

3. И.М. Иванов, Н.И. Скрипкин, А.В. Шмелев «Магнетроны 3-миллиметрового диапазона длин волн с возможностью перестройки и стабилизации частоты», «Электромагнитные волны и электронные системы», № 10, т. 21, стр. 68-72, 2016 г.;

4. Н.И. Скрипкин, С.Л. Моругин «Перестройка частоты магнетрона 3 мм диапазона длин волн с помощью дополнительного вывода», «Приборы и техника эксперимента», № 4, стр. 47-52, 2018 г.

ВЛИЯНИЕ АБСОРБЦИИ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА НА ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

INFLUENCE OF HELIUM AND HYDROGEN ABSORPTION ON THE EMISSION PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES

С.М. Умаев¹ (ORCID: 0000-0000-0000-0000) / sirazd@mail.ru,

Д.Н. Борисенко² (ORCID: 0000-0002-6948-7975) / borisenko@issp.ac.ru

Н.Н. Колесников² (ORCID: 0000-0000-0000-0001) / nkoles@issp.ac.ru

А.А. Левченко² (ORCID: 0000-0002-4161-9083) / levch@issp.ac.ru

И.А. Ремизов² (ORCID: 0000-0000-0000-0001) / remizov@issp.ac.ru

S.M. Umaev¹, D.N. Borisenko², N.N. Kolesnikov², A.A. Levchenko², I.A. Remizov,

¹Чеченский государственный университет, г.Грозный

²Институт физики твердого тела РАН, г.Москва

Экспериментально установлено, что эмиссионные свойства источников на основе углеродных нанотрубок деградируют после 20 часов выдержки в жидком гелии и улучшаются после двухчасовой выдержки в атмосфере водорода при давлении в 100 атм и температуре 300°С.

It is experimentally determined that the emission properties of the carbon nanotube source degrade after exposure in helium liquid for 15 hours and improve after exposure in hydrogen atmosphere at pressure of 100 atm and temperature of 300°С for 2 hours.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки эмиссия зарядов, поглощение газа

Key words: carbon nanotubes, charge emission, gas absorption

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в работе [1] мы показали, что источники зарядов на основе углеродных нанотрубок, которые готовили осаждением нанотрубок из дугового разряда в атмосфере газообразного аргона, обладают замечательными вольт-амперными характеристиками в сверхтекучем гелии: ток отрицательных и положительных зарядов в жидкости удавалось наблюдать при напряжениях $U=100-200$ В. Более того, в экспериментах [2] было показано, что эти источники заряда могут быть успешно использованы при изучении особенностей движения заряда в образцах твердого гелия при температурах ниже 75 мК. Электроны, которые туннелируют из трубок в жидкий гелий, образуют в жидкости пузырьки диаметром около 2 нм с электроном в центре пузырька, а вокруг положительно заряженного иона гелия образуется заряженный кластер (ион

окруженный слоем атомов отвердевшего гелия). Диаметр положительно заряженного снежного шарика близок к 1 нм.

В отличие от традиционно используемых металлических источников заряда (металлическое острие малого диаметра [3]) углеродные нанотрубки могут сорбировать инертные газы, например, гелий и водород. Поэтому можно было ожидать, что поглощение газов может повлиять на эмиссионные свойства наших источников заряда [4]. В этой статье мы приводим экспериментальные результаты, показывающие, что поглощение углеродными нанотрубками атомов гелия и водорода приводит к изменению тока эмиссии отрицательных зарядов при малых напряжениях почти на три порядка.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Источники заряда были получены осаждением углеродных нанотрубок из дугового разряда в атмосфере аргона на металлической подложке. Время горения дуги составляло 10-15 секунд, а расстояние между дугой и подложкой были выбраны экспериментально. В качестве подложки использовали медные диски с диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, изготовленные из металла высокой чистоты. Перед осаждением нанотрубок поверхность подложки была очищена травлением в азотной кислоте с последующей промывкой в чистой воде. Качество поверхности источника контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 50 VP. Диаметры нанотрубок оказались близки к 10 нм, поэтому можно сделать вывод, что в источнике зарядов находятся, в основном, многослойные нанотрубки.

Измерения вольт-амперных характеристик источников заряда проводили в стеклянном криостате в сверхтекучем гелии He-II при температурах около 1.3 К. Низкие температуры получали откачкой паров гелия. Одновременно в криостате было установлено 4 подложки с источниками зарядов. Металлический коллектор диаметром 10 мм располагался на расстоянии 0,3 мм от поверхности источника. Источники зарядов подключали к источнику постоянного напряжения Stanford Research Systems, Model PS350/5000V-25WK через ограничительное сопротивление в 100 МОм. Ток зарядов, движущихся в гелии от источника к коллектору, измеряли усилителем Stanford Research Systems, Model SR 570. Источники зарядов насыщали водородом при давлении газа в 100 атм и температуре 300°C в течение 4 часов. Водород удаляли из источника выдержкой в вакууме в течение 10 часов при температуре 100°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис.1 приведены вольт-амперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма одного из источников заряда, измеренные при приложении к источнику постоянного напряжения отрицательной полярности [5]. Первоначально измеряли I-V характеристики источника, который хранили на открытом воздухе в течение нескольких дней, зависимость 1. По окончании этих измерений углеродный источник заряда хранился в жидком гелии в течение 15 ч, а затем измерения были повторены. Результаты повторных измерений показаны кривой 2. Отчетливо видно, что I-V характеристики наиболее существенно изменились при низких напряжениях. При $V = 130\text{В}$ ток эмиссии упал более, чем на три порядка, а при напряжениях выше 200В изменения оказались незначительными. По окончании этой серии измерений криостат отогрели до комнатной температуры, газообразный гелий из криостата откачали до давления около 0,1 мм ртутного столба, и криостат с источниками оставили на тепле в течение 48 часов. Затем измерения в сверхтекучем гелии были повторены. Результаты повторных измерений показаны на рис.1 зависимостью 3. Оказалось, что в диапазоне приложенных напряжений I-V характеристики источников полностью восстановились, и даже улучшились. Повторное длительное хранение источников в жидком гелии вновь привело к деградации эмиссионных свойств источника отрицательных зарядов. Сильное влияние поглощения атомов гелия на эмиссионные свойства источников явно наблюдали только в источниках электронов с низким пороговым напряжением. В случае положительных зарядов мы не наблюдали

влияния длительной выдержки в течение 15 часов в жидком гелии на I-V характеристики в диапазоне напряжений 0 – 1200В в источниках с уровнем токов, отличающимися на четыре порядка [5].

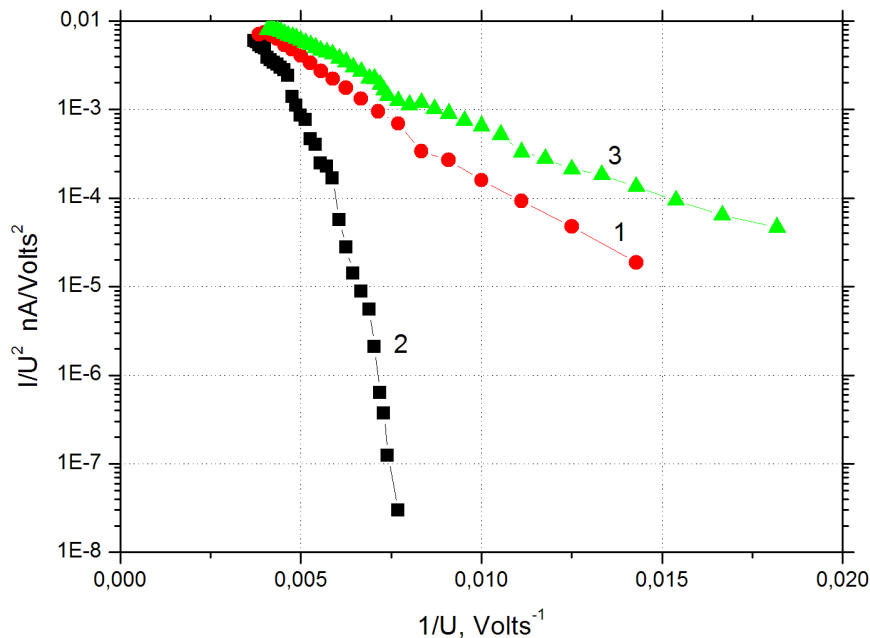


Рис.1. Вольт-амперные характеристики источников заряда в сверхтекучем гелии. На источник подавали отрицательное напряжение. 1 - после выдержки в течение 120 часов при комнатной температуре на воздухе, 2 - после выдержки в жидком гелии в течение 20 часов, 3 - после выдержки в вакууме в течение 48 часов.

В источнике заряда, насыщенном водородом, ток на уровне 10^{-12} А наблюдается при напряжении 50 В, рис. 2, кривая 1 [6]. Значение тока на уровне 10^{-10} А достигается при напряжении 100В. С увеличением величины приложенного напряжения ток отрицательных зарядов немонотонно возрастает и достигает значения 10^{-6} А при напряжениях выше 450В.

Так как мы уже понимаем, что выдержка источника в жидком гелии приводит к ухудшению его электрических свойств [5], поэтому вначале измерения проводились на источнике, насыщенном водородом. Затем измерения были повторены после удаления водорода. Водород из нанотрубок удалялся путем выдержки в вакууме при 100°C в течение 10 часов. Как видно электрические свойства источника существенно изменились (кривая 3). Ток на уровне 10^{-12} А наблюдался при напряжении чуть ниже 300 В ($1/U = 0.033$). Чтобы получить ток порядка 10^{-10} А было необходимо приложить напряжение около 350В.

Как видно на рис.2, при напряжении 300В значения токов в источнике заряда, модифицированном водородом, и в исходном отличаются в 10^3 раза. Подчеркнем, что полученные экспериментальные результаты были воспроизведены при повторном насыщении источника заряда водородом с разным уровнем инжекции токов. Отметим, что поглощение водорода не влияет на инжекцию положительных зарядов, как и в случае поглощения гелия [5].

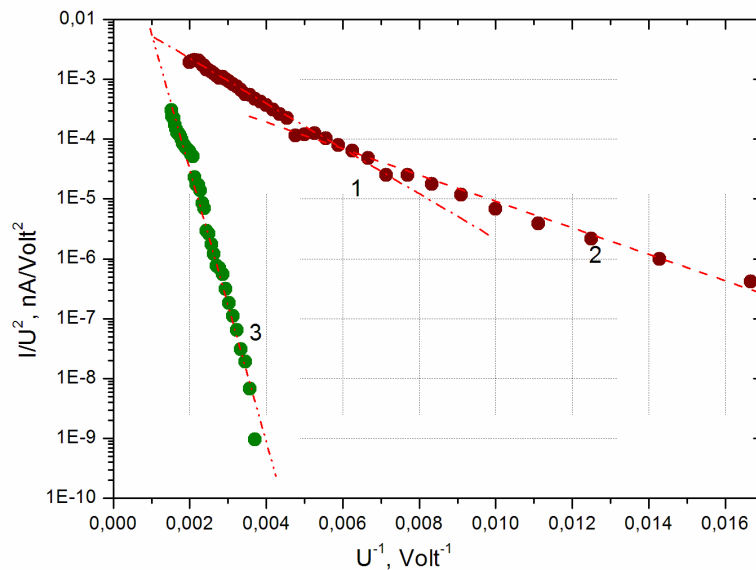


Рис.2. Зависимость тока отрицательного заряда от напряжения в сверхтекучем гелии, $T = 1,3$ К. Кривая 1,2 - исходный источник, насыщенный водородом, кривая 3- после выдержки в вакууме при 100°C в течение 10 часов.

ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку в координатах Фаулера – Нордгейма наши экспериментальные зависимости близки к прямым линиям мы можем заключить, что в экспериментах наблюдается эмиссия электронов с металлического катода в вакуум. Эмиссия холодных электронов из металлического катода в сильных электрических полях описывается уравнением Фаулера - Нордгейма [7].

$$I = aE^2 \exp(-b\phi^{3/2}/E) \quad (1)$$

где I - плотность тока эмиссии, E - напряженность электрического поля, ϕ - работа выхода электрона, функции a и b зависят от геометрии катода и работы выхода.

Основным механизмом выхода электронов в вакуум является туннелирование через барьер с уровня Ферми. В наших экспериментах сверхтекучий гелий играет роль вакуума, поскольку его диэлектрическая проницаемость незначительно отличается от единицы и составляет $\epsilon = 1,05$. Кроме того, сверхтекучий гелий обеспечивает эффективный отвод тепла от углеродных трубок. Поскольку диаметр многостенных углеродных трубок составляет около $d \approx 10$ нм, средняя напряженность электрического поля вблизи УНТ значительно увеличивается, $E = \sigma U/d$. Значение множителя σ может превышать 1000 [8]. На рис. 2 представлены экспериментальные данные в виде зависимости $\log(I/U^2)$ от $1/U$, в формуле (1) мы заменили E на U . Хорошо видно, что в источнике, насыщенном водородом, есть 2 интервала приложенных напряжений, где наблюдается зависимость близкая к линейной в координатах Фаулера – Нордгейма. При напряжениях выше 100В экспериментальные точки могут быть аппроксимированы прямой линией 1; при напряжениях ниже 100В экспериментальные данные лежат вдоль прямой 2. Наклон прямой 2 по сравнению с прямой 1 значительно увеличился, стал более крутым. Однако экспериментальные точки также хорошо лежат вдоль прямой линии.

В результате можно сделать вывод, что электронная эмиссия может происходить из двух типов источников, у которых значения работы выхода электрона различаются в 1,4

раза. Такими электронными источниками с различными значениями работы выхода могут быть как острия трубок, так и, например, боковые поверхности УНТ, модифицированные водородом [9]. Полученное значение работы выхода в насыщенном водородом источнике заряда значительно ниже среднего значения для УНТ. Аналогичный результат наблюдался ранее в работе [6].

Поскольку мы наблюдаем инжекцию в гелий отрицательных зарядов, то можно сделать вывод о том, что углеродные нанотрубки в наших источниках обладают металлической проводимостью. Как и в металле, высота и ширина барьера, разделяющего состояния электрона в углеродной нанотрубки и в вакууме зависит от положения уровня Ферми и приложенного напряжения. Можно полагать, что при выдержке источника в жидком гелии атомы гелия проникают во внутрь нанотрубки через открытые концы и далее диффундируют в объеме вдоль стенок нанотрубки, увеличивая ее размер. Это приводит к понижению уровня Ферми и к деградации эмиссионных свойств трубки. В случае поглощения нанотрубками водорода ситуация противоположная. Предположительно атомы водорода абсорбируются поверхностью нанотрубки и эффективно взаимодействуя вызванным дипольным моментом, значительно уменьшают ширину и высоту туннельного барьера, который препятствует выходу электронов из нанотрубки в вакуум [10]. Изменение параметров барьера приводит к улучшению эмиссионных свойств источника.

ВЫВОДЫ

Установлено, что после выдержки в жидком гелии в течение 20 часов ток эмиссии отрицательных зарядов (электронов) при напряжении $U = 130$ Вольт уменьшается более чем на 3 порядка. При напряжении выше 200 Вольт ток эмиссии электронов практически не изменялся. После экспозиции источников в вакууме при комнатной температуре в течение двух дней эмиссионные свойства источников полностью восстанавливались. Выдержка источников в атмосфере водорода приводит к улучшению на много порядков эмиссионных свойств. Показано, что углеродные нанотрубки в наших источниках зарядов обладают металлической проводимостью. Поэтому мы полагаем, что многократное изменение тока электронов при малых напряжениях после длительной выдержке в жидком гелии или в атмосфере водорода может быть связано с изменением электронных свойств трубок при адсорбции атомов гелия и водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.N. Borisenko, P.M. Walmsley, A.I. Golov, N.N. Kolesnikov, Yu.V. Kotov, A.A. Levchenko, M. Fear, *Instruments and experimental techniques*, 57, 6, 755 (2014).
2. D.N. Borisenko, P. M. Walmsley, A.I. Golov, N.N. Kolesnikov, Yu.V. Kotov, A.A. Levchenko, M. Fear, *Low Temp. Phys.* 41, 7, 567 (2015)
3. Golov A., Ishimoto H. *J. Low. Temp. Phys.* 1998. V. 113 Issue 5–6. P. 957. DOI: 10.1023/A:1022583729253.
4. A. Tchernatinsky, S. Desai, G.U. Sumanasekera, C.S. Jayanthi, S.Y. Wu, B. Nagabhirava, B. Alphenaar., *J. Appl. Phys.* 99, 034 306 (2006)
5. S.M. Umaev, A.A. Levchenko, N.N. Kolesnikov, S.V. Filatov, *J. Low Temp. Phys.* 2017
6. S. M. Umaev, D. N. Borisenko, N. N. Kolesnikov, A. A. Levchenko, I. A. Remizov, and F. O. Sultanov, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, Vol. 14, No. 3, 555 (2020)
7. R.H. Fowler, L. Nordheim. *Proc. R. Soc. London A* 119, 173 (1928).
8. A. V. Eletsii, *Phys.-Usp.*, 40 (9), 899 (1997).
9. G. Chai, L. Chow, *Carbon* 45, 281 (2007)
10. Parham Yaghoobi, Md. Kawsar Alam, Konrad Walus, and Alireza Nojeha, *Appl. Phys. Lett.* 95, 262102 (2009)