меняется скорость травления структуры. Также на скорость травления влияет масса иона. Тяжелые ионы достаточно эффективны и приводят к быстрому травлению обрабатываемых образцов. Поэтому для более мягкой обработки целесообразнее использовать водород (как более легкий атом) в качестве плазмообразующего газа. Энергия, закачиваемая в систему, имеет наибольшее влияние на процесс травления, так как энергия ионов напрямую зависит от ускоряющего электрического поля, создаваемого электродами [103]. Плазменное травление подразумевает использование вакуумной камеры, в которой можно легко контролировать процесс травления.

Однако в настоящее время широкую популярность приобрела методика возбуждения плазмообразующего газа путем воздействия на газ излучением в СВЧ диапазоне. Принцип воздействия ионов на структуру образца схожа с электродными ме-

тодами генерации плазмы. СВЧ установки обладают рядом преимуществ – это отсутствие в разряде электродов, которые могут загрязнять исходные газы и осаждаемый/стравливаемый материал, высокая стабильность разряда, отсутствие необходимости дополнительного подогрева подложки, возможность регулирования температуры подложки путём перемещения её в разряде и/или изменением мощности СВЧ генератора, относительно высокие скорости осаждения/травления (по сравнению с электродными методами), Основу метода заложили в начале 1980-х и в литературе начали появляться работы об использовании СВЧ накачки для возбуждения разряда в газовых смесях [105, 106].

СВЧ устройства для осаждения/травления различных материалов из смеси газов получили дальнейшее развитие и большинство из них имеют стандартную на сегодняшний день компоновку, состоящую из СВЧ генератора (как правило, магнетрон), прямоугольного волновода, резонаторной вакуумной камеры с устройством связи в виде штыря-антенны либо окна [107, 108], через которые в камеру-резонатор поступает СВЧ пучок, системы настройки резонатора на определённую СВЧ моду в виде поршня или плунжера и механизма фокусировки, охлаждаемым/подогреваемым подложкодержателем, расположенным внутри вакуумной камеры-резонатора, системы подачи/отвода газов в рабочую камеру, системы откачки, охлаждения и т.п.

Исследование влияния водородной плазмы, генерируемой СВЧ разрядом, на структуру УНТ представлено в работах [109, 110]. Интересным направлением является плазменная модификация УНТ с целью использования структуры для хранения водорода [109]. Для достижения этого результата проводилась обработка микроволновой плазмой УНТ в атмосфере газов азота, аргона и водорода, а также их смесями с мощностью от 0,3 до 3 кВт. Обработка тяжелыми ионами приводит к травлению и значительному увеличению дефектности структуры. Добавление в смесь водорода и последующая обработка дефектного массива УНТ водородной плазмой при мощности СВЧ накачки порядка 2 кВт приводит к повышению степени гидрирования УНТ.

Водородной плазмой можно проводить селективное травление однослойных УНТ. Как показано в работах [111, 112], обработка водородной плазмой смеси однослойных УНТ с металлическим и полупроводниковым характером проводимости приводит к селективному травлению трубок. Как оказалось, трубки с металлической проводимостью разрушаются с большей скоростью под воздействием ионной бом-

бардировки, по сравнению с полупроводниковыми УНТ. Такой метод обработки можно использовать как способ выделения полупроводниковых трубок из смеси УНТ, что является важной задачей для дальнейшего применения УНТ в полупроводниковой промышленности при создании интегральных схем.

Интересной особенностью плазменной обработки массивов УНТ является возможность не только проводить травление структуры, но и осуществлять рост УНТ. Исследователи в работах [113, 114] показали, что подача углеводородов в смеси с водородом позволяет создать в плазме среду, стимулирующую рост УНТ. Эксперимент проводился при подаче ацетилена [113], в результате происходило выравнивание массива УНТ, полученного термическим CVD, за счет роста новых УНТ. УНТ, выросшие в плазме, имели более ровную структуру, по сравнению с исходными УНТ. Похожий результат наблюдался в работе [114], где в качестве источника углерода при плазменной обработке использовался метан. В результате синтеза в плазме, генерируемой переменным напряжением, исследователям удалось модифицировать исходный массив УНТ и получить на его поверхности ориентированный массив из многослойных УНТ. В этом случае также был отмечен эффект лучшей взаимной ориентации УНТ по сравнению с термическим CVD.

Важными данными для автоэмиссионных применений является исследование степени воздействия водородной плазмы на работу выхода электрона с поверхности УНТ. В работе [115] была обнаружена интересная особенность при модификации многослойных УНТ водородной плазмой низкого давления. Оказалось, что такая обработка приводит к гидрированию концов УНТ, что в свою очередь, существенно влияет на работу выхода электрона. Изменения работы выхода довольно существенны, работа уменьшилась с 4,5 до 2,7 эВ. Однако помимо этого, важной составляющей, влияющей на автоэмиссионные характеристики, является коэффициент усиления электрического поля и другие структурные параметры как самих УНТ, так и всего катода в целом.

1.5. Факторы, влияющие на деградацию катода на основе массивов УНТ при протекании автоэмиссионного тока

Ухудшение автоэмиссионных характеристик катодов во время эксплуатации негативно влияет на возможное практическое применение данных устройств в реаль-

ных условиях технического вакуума. При эмиссии электронов катодный материал подвергается термическому нагреву и частично разрушается [116]. Воздействие может быть как обратимым, например термическое воздействие, так и необратимым – структурная деградация. Таким образом, возможность длительной работы катода – это важный параметр при исследовании планарных эмиттеров на основе УНТ.

Основными разрушающими факторами для автоэмиссионного катода являются воздействие дугового разряда, сильного электростатического поля, локальный резистивный нагрев эмитирующей части катода и ионная бомбардировка остаточными газами. Причем при использовании достаточно большого остаточного давления в измерительной камере бомбардировка ионами с последующим механическим отрывом локальных областей активного эмиттера вносит достаточно существенный вклад [117].

Этот процесс связан с ионизацией остаточных газов эмитирующими электронами с образца. Ионизованный газ под действием электростатического поля бомбардирует поверхность эмиттера, тем самым приводя к его разрушению.

Существуют различные методики, позволяющие увеличить время работы катода. Зачастую они ориентированы на уменьшении степени бомбардировки ионами поверхности катода. Они основаны как на уменьшении давления остаточных газов в области эмиттера, так и уменьшения межэлектродного расстояния. Однако эти методы приемлемы для исследований в научно-исследовательских лабораториях и являются труднодостижимой задачей для практического использования.

Использование УНТ в качестве эмиттеров позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики катода за счет сильного межатомного взаимодействия атомов углерода в структуре и высокой термической стабильности и химической инертности УНТ. Технический вакуум в меньшей степени оказывает воздействие на углеродный эмиттер по сравнению с металлическими катодами. При этом в работе показано, что для УНТ деградация катода наблюдается лишь при давлении 10^{-2} Па в атмосфере кислорода [118] и практически не наблюдаются в атмосфере газов H_2 и Ar.

Возникновение вакуумного разряда возможно только при высоких напряжениях электрического поля в межэлектродной области и при повышенном остаточном давлении газов в измерительной камере. [1]. Такой разряд приводит к значительной деградации автоэмиссионного катода. Однако, учитывая структурные особенно-

сти УНТ, а именно их высокое аспектное соотношение, даже в условиях технического вакуума не требуется высокой удельной напряженности электрического поля для появления автоэлектронной эмиссии, что значительно уменьшает вероятность возникновения разряда.

Адсорбция атомов остаточных газов – важный параметр, который следует учитывать при исследовании автоэмиссионных свойств эмиттеров. Сорбция газов может приводить к изменению работы выхода с поверхности за счет возникновения электрического поля между атомом и поверхностью в месте его расположения. При сорбции газов с электроотрицательностью больше, чем у атомов водорода, происходит перенос электронной плотности. Это приводит к снижению работы выхода электрона в области сорбированного атома и снижению порога включения автоэлектронной эмиссии. Десорбция атомов возвращает значение работы выхода на прежний уровень. К процессу десорбции может приводить как термический нагрев, так и возможная ионная бомбардировка при протекании автоэмиссионного тока. При этом процессы адсорбции/десорбции вносят изменения в автоэмиссионный ток [119]. Например, было отмечено, что сорбция воды приводит к сильному изменению работы выхода и, следовательно, к изменению автоэмиссионного тока вплоть до нескольких порядков. [119, 120]. Основным условием, позволяющим уменьшить степень сорбции атомов на поверхность катода – это использование сверхвысокого вакуума. Однако, даже при разрежении порядка 10^{-4} Па поверхность металлического катода покрывается слоем сорбированных атомов за несколько секунд [1], уменьшение давления остаточных газов еще на 2 порядка приводит к увеличению времени собороваания до часа. Использование УНТ в качестве эмиттеров с их высокой химической инертностью позволяет минимизировать сорбцию внешних атомов, и увеличить стабильность работы даже в условиях низкого вакуума [119]. Также при сравнении уровня шума тока автоэлектронной эмиссии в условиях высокого вакуума (порядка 10^{-8} Па) эмиттеры из УНТ демонстрируют значительно меньший шум, чем катоды из других материалов. [121]. Важным составляющим является нагрев активной области эмиттера при протекании автоэмиссионного тока. С нагретой поверхности УНТ происходит ускорение десорбции атомов газа [121, 122]. При этом активные автоэмиссионные центры подвергаются воздействию высоких плотностей тока, что приводит к значительным локальным

перегревам, до температур 2000 К и более [122]. При таких локальных перегревах может происходить разрушение самих УНТ [123].

1.6. Применение катодов на основе УНТ

Планарные автоэмиссионные катоды достаточно широко востребованы в таких областях, как вакуумная электроника, в качестве рентгеновских источников, в системах ионизации воздуха и пр. [124, 125]. При этом, использование катодов в условиях технического вакуума значительно расширяет спектр возможных применений. Рассмотрим подробнее некоторые из них.

Одним из вариантов использования катодов на основе массивов УНТ являются миниатюрные источники рентгеновского излучения [121, 126]. Уменьшение размеров подобных устройств возможно благодаря особенностям автоэлектронной эмиссии, по сравнению с термокатадами, которые широко распространены в рентгеновских устройствах. Дополнительно при использовании массивов УНТ в качестве катодов появляется возможность более точно контролировать разброс по энергиям эмитируемых электронов и создавать пучки электронов высокой плотности, по сравнению со стандартными термокатадами [127].

Также стоит учитывать, что термокатады требуют большую степень разрежения по сравнению с холодными катодами, т.е. термокатады не могут работать при давлении выше, чем $\sim 10^{-4}$ Па. [128]. Таким образом, автоэмиссионные катоды обладают значительными преимуществами и могут значительно снизить стоимость изготовления готовых устройств.

Перспективными являются катодолюминесцентные лампы [129, 130]. В катодолюминесцентных лампах свечение люминофора, нанесенного на стекло, возбуждается эмитирующими с катода электронами [131]. Достоинством таких ламп являются высокая энергоэффективность, быстрое время включения/выключения, отсутствие ртути и тяжелых металлов. Катодолюминесцентные лампы применяются как для внешнего освещения, так и для больших дисплеев.

Катоды на основе массивов УНТ могут применяться в качестве эмиттеров в электронных микроскопах и системах электронно-лучевой литографии. [132, 133]. Применение УНТ может повысить яркость изображения электронного микроскопа и уменьшить разброс электронов по энергиям в сравнении с традиционными металли-

ческими катодами (Шоттки и термокатадами). Также УНТ могут повысить скорость литографии за счет возможности создания нескольких параллельных пучков электронов [133]. В настоящее время ведутся разработки, основанные на применении автоэмиссионных катодов в преобразователях микроволнового излучения высокой мощности, применимых для телекоммуникационного оборудования [132, 134]. Использование автоэмиссионных катодов позволяет значительно снизить вес готового оборудования. Применение автоэмиссионных катодов также возможно в сенсорах и ионизационных датчиках давления [132, 135], в качестве механического резонатора [136], газоразрядных устройствах [137].

Перспективным направлением для применения планарных автоэмиссионных катодов на основе массивов УНТ являются плоские дисплеи. В этом случае, переход на УНТ позволит значительно уменьшить размер пикселя и, следовательно, повысить качество изображения. Помимо этого, подобные дисплеи обладают высокой яркостью и низким временем отклика, по сравнению с жидкокристаллическими дисплеями [138, 139]. Принцип действия данных дисплеев основан на люминесценции люминофора на прозрачном аноде. За счет отсутствия нагрева от термоэмиттера значительно возрастает энергоэффективность. [139]. В качестве эмиттеров для таких дисплеев чаще всего используют УНТ [138-140]. Благодаря высокой оптической прозрачности тонких пленок из УНТ, возможным создание планарных автоэмиссионных дисплеев с инвертированной геометрией, в таком случае излучаемый люминофором свет проходит через пленку, при этом не требуется использовать тонкие слои люминофора [138]. Возможность создания механически гибких пленок УНТ, осажженных на гибкие подложки, открывает возможность создания гибких автоэмиссионных дисплеев [141, 142].

1.7. Заключение и постановка задачи

В литературном обзоре представлены основные теоретические и экспериментально полученные данные, затрагивающие как основы автоэлектронной эмиссии, так и особенности эмиссии с УНТ. Уникальные характеристики УНТ, такие как высокое aspectное отношение и высокая проводимость сделали их особенно популярным материалом для автоэлектронных эмиттеров. Низкий порог включения автоэлектронной эмиссии с УНТ значительно расширил возможный спектр применения таких катодов.

Возможность синтеза большого числа параллельно ориентированных УНТ на проводящей подложке с разной высотой, плотностью, структурой, дефектностью УНТ в массиве создало целый ряд направлений различных исследований автоэмиссионных свойств таких структур. Исследователи меняли множество параметров CVD-синтеза и проводили различные модификации таких структур с целью изменения автоэмиссионных характеристик. Проведение структурирования массивов УНТ как литографическим методом, так и способами профилирования лазером массива УНТ в микронном масштабе позволило создать периодические структуры с меньшим экранированием электрического поля во внутренних областях массива, что в свою очередь, значительно повысило плотность автоэмиссионного тока с образца.

Таким образом, автоэмиссионные катоды на основе УНТ обладают рядом преимуществ (низкие пороги включения автоэлектронной эмиссии, высокие плотности тока, химически более инертные, имеют больший КПД и меньший разброс по энергиям эмитированных электронов), относительно более распространённых термокатодов. Использование планарных массивов УНТ на токопроводящих подложках позволяет значительно увеличить мощностные показатели катода. Однако существующий ряд проблем, связанных с практическим использованием массивов УНТ, препятствующих широкому внедрению и применению таких катодов в устройствах. Это прежде всего низкая стабильность и длительность работы катодов на основе одиночных УНТ в приборах, поддерживающих только технический вакуум, и сложность, и высокая цена производства широко используемой литографической технологии, позволяющей контролировать плотность и структуру катода на основе массивов УНТ.

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.) поддерживающих разрежение на уровне технического вакуума. Поэтому диссертационная работа была направлена на исследование автоэмиссионных свойств модифицированных и структурированных автоэмиссионных катодов при их тестировании в условиях технического вакуума.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез массивов ориентированных УНТ

2.1.1. Описание CVD-реактора

Массивы ориентированных УНТ были получены в проточном газофазном химическом реакторе, при термическом разложении паров реакционной смеси на поверхности кремниевых подложек. Синтезы проводились совместно с инженером лаборатории № 404 Куреня А.Г [143, 145]. Фотография и схема CVD-установки показаны на рис. 3. Корпус реактора представляет собой кварцевую трубу длиной 800 мм и диаметром 42 мм. На торцах кварцевой трубы надеты стальные фланцы быстроразъемного вакуумного соединения. Уплотнение всех соединений осуществляется с помощью термо- и химически стойких резиновых колец. Центральная часть реактора находится в трубчатой высокотемпературной печи с максимальной температурой нагрева до 1100 °С. Точность задания температуры в зоне синтеза поддерживается на уровне 0,1 °С. Корпус реактора соединяется с блоком ввода, изготовленным из нержавеющей стали, и имеющим пять технологических отверстий под устройства ввода или подачи исходных веществ. Длина блока ввода 200 мм, диаметр 42 мм. К блоку ввода, с помощью быстроразъемного вакуумного соединения присоединяется подвижный манипулятор, газонатекательная аппаратура, устройство подачи парообразного компонента, различная измерительная аппаратура и т.д. Перед каждым синтезом внутрь реактора вставляется съемная кварцевая труба диаметром 30 мм, в которой, на кварцевой лодочке или подвижном манипуляторе, располагаются подложки для роста массивов ориентированных УНТ.

Наиболее важной особенностью данного реактора является наличие устройства прямого впрыска жидкого исходного соединения (прекурсора) в зону синтеза. В качестве прекурсора использовался 2%-й раствор ферроцена ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) в толуоле ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Благодаря этому, можно добиться высокой точности дозирования прекурсора и создавать высокие концентрации реагентов в зоне роста УНТ. Устройство впрыска состоит из одноразового медицинского шприца, заполненного реакционной смесью, который соединен тонкой металлической трубкой с горячей зоной реактора. На поршень шприца оказывает поступательное давление подвижный шток, приводи-

мый в движение шаговым двигателем. При впрыске реакционная смесь подается в зону реактора, разогретую выше температуры кипения исходного жидкого компонента. Вследствие высокой температуры в объеме реактора, жидкое вещество переходит в газообразное состояние, подхватывается потоком газа носителя и доставляется в зону синтеза. Система впрыска снабжена электронным контроллером, с помощью которого можно задавать такие режимы впрыска, как скорость подачи жидкого компонента, объем впрыскиваемого вещества, частоту впрыска.

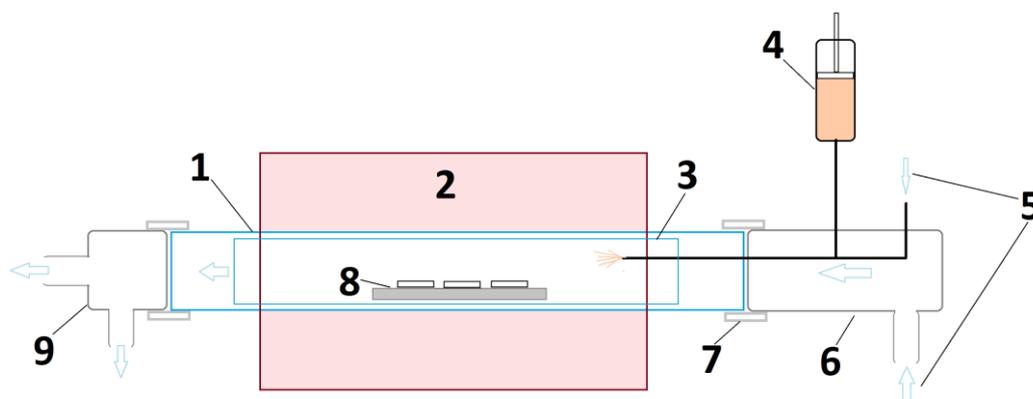


Рис. 3. Фотография (сверху) и схема CVD-реактора(снизу).
 Цифрами на схеме обозначено: 1 – кварцевый трубчатый реактор, 2 – высокотемпературная трубчатая печь, 3 – съемная кварцевая труба-вкладыш, 4 – устройство впрыска, 5 – подача газа носителя, 6 – входной блок, 7 – быстроразъемные вакуумные соединения, 8 – кварцевая лодочка с кремниевыми подложками, 9 – блок вывода к вакуумному насосу и к водяному затвору.

К выходу реактора подсоединяется блок вывода, который представляет собой тройник, необходимый для подключения вакуумного насоса и жидкостного затвора. При необходимости подключения различной измерительной и/или другой аппаратуры блок вывода может быть модернизирован под конкретные задачи.

Скорость потока газа носителя (и других подаваемых газов) контролируется с помощью двух независимых систем расхода газа РРГ-12. Значение скорости потока газа задается в контроллере как процент от максимальной пропускной способности каждого канала. (Максимальная пропускная способность для 1 канала – 90 л/час или 1500 см³/мин, для 2 канала - 18 л/час или 300 см³/мин).

Основными параметрами CVD-синтеза для роста массивов УНТ являются: температура синтеза, скорость потока газа носителя, давление в реакторе, состав и скорость подачи реакционной смеси, используемый катализатор, материал подложки для роста массива УНТ, шероховатость ростовой поверхности и пространственное расположение подложек в реакторе. В рамках данной работы проводилась оценка влияния параметров синтеза на высоту массива УНТ, так как высота массива является важным параметром при создании автоэмиссионных катодов. Поэтому было проведено исследование влияния температуры синтеза, скорости потока газа носителя и положения подложек в реакторе на скорость роста массивов УНТ.

2.1.2. Модернизация установки CVD: внедрение системы контроля роста массивов УНТ в режиме реального времени.

Для контроля роста массивов УНТ в проточном CVD-реакторе была изготовлена и установлена система визуального контроля роста массивов УНТ в режиме *in situ*. С помощью данной системы можно проводить видео-контроль скорости роста массивов УНТ и оценку кинетики роста на протяжении всего синтеза.

Система фотографической регистрации включает в себя несколько блоков: система освещения образцов, расположенная во внутренней полости реактора, цифровой фотоаппарат и кварцевое окно, расположенное с торца реактора (рис. 4). Система освещения образцов питается от источника питания с выходным напряжением 9 В. Интенсивность освещения регулируется с помощью переменного резистора марки WN 69170 производства компании TESLA. Цифровой фотоаппарат Kodak Z1275, выполняющий функцию регистрации изображения образцов в CVD-реакторе, поддерживает набор функций, обеспечивающих получение качественного изображения образцов в реакторе, а именно: ручную фокусировку, глубину фокуса порядка 5 см, пятикратное оптическое увеличение.

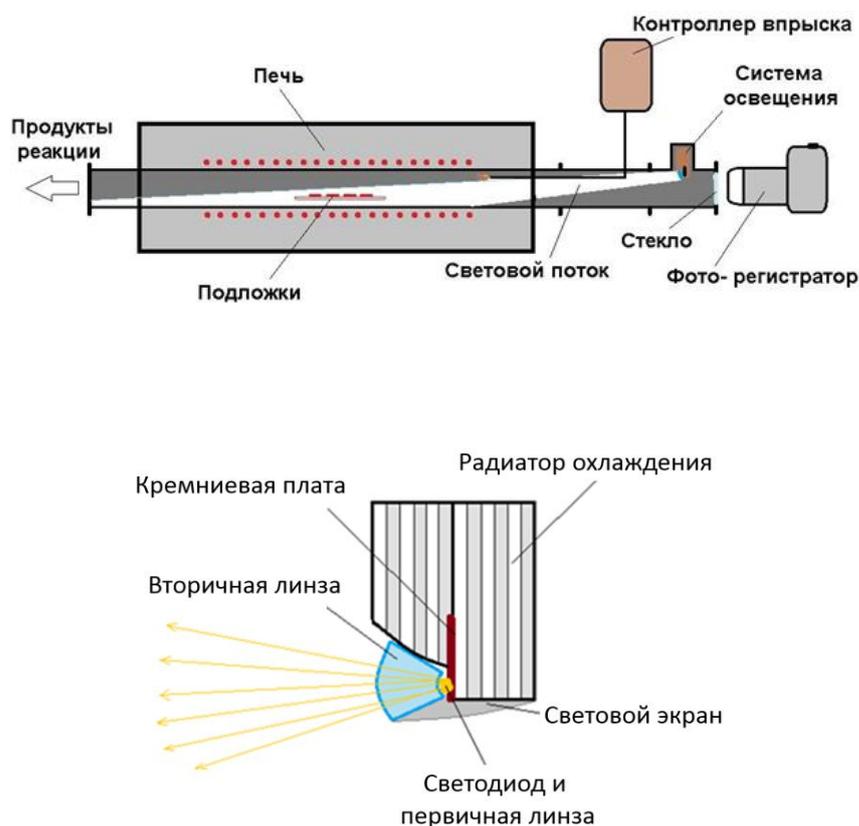


Рис. 4. Схема CVD-реактора с установленной системой наблюдения (вверху). Вакуумный модуль локальной внутренней подсветки реакционной зоны реактора (внизу).

Система освещения образцов состоит из светодиода, вторичной линзы и радиатора светодиода (рис. 4. (внизу)). Для подавления фонового инфракрасного излучения из зоны синтеза CVD-реактора и формирования теней на подложках, использовался светодиод с цветовым диапазоном температур белого цвета – 6000 К, производство американской компании Cree, модель XR-E. Максимальная интенсивность излучения не менее 400 лм. Тепловыделение – 3 Вт (при токе 750 мА). Вторичная линза светодиода, производство компании Carclo, обеспечивает направленное свечение с углом охвата 6° , что позволяет сконцентрировать освещение на центральной области реактора. Линза выполнена из оптически прозрачного материала, имеет значения КПД по световому потоку не менее 80%.

Основной радиатор светодиода выполнен из алюминия и имеет округлую форму в поперечном сечении. Закругление необходимо для обеспечения большего по площади контакта со стальной трубой, в которой находится система освещения. Такая конструкция позволяет отводить тепло от светодиода на всех этапах работы CVD-установки, в том числе во время откачки реактора до давления порядка 10^{-1} Па.

Данные параметры обеспечивают достаточное гашение фонового инфракрасного излучения для нормальной работы цифровой техники (рис. 5). На рисунке видно, что при использовании светодиодного освещения появляются тени на кварцевой лодочке и отблески на торце кремниевой подложки. Это позволяет точно настроить фокус цифровой фотоаппарата для качественной регистрации изображения.

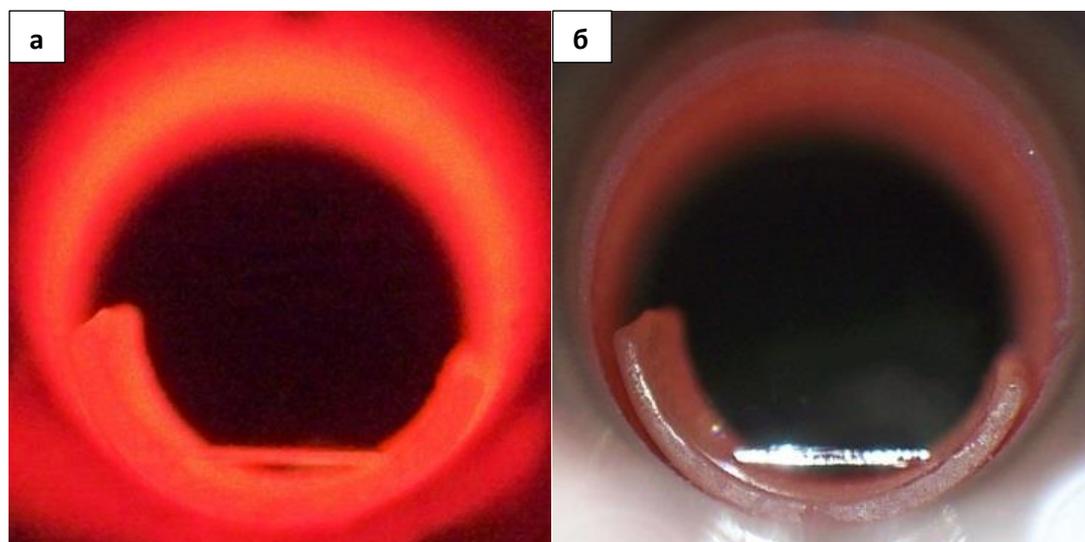


Рис. 5. Фотографии лодочки и кремниевой подложки в CVD-реакторе при температуре 800°C.
а) без освещения образцов; б) с освещением образцов.

2.1.3. Этапы подготовки и проведение синтеза массивов УНТ на CVD-установке

Перед проведением синтеза проводились подготовительные работы, включающие механическую очистку всех внутренних частей реактора. Лодочка или манипулятор дополнительно обезжиривались этиловым спиртом. Печь разогревалась до температуры 800 °С, устанавливались параметры скорости потока газа носителя и скорости подачи реакционной смеси.

В качестве токопроводящей подложки для роста массивов УНТ использовались кремниевых пластины размером 10×10 мм, изготовленных из поликристаллического кремния n-типа (допированного фосфором) марки КЭФ - 4,5 диаметром 100 мм, ориентацией [100] и толщиной 0,5 мм. Заранее подготовленные и очищенные подложки размещались на кварцевой лодочке на расстоянии 1 мм друг от друга. Лодочку вводили в центральную зону реактора, с наименьшим градиентом температуры.

После сбора быстроразъемных вакуумных соединений на торцах реактора проводилась проверка правильного размещения подложек в реакторе через смотровое

окно. Проводится настройка системы визуального контроля синтеза *in situ*, включающая в себя корректировку фокуса цифровой камеры на торце крайней кремниевой подложки. Затем производилась откачка воздуха из внутренней части реактора при помощи форвакуумного насоса. При достижении давления в реакторе 10^{-1} Па вентиль, отсекающий объем реактора от форвакуумного насоса, закрывался. Затем реактор заполнялся аргоном особой чистоты до атмосферного давления. Затем открывался выпускной канал и поток отработанного газа удалялся через водяной затвор. В течении 15 минут осуществлялась продувка реактора для удаления остатков воздуха. Затем, убедившись в нормальной работе установки и фиксации всех параметров синтеза, производился старт синтеза.

Аргон использовался как газ-носитель, обеспечивающий доставку источника углерода и катализатора в зону зарождения и последующего роста массивов УНТ. Реакционная смесь подавалась в зону синтеза в виде аэрозоля через устройство впрыска, расположенного в зоне нагретой до температуры ~ 200 °С. После завершения синтеза установку продували потоком аргона в течение 15 мин, затем реактор охлаждался до комнатной температуры естественным путем.

2.2. Модификация ориентированных массивов УНТ

С целью увеличения удельной плотности тока с поверхности массива УНТ и понижения порога включения автоэлектронной эмиссии проводилось структурирование массивов УНТ двумя методами: методом теневой литографии и методом лазерного профилирования. Теневая литография основана на нанесении металлического покрытия на кремниевую подложку при напылении металла через маску. Нанесение металла проводилось методом термического вакуумного напыления и методом магнетронного напыления. Лазерное профилирование проводилось на заранее сформированных массивов УНТ с использованием мощного инфракрасного лазера.

Также была проведена модификация структуры УНТ методом плазменной обработки. Воздействие водородной плазмы на УНТ приводит к изменению дефектности и частичному разрушению торцов УНТ, что оказывает влияние на автоэмиссионные свойства катода.

2.2.1. Термическое вакуумное напыление металла

Для нанесения металлических пленок при теневой литографии использовалась установка термического вакуумного напыления НВА Carl Zeiss Jena, производства Германия. Установка снабжена вращающимся держателем подложек, и спиральным вольфрамовым испарителем (рис. 6). Принцип работы установки соответствует классическому методу нанесения металлических покрытий в вакуумной камере. Перед напылением на кремниевую подложку наносились полистирольные шарики в один слой (методика подробно описана в разделе 3.3.1). Образец располагался над неподвижным испарителем шариками вниз. На испаритель наматывалась металлическая проволока определенной массы. Закрывался колпак и проводилась откачка камеры до диффузионного вакуума, соответствующего значениям $\sim 10^{-2}$ Па. Нагрев испарителя приводил к испарению металла и осаждению его на образце.

Для получения на поверхности кремниевой подложки сетки металла, являющегося катализатором роста УНТ, на нагревательную спираль установки вакуумного термического напыления помещалась коваровая навеска (никель Ni – 29 %, кобальт Co – 17%, железо Fe – 54%). Для осаждения сетки металла, ингибирующего процесс роста УНТ, на вольфрамовую спираль помещалась медная навеска. Спираль нагревалась до 1480 °С для ковара и до 1250 °С для меди. Расстояние от испарителя до кремниевой подложки во всех экспериментах составляло 10 см.

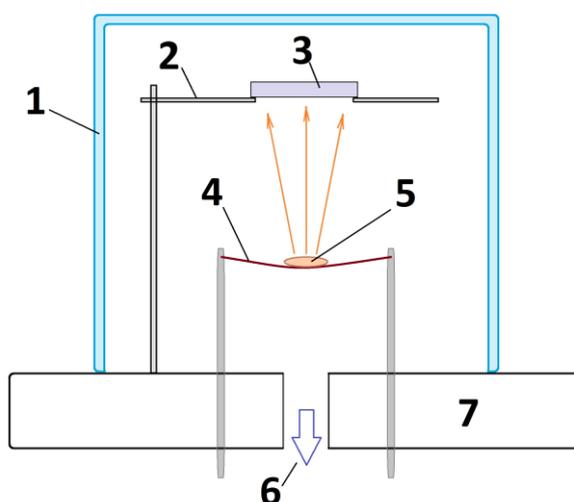


Рис. 6. Схема установки по термическому вакуумному напылению.
1 – Стекланный колпак; 2 – Столик с отверстием для образца; 3 – Образец;
4 – Нагревательная спираль (испаритель); 5 – Испаряемый металл;
6 – Выход к диффузионному насосу; 7 – Корпус установки.

Нанесения металлических пленок проводилось в Лаборатории эпитаксиальных слоев ИХ СО РАН ведущим инженером-технологом Прохоровой С.А. на установке термического вакуумного напыления НВА Carl Zeiss Jena, производства Германия.

2.2.2. Магнетронное напыление металла

Проводилось осаждение медного покрытия методом вакуумного магнетронного напыления (рис. 7). Напыление проводилось на установке магнетронного напыления производства компании ОАО «Вакуумные системы».

Установка позволяет проводить осаждение тонких металлических покрытий на заранее подготовленные образцы при комнатной температуре, т.е. без дополнительного подогрева подложки. Данный параметр является необходимым и обязательным условием при проведении напыления на легко плавящиеся материалы, такие как полистирол.

Кремниевые подложки, с заранее нанесенным монослоем полистирольных шариков, размещались в вакуумной камере на вращающемся столике. Конструкция столика позволяет перемещать образцы в зону напыления и обратно. На первом этапе проводилась откачка камеры турбомолекулярным насосом до давления 7×10^{-3} Па. Затем с помощью газового натекавателя проводилось наполнение рабочей камеры аргоном марки ОСЧ до давления $5,3 \times 10^{-1}$ Па. Аргон выступает в качестве плазмообразующего газа, который подается в камеру с потоком, соответствующим скорости откачки насоса на установленном значении давления. После стабилизации давления в рабочей камере проводился поджиг плазмы и проводилось «холостое» распыление меди над свободной от образцов областью. Уровень мощности магнетрона на протяжении всего эксперимента был установлен на значении ~ 500 Вт. После стабилизации работы плазмы в область напыления перемещались образцы, и находились там в течение 15 минут. Расстояние от медной мишени до образцов составляло 15 см.

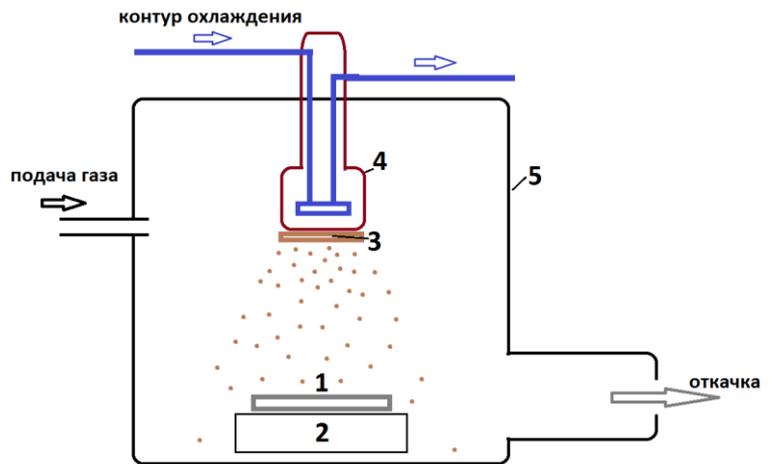


Рис. 7. Фотография (слева) и схема установки магнетронного напыления (справа).
На схеме обозначены:
 1 – образец; 2 – столик; 3 – металлическая мишень; 4 – магнетрон; 5 – вакуумная камера.

2.2.3. Лазерное профилирование массивов УНТ

Одним из возможных вариантов формирования разреженных структур из массивов ориентированных УНТ является методика профилирования поверхности массива УНТ излучением лазера. Локальный перегрев поверхностных областей образца при облучении его лазером достаточно высокой мощности приводит к выгоранию УНТ, тем самым изменяя структуру и морфологию образца.

В данной работе профилирование массивов УНТ на кремниевых подложках проводилось с использованием лазерной установки производства компании Winseal, Китай (рис. 8(а)). Установка создана на основе водоохлаждаемой CO₂-газовой трубки, генерирующей лазерное излучение с длиной волны 10 мкм и мощностью до 60 Вт. (рис. 8(б)).



Рис. 8. Фотография установки лазерного профилирования (а), используемая в установке CO₂ лазерная трубка (б).

Рабочая камера установки оснащена подвижным (по вертикали) столиком для фиксации образца и зеркальной системой подвода луча лазера. При помощи автоматизированной системы зеркал и фокусирующей линзы лазерное излучение с высокой точностью фокусируется на поверхности образца (рис. 9). Разрешающая способность составляет менее 30 мкм. С использованием автоматической подвижки лазерный луч описывает заданную траекторию с постоянной скоростью, тем самым обеспечивая равномерное воздействие на обрабатываемые участки образца. Мощность выходящего инфракрасного излучения можно контролировать с высокой точностью, тем самым добиваясь необходимого воздействия на образец. Максимальный размер обрабатываемой лазером области составляет 20×30 см.

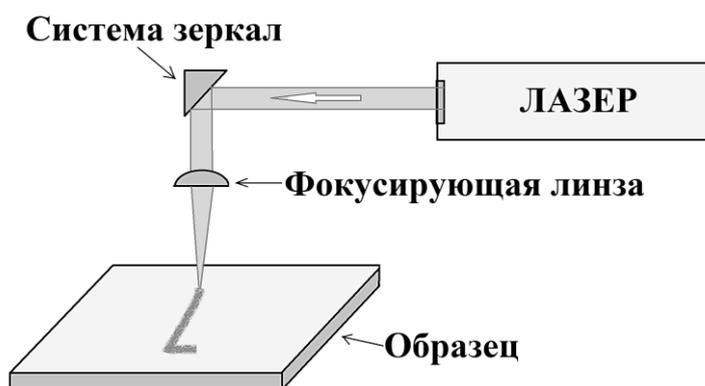


Рис. 9. Схема работы установки лазерного профилирования.

Массив ориентированных УНТ на кремниевой подложке размещался на подвижном столике установки на расстоянии 52 мм от основания фокусирующей линзы из оптически-прозрачного кварца. Головка лазерной установки с фокусирующей линзой размещалась над образцом и проводилось формирование лазером параллельных

линий на заданном расстоянии друг от друга, а затем проводились проходы лазером в перпендикулярном направлении с таким же шагом. Мощность лазера была установлена на уровне порядка 20 Вт. Скорость прохождения луча составляла 17 мм/с. По завершению лазерных проходов образец остывал на воздухе естественным путем.

2.2.4. Обработка массивов УНТ водородной плазмой

Обработка поверхности массивов УНТ проводилась методом плазменно-стимулированного осаждения из газовой фазы (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE CVD)) в микроволновом плазменном реакторе пониженного давления типа Astex со стандартной конфигурацией реакционного пространства [146, 147] без автономного подогрева подложки, при генерации плазмы микроволновым излучением частотой 2,45 ГГц (длина волны $1,2 \times 10^8$ нанометра) мощностью до 5 кВт (установка “Seki Technotron AX5250M”, Япония). Фотография и схема рабочей камеры реактора представлена на рис. 10.

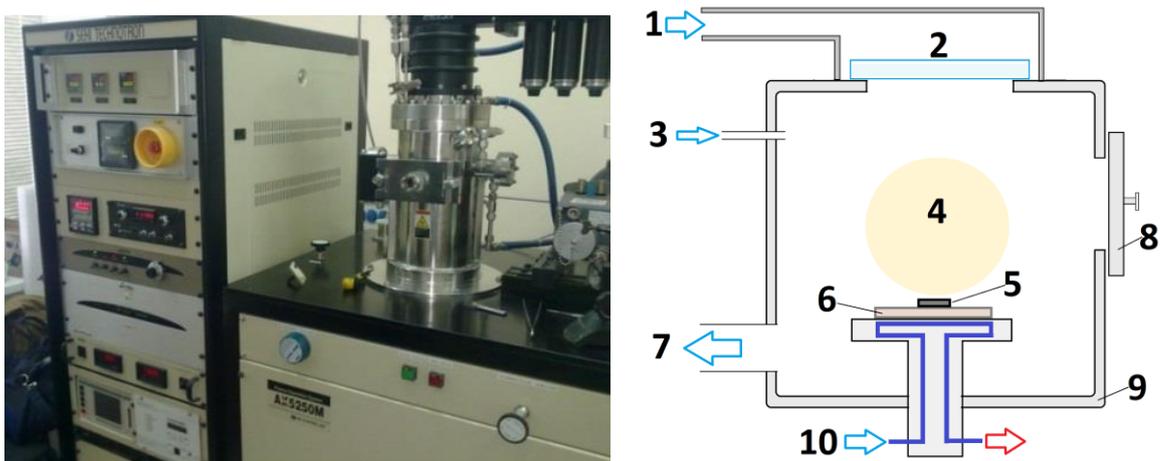


Рис. 10. Фотография и схема установки PE CVD.

Цифрами обозначено: 1 – микроволновой канал (от СВЧ генератора);
2 – оптически прозрачное кварцевое стекло; 3 – подача водорода; 4 – плазма; 5 – образец;
6 – молибденовый диск на охлаждаемом столике; 7 – выход к насосу; 8 – дверца;
9 – корпус рабочей камеры; 10 – водяное охлаждение.

Камера представляет собой стальной цилиндр высотой 30 см и диаметром 15 см. В центральной части находится водоохлаждаемый столик с посадочным гнездом под дисковый держатель подложки. Столик регулируется по высоте, что позволяет размещать в рабочей камере образцы различного размера, а также варьировать степень контакта образца с плазмой. Образцы располагались на молибденовом диске

толщиной 5 мм с посадочным местом, рассчитанным на подложку с максимальным диаметром ~50 мм. В верхней части реактора находится силовое кварцевое окно, предназначенное для герметизации камеры и для ввода микроволнового излучения. Основным плазмообразующим газом служил водород, поступающий из электрохимического водородного генератора «Спектр-60» с объемной скоростью 500 мл/мин. Перед проведением обработки, массивы УНТ располагались в камере, после чего проводилась поочередная откачка камеры (до давления $\sim 5 \times 10^{-2}$ Па.) с напуском водорода до давления $\sim 8 \times 10^3$ Па. Итерации проводились не менее двух раз с целью максимального замещения остаточных атмосферных газов во внутренней части реактора. При проведении обработки массивов УНТ водородной плазмой рабочее давление в камере составляло $\sim 8 \times 10^3$ Па. Температура образца во время эксперимента измерялась оптическим пирометром и составляла порядка 850 °С.

2.3. Методы характеристики

2.3.1. Растровая электронная микроскопия

Измерения образцов методом РЭМ проводились к.х.н. Максимовским Е.А. в Лаборатории эпитаксиальных слоев ИНХ СО РАН на микроскопе JEOL JSM 6700F и в Институте горного дела СО РАН на приборе Hitachi S-3000N. Исследуемые образцы размещались на токопроводящей подложке (фиксация образцов проводилась с помощью токопроводящей углеродной липкой ленты). Ускоряющее напряжение варьировалось от 5 до 20 кВ, разрешающая способность микроскопа JEOL JSM 6700F составляла 10 нм. Образцы ориентированных УНТ закреплялись на специальном держателе и помещались в вакуумную камеру микроскопа. Для определения структурных особенностей массива УНТ и наличия примесных фаз (частицы катализатора, аморфный углерод и т.д.) для каждого образца снималось не менее 15 изображений различного увеличения.

Исследование образцов методом РЭМ высокого разрешения было выполнено под руководством доктора Чувилина А.Л. на базе научно-исследовательского комплекса CIC nanogune, Сан-Себастьян, Испания. Эксперименты проводились на микроскопах DUAL-BEAM FIB/FEI HELIOS 450S и DUAL-BEAM FIB/FEI HELIOS 600, которые позволяют регистрировать структуру поверхности образца одновременно в

двух модах: при регистрации вторичных электронов и при регистрации отраженных электронов. Дополнительная система фокусировки вторичных электронов позволяет снимать микрофотографии при ускоряющем напряжении ~ 1 кВ, что позволяет избежать «просветки» поверхностных слоев материала и добиться высокого пространственного разрешения изображения поверхности (~ 1 нм). В режиме отраженных электронов на микрофотографии можно отличить частицу металлического катализатора от углеродной матрицы из-за более высокой отражающей способности тяжелых атомов.

Все используемые в работе электронные микроскопы были оборудованы системами ЭДС анализа. Метод позволил оценить локальный элементный состав на поверхности образца с высокой точностью. Основа метода заключается в регистрации характеристического рентгеновского излучения с поверхности образца, находящегося под электронным пучком.

В результате статистической обработки РЭМ изображений исследуемых образцов были установлены величины толщин массивов УНТ и ориентация УНТ в массиве, структура и диаметр УНТ, распределение катализатора как в самих трубках, так и по объему материала.

2.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование морфологии УНТ проводилось методом ПЭМ. Измерения проводились инженером Ищенко А.В. в Институте Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Ускоряющее напряжение составляло до 200 кВ, разрешающая способность до $1,4 \text{ \AA}$. Суспензия УНТ в этаноле диспергировалась ультразвуковым щупом и наносилась на медную сеточку.

2.3.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Исследование колебательной структуры УНТ было проведено методом спектроскопии КРС. Спектры были измерены доктором химических наук Колесовым Б.А. и инженером Кожемяченко С.И. в Лаборатории спектроскопии неорганических соединений ИНХ СО РАН.

Измерение проводилось на спектрометрах Spex 1877 Triple при возбуждении излучением аргонового лазера (линия 488 нм) мощностью 60 мВт. Излучение лазера

фокусировалось на образце в пятно с диаметром 1-3 мкм) и HORIBO «LabRAM HR Evolution» (длина волны возбуждающего лазера составляла 633 нм (He-Ne⁺ ионный лазер), мощность излучения составляла 1 мВт, излучение лазера фокусировалось на образце в пятно с диаметром 1-3 мкм). Спектры КРС были измерены в двух спектральных диапазонах, от 1000 до 2000 см⁻¹ и от 2000 до 3000 см⁻¹. Полученные спектры дополнительно обрабатывались путём вычитания линейного люминесцентного фона (при необходимости) и последующей нормировки.

2.3.4. Рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия

Исследования локального окружения атомов углерода методами РФЭС и NEXAFS были выполнены на Русско-Германском канале Берлинского центра синхротронного излучения (BESSY II, г. Берлин, Германия). Экспериментальная станция состоит из четырех камер. Первые две предназначены для хранения и распределения исследуемой серии образцов под вакуумом. Третья камера представляет собой вакуумную камеру диаметром порядка 50 см, в которой расположены системы напуска газов и обработки образцов. Четвертая камера является аналитической областью, в центре которой на подвижном манипуляторе располагается исследуемый образец. Аналитическая камера оборудована сферическим анализатором кинетической энергии электронов CLAM4. В центре первой камеры расположен шлюз для ввода держателя образцов и система манипуляторов. Накопительное кольцо работало при энергии 30 кэВ и токе около 200 мА. Затем образец укреплялся на специальном держателе, который с помощью системы передачи (трансфера) переносился с воздуха в препаративную камеру с давлением остаточных газов $\sim 10^{-7}$ Па, а затем передавался в измерительную камеру и устанавливался на манипуляторе.

Элементный состав определялся из обзорных РФЭС спектров, которые были измерены при энергии возбуждающих фотонов 830 эВ. Остаточное давление газов в аналитической камере спектрометра составляло 10^{-7} Па. Измерение C 1s спектров проводилось в интервале 280–310 эВ. Энергетическое положение спектров привязывалось по положению графитового максимума при 284,5 эВ или по линиям золота Au 4f_{7/2} при 84,0 эВ. Вычитание фона и разложение спектров на компоненты осуществлялось в рамках программы Casa XPS. Из полученных экспериментальных кривых вычитался фон по методу Ширли [148]. Компоненты спектра представляли собой смесь

Гауссовой и Лоренцевой функций, а для C 1s спектров образцов дополнительно использовали асимметричную функцию Дониака-Санджика [149].

NEXAFS-спектры были получены путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов. Все измерения спектров поглощения выполнены в сверхвысоком вакууме при давлении в измерительной камере не хуже 2×10^{-8} Па. В процессе измерений не наблюдалось заметных эффектов зарядки образцов при их облучении пучком монохроматизированного ультрамягкого рентгеновского диапазона 280–310 эВ. В процессе измерения образец располагался под углом $\sim 45^\circ$ к падающему пучку. Размер фокусного пятна составлял примерно 0.1×0.1 мм. Энергетическое разрешение монохроматора в области C K-края поглощения углерода (~ 285 эВ) составляло $\sim 0,1$ эВ. Спектры поглощения нормировались на падающий фотонный поток, который контролировался путем регистрации полного электронного выхода с чистой поверхности кристалла золота, установленного на держателе манипулятора.

2.3.5. Оптический спектрофотометр

Измерение спектр оптической плотности поглощения были проведены на спектрофотометре Shimadzu UV-3101 PC UV-vis-NIR. в лаборатории спектроскопии неорганических соединений научным сотрудником, Юшиной Ириной Викторовной. Технические характеристики прибора: спектральный диапазон: 190-3200 нм; разрешение: 0.1 нм; точность волнового числа: 0.1 нм; фотометрическая точность: 0.1 %Т.

2.4. Измерение автоэмиссионных свойств

2.4.1. Одноэлектродная установка измерения автоэлектронной эмиссии со смотровым окном

Измерение эмиссионных характеристик полученных образцов было произведено в диодном режиме на установке [150], разработанной сотрудником Лаборатории физикохимии наноматериалов кандидата физико-математических наук Гусельникова А.В. (ИНХ СО РАН, рис. 11). Установка состоит из вакуумной измерительной камеры, вакуумного поста (включающего в себя форвакуумный насос, диф-

фузионный насос с азотной ловушкой и систему вакуумных вентилей), а также высоковольтный часть и измерительный канал[151].

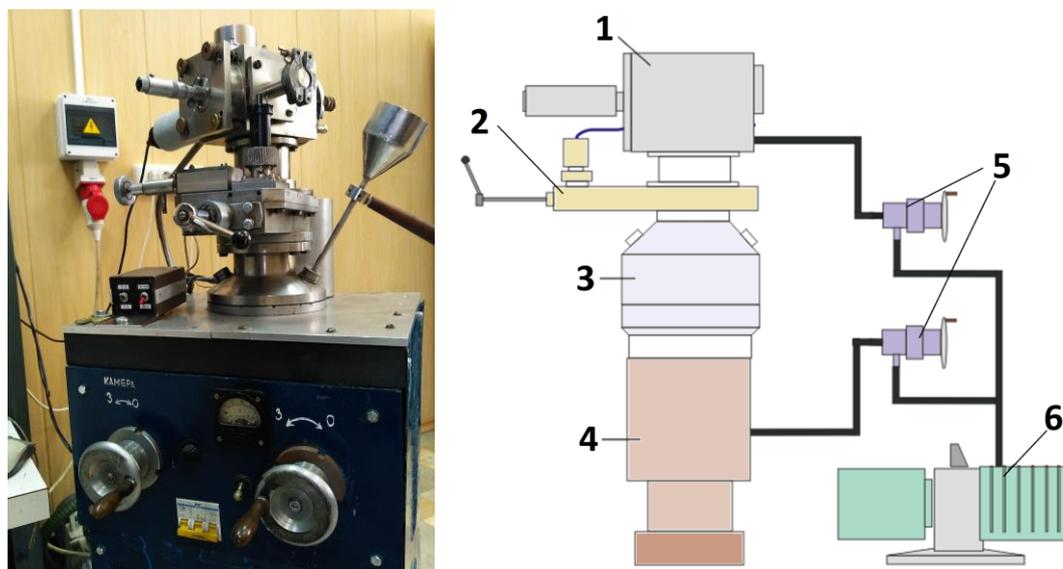


Рис. 11. Схематическое изображение экспериментальной установки измерения эмиссионных свойств материалов.

Цифрами обозначены: 1 – измерительная камера; 2 – шибер; 3 – азотная ловушка; 4 – диффузионный насос; 5 – система вакуумных клапанов; 6 – паромасляный насос.

Внутри вакуумной измерительной камеры (давление в камере составляет порядка $8 \cdot 10^{-2}$ Па) располагались анод (ITO стекло) и подвижный катод (рис. 12). К подвижному электроду с помощью проводящего углеродного или медного скотча приклеивался образец. Расстояние между электродами измерялось с помощью микрометра. Для определения начала отсчета, т.е. того момента, когда два электрода соприкасаются друг с другом, между ними проводилось измерение сопротивления с одновременным изменением расстояния. Показание микрометра, при котором сопротивление между электродами минимально – считается нулём. После определения нуля, подвижный электрод отводился от другого на расстояние ~ 1500 мкм, и проводилось измерение тока эмиссии с образца. Ток эмиссии с поверхности скотча обнаружен не был. Площадь образцов во всех экспериментах составляла 100 мм^2 .

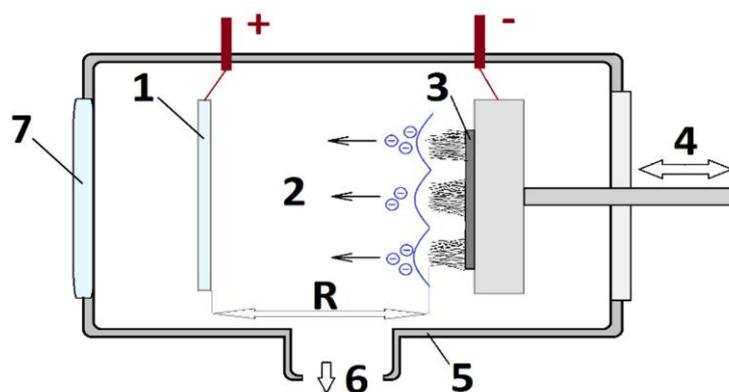


Рис. 12. Схема измерительной камеры

На схеме обозначено: 1 – анод (ITO стекло); 2 – эмиссия электронов; 3 – массив УНТ на кремниевой подложке; 4 – микроманипулятор; 5 – вакуумная камера; 6 – выход к насосу; 7 – окно; R – расстояние между поверхностью катода (массив УНТ) и анодом.

Между электродами подается напряжение заданной амплитуды, формы и частоты. Значение тока автоэлектронной эмиссии исследуемых образцов выводится на компьютер в виде таблицы. Источником высокого напряжения служит блок питания ТВ-2, с максимальным выходным напряжением 1500 В и током 60 мА. Высоковольтный усилитель формирует сигнал различной формы с большой амплитудой выходного напряжения (до 1450 В). Переменная составляющая сигнала подается с универсального цифрового генератора. Постоянная составляющая задается непосредственно на высоковольтном усилителе. Форма выходного сигнала контролируется осциллографом. Минимальный регистрируемый ток составлял $\sim 0,1$ нА.

Общая погрешность измерений складывается из погрешности измерения расстояния между электродами (~ 5 мкм), погрешности аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и измерительной аппаратуры, а также структурными особенностями образца. В итоге, общая погрешность измерений оценена на уровне ~ 5 %.

Важной особенностью данной установки является наличие окна в измерительной камере. Окно расположено напротив исследуемого образца, что позволяет при использовании ITO стекла с нанесенным люминофорным покрытием визуально наблюдать за однородностью автоэлектронной эмиссии с поверхности образца. Для фиксации свечения люминофора к установке была интегрирована цифровая камера Sony.

2.4.2. Двухэлектродная установка измерения автоэлектронной эмиссии

Для проведения измерения автоэлектронной эмиссии с образцов, требующих повышенные нормы на степень разряжения измерительной камеры и на уровень напряженности электрического поля, была разработана и собрана двухэлектродная автоэмиссионная установка (рис. 13). Разработка установки проводилась с учетом полученного опыта работы на предыдущей установке.

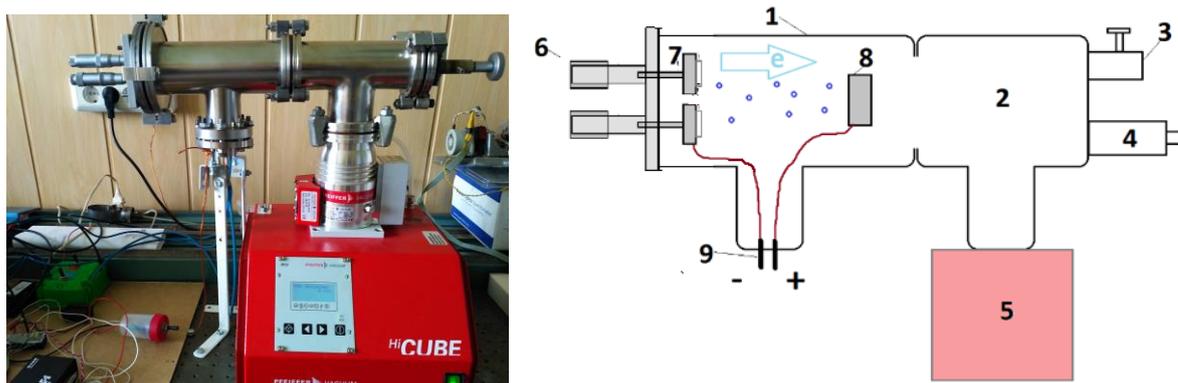


Рис. 13. Фотография (слева) и схема (справа) двухэлектродной установки измерения автоэлектронной эмиссии.

На схеме обозначены: 1 – Измерительная камера; 2 – Вакуумная камера; 3 – Натекатель; 4 – Датчик давления; 5 – Турбомолекулярный насос; 6 – Двухэлектродный манипулятор; 7 – Токпроводящий стол с исследуемым образцом; 8 – Анод; 9 – Электрический ввод в вакуумную камеру.

Главным основополагающим отличием новой установки измерения автоэлектронной эмиссии является оснащение турбомолекулярным насосом, позволяющий создавать разряжение в камере до $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па, а также создание высоковольтной (до 6000 В) и высокочастотной (до 1000 Гц) двухканальной системой подачи высокого напряжения. Таким образом, использование разрежения порядка 10^{-3} Па позволяет проводить многократное тестирования образца при наличии незначительного окислительного процесса, приводящего к разрушению УНТ в массиве. Также важным параметром является переход на возбуждающее напряжение до 6 кВ, что позволяет проводить измерения ВАХ на большем расстоянии (порядка миллиметров) при сохранении напряженности поля на прежнем уровне. Данная доработка позволит нивелировать вклад неравномерности эмитирующей поверхности микронного характера по сравнению с миллиметровым зазором между катодом и анодом.

Установка состоит из двух камер (измерительной и вакуумной), соединенных между собой. В измерительной камере расположены два независимых измерительных канала, которые при необходимости могут быть объединены в одну цепь. Каждый канал имеет независимые подвижки, позволяющие с микронной точностью устанавливать расстояние между поверхностью массива УНТ и общим плоским анодом (медная пластина). Вакуумная камера представляет собой блок, состоящий из выводов для подключения газонатекательной аппаратуры и выхода на турбомолекулярный насос фирмы Hi Cube.

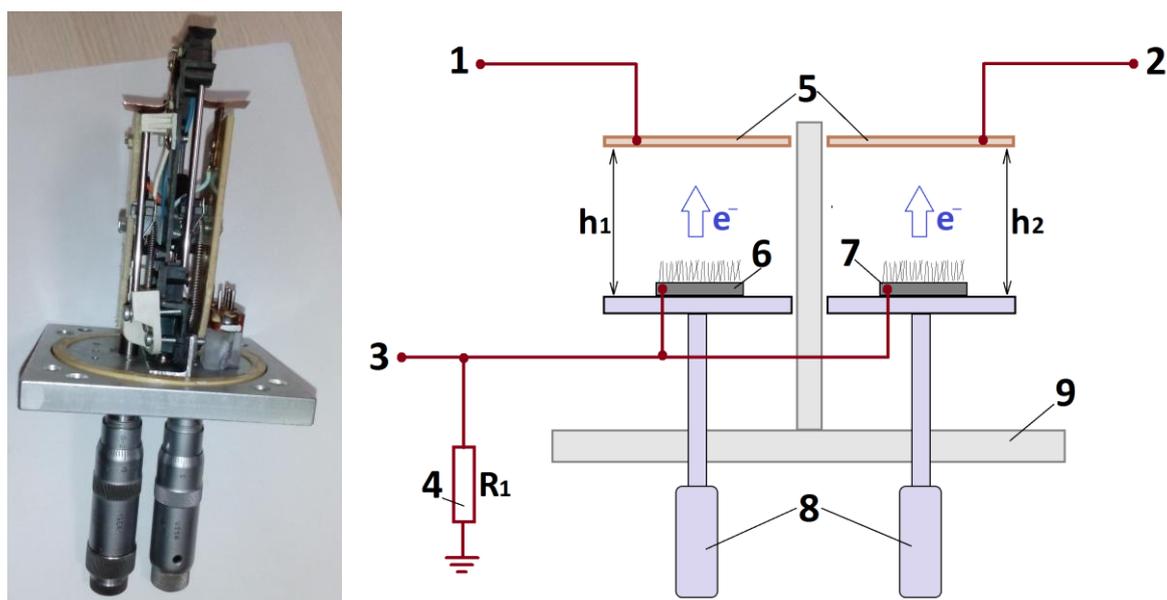


Рис. 14. Двойной манипулятор для проведения автоэмиссионных измерений (фотография и схема).

Цифрами обозначены: 1 – положительный потенциал от высоковольтного блока №1; 2 – положительный потенциал от высоковольтного блока №2; 3 – выход на АЦП; 4 – резистор сравнения ($R1 = 10 \text{ кОм}$); 5 – плоские медные аноды для первого и второго канала; 6 – образец №1; 7 – образец №2; 8 – механические микроманипуляторы для регулировки расстояния между катодом и анодом (h_1 и h_2); 9 – силовой корпус манипулятора из нержавеющей стали.

В центральной части измерительной камеры находится съемный двухэлектродный манипулятор (рис. 14). Для проведения автоэмиссионных измерений, исследуемые образцы приклеиваются на двусторонний токопроводящий скотч на подвижные электроды канала №1 и канала №2. Электроды находятся на расстоянии порядка 3 см друг от друга и разделены диэлектрическими пластинами. Расстояние между поверхностью массива УНТ и плоским анодом изменяется с помощью двух микроманипуляторов. Такая конструкция позволяет проводить измерения ВАХ двух независимых образцов при одной загрузке.

В качестве высоковольтных и высокочастотных источников напряжения были выбраны модули Ultravolt (США), позволяющие работать на частотах до 1 кГц при максимальной амплитуде напряжения до 6 кВ.

Для подачи сложного по форме сигнала использовался программируемый генератор частоты фирмы Owon AG 1022. Возможность формирования сложных по форме сигналов позволяет проводить эксперименты с взаимодействующими между собой эмиттерами. В качестве АЦП модулей использовались два блока с максимальной частотой 120 кГц на канал. Использовались четыре канала с частотой 60 кГц на каждый (суммарно 240 кГц). Данный запас по частоте позволяет получать зависимости ВАХ с высокой плотностью экспериментальных точек.

Для уменьшения емкостных наводок при работе с высокочастотным переменным высоковольтным источником напряжения, конструкция установки адаптирована под минимальные длины как высоковольтных проводников, так и измерительного тракта. Дополнительно, для максимального сокращения длины проводов измерительная часть, включающая резистор сравнения на 10 кОм, была встроена непосредственно в конструкцию подвижного манипулятора. Вся высоковольтная часть установки экранирована от измерительного канала, что позволяет уменьшить наводки.

Заключение к ГЛАВЕ 2

Во второй главе описаны экспериментальные установки и методики синтеза массивов ориентированных УНТ и их модификации, направленные на улучшение автоэмиссионных характеристик массивов УНТ. Отличительной особенностью установки CVD-синтеза массивов УНТ является возможность контроля роста нанотрубок в режиме *in situ*. В главе описаны методы, используемые для характеристики структуры образцов. Основными методами являются РЭМ и ПЭМ высокого разрешения, поскольку эти методы позволяют 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. Методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии исследовались состав и электронное строение модифицированных массивов УНТ. Описаны установки, используемые для измерения автоэмиссионных свойств полученных образцов, включая описание особенностей установок, которые необходимы для проведения более детального исследования автоэмиссионных характеристик исследуемых образцов.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. CVD-синтез массивов УНТ

Автоэмиссионные характеристики катодов определяются структурой массивов УНТ, главным образом высотой массивов, так как высота трубок влияет на коэффициент усиления электрического поля. Поэтому необходимо точно контролировать основные параметры синтеза, влияющие на высоту массива на кремниевой подложке: температуру синтеза, скорость подачи газа носителя и время синтеза. В ходе предыдущих исследований, проведенных совместно с инженером лаборатории № 404 Куреня А.Г, были определены оптимальные условия синтеза для используемого в данной работе CVD-реактора [152]. В настоящем исследовании параметры были уточнены для значений температуры, скорости потока газа носителя и времени синтеза для получения массивов с максимальной высотой, и, следовательно, с наилучшими автоэлектронными свойствами. Во всех экспериментах использовались кремниевые подложки, была зафиксирована скорость подачи реакционной смеси на уровне 0,1 мл/мин, подложки для синтеза УНТ всегда были установлены по центру реактора на кварцевой лодочке в зоне с наименьшим градиентом температур, газовые потоки подавались через форсунку, положение которой было зафиксировано.

3.1.1. Влияние параметров CVD-синтеза на рост массивов УНТ

Для определения температуры, обеспечивающей рост УНТ с максимальной скоростью (при прочих равных параметрах), были проведены синтезы в интервале температур 700-900 °С с шагом 50 °С. Реактор герметично собирался, из него откачивался воздух, печь разогревалась до требуемой температуры. После этого объём реактора заполнялся аргоном до атмосферного давления. Кремниевые подложки размером 10×10 мм размещались в зоне синтеза. Ферроцен растворялся в толуоле (2% по массе) и реакционная смесь вводилась в объём реактора с помощью устройства впрыска. Синтез проводился в течение 2 часов, после чего реактор охлаждался до комнатной температуры.

В результате синтеза на кремневых подложках и стенках кварцевой трубы формировался массив УНТ чёрного цвета. Боковые сколы массива УНТ, сформированных на кремниевых подложках, были исследованы методом оптической микро-

скопии (рис. 15, сверху). При температуре синтеза ~ 700 °С массив УНТ имеет малую толщину и характеризуется плохой упорядоченностью УНТ. Повышение температуры до 750-800 °С приводит к выраженной ориентации УНТ перпендикулярно поверхности подложки. Увеличение температуры до 900 °С приводит к резкому уменьшению толщины массива УНТ. Наибольшая высота массива УНТ ~ 1 мм была получена при температуре 800 °С (рис. 15, внизу). Таким образом, для достижения максимальной высоты синтезируемого массива УНТ все дальнейшие эксперименты были проведены при температуре 800 °С.

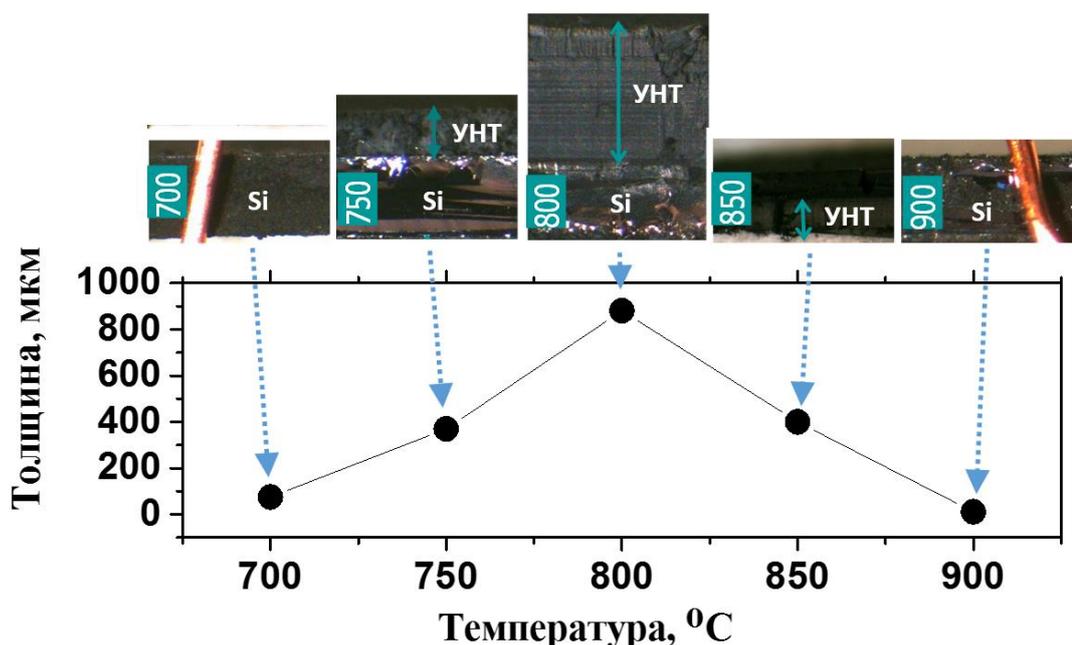


Рис. 15. Оптические микрофотографии торцов массивов УНТ, полученных при разных температурах (вверху). Зависимость толщины массивов УНТ от температуры (внизу).

Для того, чтобы определить, как влияет скорость потока газа носителя (аргон) на рост массивов УНТ надо сначала определить, как меняется температурный профиль печи под воздействием потока газа[153]. Эти измерения проводились с помощью платина – платина-родиевой термопары (примесь родия 10%). Отклонение температуры от установленного значения (800 °С) промерялось в центральной зоне реактора с шагом один сантиметр. Максимальное значение скорости потока аргона было установлено на уровне 250 мл/мин. Результаты измерений представлены на рис. 16. Из графика видно, что зона максимальной температуры смещается по направлению движения потока газа. Неравномерный температурный профиль и смещение его при

подаче потока газа, приведет к изменению концентраций паров реакционной смеси и изменению условий для их разложения.

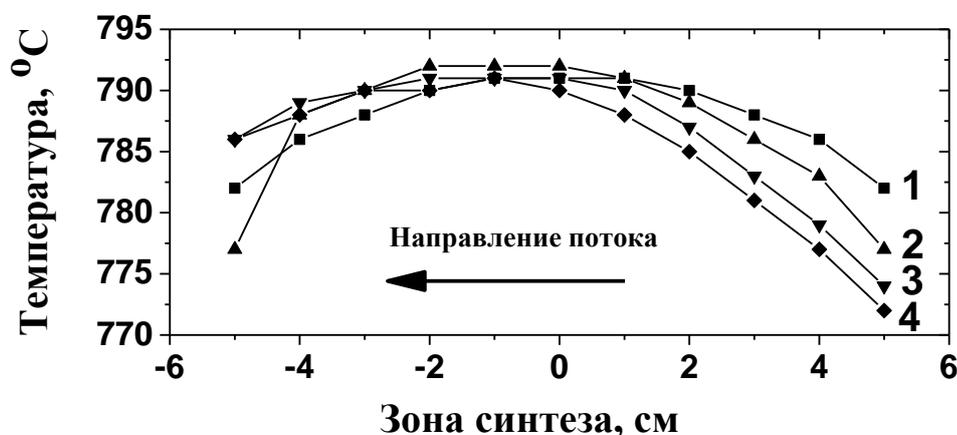


Рис. 16. Изменение температуры внутри ректора при разных значениях скорости потока газа носителя: 1 – температурный профиль без потока газа носителя; 2 – при потоке 150 мл/мин; 3 – при потоке 200 мл/мин; 4 – при потоке 250 мл/мин.

Синтез УНТ проводился при скоростях потока 150, 200 и 250 мл/мин. Остальные параметры синтеза (температура, время синтеза, состав реакционной смеси, длительность впрыска и др.) были одинаковыми во всех экспериментах данной серии. Для исследования влияния градиента концентраций углеродсодержащих соединений по длине реакционной зоны были проведены измерения толщин массивов УНТ, выросших в одном синтезе на 6-ти подложках, расположенных в реакционной зоне на расстоянии 1 см друг от друга. Центр лодочки совпадал с центром реактора. На краях кварцевой лодочки наблюдалось отклонение температуры от нормы на 5-10 °C со смещением температурного профиля по направлению потока газа (рис. 16). Оптические фотографии подложек с массивами УНТ, полученных при разных скоростях потока газа-носителя, а также графическая обработка экспериментальных данных, представлены на рис. 17.

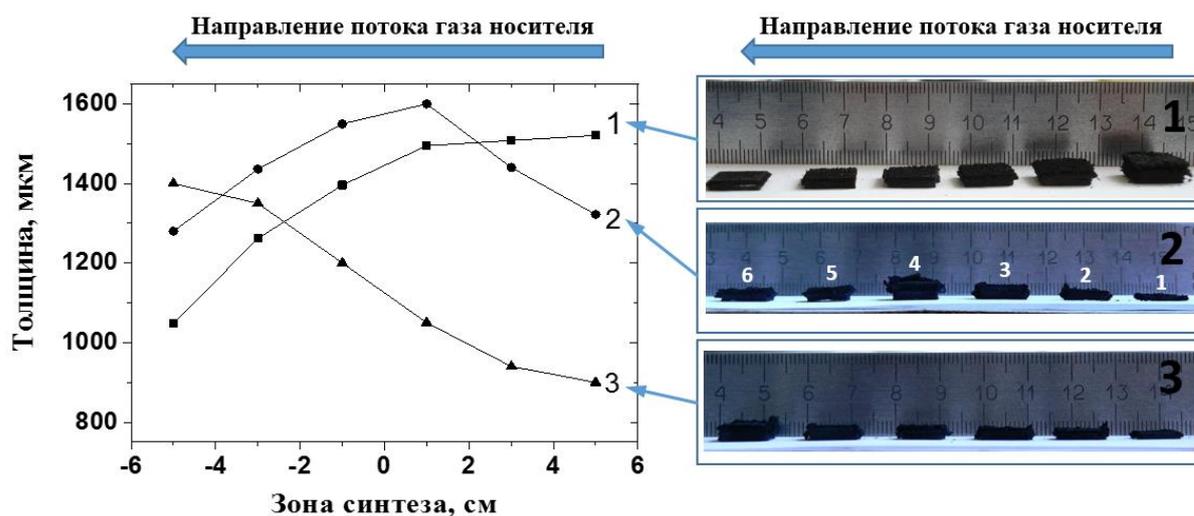


Рис. 17. Зависимость толщины массива от расположения подложек в реакторе при разных скоростях потоках газа носителя (слева): 1 - 150 мл/мин, 2 - 200 мл/мин, 3 - 250 мл/мин. Оптические микрофотографии массивов УНТ, синтезированных при разных скоростях потока газа носителя (справа): 1 - 150 мл/мин, 2 - 200 мл/мин, 3 - 250 мл/мин.

При скорости потока-газа носителя 150 мл/мин толщина массива УНТ уменьшается от первой подложки (ближней к инжектору) к последней подложке (рис. 17). Это можно объяснить тем, что наибольшая концентрация реакционной смеси и ее распад наблюдаются в начале реактора. При потоке газа-носителя 200 мл/мин зона наибольшей концентрации продуктов распада углерода и металлического катализатора сместилась к центру реактора. Поэтому массивы УНТ с наибольшей толщиной сформировались на средних подложках. При повышении скорости потока газа-носителя до 250 мл/мин реакционная смесь частично пролетает зону, в которой расположены подложки, и распадается в конце реактора. Это способствует увеличению толщины массива УНТ на последней подложке.

Таким образом, для дальнейших экспериментов была выбрана скорость потока газа носителя – 200 мл/мин. Подложки располагались в центральной зоне, соответствующей максимальной высоте массива УНТ при этой скорости потока газа носителя.

3.1.2. Определение скорости роста массивов УНТ в режиме реального времени с помощью системы фотографической регистрации.

Для оценки скорости роста массива УНТ на всех стадиях синтеза была проведена фиксация изображения торца подложки с помощью системы фото-регистрации. Это позволяет более детально оценить кинетику роста массива УНТ. Распыление и

испарение реакционной смеси (2 % раствор ферроцена в толуоле) проводилось через форсунку, расположенную в зоне реактора нагретой до 200 °С. В данной зоне пары реакционной смеси подхватывались газом носителем и переносились в высокотемпературную зону реактора, где осуществлялся рост массивов УНТ. Скорость ввода реакционной смеси контролировалась контроллером впрыска (0,1 мл/мин). Температура синтеза составляла 800 °С, скорость потока газа носителя – 200 мл/мин. Эксперимент проводился в течении 2,5 часов.

Фотографии образцов делали с интервалом 2 мин. На рис. 18 приведены типичные фотографии, полученные в эксперименте в начале синтеза и через 40 минут. Оценка толщины массива УНТ проводилась по фотографиям, сделанным с интервалом 10 мин. На резкость получаемых изображений влияет рост массивов УНТ на торце кремниевой подложки, при этом фокусное расстояние уменьшается. Это приводит к незначительному ухудшению качества получаемых изображений при продолжительном синтезе, что можно увидеть на рис. 18 (б) (небольшое размытие картинки в зоне торца подложки и лодочки).

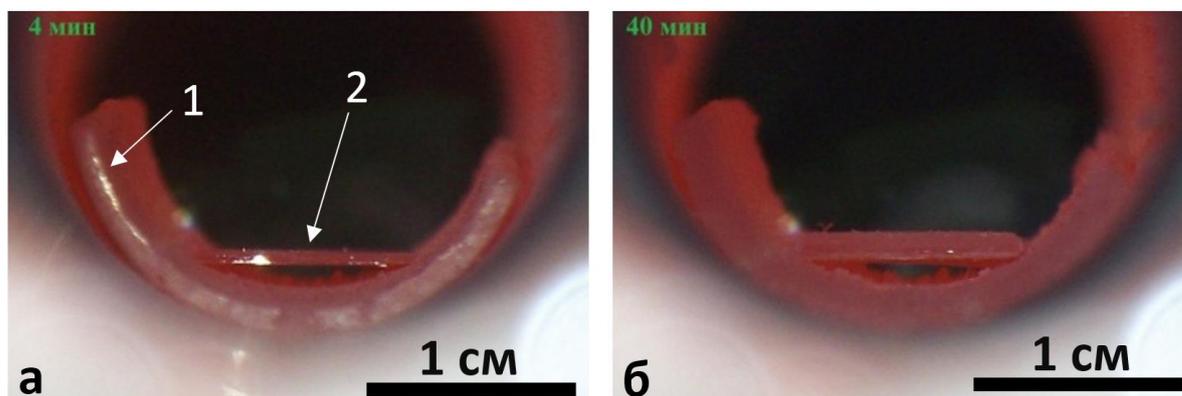


Рис. 18. Фотографии торца кремниевой пластины во время роста массива УНТ.
а) торец кремниевой подложки через 4 минуты после начала синтеза;
б) торец кремниевой подложки после 40 минут синтеза.
 Цифрами обозначено: 1 – кварцевая лодочка; 2 – торец кремниевой подложки.

Экспериментальная зависимость толщины массива УНТ от времени синтеза показана на рис. 19. Начальный этап роста можно приближенно описать следующим уравнением:

$$l = Ae^{Bt} + C, \quad (9)$$

где: l – толщина массива УНТ; t – время синтеза; A , B , C – константы, зависящие от типа реактора (на рис.18 данная зависимость представлена зеленой пунктирной линией). Наличие перегибов на кривой скорости роста массива УНТ вызван сменой меди-

цинских шприцов с реакционной смесью используемых в контроллере впрыска. Средняя скорость роста массива УНТ равна 0,5 мм/ч (на графике красная аппроксимирующая прямая).

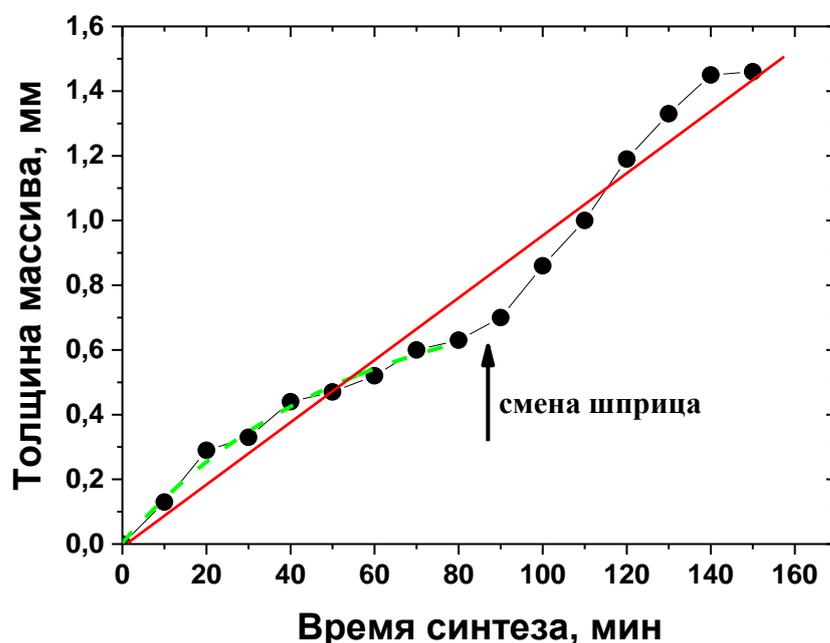


Рис. 19. Скорость роста массива УНТ.
Красной линией обозначена аппроксимирующая прямая средней скорости роста массива УНТ. Зеленой пунктирной линией обозначена зависимость начального этапа роста УНТ (уравнение 9).

Для получения массивов УНТ большей толщины была проведена серия длительных экспериментов продолжительностью до 4 часов. При длительности процесса более 3,5 часов происходило накопление осевшего углерода на стенках кварцевого реактора, что затрудняет извлечение образцов из реактора. Анализ экспериментальных данных показывает, что зависимость толщины массива ориентированных УНТ от длительности синтеза имеет нелинейный экспоненциальный характер на промежутке синтеза, соответствующего подачи реакционной смеси с одного шприца (рис. 19). Уменьшение скорости роста связано с тем, что лимитирующей стадией данного процесса является скорость диффузии углеродсодержащих молекул (толуола, обеспечивающего рост УНТ, и ферроцена, являющегося источником катализатора) сквозь уже сформировавшиеся слои массива УНТ. При увеличении толщины массива УНТ доступ углеводородов к наночастицам катализатора, находящихся на поверхности подложки от которой осуществляется рост нанотрубок, затрудняется. В результате, скорость роста УНТ снижается.

3.1.3. Характеризация полученных структур

В дальнейших исследованиях использовались массивы УНТ, полученные при параметрах, обеспечивающих максимальную высоту структуры. Температура составляла 800 °С; скорость потока газа носителя – 200 мл/мин, время синтеза – 1 час. Как показано в 3.1.2 при этих параметрах из 2% раствора ферроцена в толуоле получают массивы наибольшей высоты (~ 500 мкм) с малым разбросом по высоте.

Полученные массивы УНТ были характеризованы методами РЭМ, ПЭМ и спектроскопии КРС. РЭМ микрофотографии торца массива УНТ на кремниевой подложке представлены на рис. 20 (а). После проведения часового CVD-синтеза высота массива УНТ составляет порядка 550 мкм. Массив равномерно распределен по поверхности кремниевой подложки, что подтверждает равномерную кинетику роста УНТ во внутренней и внешней части кремниевой подложки.

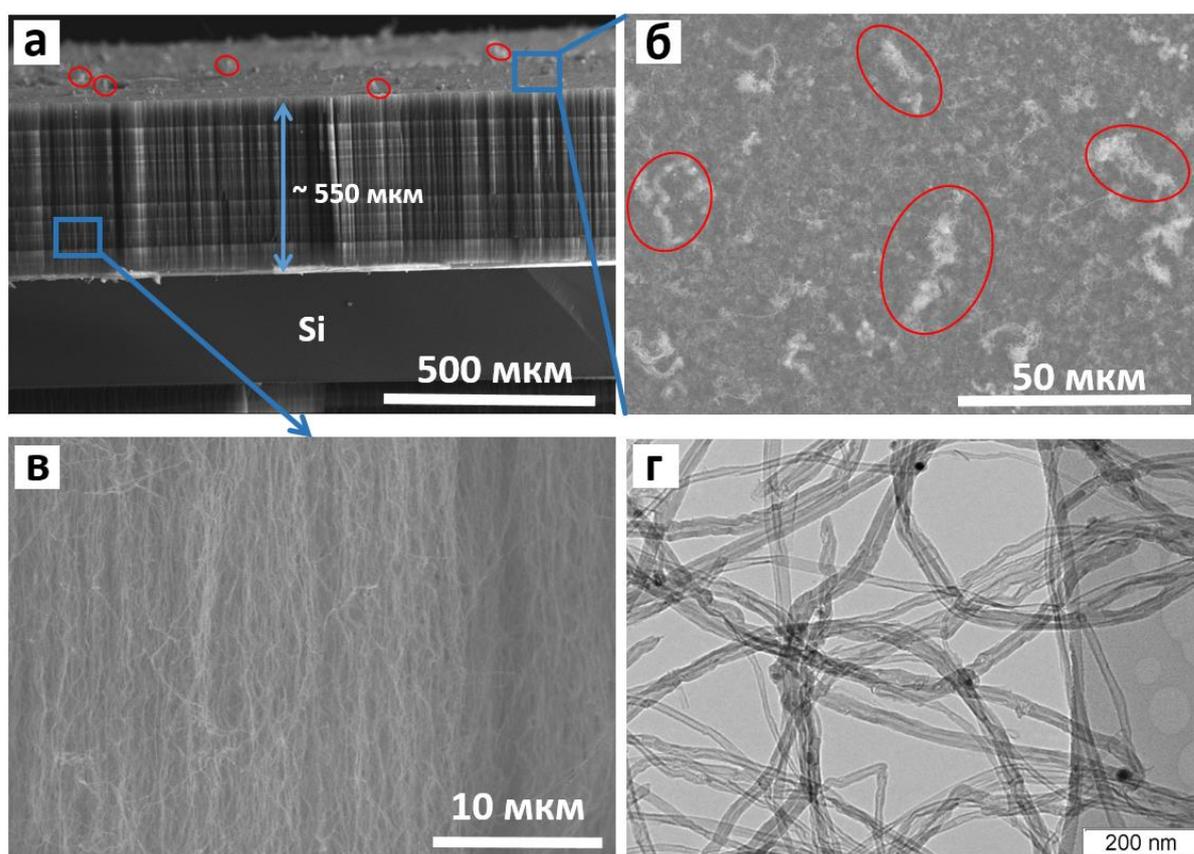


Рис.20. а, б, в - микрофотографии торца и поверхности массива УНТ, полученные методом РЭМ; г – микрофотография УНТ, полученной методом ПЭМ. Параметры синтеза: температура – 800 °С; скорость потока газа носителя – 200 мл/мин, время синтеза 1 час. Красными кружками обозначены выпирающие пучки из УНТ.

На микрофотографии РЭМ высокого разрешения поверхности массива УНТ (рис. 20. (б)) видны перепутанные УНТ. На поверхности УНТ образовали плотную

сеть из слабо ориентированных УНТ. Наблюдаются незначительно выступающие над поверхностью пучки из УНТ (рис. 20 (а,б) – обозначены красными кружками). Однако детальное рассмотрение внутренней структуры массива УНТ демонстрирует наличие хорошо ориентированных трубок (рис. 20 (в)). Исследование УНТ методом ПЭМ показало наличие многослойных УНТ со средним диаметром 30-60 нм (выборка и подсчет диаметра проводилось по более чем 10 микрофотографии ПЭМ).

На рис. 21 приведен типичный спектр КРС синтезированного массива УНТ, демонстрирующий наличие в образце многослойных УНТ высокого качества. Спектр демонстрирует наличие характерных для многослойных УНТ мод (D, G и 2D). Также характерным для многослойных УНТ является отсутствие «радиально дышащих» мод в области спектра до 500 см^{-1} . Максимум G при 1580 см^{-1} демонстрирует тангенциальные колебания атомов графитовой сетки. Максимум D обычно проявляется в результате наличия дефектов в графитовой сетке. Отношение интенсивностей I_D/I_G обычно используют для характеристики дефектности углеродных наночастиц. Для синтезированных массивов, значение $I_D/I_G = 0.4$, что подтверждает высокое упорядочение атомов углерода в графитовых стенках УНТ. Наличие интенсивного максимума 2D (относительно D и G) также подтверждает хорошую графитизацию слоев в УНТ.

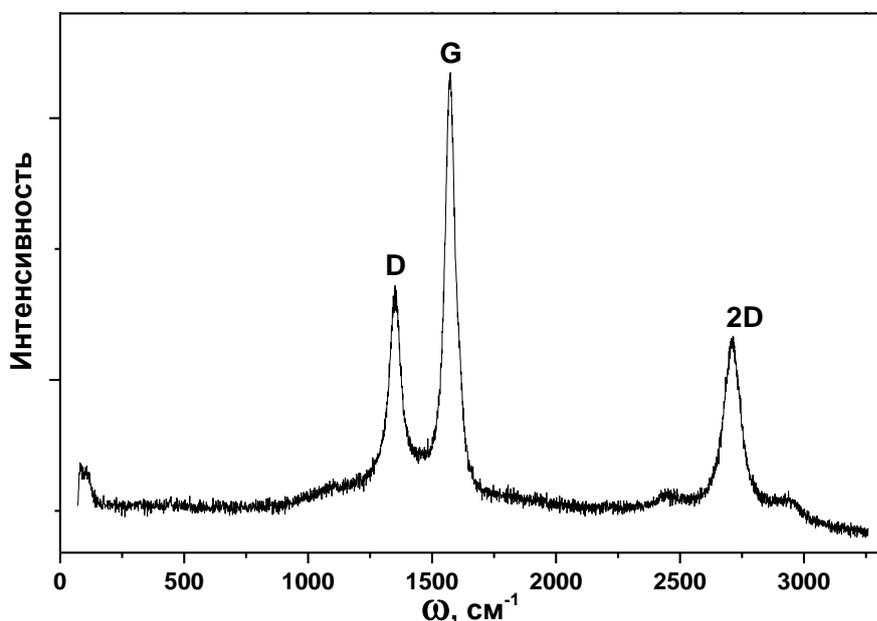


Рис. 21. Спектр КРС массива УНТ, синтезированного при следующих параметрах: температура – $800\text{ }^{\circ}\text{C}$; скорость потока газа носителя – 200 мл/мин ; время синтеза – 1 час .

3.1.4. Механизм формирования массивов УНТ

Механизм формирования УНТ представляет собой пиролиз углеводорода на каталитической наночастице переходных металлов главной подгруппы переходной группы. При пиролизе углеводорода углерод начинает диффундировать через наночастицу металла. Скорость диффузии зависит от состава катализатора, размера и формы каталитической наночастицы и температуры. Кроме того, можно разделить диффузию углерода по поверхности частицы и в ее объеме [40].

Для исследования каталитического слоя на поверхности кремниевой подложки были сделаны микрофотографии РЭМ высокого разрешения вблизи основания массива УНТ (рис. 22.).

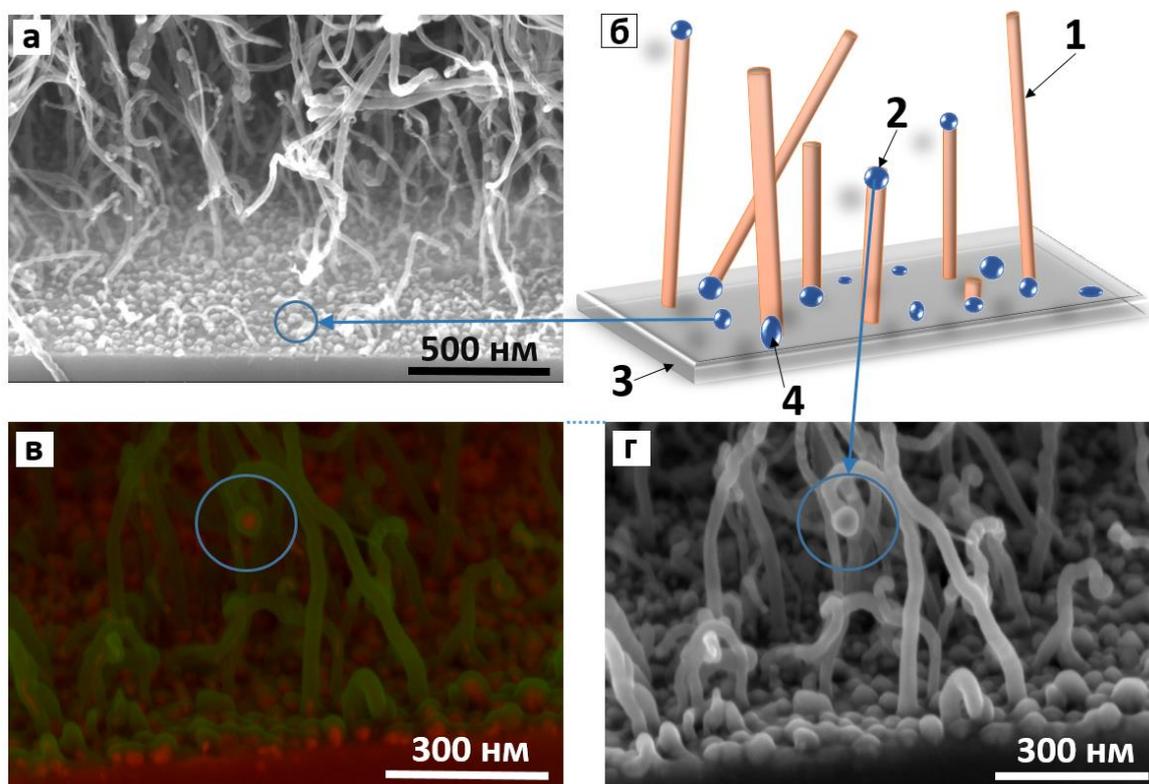


Рис. 22. Каталитический слой и УНТ на поверхности кремниевой подложки.

а, б – РЭМ-микрофотография и схема формирования начального этапа роста массива УНТ на кремниевой подложке.

Цифрами на схеме обозначены: 1 – УНТ, 2 – каталитическая частица вершинного роста УНТ; 3 – кремниевая подложка; 4 – каталитическая частица корневого роста УНТ; в, г – РЭМ микрофотографии каталитической поверхности роста массива ориентированных УНТ. Микрофотография (в) является суперпозицией двух изображений, полученных в режиме вторичных электронов и в режиме отраженных электронов; микрофотография (г), полученная в режиме вторичных электронов.

На микрофотографиях РЭМ видна поверхность кремниевой подложки, покрытая слоем каталитических частиц, на которых происходит рост УНТ (рис. 22(а)). Из

анализа микрофотографий процесс формирования массива можно представить следующим образом. Под действием поддерживаемой в реакторе высокой температуры на поверхности подложки происходит распад молекул ферроцена. Диффундируя по поверхности подложки, атомы железа агломерируются в наночастицы. При увеличении размера наночастиц до ~ 10 нм и достижении предела насыщения по углероду (за счет распада молекул углеводорода на катализаторе) начинается рост УНТ (схематически процесс начала роста представлен на рис. 22 (б)). Также на начальном этапе роста УНТ присутствуют два механизма роста: корневой и вершинный. Данное положение хорошо подтверждается микрофотографиями РЭМ высокого разрешения каталитической поверхности (рис 22 (в, г)). Фотографии были получены с использованием разных методов регистрации. Изображение на рис. 22(в) есть суперпозиция двух изображений, полученных в режиме вторичных электронов и в режиме отраженных электронов, а микрофотография рис. 22(г) получена в режиме регистрации вторичных электронов. Видно, что катализатор (красные частицы), расположены как у основания трубок, на подложке (корневой рост), так и на вершине отдельных УНТ (вершинный рост). В нашем случае преобладает корневой рост, так как при длительном синтезе частицы катализатора, генерирующие трубку, со временем деградируют и зарастают углеродом, и рост трубы прекращается.

Дальнейшие этапы роста массива УНТ представлены на рис. 23. На начальном этапе роста УНТ, когда концентрация каталитических наночастиц низкая, УНТ растут в разных направлениях (рис. 23(а)). Затем, при повышении плотности УНТ в формирующемся массиве, происходит их взаимное отталкивание и выпрямление (рис. 23(б)). Увеличение высоты массива приводит к понижению эффективности доступа паров органических соединений и ферроцена к поверхности подложки. На этом этапе формирования происходит деградация каталитических частиц при одновременном затруднении доступа углеводородов к ним, в результате рост УНТ замедляется и в определенный момент времени прекращается. Последующая инъекция новой порции реакционной смеси (повышение концентрации паров соединений, обеспечивающих рост УНТ) приводит к формированию на подложке нового слоя каталитических частиц, и рост УНТ возобновляется. Растущие от подложки УНТ поднимают массив ранее сформировавшихся нанотрубок (рис. 23(в)).

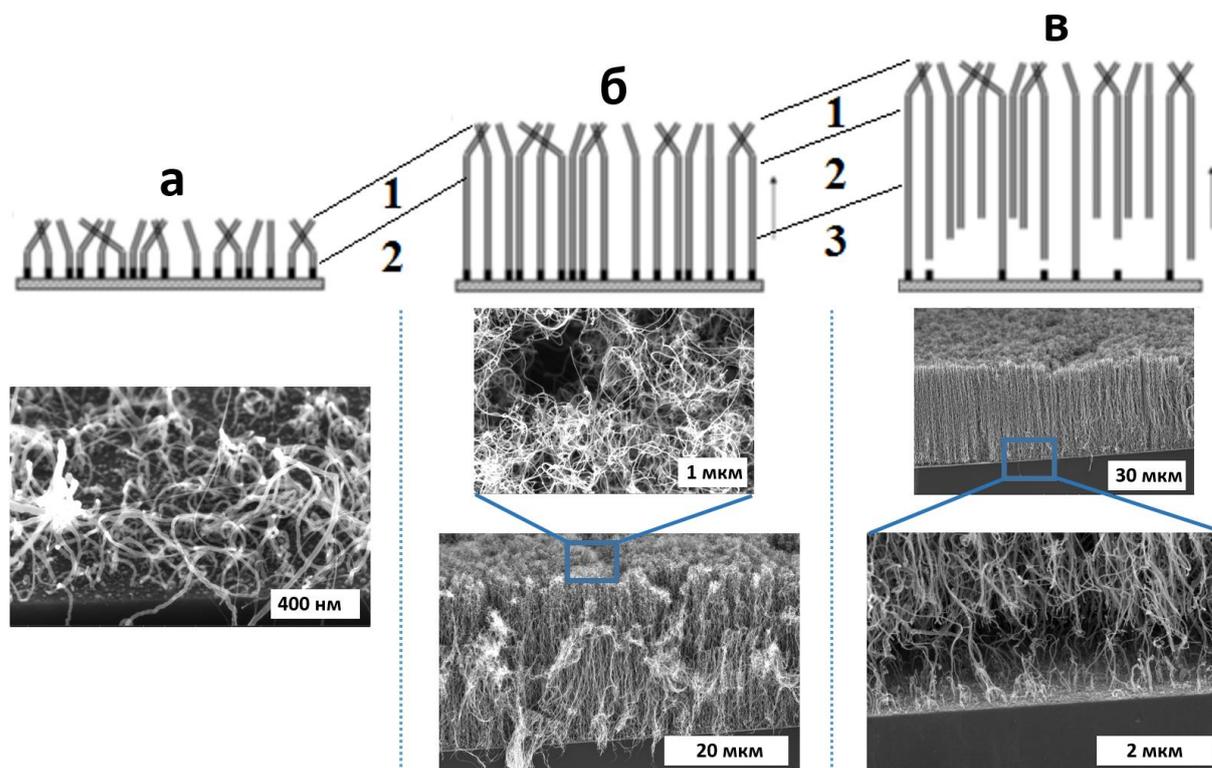


Рис. 23. Схема роста массива УНТ. *а* – начальный этап роста УНТ; *б* – формирование ориентированного массива УНТ. *в* – дальнейший рост массива УНТ

Стоит отметить, что процесс формирования УНТ очень критичен к внешним условиям и при малейших колебаниях параметров синтеза рост УНТ прекращается. Например, даже при непрерывной инъекции реакционной смеси может наблюдаться «автоколебательный» характер роста массивов УНТ. При недостаточной концентрации паров углеводородов требуется время для создания пресыщения каталитической частицы по углероду. При этом рост УНТ замедляется и затем снова начинается, выработывая запас накопленного углерода. Таким образом, чтобы обеспечить образование массивов длинных непрерывных УНТ требуется согласование режимов парциальных давлений и температуры.

3.2. Автоэлектронная эмиссия массивов УНТ

Проводилось исследование автоэмиссионных свойств [37] синтезированных массивов УНТ. Для получения автоэмиссионного тока на образец подавался пилообразный сигнал в диодном режиме с амплитудой 1500 В. На первом этапе проводилась оценка однородности автоэлектронной эмиссии по свечению люминофора, нанесенного на прозрачный анод. Для получения стабильного свечения люминофора частота

подаваемого сигнала была установлена на значении 30 Гц. В результате на люминофоре преимущественно люминесцировали области, соответствующие положению краев исследуемого массива УНТ (рис. 24). Данный результат хорошо согласуется с литературными данными и ранее был связан с экранированием электрического поля внутри образца из-за высокой плотности УНТ в массиве.

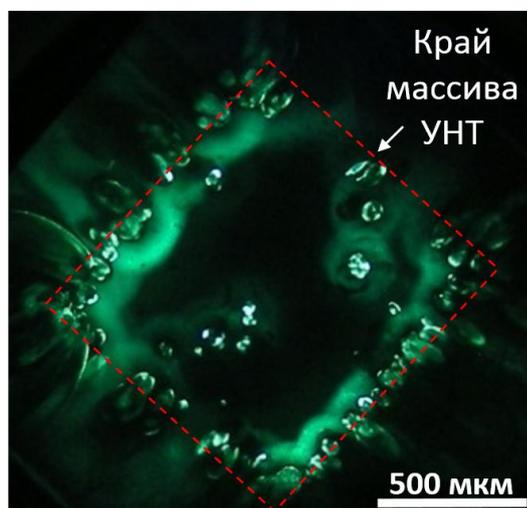


Рис. 24. Свечение люминофора, нанесенного на анод, которое было вызвано эмиссией электронов с поверхности массива УНТ. Пунктирной красной линией обозначены края кремниевой подложки с расположенной на ней массивом УНТ.

Для стандартизации полученных ВАХ и получения стабильных значений тока эмиссии с исследуемых образцов на основе УНТ в условиях технического вакуума проводилась предварительное тестирование образцов. Для этого образец помещался на расстоянии 5 мм от анода в пилообразное электрическое поле напряженностью порядка 0,3 В/мкм и частотой 1 Гц.

Через некоторое время ток эмиссии значительно уменьшался, что было связано с выгоранием отдельно торчащих УНТ на поверхности массива. Затем плавно уменьшалось расстояние между катодом и анодом до появления тока автоэлектронной эмиссии порядка 50 мкА с квадратного сантиметра. При данном токе автоэлектронной эмиссии образец выдерживался в поле в течение 30 мин. На следующем этапе тестирования напряженность поля увеличивалось до появления тока порядка 100 мкА. При этих условиях образец выдерживался в течение 15 мин.

При измерении ВАХ автоэлектронной эмиссии с массивов ориентированных УНТ возникают особенности, которые необходимо учитывать при измерении, анализе и интерпретации результатов [154]. На рис. 25 (слева) представлены ВАХ, получен-

ные при последовательном изменении расстояния между катодом и анодом от 800 мкм до 400 мкм, максимальной напряженностью поля 1500 В и частотой 1 Гц. Видно, что при каждой итерации наблюдается сдвиг порога включения автоэлектронной эмиссии (с 1,1 В/мкм до 1,6 В/мкм), и соответствующая сдвижка кривой ВАХ в сторону бóльших напряженностей электрического поля. Под порогом включения понимается изменение тока автоэлектронной эмиссии в 3 раза превышающего шум. В данном эксперименте величина шума составляет $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ А. Для качественной оценки данного эффекта представлено схематическое изображение массива УНТ в измерительной камере автоэмиссионной установки (рис. 25 справа). Из схемы видно, что из-за наличия неоднородностей на поверхности массива УНТ и наличия по-разному выпирающих УНТ, это будет оказывать влияние на ВАХ при малых значениях R .

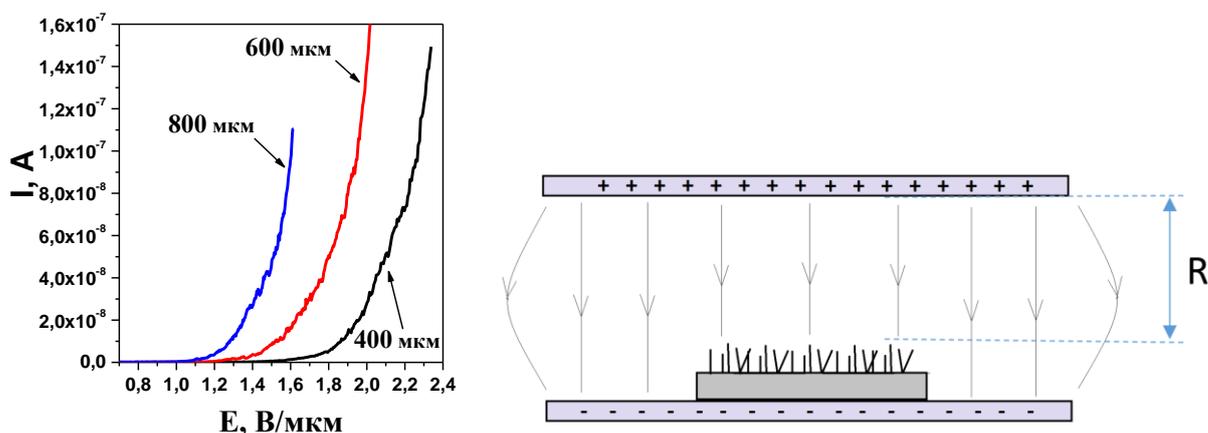


Рис. 25. ВАХ, полученные при разном расстоянии между катодом и анодом (слева). Схематическое изображение массива УНТ при подаче возбуждающего напряжения (справа)

Исследование зависимости порога включения автоэлектронной эмиссии от расстояния между катодом и анодом демонстрирует снижение порога при увеличении расстояния (рис. 26). При малых расстояниях (от 2 до 4 мм) порог включения автоэлектронной эмиссии резко уменьшается. Дальнейшее увеличение расстояния приводит к выходу порога автоэлектронной эмиссии на предел со значением порядка 0,45 В/мкм. Данную зависимость можно описать уравнением вида:

$$y = A + Be^{-x/t}, \quad (10)$$

где A, B, t – коэффициенты, равные $A = 0,45, B = 1,45, t = 1460$ (в нашем случае).

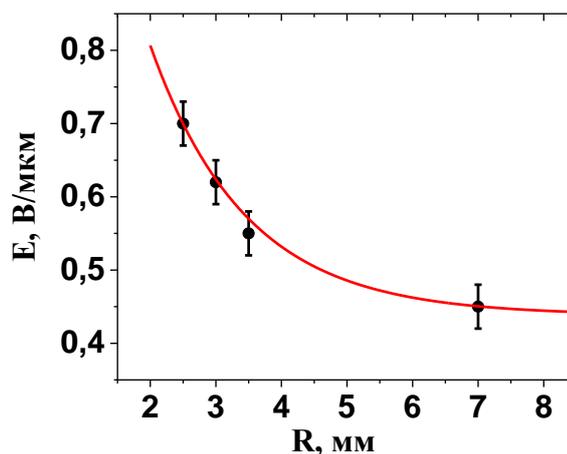


Рис. 26. Экспериментально полученные значения порога включения автоэлектронной эмиссии от расстояния между катодом и анодом (от 2000 до 8000 мкм). Красным обозначена аппроксимирующая кривая.

Проводя анализ формулы можно сказать, что при дальнейшем увеличении расстояния минимальное значение порога автоэлектронной эмиссии составит 0,45 В/мкм. Данный эффект связан со значительной неоднородностью распределения заряда на поверхности структурированного образца. Значительный вклад диполь-дипольного взаимодействия, возникающего между катодом и анодом на относительно малом расстоянии, становится пренебрежимо мал при увеличении расстояния на два порядка 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 (6 кВ), было решено проводить измерения ВАХ при расстоянии между катодом и анодом равном 2500 мкм.

3.3. Влияние модификации массивов УНТ на автоэмиссионные свойства

3.3.1. Структурирование массивов УНТ методом теневой литографии

Первым этапом синтеза структурированных массивов УНТ методом теневой литографии [155, 156] является создание маски. Необходимыми требованиями являются простота нанесения маски, ее плотный контакт с подложкой (в связи с последующим использованием вакуумного напыления). Для уменьшения эффектов экранирования электрического поля во внутренних областях УНТ, маска должна представлять собой решетку с периодом, сопоставимым с высотой массива УНТ. В связи с выше-

сказанным, для создания маски для теневой литографии были выбраны полистирольные шарики малого диаметра. Полистирол достаточно легок и в виде шариков позволяет создавать самоорганизующиеся монослои с плотной упаковкой на поверхности жидкостей за счет сил поверхностного натяжения.

3.3.1.1. CVD-синтез структурированных массивов УНТ

Полистирольные шарики диаметром 70 мкм были произведены компанией АНО «Синтез полимерных сорбентов» (Россия). Формирование монослоя полистирольных шариков на поверхности кремниевой подложки проводилось следующим образом. На первом этапе подложки проходили предварительную химическую очистку от поверхностных загрязнений при кипячении в трихлорэтано в течение 10 мин. Остатки трихлорэтана удаляли кипячением подложек в ацетоне с последующей промывкой в этиловом спирте. 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 плиту, нагретую до температуры 60 °С, и, в результате испарения спирта, монослой из шариков оседал на кремниевую подложку (рис. 27).

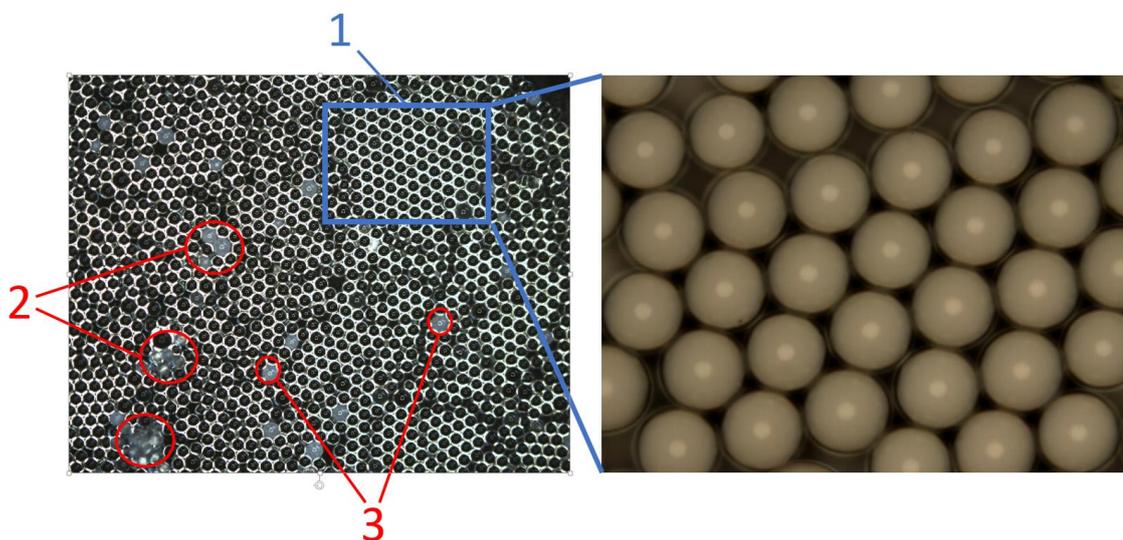


Рис. 27. Оптическая микрофотография монослоя полистирольных микросфер, диаметром 70 мкм, на кремниевой подложке.

Цифрами обозначены:

- 1 – области полистирольных шариков с плотной гексагональной упаковкой;*
- 2 – Пустые области (без полистирольных шариков), в которых отсутствуют два и более полистирольных шарика;*
- 3 – Области, где отсутствует один полистирольный шарик.*

При анализе полученного монослоя полистирольных микросфер на кремниевой подложке с использованием оптической микроскопии было установлено, что основную площадь подложки покрывают шарики с плотной гексагональной упаковкой. Также присутствуют дефекты в виде отсутствующих одиночных полистирольных шариков либо групп из нескольких шариков (на рис. 27 обозначены цифрами 2 и 3).

Для формирования металлической сетки на поверхности кремниевой подложки были выбраны медь и ковар. Выбор этих материалов обусловлен их непосредственным влиянием на рост УНТ.

Медь пассивирует рост УНТ. Это происходит благодаря высокой растворимости меди в железе, т.е. при разложении ферроцена в присутствии меди вместо формирования каталитической наночастицы происходит образование твердого раствора медь/железо. Этот эффект хорошо подтверждается данными из фазовой диаграммы. Растворимость железа в меди при 800 °С составляет 0,9% (по массе) [157-159]. В результате на участках, покрытых медью, не происходит рост УНТ.

Ковар – это сплав, состоящий из железа (54%), кобальта (17%) и никеля (29%). Все эти металлы, входящие в состав ковара, являются катализаторами роста УНТ.

Процесс получения металлической маски на поверхности кремниевой подложки схематически представлен на рис. 28.

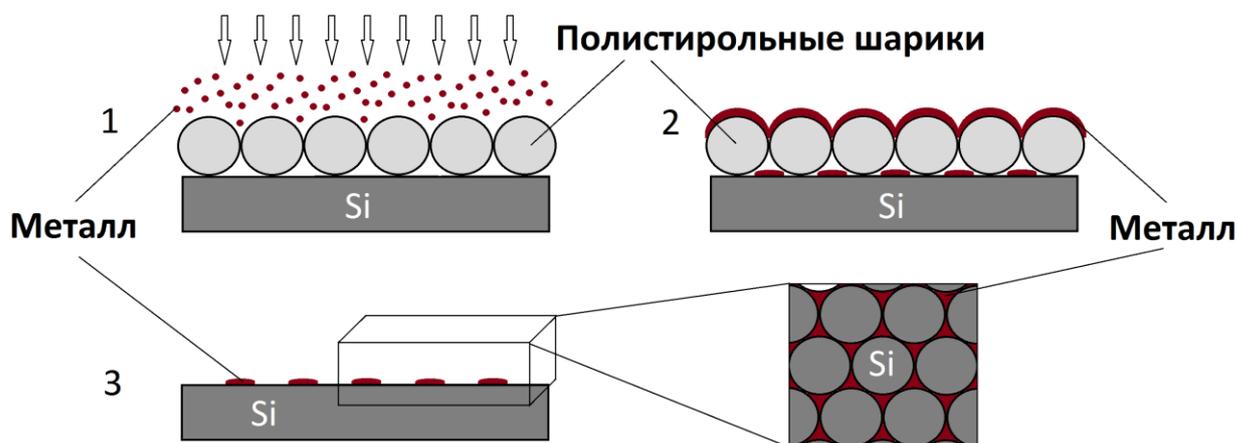


Рис. 28. Схема нанесения металлической сетки на кремниевую подложку с использованием полистирольных шариков.

- 1-ый этап – формирование монослоя полистирольных шариков на поверхности подложки,
- 2-ой этап – формирование слоя металла на поверхности полистирольных шариков и в промежутках между ними;
- 3-ий этап – механическое удаление полистирольных шариков с поверхности подложки. Металлическое покрытие, осевшее на подложке - сохраняется.

Осаждение металла проводилось методом термического вакуумного напыления и методом магнетронного напыления, описанными выше. Вся доступная для напыления поверхность образца (полистирольные шарики и промежутки между ними) равномерно покрывалась тонким слоем металла. На первом этапе методом термического вакуумного напыления были получены металлические пленки следующих толщин: толщина слоя кобальта после напыления составила ~ 5 нм, меди ~ 10 нм. Данные приведены на основе калибровочной зависимости толщины покрытия в зависимости от массы навески металла и расстояния между электродом и образцом. Оптические микрофотографии поверхности подложки с полистирольными шариками после напыления меди представлены на рис. 29 (а). Затем полистирольные шарики механически удалялись. В результате на поверхности подложки образовывалась металлическая сетка, в которой присутствуют непокрытые металлом гексагональные ячейки размером приблизительно равным размеру полистирольных шариков (рис. 29 (а,б)).

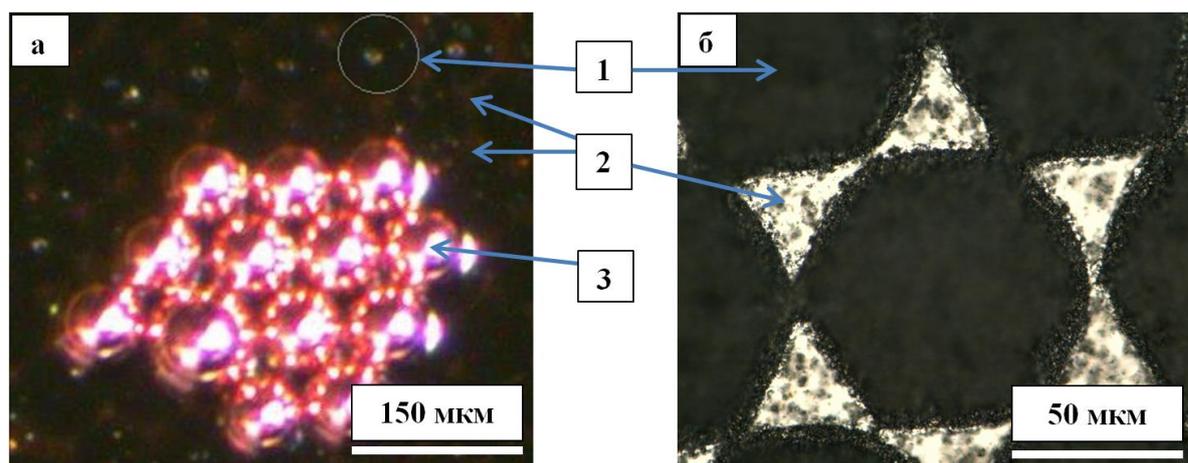


Рис. 29. Образцы после термического вакуумного напыления:
 а) образец после напыления медной пленки (пассивирующее покрытие);
 б) образец после нанесения кобальта (каталитическое покрытие).

Цифрами обозначены:

- 1 – область, не покрытая металлом (тень от полистирольного шарика);
- 2 – область на кремниевой подложке, покрытая металлической пленкой (промежутки между полистирольными шариками);
- 3 – полистирольный шарик, покрытый медью.

Толщины покрытий были выбраны исходя из данных, полученных при исследовании каталитического слоя массива УНТ, описанном выше в разделе 3.1.4. При анализе микрофотографий СЭМ массивов УНТ на первом этапе синтеза (рис. 22), было установлено, что средний размер каталитических частиц составляет порядка 20-30 нм. Таким образом, при напылении металлического слоя порядка 5 нм толщиной, на

площади 100×100 нм будут формироваться 12-15 частиц подобного размера (20-30 нм), что примерно соответствует стандартному каталитическому слою. Однако, процессы, протекающие при диффузии углерода через частицу при использовании катализатора из железа и из кобальта – различаются. Данный эффект будет подробнее описан ниже.

Кремниевые подложки с нанесенным слоем металла использовали для роста массивов УНТ при каталитическом термоллизе толуола. Так как частицы кобальта сами по себе являются катализаторами роста УНТ, то в данном случае синтез проводился из чистого толуола без добавления ферроцена. При использовании подложек со слоем меди, готовили раствор из 2% ферроцена в толуоле. Температура печи реактора составляла 800 °С, скорость потока газа носителя (аргона) – 200 мл/мин., скорость подачи прекурсора – 0,14 мл/мин., время синтеза – 20 мин. Образцы, полученные на подложках после напыления меди и кобальта, будем далее обозначать образец 1 и образец 2.

Оптические изображения поверхности образцов 1 и 2 приведены на рис. 30 (а, б). Узоры из светлых и темных пятен на поверхностях подложек являются гексагональными, соответствуя упорядочению полистирольных шариков маски. Размер окружностей близок к 70 мкм. РЭМ-микрофотографии этих образцов измеренные под углом представлены на рис. 30 (в, г). Видно, что образец 1 состоит из вертикально ориентированных столбиков из массивов УНТ диаметром ~ 70 мкм и высотой около 80 мкм, между которыми нанотрубки отсутствуют. Изображения боковой поверхности образца 2, полученные методом РЭМ, представлены на рис 30 (г). Видны циркулярные области, незначительно возвышающиеся над поверхностью. 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. Структура таких образцов схематически представлена на рис. 30 (внизу).

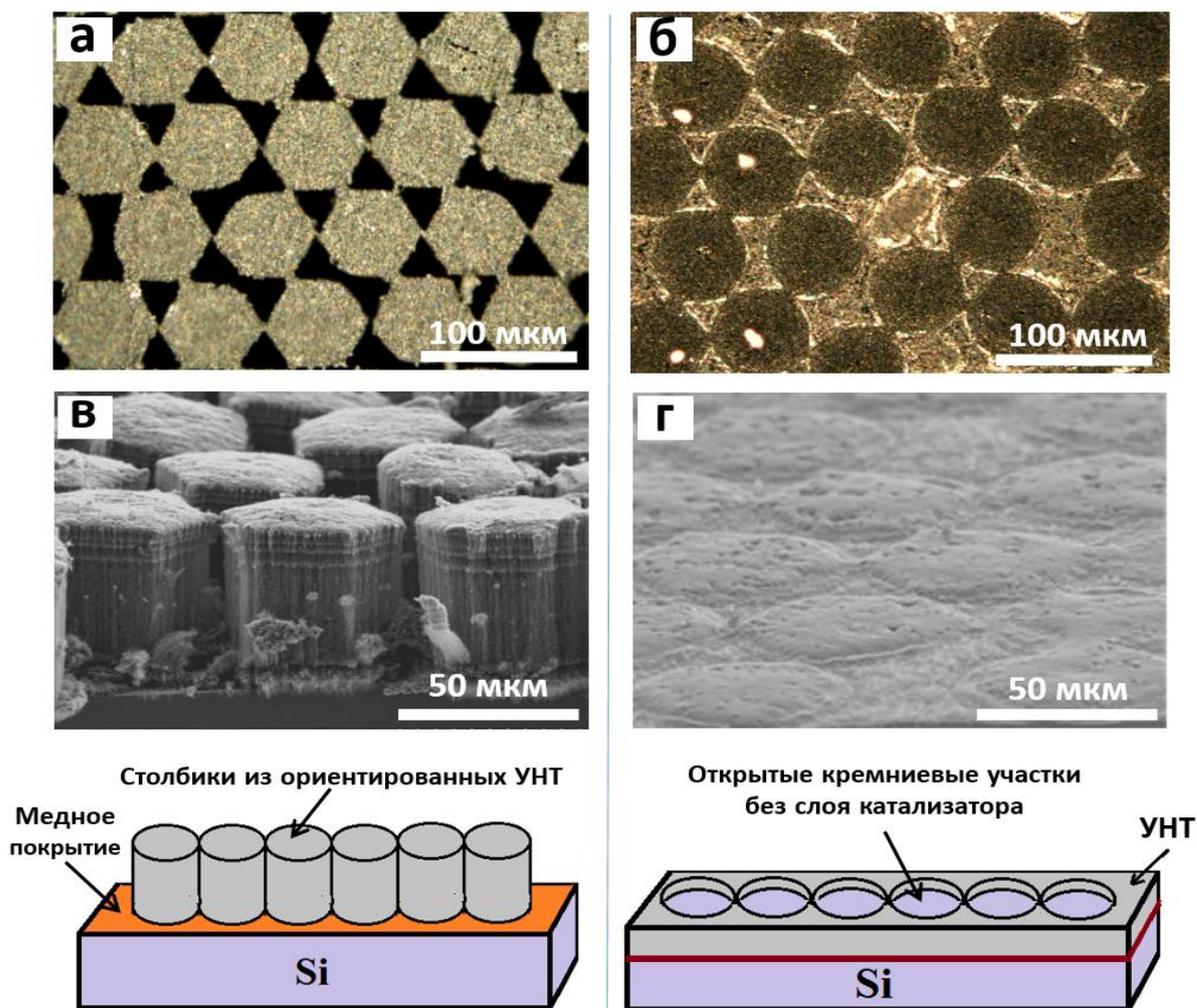


Рис. 30. Столбики из УНТ.

- а* – Оптическая микрофотография образца 1 (напыление меди);
б – оптическая микрофотография образца 2 (напыление кобальта);
в - микрофотография РЭМ образца 1 (напыление меди);
г – микрофотография РЭМ образца 2 (напыление кобальта).
 Внизу – соответствующие схемы роста УНТ.

Для более детального исследования образца 2 использовалась микроскопия высокого разрешения (рис. 31). На рис. 31 (а) представлен скол образца 2 на котором видно, что на участках под полистирольными шариками также происходит рост ориентированных массивов УНТ высотой около 5 мкм. Микрофотография РЭМ поверхности данной области с массивом УНТ демонстрируют равномерную плотную структуру (рис. 31 (б)). Тогда как области между шариками, на которые был нанесен слой кобальта, содержат редкие неориентированные УНТ (рис. 31 (в)). При этом, через разреженную структуру УНТ в данной области видны светлые точки на поверхности подложки, диаметром порядка сотен нанометров, похожие на агломераты каталитических частиц, сформированные из кобальта.

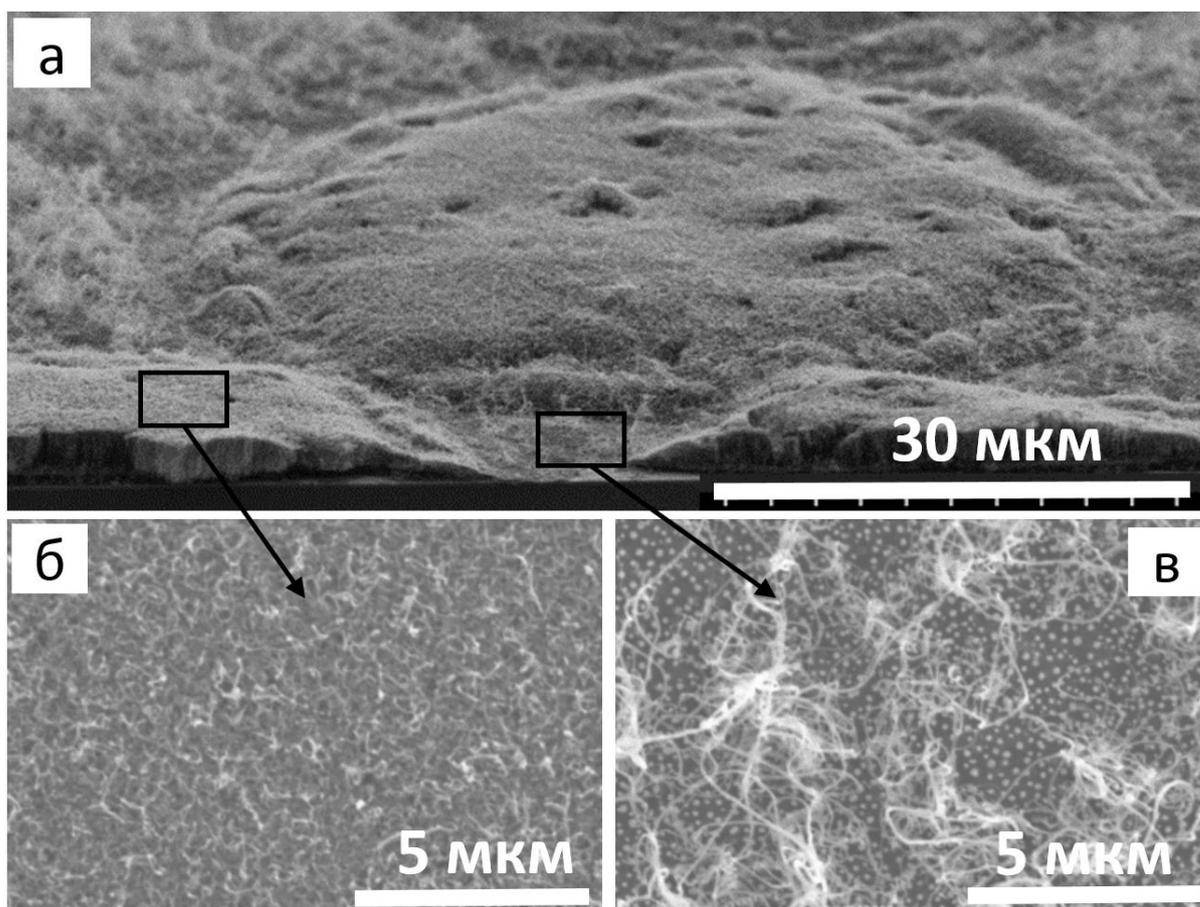


Рис. 31. а - микрофотография РЭМ образца 2 (скол боковой поверхности); б, в – РЭМ микрофотографии поверхности образца 2 (между округлыми областями и внутри).

Сравнение структуры образцов 1 и 2 демонстрирует различную плотность УНТ в массивах. Из изображения РЭМ видно, что поверхность образца 2, покрытая слоем каталитических частиц (коваром), имеет более редкую структуру, чем поверхность округлых областей образца 1. Различие плотностей массивов УНТ образцов 1 и 2 в данных областях связано с различным составом прекурсора, подаваемого во время роста. При синтезе образца 1 новые каталитические частицы постоянно оседали на поверхности подложки и, тем самым, увеличивали плотность структуры. В то время как при синтезе образца 2 число каталитических центров было постоянным и не увеличивалось во время синтеза.

Для определения особенностей структуры и дефектности трубок в образцах 1 и 2 были измерены спектры КРС (рис. 32 (а, б, в)). Измерения проводились в центре округлых областей и дополнительно для образца 2 в области нанесения ковара. В спектре КРС образца 1 в среднем диапазоне частоты наблюдаются два интенсивных узких максимума (пик G при 1591 см^{-1} и пик D при 1358 см^{-1}), типичных для исход-

ных массивов многослойных УНТ. Спектр КРС образца 2 представлен широкими пиками G при 1580 см^{-1} и D при 1347 см^{-1} . Меньшая относительная интенсивность максимума D в спектре образца 2 по сравнению с образцом 1 свидетельствует о меньшем структурном порядке УНТ в образце 2. Таким образом, использование ковара в качестве катализатора для роста приводит к получению более дефектных УНТ, чем при каталитическом росте УНТ с использованием ферроцена, в областях как покрытых так и не покрытых полистирольными шариками.

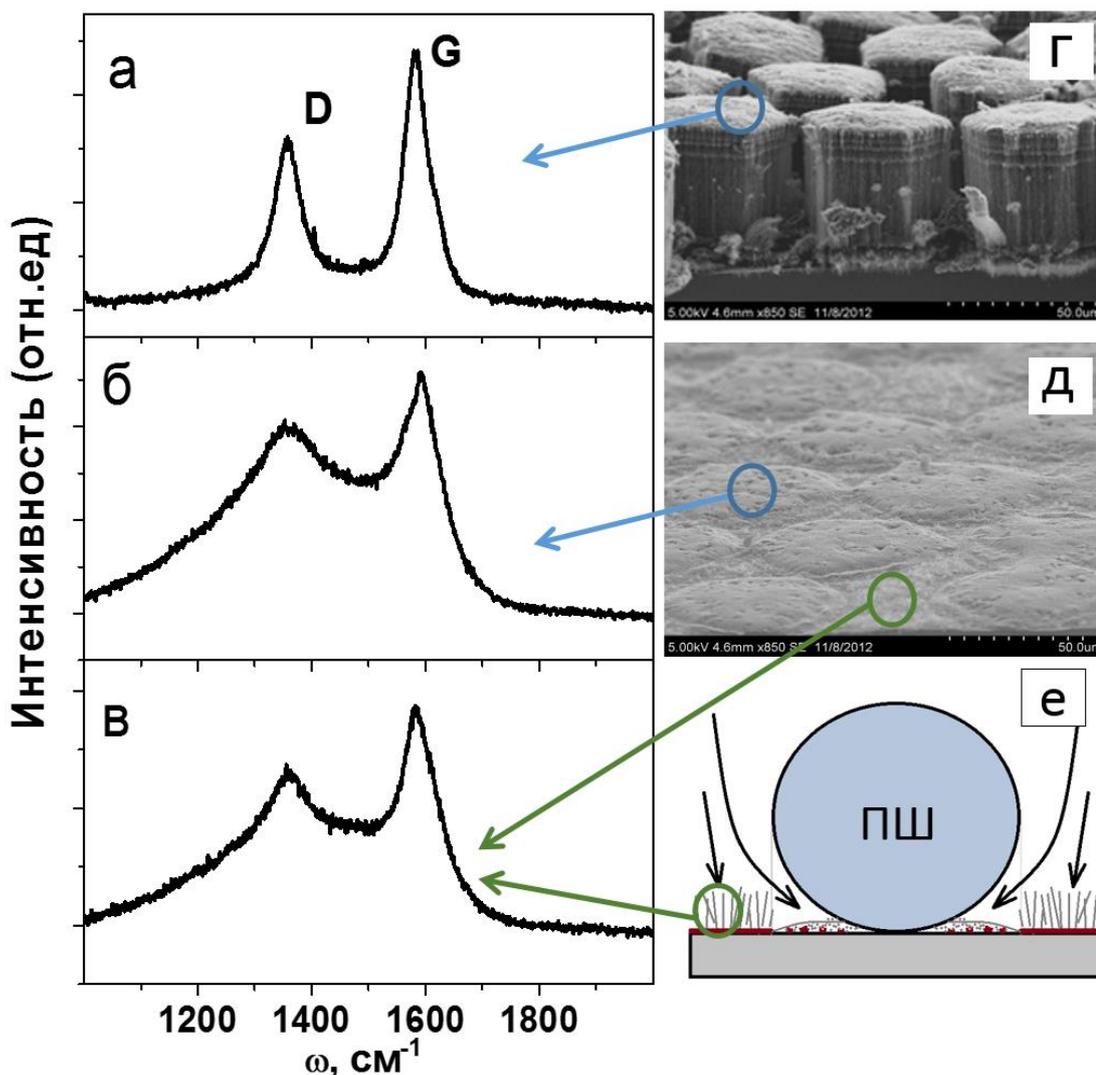


Рис. 32. Исследование структуры столбиков их УНТ, полученных в образцах 1 и 2.
*а, б, в – спектры КРС, полученные с поверхности столбиков при прямом росте,
с поверхности столбиков при инверсном росте
и с области между шариками при инверсном росте, соответственно;*
г, д – микрофотографии СЭМ столбиков при прямом росте и столбиков при инверсном росте.
е – схема формирования различного каталитического слоя при напылении ковара.

На основе полученных данных была предложена модель формирования массива УНТ в округлых областях образца 2. Наличие массива УНТ объясняется частичным проникновением металла под полистирольные шарики при проведении термического вакуумного напыления. Схематически процесс проникновения металла под полистирольный шарик представлен на рис. 32 (е). Причем наличие градиента высоты массива УНТ (уменьшение толщины массива ближе к краям) может быть связано с уменьшением толщины металлического слоя к центру микросферы, и, соответственно, уменьшению каталитических частиц. При этом, при проведении CVD-синтеза, происходит более интенсивный рост на частицах катализатора меньшего размера, что и приводит к возникновению градиента по высоте.

В итоге можно сделать вывод, что использование слоя кобальта, толщиной порядка 5 нм, приводит к образованию крупных каталитических частиц (более 100 нм), которые расположены редко на поверхности кремниевой подложки. Это приводит к росту дефектных УНТ и редких неориентированных массивов из них. Тогда как уменьшение толщины покрытия кобальта, которое сформировалось под полистирольными шариками, привело к формированию хорошо ориентированного массива.

С целью повышения качества структурированных эмиттеров на основе УНТ проводилось дополнительное изменение толщин напыляемых металлов (увеличению толщины меди и уменьшению толщины слоя кобальта). Для получения более толстых, чем в образце 1, медных покрытий (более 10 нм) проводилось напыление медной пленки методом магнетронного напыления. Увеличение толщины медного покрытия проводилось с целью получения большего эффекта пассивации роста УНТ. Магнетронное напыление меди проводилось в течение 10 минут, при этом образцы с маской из полистирольных шариков находились на расстоянии порядка 15 см. Толщина слоя меди составила порядка 200 нм (по оценке методом сканирующей электронной микроскопии). После проведения CVD-синтеза со стандартными параметрами был получен образец 3. Напыление более тонкого слоя кобальта проводилось методом термического вакуумного напыления (при меньшем времени обработки, чем образец 2) в связи со сложностью напыления магнитных металлов методом магнетронного напыления. Уменьшенная (по сравнению с образцом 2) толщина кобальта составила порядка 3 нм (образец 4). Итоговые характеристики всех образцов сведены в таблице 1.

**Сравнительная таблица структурных параметров массивов УНТ,
полученных методом теневой литографии**

| | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 | Образец 4 |
|---|-----------|------------------------------|-----------|-----------|
| Толщина слоя меди | 10 нм | – | 200 нм | – |
| Толщина слоя кобальта | – | 5 нм | – | 3 нм |
| Высота массива УНТ в области под шариком | 80 мкм | 5 мкм | 80 мкм | – |
| Высота массива УНТ в области, между шариками | – | Слабо-ориентированный массив | – | 20 мкм |

Микрофотографии структуры образца 3 приведены на рис. 33 (а). Образец состоит из ориентированных столбиков из массивов УНТ. Структура образца 3 со слоем меди 200 нм идентична образцу 1 с медным напылением порядка 10 нм. Таким образом можно сделать вывод, что использование слоя меди на кремниевой подложке для пассивации роста УНТ порядка 10 нм является достаточным условием для формирования структурированных массивов УНТ.

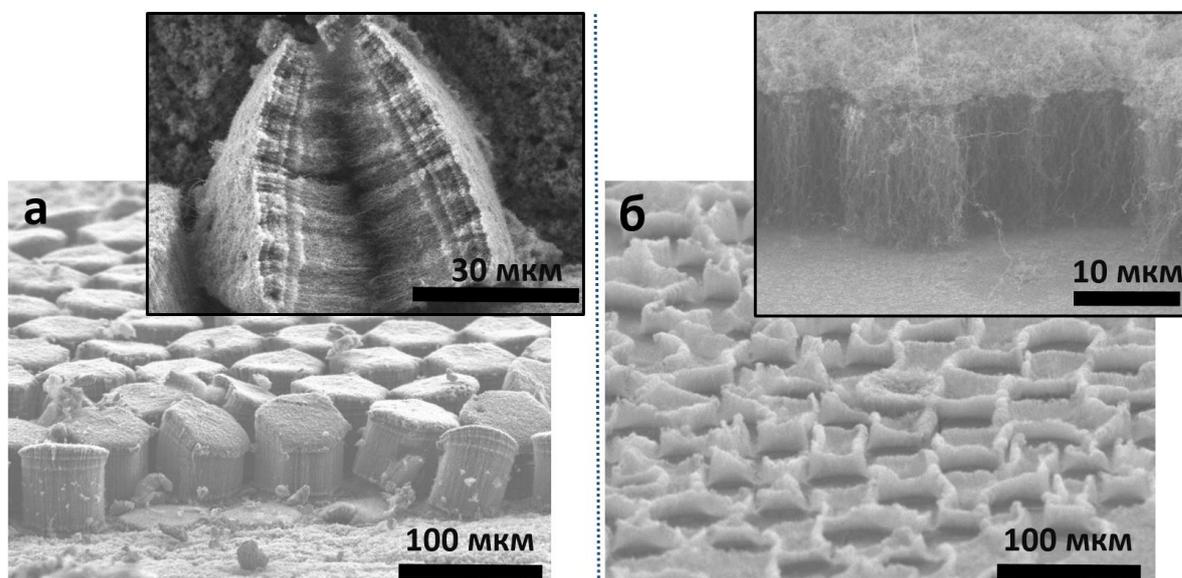


Рис. 33. Структура массивов УНТ при измененных толщинах металлических покрытий.

а – образец 3, полученный при нанесении медного покрытия (200 нм)

б – образец 4, полученный при напылении кобальта (3 нм)

Микрофотографии СЭМ образца 4 представлены на рис. 33 (б). Можно сделать вывод, что уменьшение толщины ковара позволяет формировать более разреженные массивы УНТ. Следует отметить, что в областях, которые были закрыты полистирольными шариками, в образце 4 не наблюдается дополнительного роста массива УНТ.

Использование ковара в качестве катализатора роста приводит к изменению структуры самих УНТ. При этом, значительное влияние на длину, диаметр, дефектность и плотность роста УНТ оказывает толщина напыления сплава. При слое, большем 5 нм, на кремниевой подложке формируются зародышевые наночастицы металла, которые агломерируются в микрокапли, которые перестают участвовать в образовании и росте УНТ.

3.3.1.2. Автоэмиссионные свойства структурированных массивов УНТ

На установке измерения автоэлектронной эмиссии были получены светящиеся изображения эмиссионных центров исследуемого образца с использованием ИТО-стекла покрытого люминофором (ZnS, допированный медью). Для получения стабильного свечения люминофора на образец подавался пилообразный сигнал в диодном режиме с частотой 30 Гц и амплитудой 1500 В. Расстояние между поверхностью исследуемого образца и анодом составляло порядка 1000 мкм.

Фотографии свечения эмиссионных центров образцов 1, 2 и 4 на проводящем люминофорном экране представлены на рис. 34. Образец 3 идентичен по морфологии и структуре образцу 1, в связи с этим результаты не представлены. Видно, что эмиссионные центры всех образцов распределены равномерно по площади экрана.

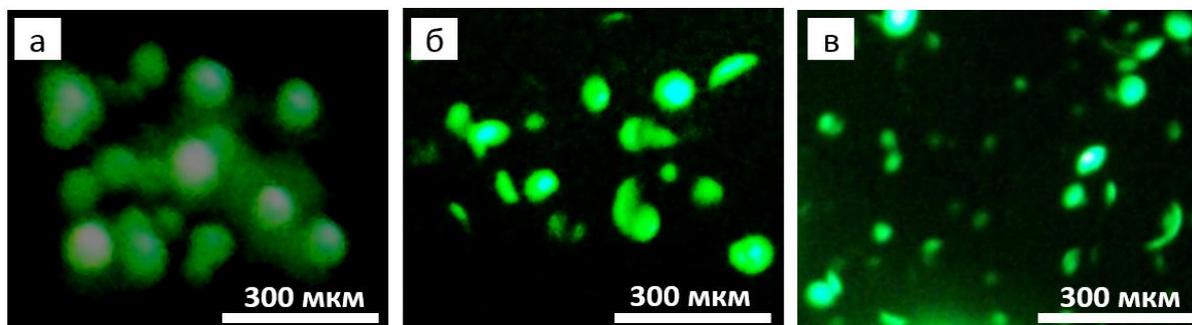


Рис.34. Фотографии свечения люминофора на токопроводящем стекле-аноде.
а - образец 1 (медь, 10 нм); б - образец 2 (ковар, 5 нм); в - образец 4 (ковар, 3 нм);

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, выращенные на коваре в пространстве между шариками.

ВАХ образцов УНТ были измерены на двухэлектродной вакуумной автоэмиссионной установке в диодном режиме, при подаче пилообразного сигнала с частотой 1 Гц. В этом случае амплитуда напряжения изменялась в диапазоне от 0 до 3000 В.

На рис. 35 (а) представлено сравнение 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).

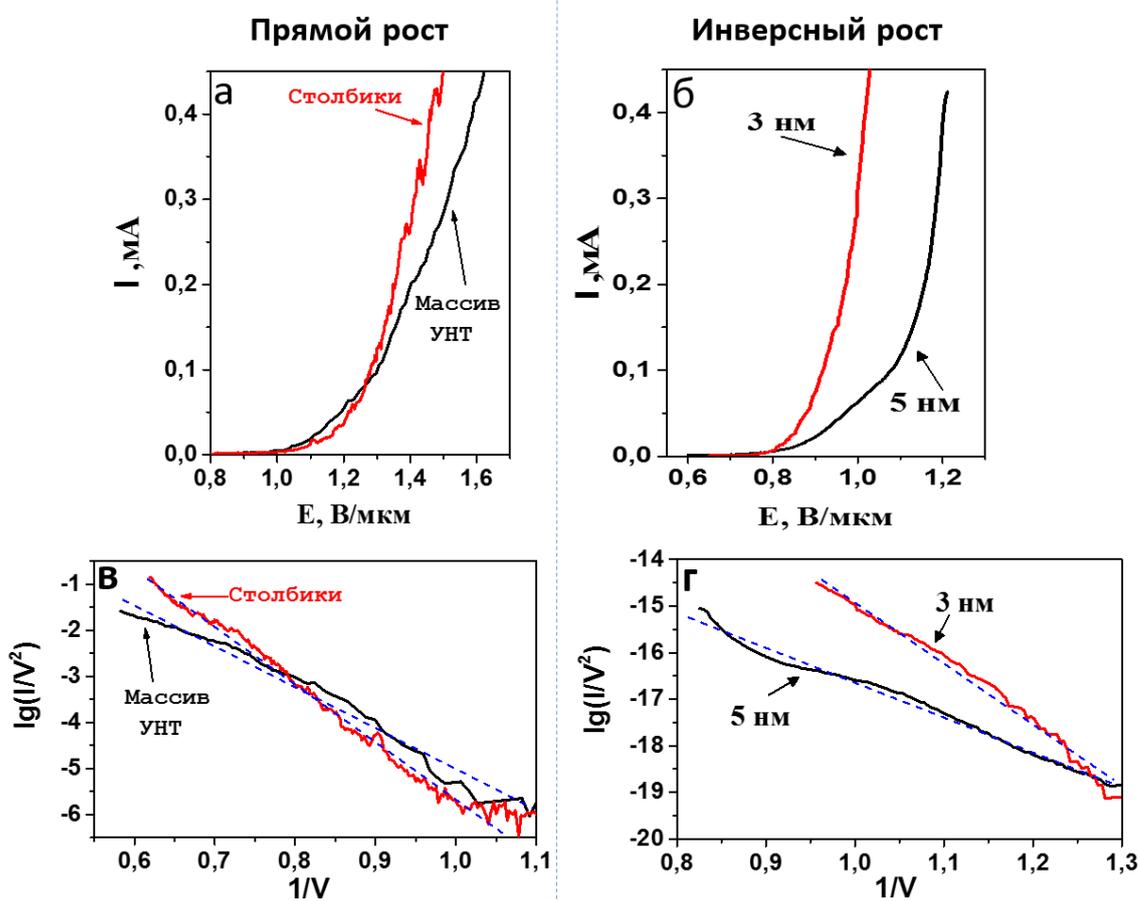


Рис. 35. ВАХ структурированных массивов УНТ.

- а* – Прямой рост (при напылении меди 10 нм в сравнении с исходным массивом УНТ);
- б* – инверсный рост (показаны две ВАХ, соответствующие 3 нм и 5 нм покрытию ковару);
- в* – ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма для прямого роста;
- г* – ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма и для инверсного роста.

Образцы 2 и 4, полученные при инверсном росте на коваре, демонстрируют более низкий порог включения автоэлектронной эмиссии на уровне 0,8 В/мкм., и увеличенный ток у образца, полученного при напылении 3 нм ковара (рис. 35 (б)). На рис. 35 (в, г) представлены ВАХ исследуемых образцов в координатах Фаулера-Нордгейма. Характер кривых, выраженных в этих координатах, близок к линейному, что говорит о туннельном механизме эмиссии. Угол наклона линейной части ВАХ, пропорционален коэффициенту усиления внешнего электрического поля на концах УНТ (большой угол наклона соответствует более эффективной работе катода в целом) [30]. Из ВАХ измеренных со столбиков массивов УНТ, полученных при прямом росте (образец 1), и неструктурированного массива УНТ видно, угол наклона у кривой Фаулера-Нордгейма измеренной для образца 1 немного больше, чем для сплошного массива УНТ (рис. 35 (в)). Это говорит о том, что в структурированном катоде коэффициент усиления поля больше. Кривая Фаулера-Нордгейма для образца 1 имеет большие неоднородности, что объясняется резким скачкообразным увеличением тока эмиссии связанного с интенсивным «включением» дополнительных активных эмиссионных центров на столбиках. На рис. 35 (г) представлены кривые Фаулера-Нордгейма измеренные с инверсно полученных структурированных массивов УНТ (образцы 3 и 4). Степень неоднородности для этих кривых примерно одинаковая. При этом, образец 4 демонстрирует немного больший угол наклона ВАХ, что говорит о большем коэффициенте усиления поля всего катода. Благодаря тому, что в случае инверсного роста размер участков без трубок больше, чем при прямом росте, и различию морфологии самих УНТ (большая дефектность) – коэффициент усиления для этих катодов больше, чем для катода, полученного прямым ростом.

Таким образом, было показано, что использование метода теневой литографии для нанесения маски из катализирующего (ковар) или пассивирующего (медь) металлов с использованием монослоя полистирольных шариков в качестве маски позволяет создать структурированный массив УНТ на кремниевой подложке.

Таким образом можно сказать, что структурирование массивов УНТ методом теневой литографии с использованием монослоя полистирольных шариков позволяет получать образцы, которые демонстрируют большую эффективность работы в качестве эмиттера по сравнению с неструктурированным массивом УНТ. Однако, использование полистирольных шариков позволяет формировать столбики УНТ, размер ко-

торых 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 размера использовалась методика профилирования массивов УНТ с использованием лазерной обработки.

3.3.2. Профилирование поверхности массива углеродных нанотрубок ИК-лазером

3.3.2.1. Выбор длины волны лазера

Одним из возможных вариантов формирования разряженных структур из массивов ориентированных УНТ является лазерное профилирование поверхности массива УНТ. Лазерное излучение достаточной мощности, оказывает термической локальное воздействие на приповерхностные области образца, вызывая перегрев, тем самым изменяя состав, структуру и морфологию образца.

Для проведения профилирования массивов УНТ целесообразно использовать лазер с длиной волны, соответствующей максимально эффективному локальному нагреву. В связи с этим, для подбора длины волны лазерного излучения, оптимально подходящего для профилирования массивов УНТ, было проведено измерение спектра отражения массивов УНТ (рис. 36).

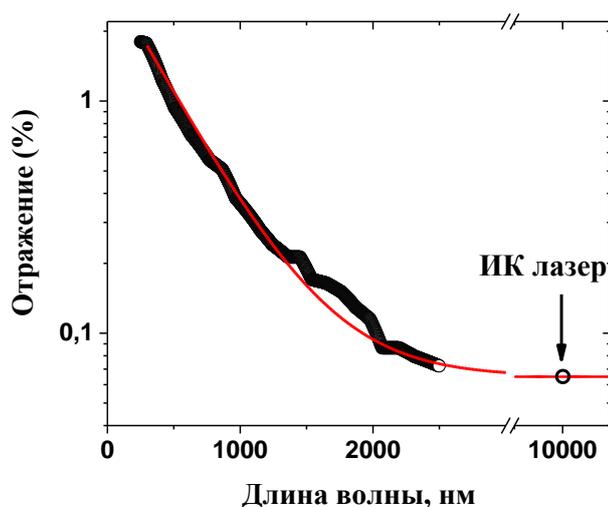


Рис. 36. Экспериментально измеренный спектр отражения массивов УНТ и аппроксимирующая кривая, представленные в логарифмических координатах.

В связи с особенностями измерительного спектрометра была построена зависимость интенсивности отражения излучения в диапазоне от 250 до 2500 нм. Характер полученной кривой хорошо описывается степенным уравнением вида:

$$y = A + Be^{-x/t}, \quad (11)$$

где A , B , t – коэффициенты, равные $A = 0.065$, $B = 3.4$, $t = 420$.

Таким образом, основываясь на полученных данных была выбрана инфракрасная область спектра поглощения, в которой коэффициент поглощения составляет более 99.9%. В этой области спектра практически вся энергия лазера переходит в нагрев, что приводит к локальному (под лазерным пучком) повышению температуры УНТ, вызывая перегрев и интенсивное выгорание нанотрубок на воздухе.

3.3.2.2. Структура и автоэмиссионные свойства катодов из профилированных массивов УНТ

Принцип профилирования массивов УНТ на кремниевых подложках с использованием установки по лазерному профилированию описан в разделе 2.2.3. Обработка массива УНТ осуществлялась лазерным излучением длиной волны 10 мкм и мощностью порядка 10 Вт. Скорость прохождения луча составила 17 мм/с. На образец наносили рисунок в виде сетки с размером ячейки порядка 400 мкм. По завершению лазерных проходов образец остывал на воздухе.

На рис. 37 (слева) приведена оптическая микрофотография профилированного массива УНТ. При проходе лазера по поверхности массива луч выжигает материал. В результате образец приобретает четко структурированный узор в виде квадратов, разделенных участками кремниевой подложки. На РЭМ изображениях (рис. 37 (справа)) видно, что каждый квадрат представляет собой столбик ориентированных УНТ. Расстояние между столбиками составляет порядка 100 мкм. Ширина столбиков около основания близка к 300 мкм. Из микрофотографий РЭМ видно образование кратеров в вершинах столбиков ориентированных УНТ. Причина возникновения данных кратеров будет обсуждаться в следующем разделе.

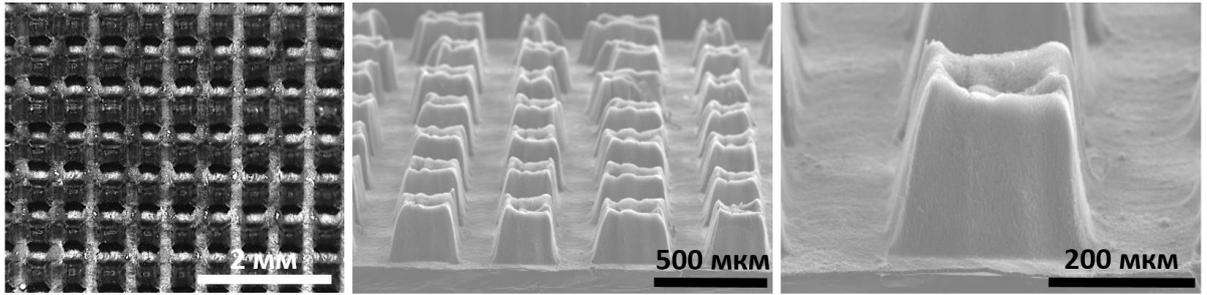


Рис. 37. Оптическая микрофотография (слева) и микрофотографии РЭМ (посередине и справа) структурированного массива УНТ, профилированного с помощью CO_2 лазера (длина волны 10 мкм, мощность ~10 Вт).
Размер квадрата из массива УНТ составляет ~ 300 мкм.

На рис. 38 показаны оптические фотографии свечения люминофора на токопроводящем стекле-аноде при измерении эмиссии катода из массива УНТ, профилированного лазерным излучением (высота ~500 мкм). Как было показано ранее, области максимальной интенсивности люминесценции неструктурированного массива УНТ сконцентрированы по периметру образца, а в центральной области наблюдаются редкие автоэмиссионные центры (рис. 24.). Для профилированного образца наблюдается свечение центральной части массива. Число автоэмиссионных центров значительно увеличилось, и они расположены более однородно по всей поверхности образца. Таким образом, профилированный массив ориентированных УНТ демонстрирует более однородную (по площади) эмиссию электронов с поверхности катода, по сравнению с массивом УНТ неразделенным на локальные области.

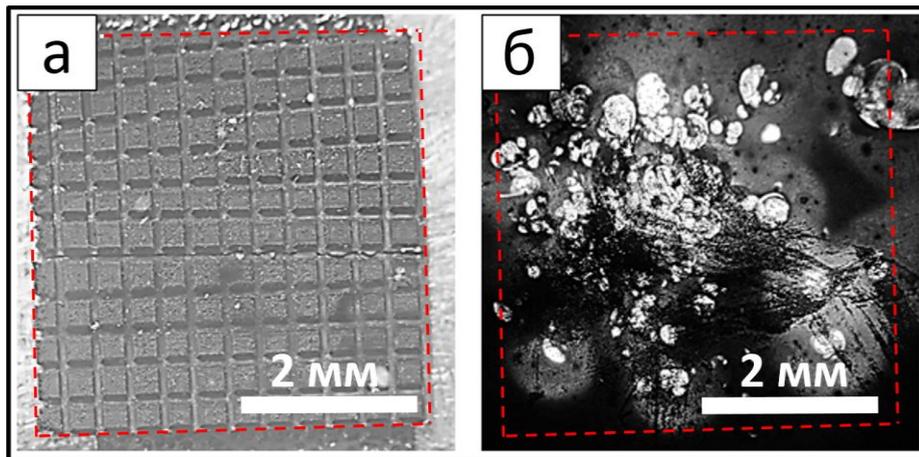


Рис.38. а – Оптическая фотография поверхности структурированного УНТ;
б – «картина» люминесценции структурированного образца.

Вольтамперные характеристики исследуемых образцов представлены на рис. 39 (а). Неструктурированный массив УНТ демонстрирует значение порога вклю-

чения автоэлектронной эмиссии порядка 1 В/мкм, тогда как модифицированная структура УНТ, разделенная на локальные области, обладает более низким порогом включения ($\sim 0,4$ В/мкм). При рассмотрении ВАХ образцов до и после лазерной обработки в координатах Фаулера-Нордгейма наблюдается увеличение угла аппроксимирующей прямой в профилированном катоде (рис 39 (б)). Также следует отметить, что экспериментальная линия Фаулера-Нордгейма, полученная с профилированного образца, более однородна и имеет линейную зависимость, что соответствует повышенной стабильности автоэмиссионных центров по сравнению с исходным массивом УНТ. Учитывая, что радиус закругления вершин эмиттеров (УНТ), и работа выхода у образцов практически не изменились, то увеличение угла наклона линии Фаулера-Нордгейма можно связать с увеличением активной рабочей (эмитирующей) площади автоэмиссионного катода, что является следствием уменьшения экранирования электрического поля во внутренних областях обработанного массива УНТ.

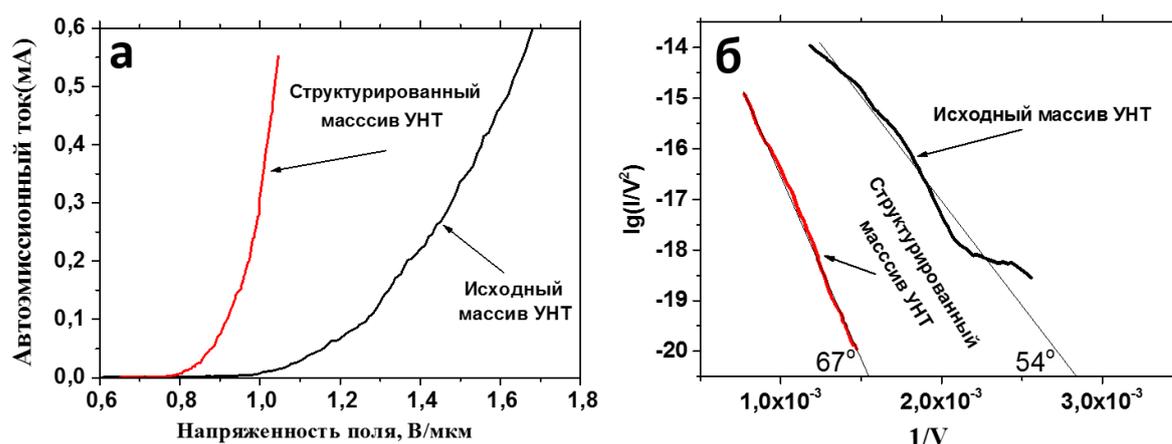


Рис.39. ВАХ исходного и структурированного массивов УНТ (а), ВАХ кривые в координатах Фаулера-Нордгейма (б).

3.3.2.3. Влияние мощности лазера на структуру профилированного массива УНТ

Для установления причины формирования углублений в центре столбика было проведено исследование влияния мощности лазерного излучения на структуру столбиков из УНТ. При проведении экспериментов, контроль мощности осуществлялся путем регулирования тока, питающего CO₂ газовую трубку лазерной установки. Максимальная токовая нагрузка на трубку составляет 30 мА, что примерно соответствует мощности ИК-лазера около 60 Вт (по паспортным данным). Для установления влияния мощности лазера на изменение морфологии массива УНТ, а также состава и стро-

ения УНТ в нем, было проведено профилирование массивов при четырех токовых нагрузках 5.0, 7.5, 10.0 и 12.5 мА при остальных неизменных параметрах. Соответствующие образцы были обозначены М1, М2, М3 и М4.

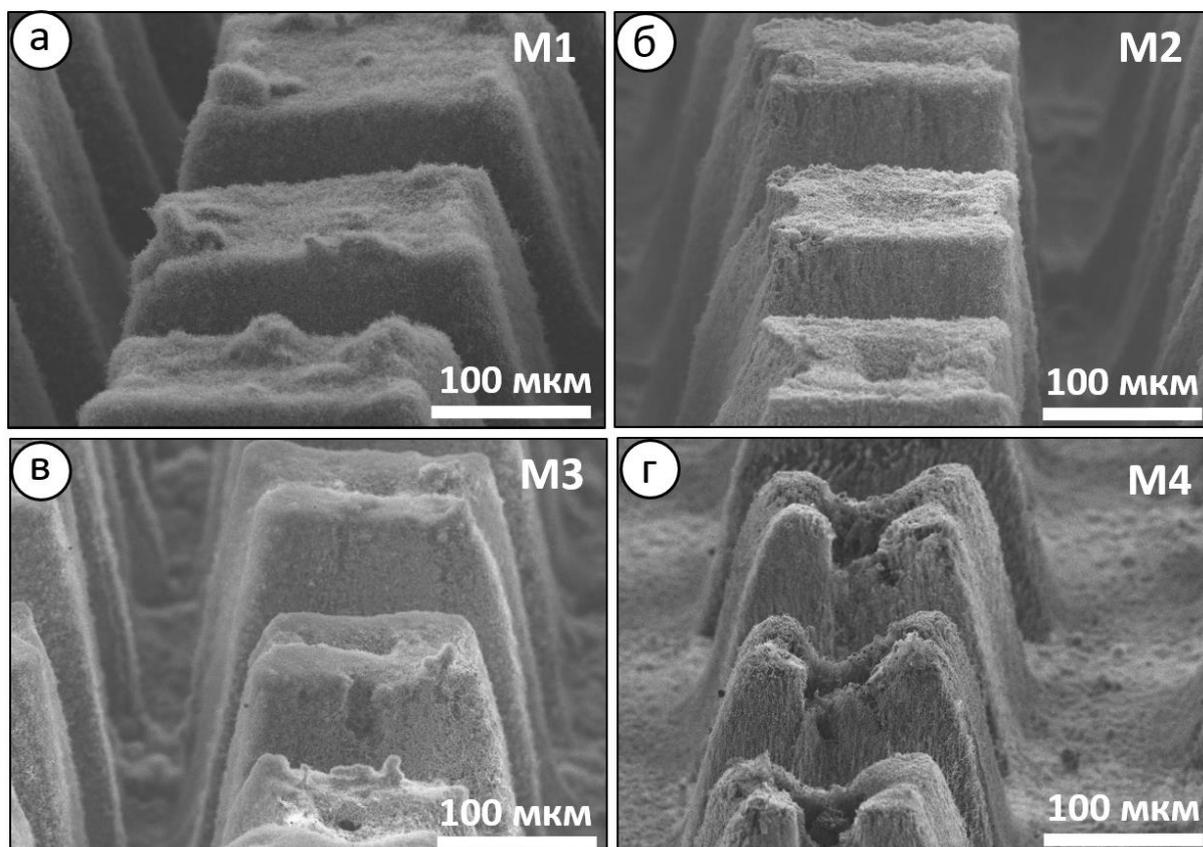


Рис. 40. Влияние мощности лазера на структуру столбиков из ориентированных УНТ.

Представлены микрофотографии РЭМ столбиков из УНТ полученные при различной мощности лазерного профилирования.

- а – образец М1 (профилированный массив УНТ с использованием тока питания лазера ~ 5 мА);
б – образец М2 (профилированный массив УНТ с использованием тока питания лазера ~ 7,5 мА);
в – образец М3 (профилированный массив УНТ с использованием тока питания лазера ~ 10 мА);
г – образец М4 (профилированный массив УНТ с использованием тока питания лазера ~ 12,5 мА).*

На микрофотографиях, полученных методом РЭМ, видно, что структура поверхности столбика из УНТ, полученная при токе на СО₂-газовой трубке порядка 5 мА, сохраняется в неизменном виде (рис. 40 (а)). Дальнейшее увеличение мощности лазера приводит к тому, что в центре на поверхности столбика появляется углубление (рис. 40 (б, в)). При мощности лазера, соответствующего току порядка 12,5 мА, центральная часть значительно проседает, вплоть до появления впадины на боковых гранях столбика (рис. 40 (г)).

Для выявления причины данного эффекта было проведено исследование методами спектроскопии КРС, ЭДС анализа на базе микроскопа РЭМ, РФС спектроскопии

и РЭМ микроскопии высокого разрешения. В качестве исследуемых образцов были выбраны образцы М1 и М4, полученные при минимальной и максимальной мощности лазерного профилирования.

Спектры КРС образцов М1 и М4 представлены на рис. 41. Спектр образца М1 демонстрирует наличие хорошо графитизированных УНТ в массиве и по соотношению интенсивностей пиков G и D этот структурированный образец практически соответствует исходным массивам УНТ до лазерной обработки (см. рис. 21). Увеличение интенсивности пика D в спектре образца М4 свидетельствует о формировании большего количества дефектов в УНТ при использовании более мощного лазера. Дополнительно можно отметить, что в спектре образца М4 присутствует вклад кремниевой подложки, что возможно является вкладом просевшей центральной области столбика из УНТ.

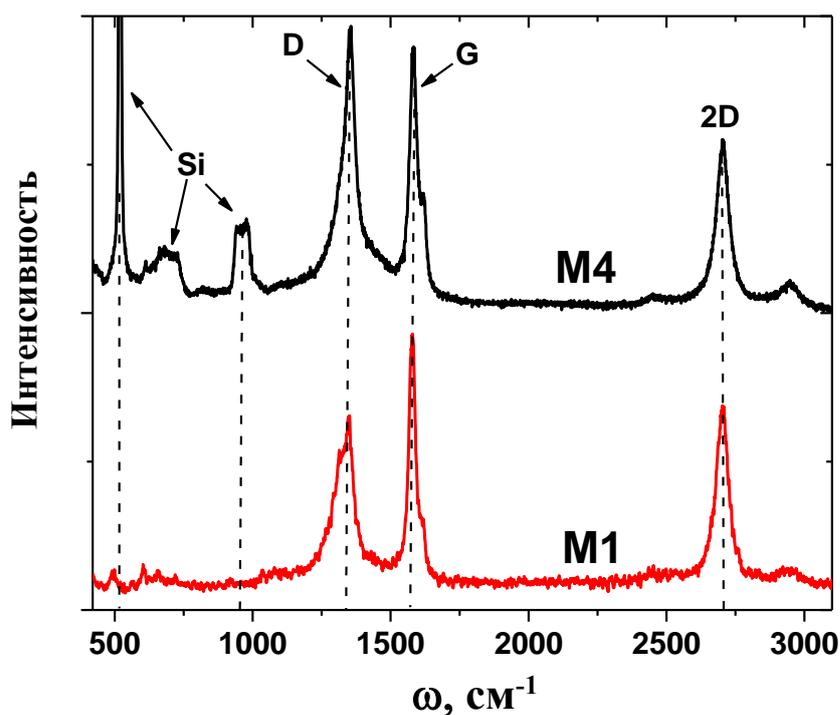


Рис.41. Спектры КРС образцов М4 и М1.

Был проведен ЭДС анализ в трех точках столбика образца М4: в центре кратера (спектр 1 на рис. 5), в участке не деградировавшей поверхности столбика (спектр 2 на рис. 5) и в основании столбика (спектр 3 на рис. 5). Сводный ЭДС данные по трем областям представлены в таблице 1. После лазерной обработки процентное содержание железа и кислорода в области 1 и 2 практически не изменилось. Значительный вклад

от кремниевой подложки с области 1 связан с меньшей толщиной массива УНТ в центре кратера. Область 3 демонстрирует наличие оставшегося после лазерной обработки небольшого количества окисленного углерода и железа на фоне значительного вклада кремниевой подложки. В связи с низкой точностью данного метода и широкой областью охвата исследуемой зоны (порядка 50 мкм) на данном микроскопе, необходимо провести дополнительные исследования.

Т а б л и ц а 2

Элементный состав разных областей столбика из УНТ,
полученный методом ЭДС анализа

| | Спектр 1 | | Спектр 2 | | Спектр 3 | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Весовой % | Атомный % | Весовой % | Атомный % | Весовой % | Атомный % |
| C | 72,4 | 85,8 | 83,9 | 92,2 | 73,1 | 86,6 |
| O | 6,0 | 5,3 | 6,5 | 5,4 | 1,6 | 1,4 |
| Si | 13,1 | 6,6 | 0,2 | 0,1 | 21,5 | 10,9 |
| Fe | 8,4 | 2,1 | 9,3 | 2,2 | 3,5 | 0,9 |

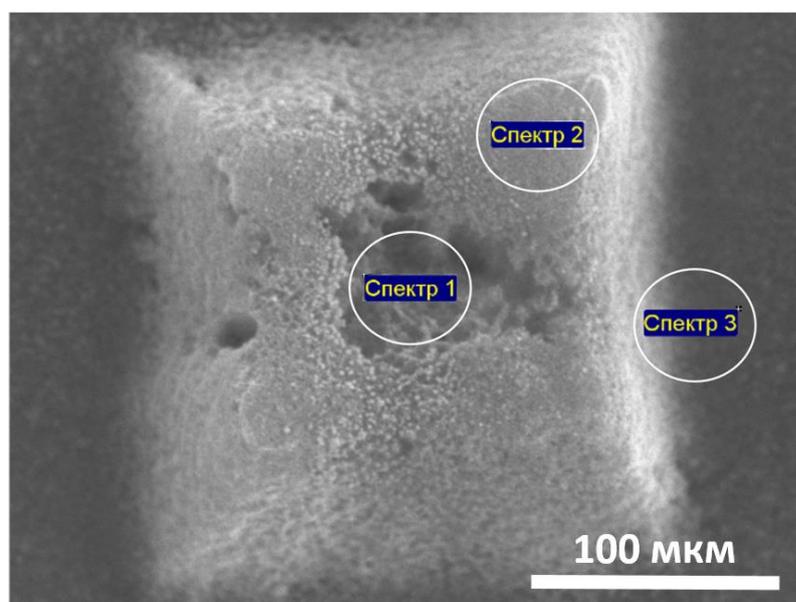


Рис.42. РЭМ-изображение столбика образца М4.

Выделены области для ЭДС анализа: центр кратера на вершине столбика (спектр 1), недеградированная поверхность столбика (спектр 2) и основание столбика (спектр 3).

Атомные концентрации элементов на поверхности образцов М1, М4 и непрофилированного массива УНТ были определены из обзорных РФЭС спектров, измеренного при 830 эВ (рис. 43). Кроме углерода необработанный образец содержит ~1,5 ат% кислорода. В данном случае С 1s-спектр представлен основным пиком при 284,5 эВ, связанным с sp^2 -гибридизованными атомами углерода.

Элементный состав поверхности исходного массива УНТ, образцов М1 и М4 оцененный из РФЭС спектров

| | Концентрация элементов, ат.% | | |
|-------|------------------------------|-------------------|----------------------|
| | Исходные УНТ | Образец М1 (5 мА) | Образец М4 (12,5 мА) |
| C 1s | 98 | 83 | 82 |
| O 1s | 2 | 13 | 14 |
| Fe 3p | | 4 | 4 |

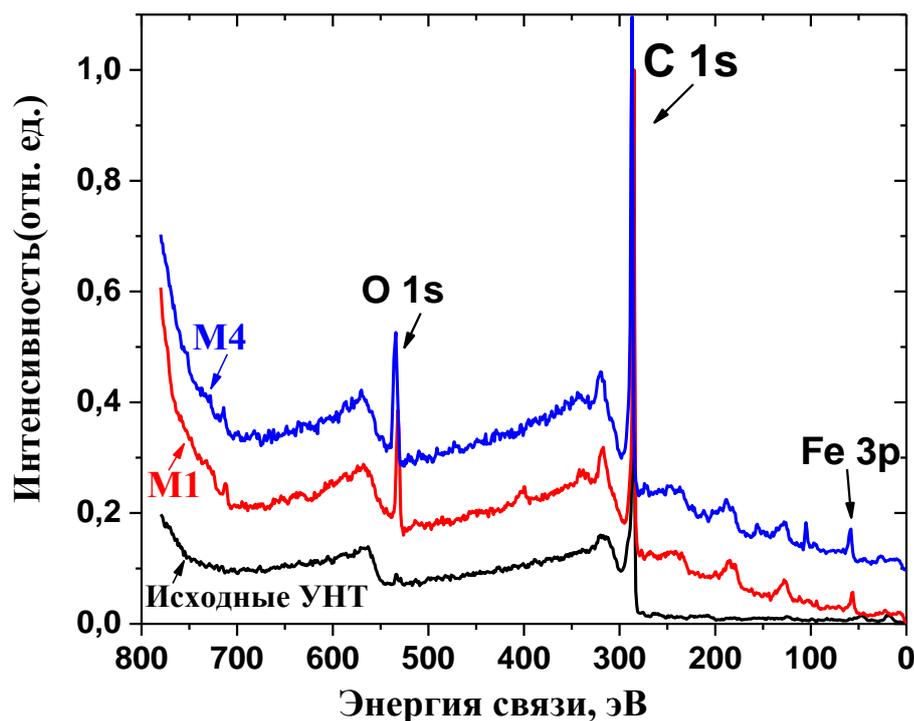


Рис.43. Обзорные спектры РФЭС.

Представлены спектры исходных УНТ и спектры образцов М1 и М4 после обработки лазером с током питания порядка 5 мА и 12,5 мА соответственно.

NEXAFS C K-спектр исходного массива (рис. 44(а)). представлен π^* и σ^* -резонансами при 285,3 и 291,6 эВ, характерными для кристаллической решетки графита [160]. Это свидетельствует о наличии в исходном образце хорошо графитизированных УНТ с малым количеством дефектов. В обзорных РФЭС спектрах образцов обработанных лазером появляется интенсивная линия железа Fe 3p (содержание железа составляет 4 ат% для образцов М1 и М4), увеличивается содержание кислорода (до 13 и 14 ат% для образцов М1 и М4, соответственно). Железо не наблюдается в спектре исходных УНТ, что связано с тем, что в основной массе оно инкапсулировано во внутреннюю полость многослойных УНТ и не регистрируется при исследовании

материала поверхностным РФЭС методом. С 1s-спектры профилированных образцов кроме пика около 284,5 эВ показали интенсивную компоненту около 285,5 эВ, которую обычно относят к sp^3 -гибридизованным атомам углерода и дефектным состояниям. В спектрах С К-края после облучения лазером появилась особенность между резонансами π^* и σ^* , в которую вносят вклад атомы углерода, образующие ковалентную связь с другими элементами, например, с кислородом или с железом. Стоит отметить, что интенсивность этой особенности (обозначено как С-О на рис. 44(б)) значительно возрастает при увеличении мощности лазерного излучения. Основываясь на данных поверхностно-чувствительного РФЭС, показывающих, что кислорода в М1 и М4 около 14 ат%., можно сделать вывод, что какая-то часть окисленного углерода лежит в объеме столбиков.

Таким образом, лазерное профилирование приводит к выгоранию части массивов УНТ с образованием на поверхности и в некоторой части объема слоя окисленного углерода и, возможно, окисленных частиц железа (катализатора при росте УНТ).

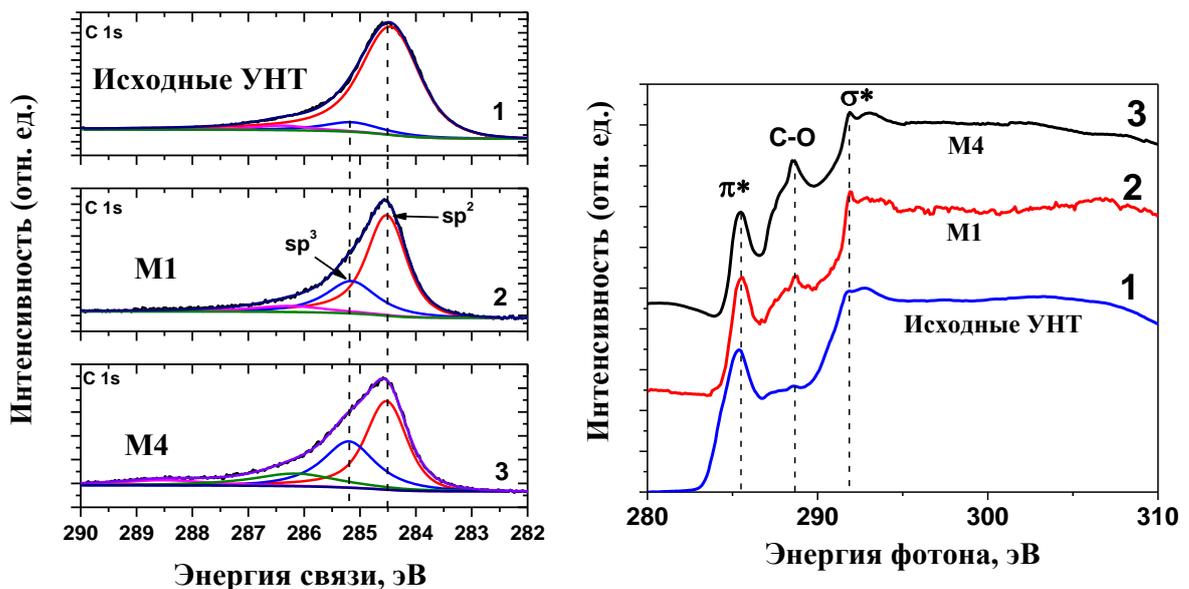


Рис.44. РФЭС С 1s спектры (слева) и NEXAFS спектры (справа) исходных и обработанных лазером массивов УНТ.

Цифрами обозначено: 1 – исходные УНТ,

2 – образец М1(при использовании лазера с током питания 5 мА);

3 – образец М4 (при использовании лазера с током питания 12,5 мА).

Основываясь на полученных данных, была предложена модель формирования столбика из УНТ с углублением по центру при проведении лазерного профилирования с использованием высоких мощностей лазера. Схематически процесс представлен на рис. 45. При прохождении луча лазера по массиву УНТ в области под лазером

происходит локальный перегрев и интенсивное окисление УНТ. УНТ, находящиеся в непосредственной близости от пучка значительно нагреваются, образуя температурный градиент. Температура УНТ в приграничной с лазером зоне значительно превышает температуру интенсивного окисления на воздухе, однако в связи с высокой скоростью прохождения лазерного луча образуется область низкой концентрации кислорода (в связи с интенсивным окислением трубок под лазером). Этот эффект приводит к тому, что перегретые трубки на краях столбика находятся в условиях нехватки кислорода, что оказывает на них минимальное воздействие. Однако центральная часть столбика успевает окисляться кислородом, находящимся внутри самого столбика.

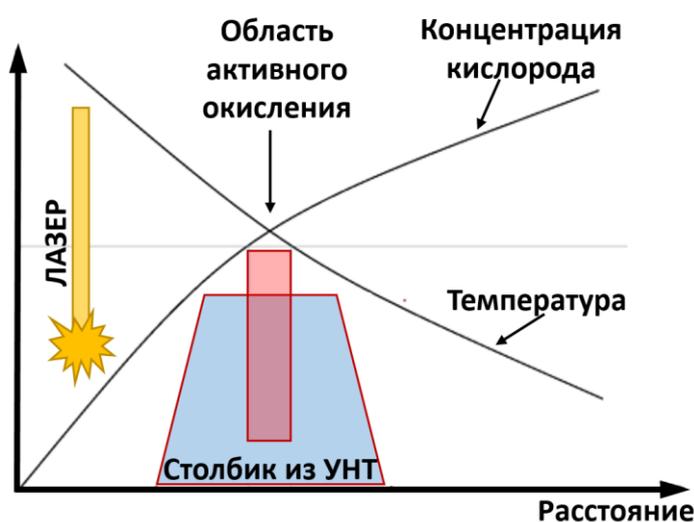


Рис. 45. Схематическое представление процесса формирования углубления в центральной области столбика из УНТ. Область активного окисления находится в центре пересечения температурного профиля и профиля концентрации кислорода.

Для оценки состояния УНТ в области прохода лазерного луча и на поверхности столбика из УНТ было проведено исследование образцов М1 и М4 с использованием РЭМ микроскопии высокого разрешения. Микрофотографии образцов представлены на рис. 46. На микрофотографиях видно, что лазерное профилирование при питании лазера током порядка 5 мА формирует ровные края по структуре схожие с поверхностью массива УНТ (рис. 46 (а)). При детальном рассмотрении области обработанные лазером содержат УНТ, покрытые аморфным углеродом (рис 46 (б, в)). Увеличение мощности лазерного излучения приводит к увеличению относительного содержания аморфного углерода на поверхности столбика (рис. 46 г,д,е). Эти результаты хорошо согласуются и исследованиями, представленными выше.

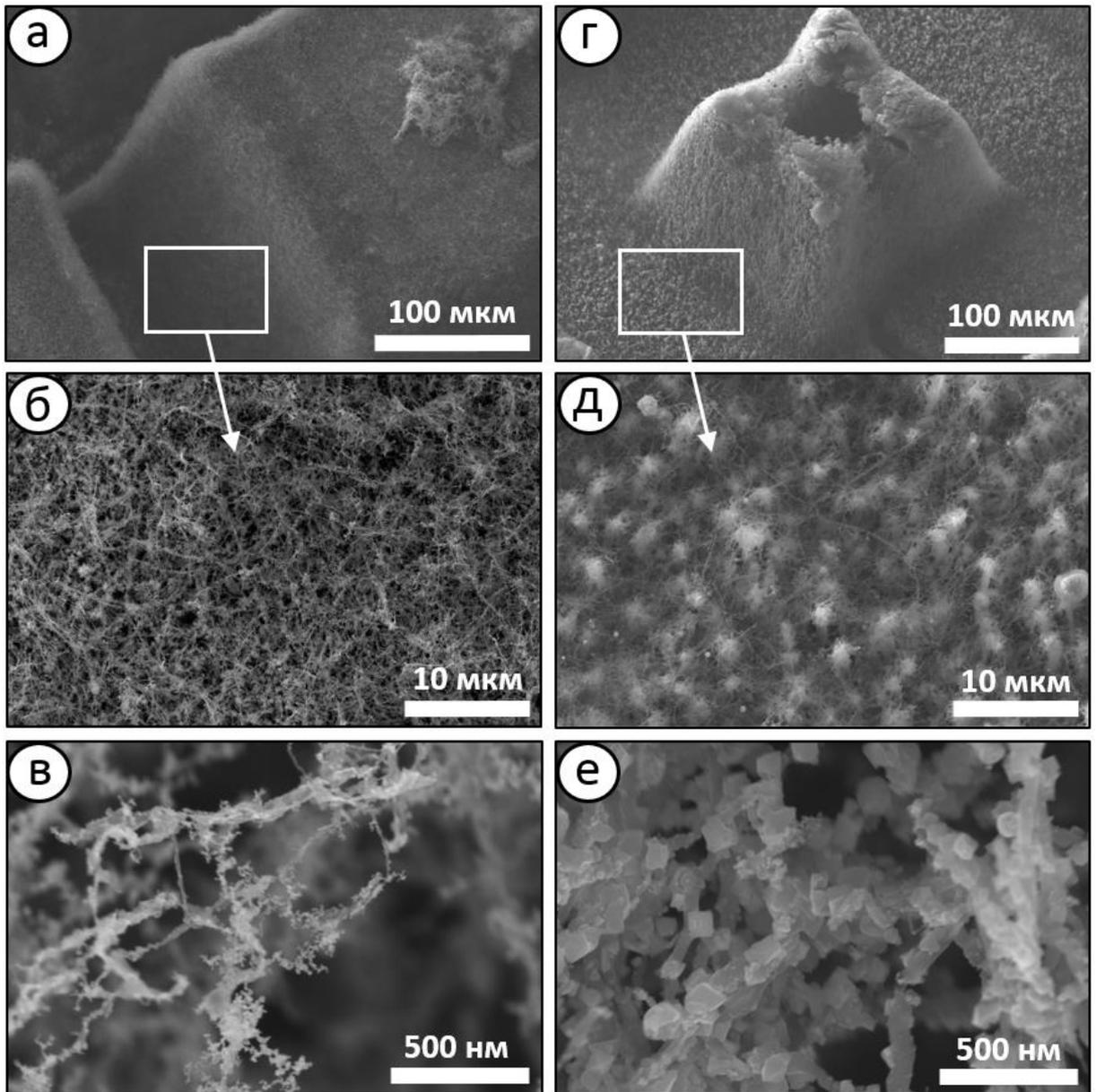


Рис. 46. Микрофотографии РЭМ высокого разрешения.
*а, б, в – микрофотографии РЭМ разного увеличения образца М1;
 г, д, е – микрофотографии РЭМ разного увеличения образца М4.*

Таким образом, использование ИК-лазера, потребляющего ток более 5 мА, сфокусированного в пятне порядка 50 мкм в диаметре и при скорости прохода по образцу порядка 17 мм/с приводит к тому, что массив УНТ во время обработки значительно окисляется. Окисление проходит как в области непосредственного облучения, так и рядом расположенного массива. При использовании питающего лазер тока порядка 12,5 мА, происходит сильный перегрев столбиков и окисление центральных областей внутри столбика из УНТ. Данный эффект хорошо описывается предложенной моделью.

3.3.2.4. Исследование влияния размера столбика из массива УНТ на автоэмиссионные характеристики катодов

Размеры столбиков из массивов УНТ и расстояние между ними были выбраны исходя из теории взаимного экранирования одиночных УНТ [39]. Как показано, моделирование идеального стержневого эмиттера, высотой h (много большей диаметра стержня), и находящегося на расстоянии L от соседнего эмиттера имеет максимальный коэффициент усиления поля β при значении $L=4h$. Однако сопоставляя удельную плотность тока с плотностью эмиттеров при одинаковой напряженности поля было отмечено оптимальное соотношение на уровне (порядка) $L=2h$. Таким образом, с целью получения высокоточного и стабильного эмиттера, работающего в условиях технического вакуума, необходимо использовать более плотную упаковку столбиков (вплоть до $L=h/4$) с целью уменьшения токовой нагрузки на единичный столбик. Уменьшение тока на единичном столбике значительно снижает локальный нагрев эмитирующих трубок, что позволяет использовать такие эмиттеры в условиях технического вакуума.

Для оценки влияния размера островков массивов УНТ на ВАХ было проведено лазерное профилирование образцов с периодом профилирующей сетки 500 мкм (образец S1), 250 мкм (образец S2) и 180 мкм (образец S3). Высота массивов, которые подвергались лазерной обработке (исходный массив УНТ – образец S0), составляла порядка 500 мкм –. Микрофотографии поверхности исследуемых образцов, полученные с помощью РЭМ, представлены на рис. 47.

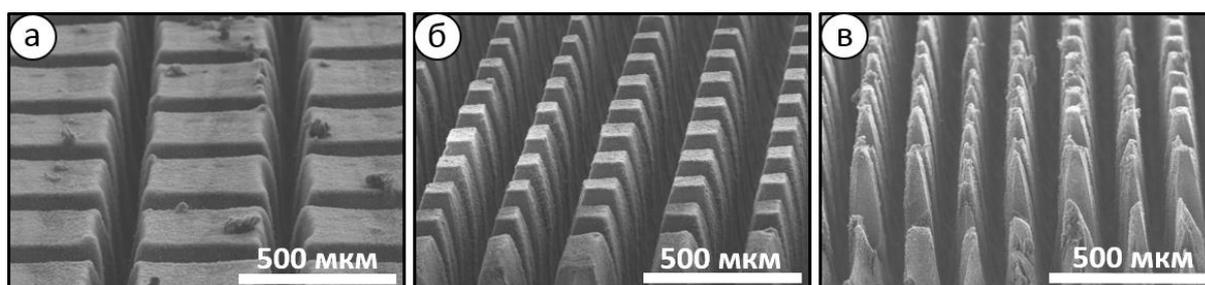


Рис. 47. Микрофотография РЭМ структурированных массивов УНТ.
Размер квадрата из массива УНТ варьируется от ~ 400 мкм до 50 мкм.
а – Образец S1 (структурированный массив с размером столбиков 400 мкм),
б – образец S2 (размер столбиков 150 мкм), в – образец S3 (размер столбиков 50 мкм).

Массивы УНТ, обработанные лазером, имеют периодическую структуру из столбиков формой напоминающие усеченную пирамиду. Образец S1 (рис. 47 (а)) состоит из периодических столбиков из УНТ с размером столба у вершины порядка 350

мкм. При этом ширина линии прожига составила порядка 150 мкм. Уменьшение расстояния между линиями лазерной гравировки до 250 мкм приводит к формированию столбиков из УНТ с размером у вершины порядка 100 мкм (рис 47 (б)). Дальнейшее уменьшение периода лазерной обработки до 180 мкм приводит к формированию столбиков из УНТ с размером вершины порядка 50 мкм (рис 47 (в)).

Детальное исследование структуры трубок рассмотрено на примере образца S3, с использованием РЭМ микроскопии высокого разрешения представлено на рис. 48. Обзорное фото и увеличенные фрагменты основания столбика и его вершины представлены на рис. 48 (а, б, в), соответственно. Структура поверхности основания и верхушки столбика схожа. Детальное рассмотрение краевых УНТ, контактирующих непосредственно с лазером, демонстрирует переходную область сильно зауглерожженных УНТ (рис. 48 (г, д)). Примерная глубина h структурно измененных УНТ составляет порядка 3 мкм. Трубки в этой зоне значительно отличаются от основного массива УНТ. Видна большая часть аморфного углерода, покрывающего УНТ (рис. 48 (г)).

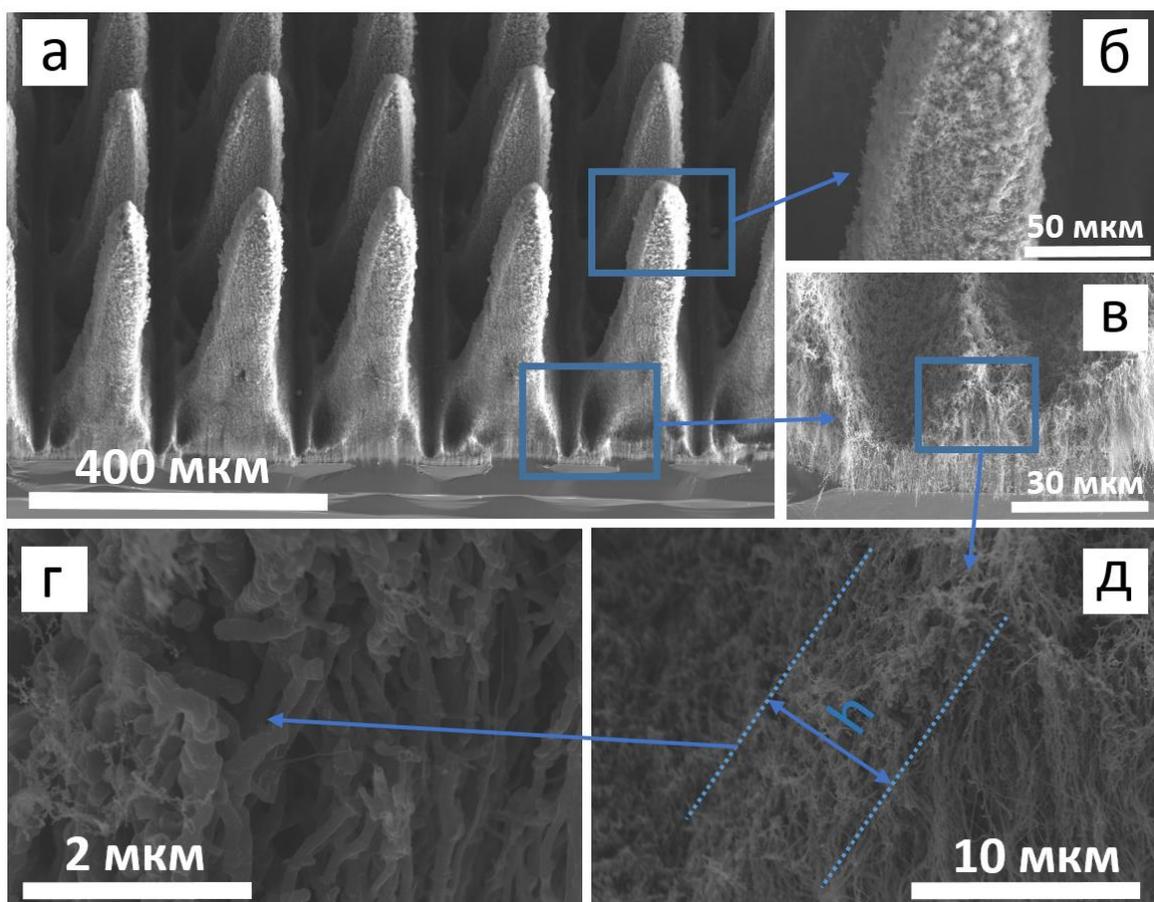


Рис. 48. Микрофотографии РЭМ структуры образца S3.
а – обзорная микрофотография; *б, в* – верхушка и основание столбика из массива УНТ;
г, д – микрофотографии слоя УНТ, контактирующего с лазером.

Исследование вольтамперных характеристик образцов проводилось при подаче пилообразного сигнала в диодном режиме. Зависимость тока автоэлектронной эмиссии на возрастающей и ниспадающей ветвях ВАХ представлены на рис. 49 (а, б). 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.

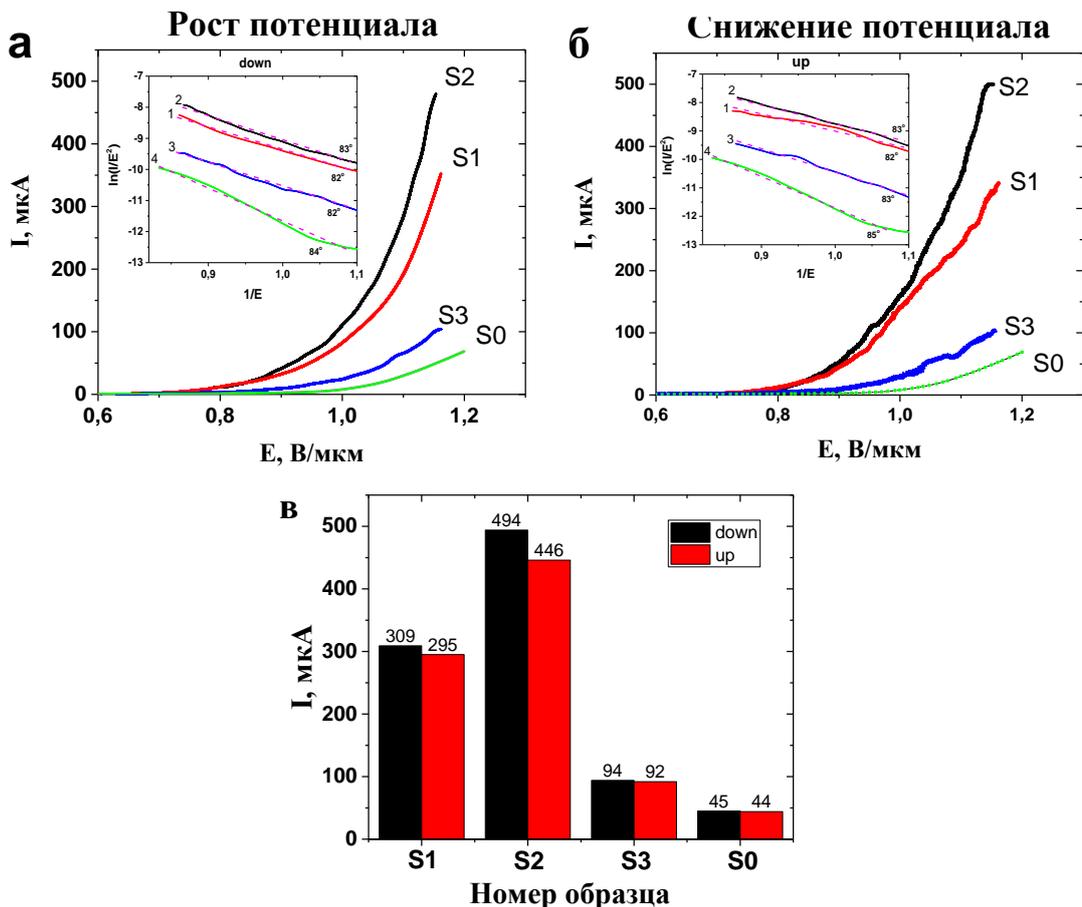


Рис. 49. а, б – ВАХ исходного и структурированных массивов УНТ на восходящей и ниспадающей ветвях возбуждающего сигнала и соответствующие ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма (во вкладках).
 На графиках обозначено S1 – структурированный массив с размером столбиков 400 мкм, S2 – размер столбиков 150 мкм, S3 – размер столбиков 50 мкм, S0 – исходный массив УНТ.
 с - сравнение тока автоэлектронной эмиссии на восходящей и ниспадающей ветвях ВАХ при одинаковой напряженности поля (1,1 В/мкм).
 в – сравнение токов автоэлектронной эмиссии на восходящей и ниспадающей ветвях ВАХ при напряженности поля 1,14 В/мкм для образцов S0, S1, S2, S3.

При сравнении токов автоэлектронной эмиссии на возрастающей и ниспадающей ветвях ВАХ (рис. 49 (а, б)) было обнаружено, что величина тока при повышении напряжения, оказывается меньше, чем при последующем понижении (разница токов формирует гистерезис [161, 162]). Данный эффект воспроизводился при многократ-

ных последовательных измерениях ВАХ. Согласно литературным данным, обычно, такого рода эффекты объясняются процессами адсорбции/десорбции атомов и ионов остаточных газов на поверхность пленки [163]. Адсорбированные атомы приводят к изменению локальной работы выхода материала, следовательно, и к изменению параметров автоэлектронной эмиссии. Однако проведенные измерения показали, что повышение уровня давления остаточных газов в измерительной камере, в результате которого процессы адсорбции/десорбции должны происходить более интенсивно, не приводит к существенным изменениям в размере и форме гистерезиса.

Было предположено, что основную роль в данном процессе играет движение УНТ внутри массива под действием электростатического поля. При увеличении напряжения индивидуальные трубки или пучки из них, расположенные на поверхности массива и связанные с ним адгезионными силами, могут механически подниматься и вытягиваться под действием пондеромоторных сил. При такой механической деформации нанотрубок происходит увеличение их эффективной длины, а, следовательно, и коэффициента усиления поля на торце УНТ [39,164]. Возрастание коэффициента усиления приводит к соответствующему возрастанию количества эмиссионных центров и общей плотности тока. При этом нелинейность ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма на нижней ветви петли гистерезиса может возникать в силу инерционности данного процесса при росте напряжения. При увеличении временного интервала между измерениями увеличивается время воздействия поля на пленку. Возрастает число УНТ, вытянутых полем, увеличивается эффективная длина нанотрубок. Стоит отметить, что для появления гистерезиса существует некоторое критическое значение электрического поля, при котором происходит отделение пучков или отдельных нанотрубок и их последующее вытягивание электростатическим полем. При уменьшении напряжения ниже некоторого минимального значения силы упругости, возникающие при механической деформации отдельных нанотрубок и пучков, оказываются больше пондеромоторных сил и пленка частично возвращается в исходное состояние [138]. Также следует отметить, что протекание электрического тока через активные (эмитирующие) центры обуславливает локальный нагрев, что приводит к появлению дополнительного вклада термоэмиссии.

Построение зависимости тока автоэлектронной эмиссии от напряженности поля в координатах Фаулера-Нордгейма (рис. 49 (а, б, – во вкладках)) демонстрирует

линейный характер кривых, что соответствует основной теории автоэлектронной эмиссии (соответствует туннельному механизму возникновения автоэлектронной эмиссии). Угол наклона кривых различается незначительно, что подтверждает примерно одинаковую работу выхода. Черная кривая ВАХ, соответствующая образцу S2, расположена выше остальных (по оси ординат) что связано с большим током автоэлектронной эмиссии при одной и той же напряжённости поля. Увеличение тока связано главным образом с увеличением плотности активных (эмитирующих) центров на поверхности образца. Таким образом, на основе полученных данных можно сделать вывод, что лазерная обработка приводит к изменению структуры трубок, особенно в приграничной с лазерным лучом областью. Увеличивается дефектность, трубки окисляются и покрываются аморфным углеродом. Однако данные изменения не оказывают влияния на работу выхода электрона с УНТ, а связано главным образом с увеличением числа активных эмитирующих центров.

Сравнение токов автоэлектронной эмиссии исходного и структурированных образцах восходящей и ниспадающей ветвях ВАХ при одинаковой напряженности поля 1,14 В/мкм показывает, что максимальное значение тока проявляется на образце S2 и достигает порядка 500 мкА. (рис. 49 (в)) Тогда как на исходном образце при той же напряженности наблюдаются значения токов на уровне 50 В/мкм, что примерно на порядок меньше, чем при исследовании структурированного образца S2. Сравнение токов автоэлектронной эмиссии образцов на восходящей и ниспадающей ветвях ВАХ демонстрирует различие порядка 50 мкА для образца S2. Образцы S1 и S3 демонстрируют значительно меньшую разницу значений токов автоэлектронной эмиссии (порядка нескольких микроампер), а ток с исходного образца практически не изменился. Можно сделать вывод, что пропорциональное увеличение разности токов восходящей и ниспадающей ветвей ВАХ связано с пропорциональным изменением числа активных центров на образцах. Значительно меньшие значения тока эмиссии для образца S3 связаны с тем, что проводимое перед измерением тестирование приводит к существенной деградации структуры в условиях технического вакуума, в связи со значительно меньшими размерами столбиков, чем в образцах S1 и S2.

Таким образом, различие эмиссионных свойств исходного и структурированных образцов связано, главным образом, с различным окружением индивидуальных эмитирующих УНТ внутри массивов. Коэффициент усиления электрического поля на

каждой трубке, расположенной внутри массива УНТ, значительно меньше, чем на отдельно стоящей УНТ. Таким образом, основной эмитирующей частью массива УНТ являются области краев, где трубки не экранируются. Основываясь на этом, разряженный массив УНТ можно рассматривать, как набор отдельных массивов-столбов из ориентированных УНТ. При такой структуре максимальный коэффициент усиления электрического поля будет наблюдаться при расстоянии между эмиттерами, примерно вдвое превышающими высоту отдельного эмиттера [39]. Но такое значительное разрежение структуры массива приводит к уменьшению эффективной (эмитирующей) площади образца в целом и одновременно приводит к повышению токовой нагрузки на эмитирующий центр, это вызывает перегрев и выгорание УНТ в условиях технического вакуума.

Использование лазерного профилирования массивов УНТ с периодом профилирующей сетки 500 мкм, 250 мкм и 180 мкм для формирования катодов, способных работать в условиях технического вакуума показало, что использование периода равного 250 мкм показывает наибольшие значения токов автоэлектронной эмиссии. Увеличение периода приводит к плавному снижению удельного тока автоэлектронной эмиссии за счет меньшего числа активных эмитирующих центров. Уменьшение периода профилирования приводит к нестабильной работе катода и быстрому разрушению структуры под действием автоэмиссионного тока и бомбардировки ионами остаточных газов.

3.3.2.5. Влияние длительного тестирования профилированных массивов УНТ в условиях технического вакуума

Для проведения длительного тестирования был выбран образец S2, для которого были зарегистрированы максимальные токи автоэлектронной эмиссии. Длительное тестирование проводилась путем подачи пилообразного сигнала 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. По завершению длительного тестирования проводилась регистрация тока автоэлектронной эмиссии на стандартизированных для

всех измерений параметрах, таких как расстояние между катодом и анодом, частота возбуждающего сигнала. При этом значение тока автоэлектронной эмиссии с образца размером 1×1 см не превышало 500 мкА. Микрофотографии поверхности образца S2 до и после длительного тестирования и измерений ВАХ представлены на рис. 50.

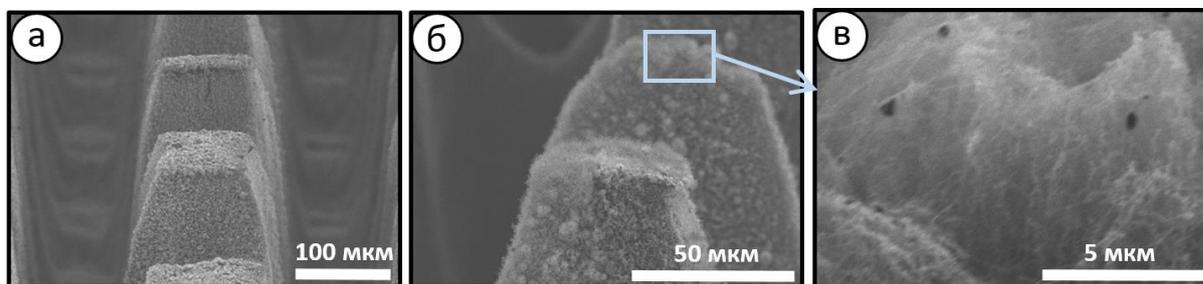


Рис.50. Микрофотографии РЭМ образца S2.

a – до длительного тестирования; *б, в* – после длительного тестирования;

Видно, что поверхность столбиков после длительного тестирования ровная, края столбиков сглажены, на поверхности отсутствуют макроскопические частицы. Сглаживание УНТ, находящихся на краях столбиков, связано с большими токовыми нагрузкам в связи с низким экранированием электрического поля. Это приводит к выгоранию торцов УНТ, укорачиванию длины трубок на краях столбика и к появлению на поверхности наночастиц железа (рис. 50 (в)), которые были инкапсулированы во внутренние области УНТ в процессе их синтезе.

Били измерены спектры КРС профилированного лазером образца S2 до и после проведения длительного тестирования (рис. 51).

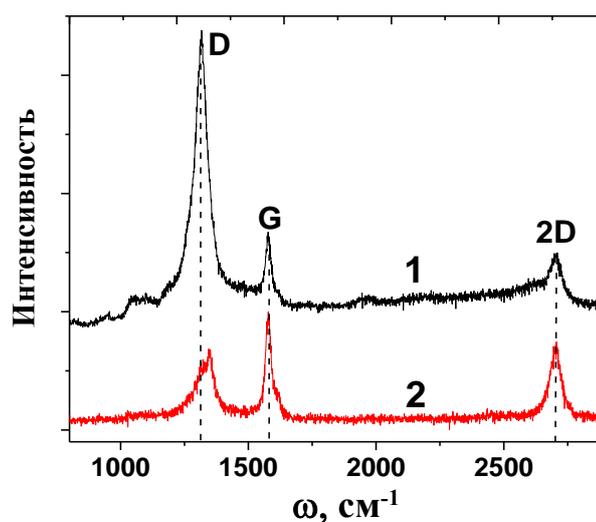


Рис. 51. Спектры КРС образца S2.

1 – после обработки лазером до проведения тестирования;
2 – после проведения длительного тестирования.

После проведения профилирования УНТ имеют высокую дефектность (по сравнению с исходным массивом УНТ – рис. 21.) Спектры КРС демонстрируют заметное уменьшение интенсивности пика D при проведении длительного тестирования в условиях технического вакуума, что можно связать с выгоранием наиболее дефектных нанотрубок на краях столбиков и отслоению аморфного углерода, образовавшегося при профилировании, с поверхности столбиков за счет электростатических сил.

РФЭС (обзорные спектры) исходного массива УНТ, массива УНТ после лазерного профилирования, а также после лазерного профилирования и проведения длительного тестирования представлена на рис. 52.

Таблица 4

Элементный состав исходного массива УНТ, профилированного массива УНТ и профилированного массива УНТ после тестирования в установке измерения автоэлектронной эмиссии

| | Концентрация элементов, ат. % | | |
|-------|-------------------------------|--|--|
| | Исходный массив УНТ | Массив УНТ, после лазерного профилирования | Профилированный массив УНТ, после тестирования |
| C 1S | 98 | 53 | 71 |
| O 1S | 1 | 44 | 28 |
| Fe 2P | < 1 | 2 | < 1 |

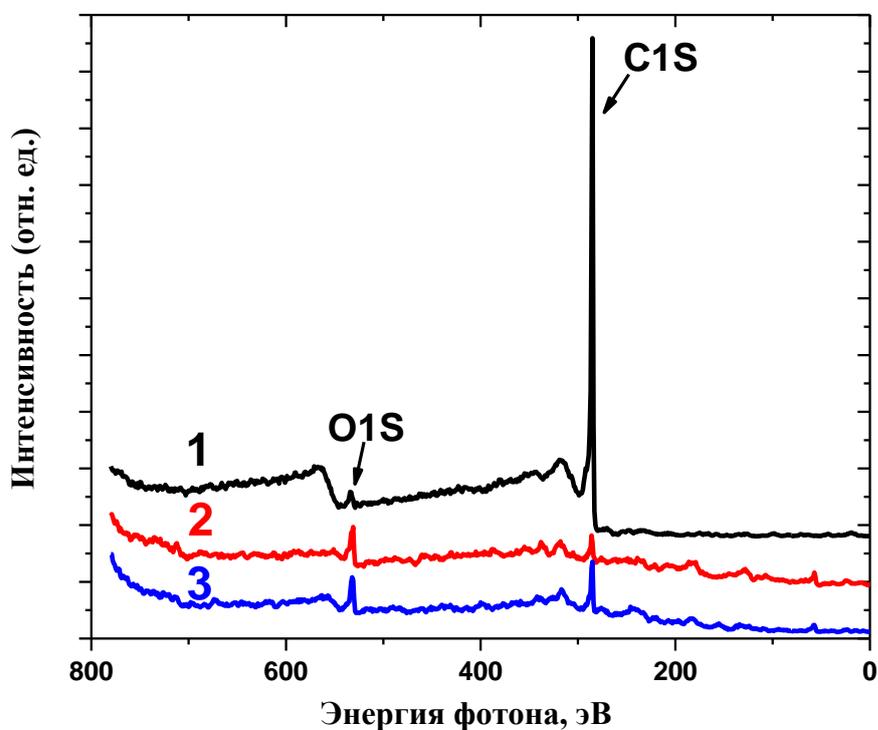


Рис. 52. Обзорные спектры РФЭС.

Представлены спектры исходных УНТ, без проведения лазерной обработки(1), профилированные массивы УНТ(2) и профилированные массивы УНТ, после тестирования(3).

На всех трех спектрах наблюдаются интенсивные пики C 1s и O 1s. При анализе обзорных спектров, внутренних линий и учета относительных интенсивностей этих пиков можно сделать вывод, что лазерное профилирование приводит к значительному окислению углерода и формированию большого количества аморфного углерода на поверхности массива УНТ. Аморфный углерод образуется при локальном перегреве области, обрабатываемой лазером.

Однако при проведении длительного тестирования часть окисленного углерода, покрывающего УНТ, восстанавливается. Некоторое количество окисленного углерода отрывается от УНТ за счет приложенного потенциала. В связи с этим на обзорном спектре РФЭС наблюдается увеличение интенсивности пика C 1s по сравнению с образцом без тестирования.

Анализ C 1s и O 1s пиков структурированных массивов УНТ до проведения длительного тестирования и после представлен на рис 53 (а). Видно, что после проведения тестирования наблюдается уменьшение пика на 285,2 эВ, который соответствует аморфному и sp³ гибридизированному углероду. Анализ O 1s спектра рис. 53 (б) демонстрирует незначительное изменение состава окисленных групп на поверхности УНТ.

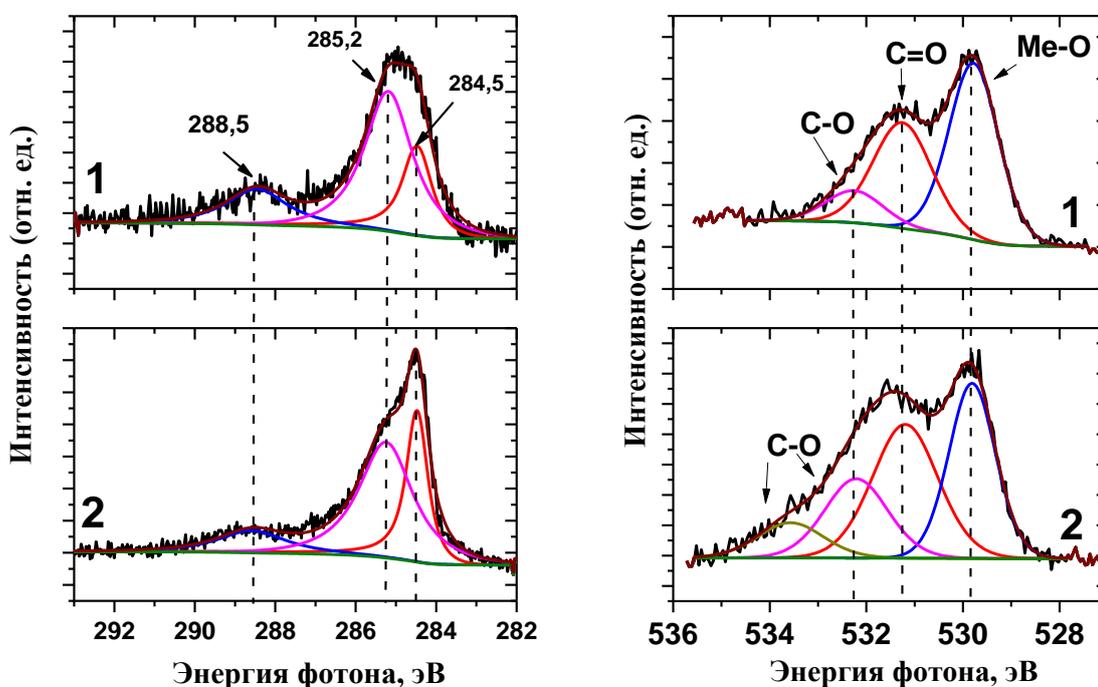


Рис. 53. C 1s и O 1s спектры структурированных массивов УНТ до (1) и после (2) проведения длительного тестирования.

На установке измерения автоэлектронной эмиссии были получены ВАХ для образца S2 до и после проведения длительного тестирования (рис. 54). Измерения проводились при многократном цикловании для получения усредненных данных по большому числу спектров. Видно, что после длительного тестирования наблюдается незначительное уменьшение тока автоэлектронной эмиссии, что является хорошим результатом при работе катода в условиях технического вакуума.

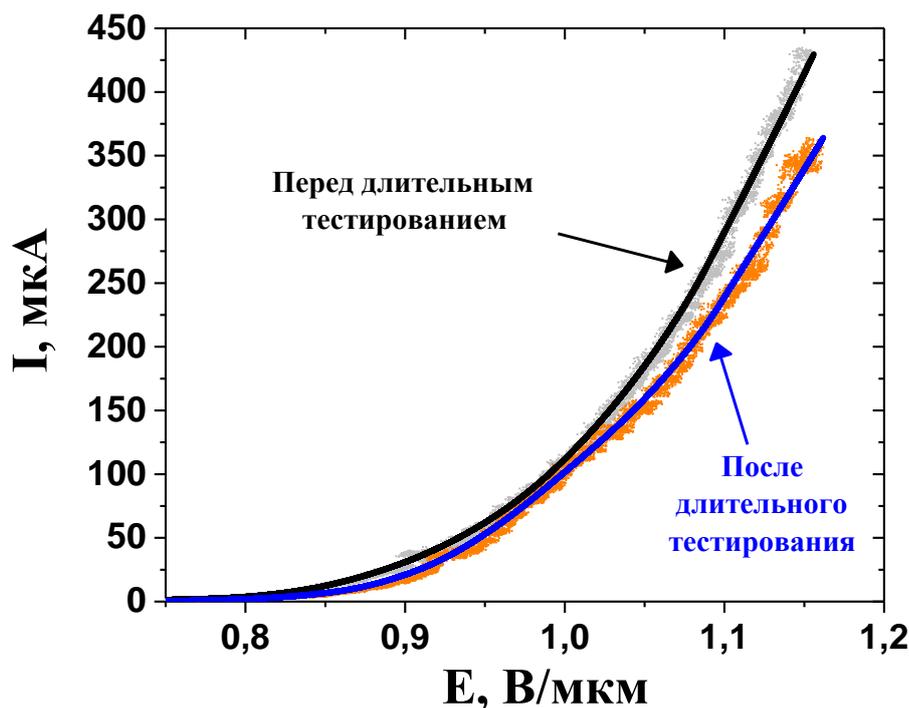


Рис. 54. ВАХ структурированного катода S2 после проведения длительного тестирования (более 3 часов).

Серыми и красными точками представлен массив данных при проведении многократного циклования.

Черным и синим представлены аппроксимирующие кривые по этим данным.

Таким образом, проведено структурирование ориентированного массива УНТ с использованием инфракрасного лазера с длиной волны 10 мкм. Лазерное профилирование массивов УНТ приводит к увеличению однородности автоэлектронной эмиссии с поверхности образца и уменьшению порога включения автоэлектронной эмиссии по сравнению с образцом, не разделенным на локальные области. Сравнение ВАХ структурированных образцов (S1, S2, S3) показало, что использование эмиттеров на основе массивов УНТ с размером столбиков порядка 150 мкм у вершины, расстоянием между столбиками 200 мкм и высотой 500 мкм (образец S2) позволяет получать

стабильные автоэлектронные эмиттеры, работающие в условиях технического вакуума на токах порядка сотен микроампер на квадратный сантиметр в течение многочасового тестирования. При этом, порог автоэлектронной эмиссии не понижается ниже 0,8 В/мкм. Данный эффект связан с протеканием двух параллельных процессов: выгорание активно эмитирующих трубок по периметру столбика из УНТ (в связи с минимальным экранированием внешнего электрического поля в данной области) и появление новых эмиссионных центров от УНТ, которые ранее были экранированы крайними трубками. Данный процесс может происходить длительное время без проявления существенных изменений параметров автоэмиссионного катода.

3.3.3. Исследование влияния водородной плазмы на массив УНТ

В предыдущих разделах (3.3.1 и 3.3.2) описаны методы, позволяющие задавать расположение групп эмитирующих УНТ, т.е. модифицировать макроструктуру катодов. Улучшение автоэмиссионных свойств достигается за счет уменьшения эффекта экранирования в разделенных участках массива УНТ. Анализ результатов показал, что при этом автоэмиссионные характеристики (работа выхода, коэффициент усиления поля) индивидуальных УНТ в структурированных и исходных плотных массивах одинаковы. Однако, направленное изменение структурных параметров нанотрубок (например, формы торца УНТ) представляет собой дополнительный механизм, позволяющий формировать автоэмиссионные катоды с требуемыми свойствами.

Синтез массивов УНТ из газовой фазы непосредственно связан с подбором, оптимизацией и контролем большого числа физических и химических параметров. Но, зачастую, формируются нестандартные ситуации, при которых происходит переход процесса роста в неоптимальные условия. В результате может формироваться либо сильно-дефектная структура, либо структура с примесями. Особенно, повышенному влиянию подвергается поверхность массивов УНТ. На нее оседают продукты реакции, которые сформировались в газовой фазе. Все эти изменения могут существенно влиять на автоэмиссионные характеристики как самих УНТ, так и всего катода в целом. В связи с этим, «чистка» и модификация поверхности и внутренних областей массивов УНТ является важным этапом при создании материала для автоэмиссионного катода. Одним из возможных вариантов по обработке массивов УНТ является методика обработки водородной плазмой низкого давления. Водородная плазма взаимо-

действует с УНТ, что приводит к их частичному травлению, открытию торцов УНТ и, тем самым, к значительному изменению автоэмиссионных свойств. Также водородная плазма активно удаляет примеси и аморфный углерод с поверхности массива УНТ.

3.3.3.1. Влияние мощности накачки водородной плазмы на структуру массивов УНТ

Обработке водородной плазмой подвергались массивы УНТ, выращенные по методике, описанной в разделе 3.1. Толщина всех исходных массивов составляла ~500 мкм. Рабочее давление в камере установки PE CVD составляло $\sim 8 \cdot 10^3$ Па. Основным плазмообразующим газом служил водород, поступающий с объемной скоростью 500 мл/мин. Для исследования степени травления нанотрубок при обработке водородной плазмой, было проведено четыре эксперимента с разной мощностью СВЧ-излучения накачки плазмы: 600, 1500, 2000 и 3000 Вт, образцы соответственно были обозначены как УНТ-600, УНТ-1500, УНТ-2000 и УНТ-3000. Время обработки массивов УНТ плазмой во всех случаях составляло 1 час. Высота массивов уменьшилась пропорционально мощности плазмы.

РЭМ микрофотографии поверхностей обработанных плазмой массивов представлены на рис. 55. Нанотрубки в образце УНТ-600 сохранили ориентацию, на поверхности массива видны выступающие концы индивидуальных нанотрубок, кроме того, зафиксировано небольшое количество малых пористых чешуек размером порядка 10 мкм. При увеличении мощности СВЧ-накачки водородной плазмы до 1500 и 2000 Вт на поверхности массива УНТ наблюдаются агломераты из набора частиц (частицы размером порядка 500-800 нм и 1-2 мкм, соответственно) рис. 55 (б, в). При дальнейшем увеличении мощности накачки до 3000 Вт на поверхности подложки находится пористый слой. Кроме того, на поверхности образца УНТ-3000 зафиксировано образование правильных фасеточных шариков диаметром около 10 мкм (рис. 55 (г)).

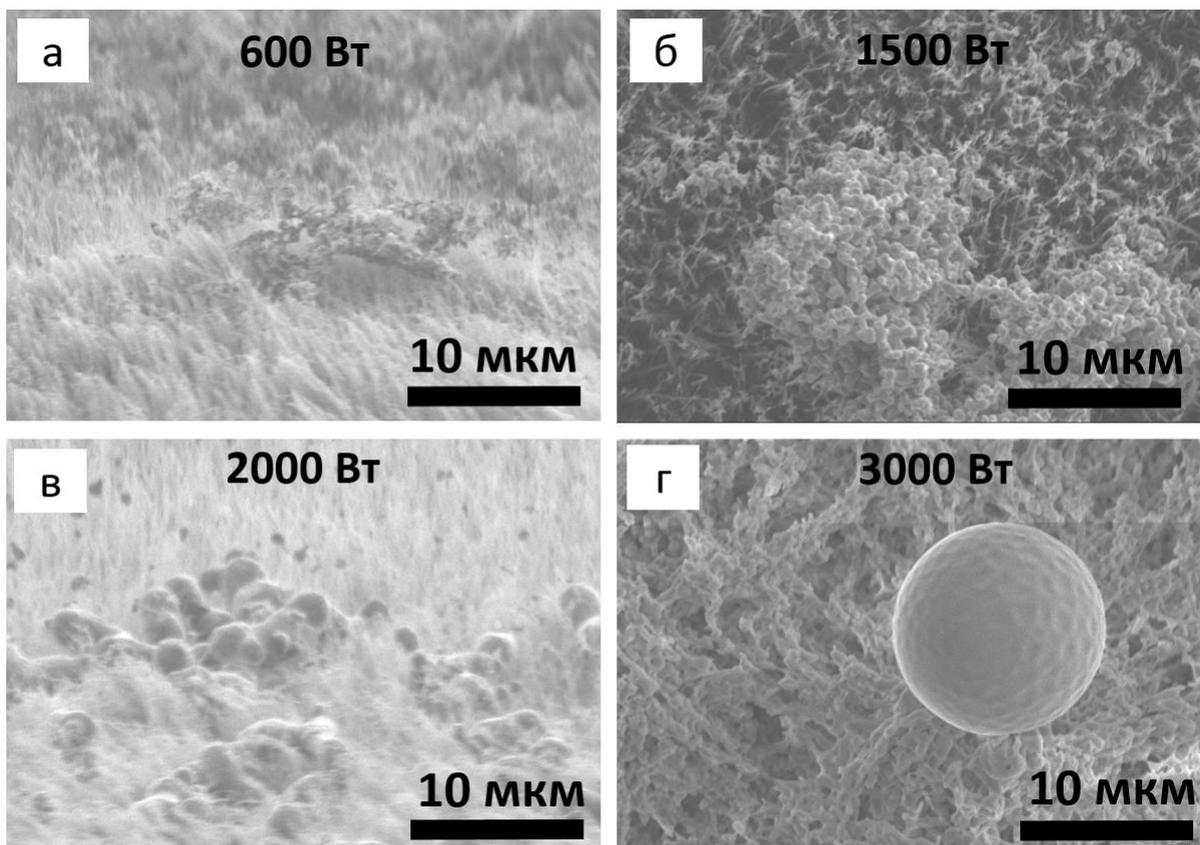


Рис.55. РЭМ изображения поверхностей массивов УНТ после обработки водородной плазмой разной мощности: *а* – 600 Вт; *б* – 1500 Вт, *в* – 2000 Вт, *г* – 3000 Вт.

Для установления природы сформировавшихся на поверхности массива частиц при плазменной обработке проводилось исследование на РЭМ микроскопе высокого разрешения при одновременном использовании двух детекторов: для регистрации обратно отраженных электронов и для регистрации вторичных электронов. Две микрофотографии, полученные с одной и той же области исследуемого образца УНТ-1500, но в разных режимах регистрации представлены на рис. 56. Видно, что агломераты из частиц на поверхности массива УНТ (рис. 56 (а) – светлые области), в режиме вторичных электронов значительно светлее основного массива УНТ. Это говорит о том, что в этих агломератах сконцентрированы более тяжелые атомы, чем углерод. Таким образом, можно сделать вывод, что обработка водородной плазмой приводит к частичному травлению массива УНТ и при разрушении торцов УНТ, инкапсулированные в их полостях каталитические частицы, выходят на поверхность массива. Также возможно проявление капиллярного эффекта, при котором при увеличении мощности накачки плазмы увеличивается локальный перегрев образца, в результате все более «глубокие» частицы катализатора могут подниматься на поверхность образца и агло-

мерировать с образованием микрочастиц железа. При этом, частицы катализатора значительно зауглерожены, что хорошо видно при исследовании образца УНТ-3000 методом ЭДС, представленным далее.

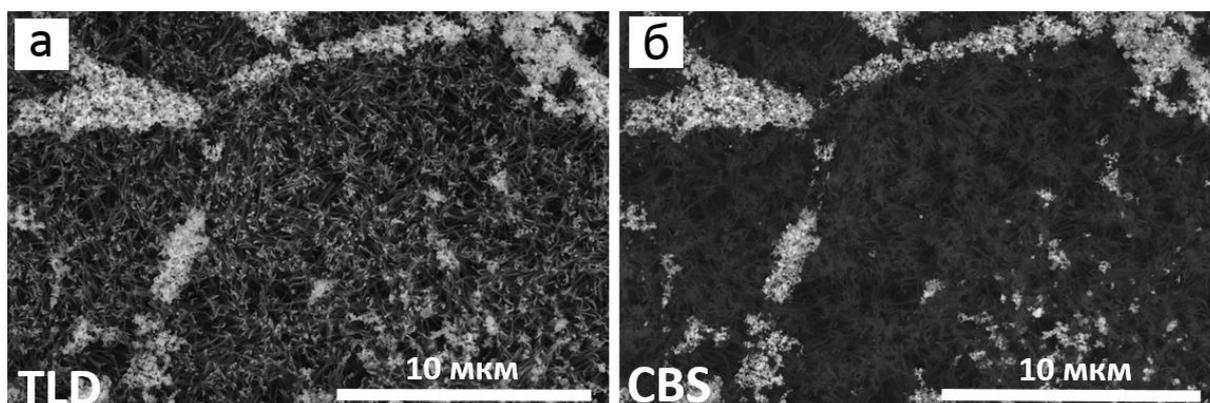


Рис.56. РЭМ микрофотографии высокого разрешения поверхности образца УНТ-1500 в режиме вторичных электронов (а) и обратно-отраженных электронов (б).

Дополнительно проводилось исследование шарика, который формируется на поверхности массива УНТ при обработке водородной плазмой с высокой мощностью (3000 Вт) методом ЭДС анализа (таблица 5). Результаты диагностики представлены в таблице 5. Видно, что в составе шарика присутствует железо в количестве более чем 85 ат%. Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении мощности плазменной обработки, и, следовательно, увеличении температуры обрабатываемого образца, происходит спекание железного катализатора сначала в агломераты, а потом в микронные шарики, которые равномерно распределены по поверхности образца.

Т а б л и ц а 5

Элементный состав, полученный методом ЭДС анализа, с шарика, сформированного на поверхности массива УНТ в результате обработки водородной плазмой при мощности 3000 Вт.

| Элемент | Весовой % | Атомный % |
|-----------|-----------|-----------|
| C | 2 | 9 |
| Si | 1 | 2 |
| Fe | 96 | 87 |

На основе полученных данных, для проведения дальнейшего исследования по модификации массива УНТ водородной плазмой, была выбрана мощность СВЧ накачки водородной плазмы на уровне 600 Вт. Низкая мощность позволяет получать массивы УНТ с меньшим количеством каталитических частиц на поверхности, что является важным условием при модификации массивов УНТ для формирования автоэмиссионных катодов с чистой поверхностью.

3.3.3.2. Влияние длительной обработки водородной плазмой на структуру массивов УНТ

Проводилась оценка скорости травления массива УНТ водородной плазмой малой мощности (600 Вт). Для этого был синтезирован исходный массив УНТ с высотой порядка 1760 мкм (рис. 57 (а)). Такая высота позволяет проводить длительную обработку водородной плазмой и при этом с большей точностью определить изменение высоты массива, по сравнению с тонкими массивами УНТ и малыми временами обработки. Обработка водородной плазмой проводилась многократно. После каждого цикла обработки образец извлекали из камеры установки PE CVD и измеряли его высоту с помощью оптического микроскопа Olimpus. Время плазменной обработки с каждым разом увеличивали. На первых итерациях время обработки составляло порядка нескольких минут, и доходило до сотни минут на финальной стадии. РЭМ изображение массива после всех этапов травления (суммарное время составило 360 мин.) приведена на рис. 57 (б). Видно, что травление структуры протекает одновременно и с боков массива УНТ и с его поверхности. При этом боковая поверхность носит рифлёный слоистый характер. Протравленные параллельные кремниевой подложке канавки соответствуют темным и светлым полосам на торце массива УНТ до его обработки (рис. 57 (а)). Слоистость структуры связана с неравномерными процессами, протекающими во время CVD-синтеза [152].

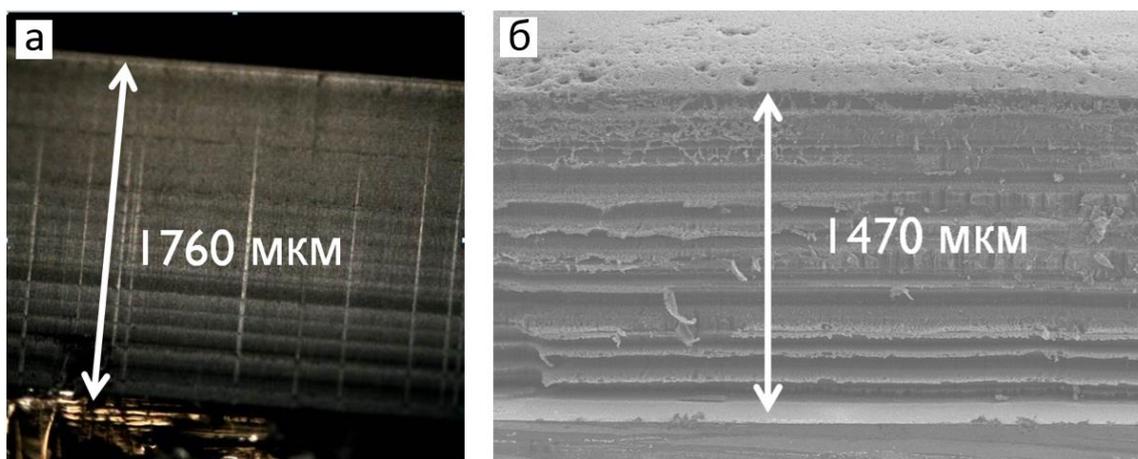


Рис. 57. Микрофотографии боковой поверхности массива УНТ.
а – Оптическая микрофотография до отработки водородной плазмой;
б – микрофотография после длительного травления массива УНТ, полученная методом РЭМ.

Рис. 58 показывает изменение толщины массива УНТ при длительной обработке водородной плазмой. Первые 30 минут идет наиболее интенсивное уменьшение

высоты массива УНТ. Затем скорость травления значительно уменьшается и остается примерно постоянной.

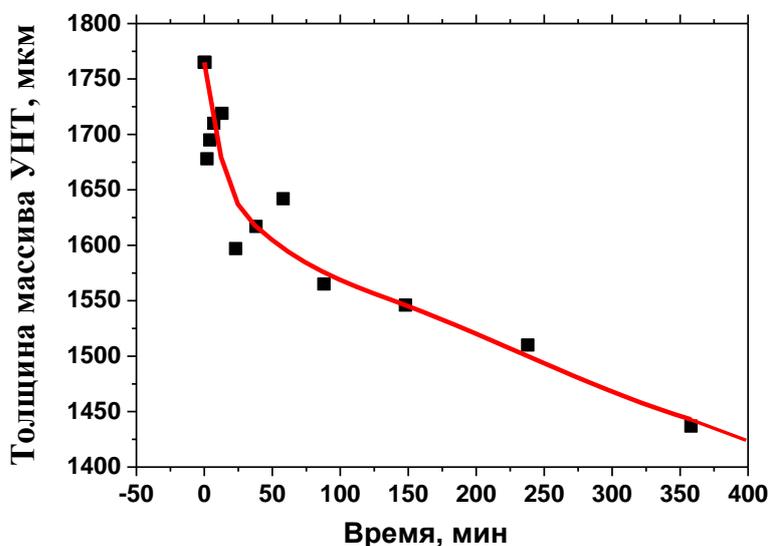


Рис.58. Зависимость толщины массива УНТ от времени обработки водородной плазмой (600 Вт).

Данный эффект связан с экранированием плазмы частицами катализатора, которые выходят из внутренних полостей УНТ и оседают на поверхности массива, образуя пленку. Для УНТ, полученных при CVD-синтезе с концентрацией ферроцена в толуоле 2% (массовых), травление водородной плазмой в течении 1 часа является достаточным, чтобы на поверхности образовался слой каталитических частиц, способный экранировать большую часть плазмы и защитить трубки от дальнейшего травления.

3.3.3.3. Характеризация структуры массивов УНТ после обработки водородной плазмой

Структура УНТ до и после обработки плазмой (мощность 600 Вт, время обработки 1 час) исследовалась методом спектроскопии КРС (рис. 59). Для сравнения была проведена нормировка интенсивности спектров по пику G. После обработки плазмой наблюдается значительное увеличение интенсивности максимума D, что говорит об увеличении дефектности УНТ. Наличие интенсивного максимума 2D (относительно D и G) как у исходного, так и у обработанного водородной плазмой образцов является подтверждением хорошей графитизации структуры. В совокупности по этим

данным можно сказать, что комплексная оценка взаимных интенсивностей этих пиков на исходном и обработанной плазмой образцах демонстрирует значительное разрушение внешних слоев УНТ с сохранением малодефектной внутренней структуры УНТ.

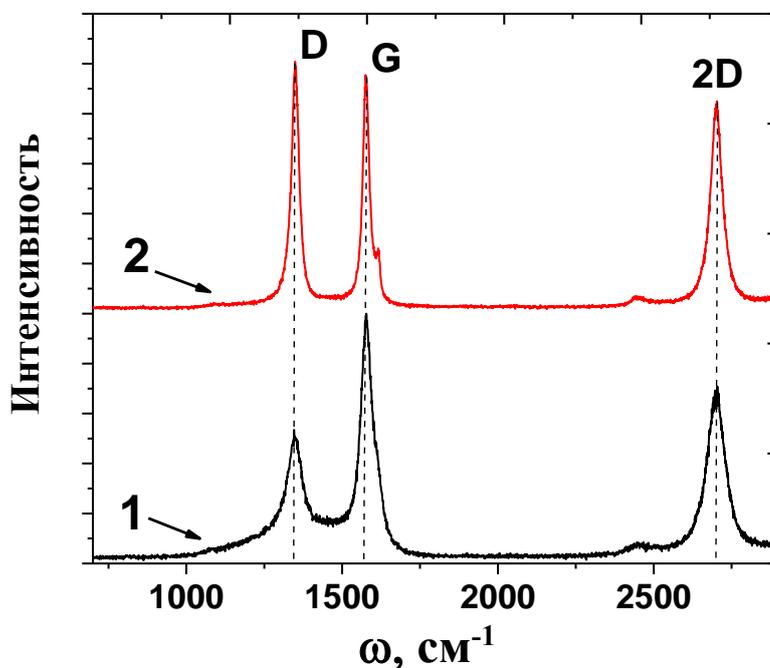


Рис.59. Спектр КРС массива УНТ до (1) и после обработки водородной плазмой (2).
Продолжительность обработки 1 час, мощность 600 Вт.

Проводилась оценка глубины проникновения плазмы во внутреннюю структуру массива УНТ после проведения длительного травления в течение 3 часов (мощность СВЧ-излучения накачки составляла 600 Вт). Для этого сравнивались спектры КРС, измеренные со скола массива УНТ на разном расстоянии от подложки: у основания массива, в центре и на поверхности структуры (на рис. 60 данные области обозначены цифрами 1, 2 и 3, соответственно). Из спектров КРС видно, что соотношение интенсивностей пиков D и G во всех трех точках у исходного образца примерно одинаково, что говорит о слабом различии дефектности УНТ по глубине массива (рис. 60 (б)). Увеличение относительной интенсивности пика D для приповерхностной и центральной области образца (области 1 и 2) после обработки указывает на увеличение дефектности нанотрубок в данных слоях массива УНТ при длительной обработке во-

дородной плазмой. Спектр вблизи подложки после обработки плазмой практически не изменяется.

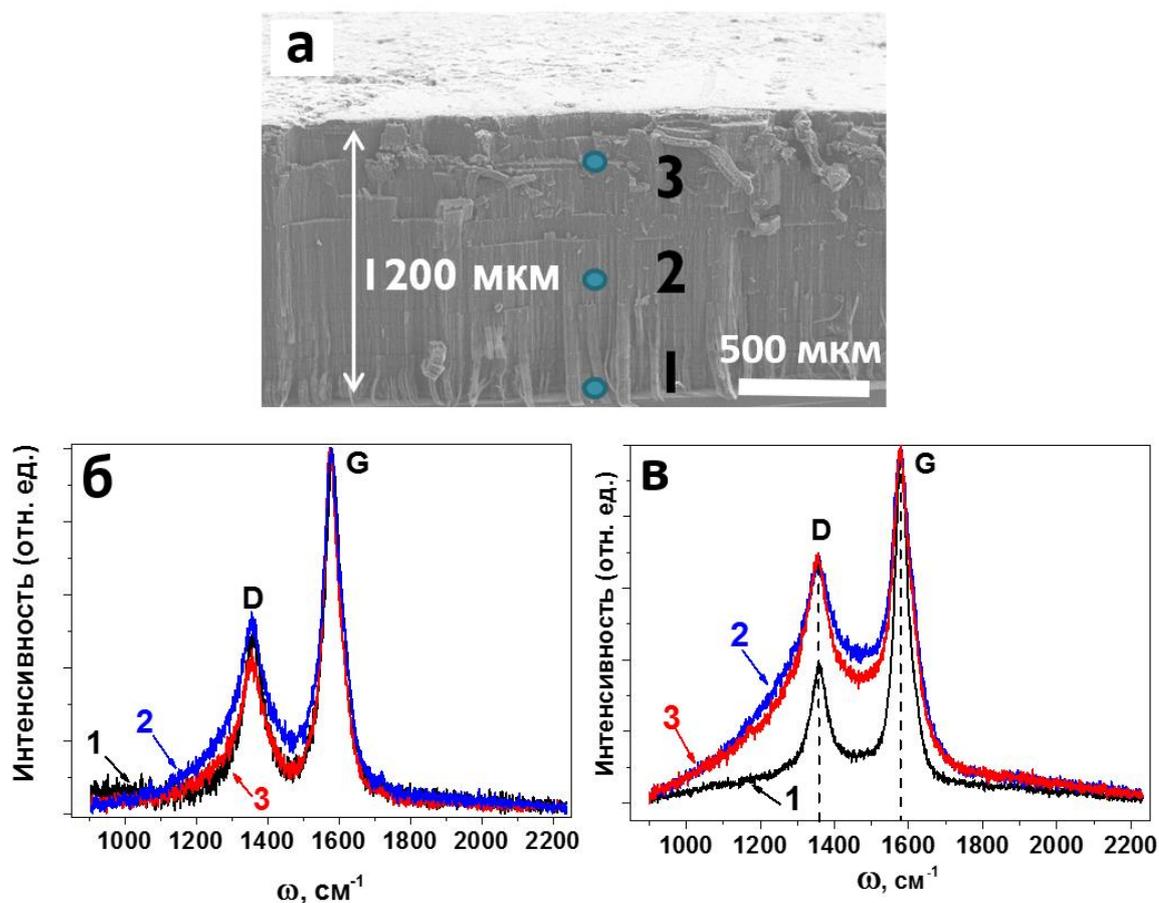


Рис. 60. Воздействие водородной плазмы на внутренние области массива УНТ.
а – Микрофотография РЭМ торца массива УНТ с обозначением областей измерения КРС спектроскопии;
б – спектры КРС по глубине исходного массива УНТ, до обработки водородной плазмой;
в – спектры КРС по глубине массива УНТ, обработанного плазмой.

Таким образом, длительная обработка массива УНТ водородной плазмой низкого давления при мощности 600 Вт приводит к травлению приповерхностного слоя массива УНТ с высвобождением инкапсулированного во внутренние полости трубок железосодержащих каталитических частиц и их оседанием на поверхности массива. При этом УНТ, находящиеся в глубине массива частично экранируются внешними слоями УНТ. На основе этих данных для дальнейшего исследования модификации массивов УНТ водородной плазмой и дальнейшего их использования в качестве автоэмиссионных катодов была проведена обработка при следующих параметрах (времени - 10 минут и мощности - 600 Вт). Обработка при данных параметрах незначитель-

но уменьшает толщину массива УНТ (не более 50 мкм) и при этом на поверхности не успевают сформироваться крупные агломераты из железосодержащих частиц.

Образец после 10 минутной обработки водородной плазмы с мощностью СВЧ-накачки мощностью 600 Вт дополнительно исследовались методом РЭМ высокого разрешения. Электронно-микроскопическое изображение поверхности обработанного плазмой массива показало, что поверхность образца чистая, без агломератов пиролитического углерода (рис. 61 (а)). Концы УНТ расположены перпендикулярно к нормали имеют небольшой наклон. Некоторые участки массива УНТ, площадью порядка нескольких десятков микрометров, имеют вихревую структуру. Возможно, это связано с турбулентными потоками и вихревыми движениями ионизированного газа над поверхностью массива УНТ во время проведения PE CVD обработки. При более сильном увеличении (рис. 61 (б)) становится видно разрушенные и деформированные концы многослойных УНТ. Внешние оболочки травятся с разной скоростью в разных местах трубок. Из-за этого, поверхность трубы становится похожей на рваную мятую бумагу.

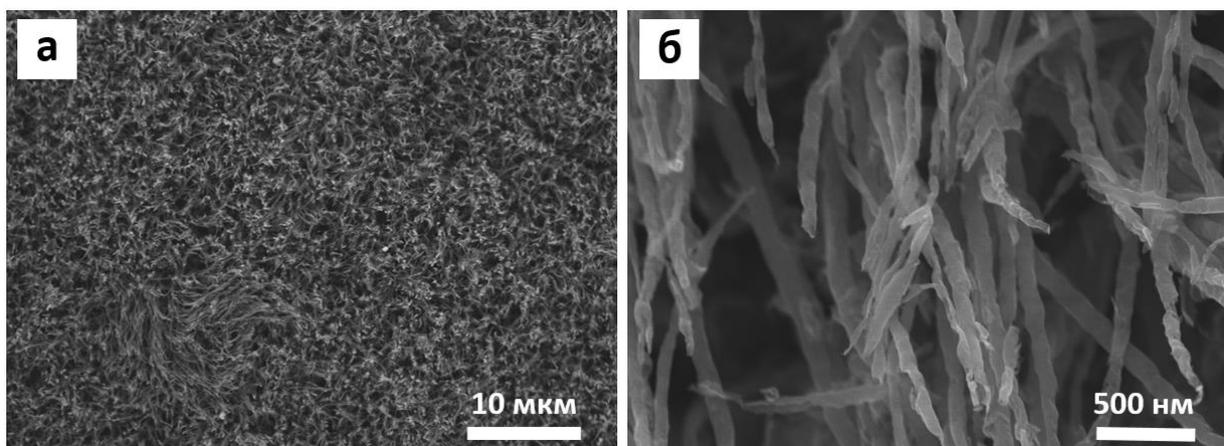


Рис.61. Микрофотографии РЭМ поверхности массива ориентированных УНТ после обработки водородной плазмой.

а – обзорное фото поверхности массива УНТ; б – микрофотография высокого разрешения УНТ.

Для выявления изменений в морфологии УНТ, которые произошли в результате обработки водородной плазмой (10 мин, 600 Вт), образцы исследовались с помощью ПЭМ высокого разрешения (рис. 62). По полученным микрофотографиям видно, что внешние слои исходных УНТ ровные, внутри трубок на торцах присутствуют наночастицы катализатора (рис. 62 (а, б)). Тогда как внешние слои УНТ, после плазменной обработки, сильно разрушены (деформированы). Некоторые участки УНТ сохра-

нили только внутренний слой, обладающий высокой прочностью и стойкостью (рис.62 (в)). При большем увеличении торца УНТ, после обработки плазмой (рис. 62 (г)) видно, что внешние слои частично отщепляются и разворачиваются, и имеют структуру типа «графен». Изменение формы торца УНТ, вплоть до выпирающего монослоя углерода, должно приводить к заметному изменению коэффициента усиления внешнего электрического поля, что является важным параметром автоэммиттеров.

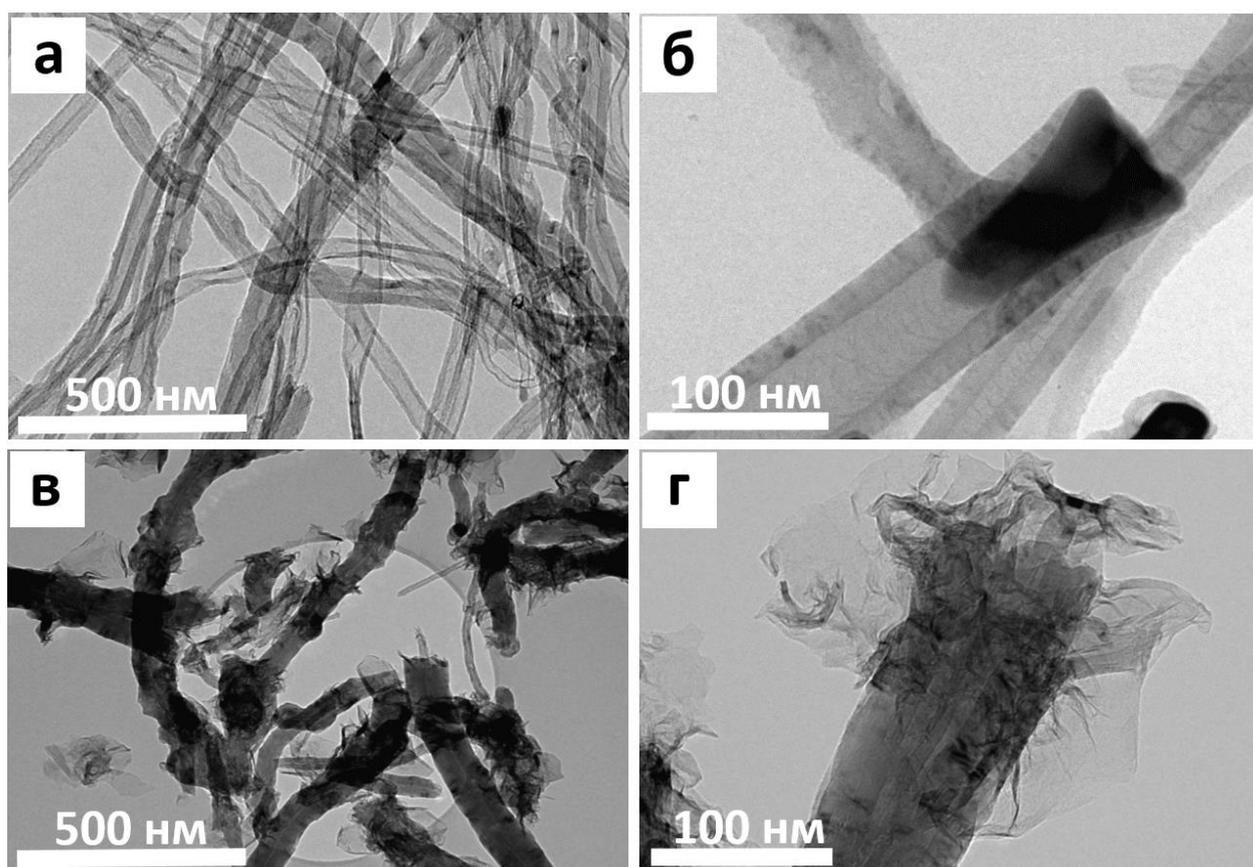


Рис.62. Микрофотографии ПЭМ УНТ до обработки плазмой (а, б) и после (в, г).
Обработка водородной плазмой в течение 10 мин и мощности 600 Вт.

Спектры РФЭС исходных и обработанных водородной плазмой (10 мин, 600 Вт) массивов УНТ были измерены с использованием оборудования Российско-Германского канала Берлинского центра синхротронного излучения (BESSY, г. Берлин, Германия). Обзорные спектры РФЭС исходных УНТ и обработанных водородной плазмой представлены на рис. 63 (слева). Элементный состав представлен в таблице 6. В спектрах наблюдается наличие углерода, как основного элемента ($C 1s$ линия при ~ 300 эВ). Также следует отметить заметное увеличение интенсивности $O 1s$ и $Fe 3p$ линии у образца, обработанного плазмой. Увеличение окисленных состояний связано с увеличением дефектности УНТ при плазменной обработке, что приводит к

дополнительному окислению внешних оболочек 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.%).

Т а б л и ц а 6

Элементный состав поверхности исходного массива УНТ до и после обработки плазмой

| | Исходные УНТ At% | УНТ, после обработки водородной плазмой |
|-------|---------------------|--|
| C 1s | ~ 98 | ~ 87 |
| O 1s | ~ 1 | ~ 9 |
| Fe 3p | | ~ 3 |

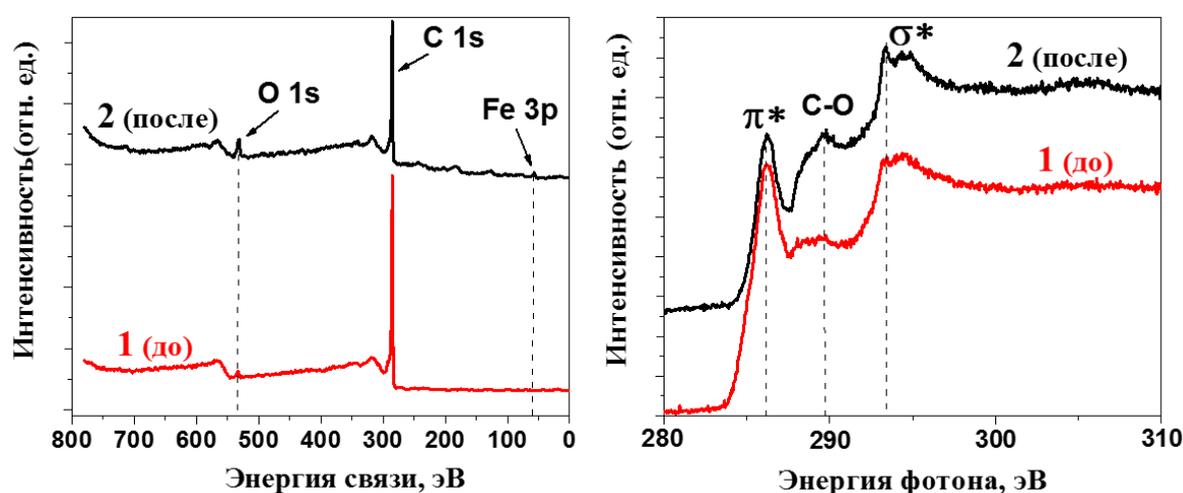


Рис.63. Обзорные спектры РФЭС (слева) и спектры NEXAFS С К-края (справа) массива УНТ до (1) и после обработки водородной плазмой (10 мин, 600 Вт) (2).

Спектры NEXAFS вблизи С К-края поглощения исходного массива УНТ и массива УНТ, обработанного водородной плазмой, представлены на рис. 63 (справа). Максимумы С К-спектров при ~286 и ~294 эВ соответствуют переходам с 1s уровня на $\pi^*(C=C)$ и $\sigma^*(C=C)$ состояния, соответственно. Максимумы, расположенные между ~287 и ~292 эВ относятся к переходам с участием атомов углерода, связанных с функциональными группами. Появление в спектре обработанного плазмой образца пика при ~290 эВ соответствует увеличению окисленных состояний углерода, что хорошо соответствует результатам РФЭС исследования. Это связано с тем, что после плазменной обработки дефектный образец извлекался на воздух и происходило присоединение кислородсодержащих групп на дефектные состояния.

3.3.3.4. Автоэмиссионные свойства массивов УНТ после обработки водородной плазмой

На рис. 64 приведено сравнение ВАХ массивов УНТ до и после обработки водородной плазмой (600 Вт, 10 мин). Видно, что полевая эмиссия электронов с поверхности модифицированного массива ориентированных УНТ появляется при напряжённости поля $\sim 0,8$ В/мкм, тогда как исходный образец демонстрирует порог включения автоэлектронной эмиссии на уровне 1 В/мкм. Понижение порога включения автоэлектронной эмиссии связано главным образом с изменением формы эмитирующих концов УНТ. Появление выпирающих графеновых монослоев значительно повышает коэффициент усиления внешнего электрического поля на торце УНТ.

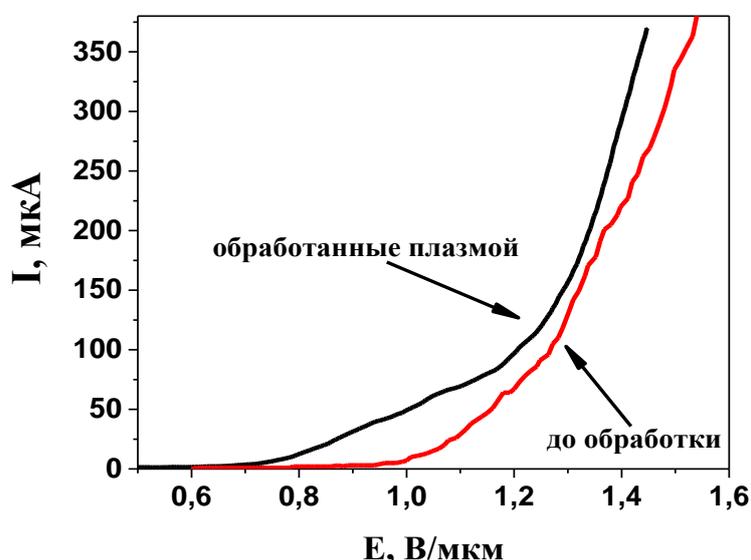


Рис.64. ВАХ массивов УНТ до и после обработки водородной плазмой (600 Вт, 10 мин).

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 результате можно сказать, что травление массива УНТ водородной плазмой изменяет структуру УНТ: происходит удаление аморфного углерода, разрушение торцов, разрушение внешних слоев нанотрубок, происходит выход катализатора на поверхность массива, и окисление УНТ. Подбор параметров плазмы и времени обработки позволяет управлять структурой массива. Так, при изменении мощности можно добиваться выхода инкапсулированного катализатора из внутренних полостей нанотрубок и его последующего спекания в шарики. Данный эффект очень важен при

проведении дальнейшей очистки массива УНТ от металла, что может быть важно в приложениях и исследованиях, в которых критично наличие инкапсулированного металла, например, магнитные исследования.

Зафиксировано значительное улучшение автоэмиссионных характеристик при десятиминутной обработке водородной плазмой малой мощности. Порог эмиссии для таких массивов сравним с порогом, полученным для катодов из разреженных массивов УНТ, однако плотности тока при одной и той же напряженности поля у цельного массива УНТ, обработанного водородной плазмой меньше, чем у профилированного массива УНТ (за счет экранирования электрического поля в массиве УНТ).

Снижение порога включения автоэлектронной эмиссии (до 0,8 В/мкм) и увеличения автоэмиссионного тока при одной и той же напряженности электрического поля позволяет использовать этот метод как финальный при создании структурированных автоэмиссионных катодов на основе массивов УНТ, способных работать в условиях технического вакуума.

Заключение

В рамках проделанной работы предложены методы структурирования и модификации массивов ориентированных УНТ, полученных CVD-методом. Изменение структуры проводилось с целью улучшения автоэмиссионных характеристик планарных автоэмиссионных катодов, а именно, уменьшения порога включения автоэлектронной эмиссии и увеличению плотности автоэмиссионного тока. Также учитывалось влияние различных факторов, влияющих на стабильность работы катода в условиях технического вакуума.

Формирование структурированных массивов методом теневой литографии демонстрирует снижение порога включения автоэлектронной эмиссии до значений порядка 0,8 В/мкм, что на 0,2 В/мкм меньше исходного массива УНТ. Данный метод формирования столбиков из массивов УНТ не требует наличия литографического оборудования, однако активное развитие этого метода затруднено в связи с повышением сложности работы с микросферами меньшего размера.

Использование ИК-лазера позволяет значительно расширить возможные размеры и формы столбиков из УНТ, что является основным достоинством данного метода. Установлено, что использование профилированного массива УНТ с периодом 150

мкм приводит к стабильной длительной работе катода с высокой плотностью тока п порогом включения автоэлектронной эмиссии на уровне порядка 0,8 В/мкм.

При проведении профилирования было зафиксировано появление окисленных состояний на поверхности УНТ, сконцентрированное в приграничной (с лазерным лучом) областью. При прикладывании внешнего электрического поля в течение длительного времени происходит уменьшение числа окисленных состояний на поверхностях УНТ. Эффект связан с несколькими процессами:

- частичным разрушением окисленного слоя под действием бомбардировки ионов газов из остаточной атмосферы в измерительной камере;
- зарядкой окисленных агломератов током положительных ионов и, как следствие, отрыва агломератов от образца за счет электростатических сил;
- частичным восстановлением окисленного графенового слоя при протекании автоэмиссионного тока.

В результате, длительная работа катода в техническом вакууме приводит к «очистке» поверхности эмиттера и появлению новых эмиссионных центров, которые обеспечивают стабильную плотность автоэмиссионного тока.

Обработка массивов УНТ водородной плазмой низкого давления приводит к частичному травлению поверхности массива УНТ и открытию торцов УНТ. Изменение формы эмитирующего острия (вплоть до монослоя) приводит к увеличению коэффициента усиления поля, что положительно сказывается на пороге включения автоэлектронной эмиссии катода их УНТ (порог снижается до значения порядка 0,8 В/мкм). Таким образом, плазменная обработка может являться дополнительной стадией (ускоряющей процесс восстановления катода при длительном нахождении в электрическом поле) при подготовке структурированного автоэмиссионного катода, способного работать в условиях технического вакуума.

Следует отметить перспективы возможного дальнейшего использования результатов проведенных исследований. В работе показан принципиальный подход, позволяющий создавать катоды на основе УНТ, которые смогут стабильно работать в условиях технического вакуума. Подобные эмиттеры значительно упростят технологию и требования, предъявляемые к автоэмиссионным устройствам на их основе, например, ионизаторам. В результате, это может служить стимулом к развитию производства подобных устройств.

Выводы

1. Разработана методика синтеза массивов вертикально ориентированных многослойных углеродных нанотрубок заданной высоты на кремниевых подложках. Предложены методы улучшения характеристик автоэмиссионных катодов путем формирования структурированных массивов УНТ, включающие тенеую литографию на основе монослоя полистирольных шариков диаметром ~ 70 мкм и лазерное профилирование фокусированным излучением ИК-лазера.
2. Методом теневой литографии изготовлены автоэмиссионные катоды, состоящие из периодически повторяющихся цилиндрических столбиков массивов УНТ диаметром ~ 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 ~ 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 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 оптимальный размер столбика составляет ~ 150 мкм.
4. Модификация поверхности массива УНТ с использованием водородной плазмы приводит к разрушению кончиков УНТ на поверхности массива, что уменьшает порог включения автоэлектронной эмиссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елинсон М.И., Васильев Г.Ф., Автоэлектронная эмиссия // Под ред. Зернова Д.В. – М.: «Гостехиздат». – 1958. – 272с.
2. Wood R.W. A new form of cathode discharge and the production of X-rays, together with some notes on diffraction // *Physical Review Series I.* – 1997. – V. 5. – P. 1-10.
3. Fowler R.H., Nordheim R.H. Electron emission in intense electric fields // *Proceedings of the Royal Society of London Series A.* – 1928. – V. 119. – N. 781. – P. 173-181.
4. Obraztsov A.N., Kleshch V.I., Smolnikova E.A. A nano-graphite cold cathode for an energy-efficient cathodoluminescent light source // *Beilstein Journal of Nanotechnology.* – 2013. – V. 4 – P. 493-500.
5. Фурсей Г.Н. Автоэлектронная эмиссия // *Соросовский образовательный журнал.* – 2000. – Т. 6. – № 11. – С. 96-103.
6. Chuvilin A.L., Kuznetsov V.L., Obraztsov A.N. Chiral carbon nanoscrolls with a polygonal cross-section // *Carbon.* – 2009. – V. 47. – P. 3099-3105.
7. Geim A.K., Novoselov K.S The rise of graphene // *Nature Materials.* – 2007. – V. 6. – N.3. – P. 183-191.
8. Shang N.G., Au F.C., Meng X.M. Uniform carbon nanoflake films and their field emissions // *Chemical Physics Letters.* – 2002. – V. 358. – N. 3. – P. 187-191.
9. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature.* – 1991. – V.354. – P. 56-58.
10. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes // San Diego, California, USA: Academic Press. – 1996. – P. 965.
11. Gulyaev Yu.V., Chernozatonskii L.A., Kosakovskaya Z.Ja., Zakharchenko Yu.F. Field emitter arrays on nanofilament carbon structure films // *Journal of vacuum science & technology B.* – 1995. – V. 13. – N. 2. – P. 435-436.
12. Chernozatonskii L.A., Gulyaev Yu.V., Kosakovskaja Z.Ja. Electron field emission from nanofilament carbon films // *Chemical Physics Letters.* – 1995. – V. 233. – P. 63-68.
13. Nasibulin A.G., Pikhitsa P.V., Jiang H., Brown D.P., Krashennnikov A.V., Anisimov A.S, Queipo P., Moisala A., Gonzalez D., Lientschnig G., Hassanien A., Shandakov S.D., Lolli G., Resasco D.E., Choi M., Tomanek D., Kauppinen E.I. A novel hybrid carbon material // *Nature nanotechnology.* – 2007. – V. 2. – N. 3. – P. 156-161.

14. Egorova N.V., Sheshinc E.P. On the Current State of Field-Emission Electronics // *Journal of Surface investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2017. – V. 11. – N. 2. – P. 285-294.
15. Vasil'eva E.A., Kleshch V.I., Obraztsov A.N. Effect of vacuum level on field emission from nanographite films // *Technical physics*. – 2012. – V. 57. – N. 7. – P. 1003-1007.
16. Porshyn V., Kleshch V.I., Obraztsova E.A., Chuvilin A.L., Lutzenkirchen-Hecht D., Obraztsov A.N. Photoinduced effects in field electron emission from diamond needles // *Applied physics letters*. – 2017. – V. 110. – N. 18. – P. 182101.
17. Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Gusel'nikov A.V., Kuznetsov V.L., Butenko Y.V. Field emission from products of nanodiamond annealing // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – N. 5-6. – P. 1099-1102.
18. Sheshin E.P. // Properties of carbon materials, especially fibers, for field emitter applications // *Applied Surface Science*. – 2003. – V. 215. – P. 191-200.
19. Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Kuznetsov V.L., Gusel'nikov A.V., Chuvilin A.L. Electronic state of nanodiamond/graphite interfaces // *Applied physics A-materials science & processing*. – 2005. – V. 81. – N. 2. – P. 393-398.
20. Kleshch V.I., Obraztsov A.N., Purcell S.T. Field emission from diamond needles produced by CVD growth // *International Vacuum Nanoelectronics Conference*. – 2015. – P. 172-173.
21. Sheshin E.P. Field emission of carbon fibers // *Ultramicroscopy*. – 1999. – V. 79. – P. 101-108.
22. Фурсей Г.Н., Петрик В.И., Новиков Д.В. Низкопороговая автоэлектронная эмиссия из углеродных нанокластеров, полученных методом холодной деструкции графита // *Журнал технической физики*. – 2009 – Т. 79 – №. 7. – С 122-126.
23. Kumar R., Singh R.K., Singh D.P., Vaz A.R., Yadavd R.R., Route C.S., Moshkalev S.A. Synthesis of self-assembled and hierarchical palladium-CNTs-reducedgraphene oxide composites for enhanced field emission properties // *Materials and Design*. – 2017. – V. 122. – P. 110-117.
24. Kennedy J., Fang F., Futter J., Leveneur J., Murmu P.P., Panin G.N., Kang T.W., Manikandan E. Synthesis and enhanced field emission of zinc oxide incorporated carbon nanotubes // *Diamond & Related Materials*. – 2017. – V. 71. – P. 79-84.

25. Yuan C., Otto Z. Electron field emission from carbon nanotubes // *Comptes Rendus Physique*. – 2003. – V. 4. – P. 1021-1033.
26. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки // *Соросовский образовательный журнал*. – 1999. – №3. – P. 111-119.
27. Kurenya A.G., Bulusheva L.G., Asanov I.P., Sedelnikova O.V., Okotrub A.V. Field emission properties of aligned CN_x nanotube arrays synthesized by pyrolysis of a ferrocene/acetonitrile aerosol at different temperatures // *Physica status solidi B*. – 2015. – V. 252. – N.11. – P. 2524-2529.
28. Fang-Hsing W., Tzu-Ching L., Shien-Der T., Ching-Tien C. Field emission properties of carbon nanotube cathodes produced using composite plating // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 7600-7605.
29. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical properties of carbon nanotubes // London: Imperial College Press. – 1998. – P. 259.
30. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // *Успехи Физических Наук*. – 2002. – Т. 172. – № 4. – С. 401-438.
31. Rinzler A.G., Hafner J.H., Nikolaev P. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire // *Science*. – 1995. – V. 269. – N. 5230. – P. 1550-1553.
32. Araidai M., Nakamura Y., Watanabe K. Field emission mechanisms of graphitic nanostructures // *Physical Review B*. – 2004. – V. 70. – P. 245410.
33. Bonard J.-M., Salvétat J.-P., Stockli T. Field emission from single-wall carbon nanotube films // *Applied Physics Letters*. – 1998. – V. 73. – N.7. – P. 918-920.
34. Xiang B., Zhang Y., Wang Z. Field-emission properties of TiO₂ nanowire arrays // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2005. – V. 38 – P. 1152-1155.
35. Xavier S., Tempfli S., Ferain E. Stable field emission from arrays of vertically aligned free-standing metallic nanowires // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – P. 215601.
36. Xu Z., Bai X.D., Wang E.G., Wang Z.L. Field emission of individual carbon nanotube with in situ tip image and real work function // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – P. 163106.
37. Окотруб А.В., Куреня А.Г., Гусельников А.В., Кудашов А.Г., Булушева Л.Г., Бердинский А.С., Иванова Ю.А., Иванов Д.К., Стрельцов Е.А., Финк Д., Петров А.В., Белоногов Е.К. Автоэмиссионные свойства углеродных нанотрубок и SiC вискеро́в,

- синтезированных с использованием частиц Ni, осажденных в ионных треках SiO₂ // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – №. 9. – С. 10-16.
38. Nilsson L., Groening O., Emmenegger C., Kuettel O., Schaller E., Schlapbach K.L., Bonard J-M., Kern K. Scanning field emission from patterned carbon nanotube films // Applied Physics Letters. – 2000. – V. 76, – N. 15. – P. 2071-2073.
39. Kleshch V.I., Obraztsov A.N., Obraztsova E.D. Modeling of field emission from nano carbons // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2008. – V. 16. – P. 384-388.
40. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Fedoseeva Yu.V., Kurenaya A.G., Asanov I.P., Vilkov O.Y., Koo's A.A., Grobert N. Controlling pyridinic, pyrrolic, graphitic, and molecular nitrogen in multi-wall carbon nanotubes using precursors with different N/C ratios in aerosol assisted chemical vapor deposition // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – P. 23741-23747.
41. Marulanda J.M. Carbon nanotubes // In-Tech India. – 2010. – P. 766.
42. Hart A.J., Slocum A.H. Rapid growth and flow-mediated nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – P. 8250– 8257.
43. Gusel'nikov A.V., Safronov A.V., Kurenaya A.G., Arkhipov V.E., Bolgarin S.G., Ivanov A.E., Kvashnin A.G., Okotrub A.V. A Laboratory CVD reactor for the synthesis of vertically oriented carbon nanotube arrays // Instruments and experimental techniques. – 2018. – V. 61 – N. 4. – P. 604-609.
44. Shandakov S.D., Kosobutsky A.V., Rybakov M.S., Sevostyanov O.G., Russakov D.M., Lomakin M.V., Vershinina A.I., Chirkova I.M. // Effect of gaseous and condensate products of ethanol decomposition on aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes // Carbon. – 2018. – V. 126. – P. 522-531.
45. Choi S.I., Nam J.S., Lee C.M., Choi S.S., Kim J.I., Park J.M., Hong S.H. High purity synthesis of carbon nanotubes by methane decomposition using an arc-jet plasma // Current Applied Physics. – 2006. – V. 6. – P. 224-229.
46. Jeong S.H., Lee O.J., Lee K.H., Oh S.H. Packing density control of carbon nanotubes // Chemistry of Materials. – 2002. – V. 14. – N. 10. – P. 4003-4005.

47. Pan Z.W., Xie S.S., Chang B.H., Sun L.F., Zhou W.Y. Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – V. 299. – P. 97-102.
48. Pan Z., Chang. B., Sun L. Preparation of very long and open aligned carbon nanotubes // *Science of China (Series A)*. – 2000. – V. 43. – N. 2. – P. 210-216.
49. Petrov A.V., Kaniukov E.Yu., Demyanov S.E., Berdinsky A.S., Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Kudashov A.V., Kurennya A.G., Ivanova Yu.A., Ivanov D.K, Streltsov E.A., Fink D. Thermal CVD synthesis of carbon nanotubes in swift heavy ion tracks of silicon dioxide // *Physics, chemistry and application of nanostructures*. – 2009. – P. 471-475.
50. Rao C.N.R., Rahul S., Satishkumar B.C. Large aligned nanotube bundles from ferrocene pyrolysis // *Chemical Communications*. – 1998. – P. 1525-1526.
51. Fedoseeva Y.V., Duda T.A., Kurennya A.G., Gusel'nikov A.V., Zhuravlev K.S., Vilkov O.Y., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. An X-ray spectroscopy study of CdS nanoparticles formed by the Langmuir-Blodgett technique on the surface of carbon nanotube arrays // *Journal of Structural Chemistry*. – 2017. – V. 58. – N. 5. – P. 876-884.
52. Koroteev V.O., Kuznetsova I.V., Kurennya A.G., Kanygin M.A., Fedorovskaya E.O., Mikhlin Y.L., Chuvilin A.L., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Enhanced supercapacitance of vertically aligned multi-wall carbon nanotube array covered by MoS₂ nanoparticles // *Physical status solidi B*. – 2016. – V. 253. – N. 12. – P. 2451-2456.
53. Kudashov A.G., Leonova T.G., Kurennya A.G., Danilovich V.S., Bulusheva, L.G., Larionov S.V., Okotrub A.V. Synthesis of a hybrid material from CdS nanoparticles and carbon nanotubes // *Russian chemical bulletin*. – 2011. – V. 59. – N. 9. – P. 1720-1723.
54. Huang S., Dai L., Mau A.W.H. Patterned growth and contact transfer of well-aligned carbon nanotube films // *J. Phys. Chem. B*. – 1999. – V. 103. – P. 4223-4227.
55. He M., Zhou S., Jin Z. CVD Growth of N-Doped carbon nanotubes on silicon substrates and its mechanism // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 103. – P. 9275-9279.
56. Cao A., Ci L., Wu G., Wei B. An effective way to lower catalyst content in well-aligned carbon nanotubes films // *Carbon*. – 2001. – V. 39. – P. 137-158.
57. Pinault M., Pichot V., Khodja H., Launois P., Reynaud C., Mayne-L'Hermite M. Evidence of sequential lift in growth of aligned multiwalled carbon nanotube multilayers // *Nano Letters*. – 2005. – V. 5. – N. 12. – P. 2394-2398.

58. Okotrub A.V., Kanygin M.A., Kurennya A.G., Kudashov A.G., Bulusheva L.G., Molodtsov S.L. NEXAFS detection of graphitic layers formed in the process of carbon nanotube arrays synthesis // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 2009. – V. 603. – P. 115-118.
59. Zhu L., Xiu Y., Hess D.W., Wong C-P. Aligned carbon nanotubes stacks by water-assisted selective etching // *Nano Letters*. – 2005. – V. 5. – N. 12. – P. 2641-2645.
60. Singh C., Milo S.P., Shaffer, Windle A. Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapor deposition method // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 359-368.
61. Kanygin M.A., Okotrub A.V., Gusel'nikov A.V., Kurennya A.G. Features of Inelastic Interaction of X-Ray Radiation with Aligned Carbon Nanotube Films // *Journal of nanoelectronics and optoelectronics*. – 2012. – V. 7. – N. 1. – P. 60-64.
62. Andrews R., Jacques D., Rao A.M., Derbyshire F. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – V. 303. – P. 467- 474.
63. Cao A., Zhang X., Wei J., Li Y., Xu C., Liang J., Wu D., Wei B. Macroscopic three-dimensional arrays of Fe nanoparticles supported in aligned carbon nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105. – P. 11937-11940.
64. Shang N.G., Tan Y.Y., Stolojan V. High-rate low-temperature growth of vertically aligned carbon nanotubes // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – P. 505604.
65. Zhang K-L, Lin X-Y, Xu W. Effect of substrate temperature on aligned high-density carbon nanotubes deposited by RF-PECVD // *Optoelectronics Letters*. – 2011.– V. 7. –N. 2. – P. 1673-1905.
66. Malgas G.F., Arendse C.J., Cele N.P. Effect of mixture ratios and nitrogen carrier gas flow rates on the morphology of carbon nanotube structures grown by CVD // *Journal of Materials Science*. – 2008. – V. 43. – P. 1020-1025.
67. Kim H., SooKim K., Kang J. Flow-dependent directional growth of carbon nanotube forests by chemical vapor deposition // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – P. 095303.
68. Zhang M., Fang S., Zakhidov A.A., Lee S.B., Aliev A.E., Williams C.D., Atkinson K.R., Baughman R.H. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets // *Science*. – 2005. – V. 309. – P. 1215-1219.

69. Huynh C.P., Hawkins S.C. Understanding the synthesis of directly spinnable carbon nanotube forests // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 1105-1115.
70. Li Q., Zhang Z., DePaula R.F., Zheng L., Zhao Y., Stan L., Holesinger T.G., Arendt P.N., Peterson D.E., Zhu T.E. Sustained growth of ultralong carbon nanotube arrays for fiber spinning // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18. – P. 3160-3163.
71. Zhang Y., Li R., Liu H., Sun X., Merel P., Desilets S. Integration and characterization of aligned carbon nanotubes on metal/silicon substrates and effects of water // *Applied Surface Science*. – 2009. – V. 255. – P. 5003-5008.
72. Hu J.L., Yang C.C., Huang J.H. Vertically-aligned carbon nanotubes prepared by water-assisted chemical vapor deposition // *Diamond and Related Materials*. – 2008. – V. 17. – P. 2084-2088.
73. Liu H., Zhang Y., Li R., Sun X., Wang F., Ding Z., Mérel P., Desilets S. Aligned synthesis of multi-walled carbon nanotubes with high purity by aerosol assisted chemical vapor deposition: effect of water vapor // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. P. 4692-4696.
74. Zhang Q., Wang D.-G., Huang J.-Q., Zhou W.-P., Luo G.-H., Qian W.-Z., Wei F. Dry spinning yarns from vertically aligned carbon nanotubes arrays produced by an improved floating catalyst chemical vapor deposition method // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 2855-2861.
75. Hata K., Futaba D.N., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Iijima S. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes // *Science*. – 2004. – V. 30. – P. 1362-1364.
76. Cao P.J., Zhu D.L., Ma X.C., Bai X.J. The effect of substrate morphology on the formation of large-scale well-aligned carbon nanotube film // *Materials Chemistry and Physics*. – 2006. – V. 97. – P. 182-187.
77. Okotrub A.V., Gusel'nikov A.V., Kudashov A.G., Bugakov I.V., Bulusheva L.G. Ion-electron emission from CN_x nanotube cathode // *Physica status solidi B*. – 2016. – V. 243. – N. 13. – P. 3510-3513.
78. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kudashov A.G., Shubin Y.V., Shlyakhova E.V., Yudanov N.F., Pazhetnov E.M., Boronin A.I., Vyalikh. D.V. Effect of Fe/Ni catalyst composition on nitrogen doping and field emission properties of carbon nanotubes // *Carbon*. – 2008. – V. 46 – N. 6. – P. 864-869.

79. Karwa M., Iqbal Z., Mitra S. Scaled-up self-assembly of carbon nanotubes inside long stainless steel tubing // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – P. 1235-1242.
80. Zhu W., Zhang Y., Xu N., Tan Y., Zhan R., Shen Y., Xu Z., Bai X., Chen J., She J. Epitaxial growth of multiwall carbon nanotube from stainless steel substrate and effect on electrical conduction and field emission // *Nanotechnology*. – 2017. – V. 28, – N. 30. – P. 152135.
81. Wang Y., Li D., Sun W., Sun J., Li G., Zhang H. Synthesis and field electron emission properties of multi-walled carbon nanotube films directly grown on catalytic stainless steel substrate // *Vacuum*. – 2018. – V. 149. – P. 195-199.
82. Kumar A., Jain V., Saini K., Lahir I. Field emission response from multi-walled carbon nanotubes grown on electrochemically engineered copper foil // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 187. – P. 39-45.
83. Lin W., Zhang R., Moon K., Wong C.P. // Synthesis of high-quality vertically aligned carbon nanotubes on bulk copper substrate for thermal management // *Transactions on advanced packaging*. – 2010. – V. 33. – N. 2. – P. 102120.
84. Lahiri I., Seelaboyina R., Hwang J. Y., Banerjee R., Choi W. Enhanced field emission from multi-walled carbon nanotubes grown on pure copper substrate // *Carbon*. – 2010. – V. 48 – P. 1531-1538.
85. Chang-Jian S., Ho J., Cheng J., Sung C. // Fabrication of carbon nanotube field emission cathodes in patterns by a laser transfer method // *Nanotechnology*. – 2006. – V. 17. – P. 1184-1187.
86. Ito T., Okazaki S. Pushing the limits of lithography // *Nature*. – 2000. – V. 406. – P. 1027-1031.
87. Smith H.I., Schattenburg M.L. X-ray lithography from 500 to 30 nm: X-ray nanolithography // *IBM Journal of Research and Development*. – 1993. – V. 37 – N. 3. – P. 319-329.
88. Stroscio J.A., Eigler D.M. Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope // *Science*. – 1991. – V. 254. – N. 5036. – P. 1319-1326.
89. Liu G.Y., Xu S., Qian Y. Nanofabrication of self-assembled monolayers using scanning probe lithography // *Accounts of Chemical Research*. – 2000. – V. 33. – N. 7. – P. 457-466.

90. Piner R.D., Zhu J., Xu F., Hong S., Mirkin C.A. «Dip-Pen» Nanolithography // *Science*. – 1999. – V. 283. – N. 5402. – P. 661-663.
91. Li C., Li Z., Chen K., Bai B., Da Q. Edge effect enhanced photo-thermionic emission from a carbon nanotubes array // *Applied physics letters*. – 2017. – V. 110. – P. 093105.
92. Langheinrich D., Dörfler S., Althues H., Kaskel S., Lasagni A. Rapid and scalable method for direct and indirect microstructuring of vertical aligned carbon nanotubes // *Surface & Coatings Technology*. – 2012. – V. 206. – P. 4808-4813.
93. Li P., Lim X., Zhu Y., Yu T., Ong C., Shen Z., Wee A., Sow C. Tailoring wettability change on aligned and patterned carbon nanotube films for selective assembly // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – P. 1672-1678.
94. Park J.B., Jeong S.H., Jeong M.S., Lim S.C., Lee I.H., Lee Y.H. The rapid growth of vertically aligned carbon nanotubes using laser heating // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 20. – P. 185604.
95. Bondi S.N., Lackey W.J., Johnson R.W., Wang X., Wang Z.L. Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – P. 1393-1403.
96. Huang Z.P., Wang D.Z., Wen J.G. Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes // *Applied Physics A*. – 2002. – V. 74. – P. 387-391.
97. Dai L., Patil A., Gong X., Guo Z., Liu L., Liu Y., Zhu D. Aligned Nanotubes // *Chemphyschem*. – 2003. – V. 4. – P. 1150-1169.
98. Elmer W., Yaglioglu O., Schaeffer R.D., Kardos G., Derkach O. Direct patterning of vertically aligned carbon nanotube arrays to 20µm pitch using focused laser beam micromachining // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 4114-4122.
99. Cheong F.C., Lim K.Y., Sow C.H., Lin J., Ong C.K. Large area patterned arrays of aligned carbon nanotubes via laser trimming // *Nanotechnology*. – 2003. – V. 14. – P. 433-437.
100. Emplit A., Tooten E., Xhurdebise V., Huynen I. Multifunctional material structures based on laser-etched carbon nanotube arrays // *Micromachines*. – 2014. – V. 5. – P. 756-765.
101. Lim S.X., Chang S.L., Cheong F.C., Tok E.S., Zhang Z., Lim C.T., Sow C. Field emission from decorated carbon nanotube-QDs microstructures with a view to the domi-

- nant electron paths // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – N. 27. – P. 14408-14417.
102. Sohn J.I., Lee S. Patterned selective growth of carbon nanotubes and large field emission from vertically well-aligned carbon nanotube field emitter arrays // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 78. – P. 901-903.
103. Chapman B. Glow discharge processes sputtering and plasma etching // New York: Wiley. – 1980. – P. 432.
104. Sugawara M. Plasma etching fundamentals and applications // New York: Oxford UP. – 1998. – P. 362.
105. Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N. Diamond synthesis from gas phase in micro-wave plasma // *Journal of Crystal Growth*. – 1983. – V. 62. – P. 642-644.
106. Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N. Vapor deposition of diamond particles from methane // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – V. 21. – P. 183-185.
107. Wolter S.D., Okuzumi F., Prater J.T., Sitar Z. AC vs. DC bias-enhanced nucleation of highly oriented diamond on silicon (100) // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2002. – V. 149. – N. 2. – P. 114-117.
108. Волков Ю.Я., Стрельницкий В.Е., Ушаков В.А. Синтез алмаза в СВЧ плазме: оборудование, пленки, применение // *Физическая инженерия поверхности*. – 2013. Т. 11. – № 1. – С. 11.
109. Mu S., Tang H., Qian S., Pan M., Yuan R. Hydrogen storage in carbon nanotubes modified by microwave plasma etching and Pd decoration // *Carbon*. – 2006. – V. 44 – P. 762-767.
110. Zhi C.Y., Bai X.D., Wanga E.G. Enhanced field emission from carbon nanotubes by hydrogen plasma treatment // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81. – N. 9. – P. 1690-1692.
111. Hassanien A., Tokumoto M., Umek P., Vrbanic D., Mozetic M., Mihailovic D., Venturini P., Pejovnik S. Selective etching of metallic single-wall carbon nanotubes with hydrogen plasma // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16. – P. 278-281.
112. Zhang G., Qi P., Wang X., Lu Y., Li X., Tu R., Bangsaruntip S., Mann D., Zhang L., Dai H. Selective etching of metallic carbon nanotubes by gas-phase reaction // *Science*. – 2006. – V. 314. – P. 974-977.

113. Bower C., Zhu W., Jin S., Zhou O. Plasma-induced alignment of carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 77. – N. 6. – P. 830-832.
114. Delzeit L., McAninch I., Cruden B.A., Hash D., Chen B., Han J., Meyyappan M. Growth of multiwall carbon nanotubes in an inductively coupled plasma reactor // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 91. – N. 9. – P. 6027-6033.
115. Bulyarskiy S.V., Bogdanova D.A., Kitsyuk E.P., Lakalin A.V., Pavlov A.A., Ryazanov R.M., Shamanaev A.A., Shaman Yu.P. Decreasing work function of carbon nanotubes hydrogenated in hydrogen plasma // *Technical physics letters*. – 2018. – V. 44. – N. 5. – P. 432-434.
116. Елецкий А.В. Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // *Успехи физических наук*. – 2010. – Т. 180. – №. 9. – С. 897-930.
117. Bonard J.-M., Klinke C., Dean K.A., Coll B.F. Degradation and failure of carbon nanotube field emitters // *Physical Review B*. – 2003. – V. 67. – P. 115406.
118. Wadhawan A., Stallcup R.E., Stephens K.F., Peres J.M. Effects of O₂, Ar, and H₂ gases on the field-emission properties of single-walled and multiwalled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 79. – N. 12. – P. 1867-1869.
119. Dean K.A., Allmen P., Chalamala B.R. Three behavioral states observed in field emission from single-walled carbon nanotubes // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1999. – V. 17. – N. 5. – P. 1959-1969.
120. Yeong K.S., Thong J.T.L. Effects of adsorbates on the field emission current from carbon nanotubes // *Applied Surface Science*. – 2004. – V. 233. – P. 20-23.
121. Jonge N., Allieux M., Oostveen J.T. Low noise and stable emission from carbon nanotube electron sources // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 87. – P. 133118.
122. Purcell S.T., Vincent P., Journet C., Binh V.T. Hot nanotubes: stable heating of individual multiwall carbon nanotubes to 2000 K induced by the field-emission current // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 88. – N.10. – P. 105502-1-4.
123. Umnov A.G., Mordkovich V.Z. Field-induced evaporation of carbon nanotubes // *Applied Physics A*. – 2001. – V. 73. – P. 301-304.
124. Fursey G.N. Field emission in vacuum micro-electronics // *Applied Surface Science*. – 2003. – V. 215. – P. 113-134.

125. Jeong H.J., Jeong H.D., Kim H.Y., Kim J.S., Jeong S.Y., Han J.T., Bang D.S., Lee G.-W. All-carbon nanotube-based flexible field-emission devices: from cathode to anode // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – V. 21. – 1526-1532.
126. Sugie H., Tanemura M., Filip V., Iwata K., Takahashi K., Okuyama F. Carbon nanotubes as electron source in an X-ray tube // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 78. – N. 17. – P. 2578-2580.
127. Kim H.S., Castro E.J.D., Lee C.H. Optimum design for the carbon nanotube based micro-focus X-ray tube // *Vacuum*. – 2015. – V. 111. – P. 142-149.
128. Baturin A.S., Trufanov A.I., Chadaev N.N., Sheshin. E.P. Field emission gun for X-ray tubes // *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research Section A*. – 2006. – V. 558. – P. 253-255.
129. Moon J.M., An K.H., Lee Y.H. High-yield purification process of singlewalled carbon nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105. – P. 5677-5681.
130. Croci M., Arfaoui I., Stockli T., Chatelain A., Bonard J.-M. A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission // *Microelectronics Journal*. – 2004. – V. 35. P. – 329-336.
131. Knapp W., Schleussner D., Baturin A.S., Sheshin E.P. CRT lighting element with carbon field emitters // *Vacuum*. – 2002. – V. 69. – P. 339-344.
132. Ahmed W., Mark J. Emerging nanotechnologies for manufacturing // Waqar Ahmed, USA: Elsevier. – 2015. – P. – 551.
133. Milne W.I., Teo K.B.K., Amaratunga G.A.J., Legagneux P., Gangloff L., Schnell J.-P., Semet. V., Binhc V.T., Groening O. Carbon nanotubes as field emission sources // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 2004. – V.14. – P.933-943.
134. Milne W.I., Teo K.B.K., Minoux E. Aligned carbon nanotubes/fibers for applications in vacuum microwave amplifiers // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 2006. – V. 24. – N. 1. – P. 345-348.
135. Choi I.-M., Woo S.-Y. Development of low pressure sensor based on carbon nanotube field emission // *Metrologia*. – 2006. – V. 43. – P. 84-88.
136. Purcell S.T., Vincent P., Journet C., Binh V.T. Tuning of nanotube mechanical resonances by electric field pulling // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 89. – N. 27. – P. 276103-1-4.

137. Rosen R., Simendinger W., Debbault C., Shimoda H., Fleming L., Stoner B., Zhou O. Application of carbon nanotubes as electrodes in gas discharge tubes // *Applied Physics Letters*. – 2000. – V. 76. – N. 13. – P. 1668-1670.
138. Kuznetsov A.A., Lee S.B., Zhang M. Baughman R.H., Zakhidov A.A. Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 41-46.
139. Saito Y., Uemura S. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources // *Carbon*. – 2000. – V. 38. – P. 169-182.
140. Wang Q., Wang J., Di Y., Lei W., Zhang X., Zhu Z. Shadow mask field emission display with carbon nanotubes emitters // *Diamond and Related Materials*. – 2008. – V. 17. – P. 217-222.
141. Ghosh D., Ghosh P., Tanemura M., Haysahi A., Hayashi Y., Shinji K., Miura N., Yusopa M. Z., Asakad T. Highly transparent and flexible field emission devices based on single-walled carbon nanotube films // *Chemical Communications*. – 2011. – V. 47. – P. 4980-4982.
142. Lahiri I., Verma V.P., Choi W. An all-graphene based transparent and flexible field emission device // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – P. 1614-1619.
143. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kinloch I.A., Asanov I.P., Kurennya A.G., Kudashov A.G., Chen X., Song H. Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes // *Physical Status Solidi B*. – 2008. – V. 245. – N. 10. – P. 1971-1974.
144. . Okotrub A.V., Asanov I.P., Galkin P.S., Bulusheva L.G., Chekhova G.N., Kurennya A.G., Shubin Yu.V. Composites based on polyaniline and aligned carbon nanotubes // *Polymer Science Series*. – 2010. – V. 52. – P. 101-108.
145. Fedoseeva Yu.V., Duda T.A., Kurennya A.G., Gusel'nikov A.V., Zhuravlev K.S., Vilkov O.Yu., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. An X-ray spectroscopy study of CdS nanoparticles formed by the Langmuir-Blodgett technique on the surface of carbon nanotube arrays // *Journal of Structural Chemistry*. – 2017. – V. 58. – N. 5. – P. 876-884.
146. Hemle R.J., Chen Y.-C., Yan C.-S. Growing diamond crystals by chemical vapor deposition // *Elements*. – 2005. – V. 1. – P. 105-108.
147. 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.
148. Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // *Physical Review B*. – 1972. – V. 5. – N. 12. – P. 4709-4714.
149. Doniach S., Sunjic M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1970. – V. 3. – P. 285-291.
150. Гусельников А.В. Исследование автоэлектронной эмиссии массивов из ориентированных углеродных нанотрубок // Диссертация канд. физ.-мат. наук, ИНХ СО РАН. – 2008. – С. 147.
151. 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.
152. Кудашов А.Г., Куреня А.Г., Окотруб А.В., Гусельников А.В., Данилович В.С., Булушева Л.Г. Синтез и структура пленок углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке // *Журнал технической физики*. – 2007. – Т. 77. – С. 96-100.
153. Куреня А.Г., Городецкий Д.В., Архипов В.Е., Окотруб А.В. Определение оптимальной скорости потока газа-носителя при росте массивов углеродных нанотрубок // Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – С. 61-68.
154. Kurnosov D.A., Baturin A.S., Bugaev A.S., Nikolski K.N., Tchesov R.G., Sheshin E.P. Influence of the interelectrode distance in electrophoretic cold cathode fabrication on the emission uniformity // *Applied Surface Science*. – 2003. – V. 215. – P. 232-236.
155. Gorodetskiy D.V., Kurenya 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.
156. Neupane S., Lastres M., Chiarella M., Li W., Su Q., Du G. Synthesis and field emission properties of vertically aligned carbon nanotube arrays on copper // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 2641-2650.

157. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочное издание // М.: Металлургия. – 1986. – С. 440.
158. Дриц М.Е. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди // М.:Наука, под редакцией Шухардина С.В. – 1979. – С. 248.
159. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3-х томах // М.: Машиностроение. – 1996. – С. 992.
160. Ma Y., Skytt P., Wassdahl N., Glans P., Guo J., Nordgren J. Core excitons and vibronic coupling in diamond and graphite // *Physical Review Letters*. – 1993. – V. 71. – P. 3725-3728.
161. Cahay M. Hysteresis during field emission from chemical vapor deposition synthesized carbon nanotube fibers // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 105. – P. 173107.
162. 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.
163. Li C., Fang G., Yang X. Effect of adsorbates on field emission from flame-synthesized carbon nanotubes // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – V. 41 – P. 195401.
164. Kleshch V.I., Bandurina D.A., Orekhov A.S., Purcell S.T., Obratsov A.N. Edge field emission of large-area single layer graphene // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 357. – P. 1967-1974.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю особую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Окотрубру Александру Владимировичу за всестороннюю поддержку и помощь в проведении и написании работы. Я очень признателен коллективу лаборатории физико-химии 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. Федосеевой 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 проф. Першину Ю.В., проф. Чувилину А.Л., проф. 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.