



БИОФИЗИКА И МЕДИЦИНСКАЯ ФИЗИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 307–315
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 307–315
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-307-315>, EDN: TZUMAT

Научная статья
УДК 538.9

Влияние функционализации на электрофизические свойства лазерно- структурированных гибридных углерод- ных наноматериалов

А. В. Куксин¹, А. Ю. Герасименко^{1,2}, Ю. П. Шаман^{3,4}, А. А. Шаманаев³, А. В. Сыса³,
О. Е. Глухова^{2,5}✉

¹Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Россия, 124498, г. Москва, Зеленоград, площадь Шокина, д. 1

²Первый Московский государственный медицинский университет имени И. М. Сеченова, Россия, 119991, г. Москва, ул. Большая Пироговская, д. 2, стр. 4

³«Научно-производственный комплекс «Технологический центр», Россия, 124498, г. Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1, стр. 7

⁴Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Россия, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д. 32А

⁵Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Куксин Артем Викторович, аспирант Института биомедицинских систем, nix007@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8406-9977>

Герасименко Александр Юрьевич, кандидат физико-математических наук, ¹старший научный сотрудник Института биомедицинских систем; ²заведующий лабораторией биомедицинских нанотехнологий, gerasimenko@bms.zone, <https://orcid.org/0000-0001-6514-2411>

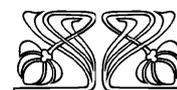
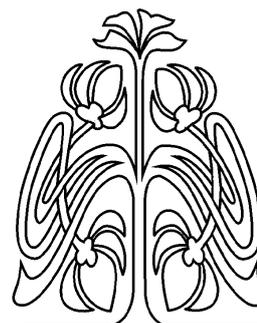
Шаман Юрий Петрович, ³старший научный сотрудник; ⁴старший научный сотрудник, yu.shaman@tcen.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7577-4746>

Шаманаев Артемий Андреевич, младший научный сотрудник, artemiy.shamanaev@tcen.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8602-1180>

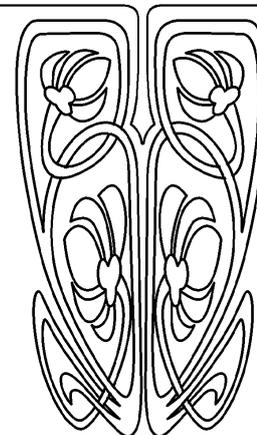
Сыса Артём Владимирович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, sysa.artem@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5010-7071>

Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, ²ведущий научный сотрудник лаборатории биомедицинских нанотехнологий; ⁵заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики, glukhova@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>

Аннотация. Актуальной задачей автоэмиссионной электроники является снижение рабочего напряжения для получения эмиссионного тока заданной плотности. Для решения этой проблемы необходим эмиттер с малой работой выхода. Перспективными кандидатами на роль полевых эмиттеров являются углеродные наноматериалы, однако для снижения работы выхода электронов из этих наноматериалов необходимо проводить функционализацию их поверхности другими наноструктурами, обладающими низкой работой выхода. В данной работе экспериментально исследовано влияние функционализации наночастицами гексаборида лантана (LaB_6) на электрофизические свойства наноматериалов на основе массива углеродных нанотрубок (УНТ). С помощью разработанной технологии лазерного воздействия был создан гибридный наноматериал на основе вертикального массива УНТ, функционализированных наночастицами LaB_6 . Импульсное лазерное воздействие на массив УНТ с плотностью энергии 0.15 Дж/см^2 позволило укоротить, выровнять и структурировать верхние концы нанотрубок перпендикулярно подложке. Экспериментально установлен эффект



**НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ**





образования гибридной наноструктуры путем связывания наночастиц LaB_6 с поверхностью УНТ. Регистрация эмиссионных вольт-амперных характеристик гибридных наноматериалов показала снижение полной работы выхода гибридного наноматериала на 78% после функционализации наночастицами LaB_6 . На основании полученных результатов прогнозируется, что гибридные наноструктуры УНТ+ LaB_6 имеют большой потенциал для применения в качестве наноматериалов для автоэмиссионной электроники.

Ключевые слова: полевая эмиссионная электроника, углеродные нанотрубки, графен, наночастицы LaB_6 , лазерное воздействие

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00226).

Для цитирования: Куксин А. В., Герасименко А. Ю., Шаман Ю. П., Шаманаев А. А., Суса А. В., Глухова О. Е. Влияние функционализации на электрофизические свойства лазерно-структурированных гибридных углеродных наноматериалов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2023. Т. 23, вып. 4. С. 307–315. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-307-315>, EDN: TZUMAT

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Effect of functionalization on the electrical properties of laser-structured hybrid carbon nanomaterials

A. V. Kuskina¹, A. Yu. Gerasimenko^{1,2}, Y. P. Shaman^{3,4}, A. A. Shamaev³, A. V. Sysa³, O. E. Glukhova^{2,5}✉

¹National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology", 1 Shokin Square, Zelenograd, Moscow 124498, Russia

²I. M. Sechenov First Moscow State Medical University, 2–4 Bolshaya Pirogovskaya St., Moscow 119991, Russia

³Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", 1 Shokin Square, Moscow 124498, Russia

⁴Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, 32A Leninsky Prospekt, Moscow 119991, Russia

⁵Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Artem V. Kuskina, nix007@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8406-9977>

Alexander Yu. Gerasimenko, gerasimenko@bms.zone, <https://orcid.org/0000-0001-6514-2411>

Yury P. Shaman, yu.shaman@tcen.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7577-4746>

Artemiy A. Shamaev, artemiy.shamaev@tcen.ru, <https://orcid.org/0009-0005-8602-1180>

Artem V. Sysa, sysa.artem@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5010-7071>

Olga E. Glukhova, glukhovaoe@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5670-2058>

Abstract. Background and Objectives: An urgent task of field emission electronics is to reduce the operating voltage in order to obtain an emission current of a given density. To solve this problem, an emitter with a low work function is needed. Carbon nanomaterials are promising candidates for the role of field emitters; however, to reduce the work function of electrons from these nanomaterials, it is necessary to functionalize their surface with other nanostructures with a low work function. In this work, we experimentally studied the effect of functionalization of lanthanum hexaboride (LaB_6) with nanoparticles on the electrical properties of nanomaterials based on an array of carbon nanotubes (CNTs).

Materials and Methods: Using the developed technology of laser exposure, a hybrid nanomaterial was created based on a vertical array of CNTs functionalized with LaB_6 nanoparticles. Pulsed laser action on an array of CNTs with an energy density of 0.15 J/cm^2 made it possible to shorten, align, and structure the upper ends of the nanotubes perpendicular to the substrate. **Results:** The effect of the formation of a hybrid nanostructure by binding LaB_6 nanoparticles to the CNT surface has been experimentally established. Registration of the emission current-voltage characteristics of hybrid nanomaterials has shown a decrease in the total work function of the hybrid nanomaterial by 78% after functionalization with LaB_6 nanoparticles. **Conclusion:** Based on the results obtained, it is predicted that CNT+ LaB_6 hybrid nanostructures have a great potential for application as nanomaterials for field emission electronics.

Keywords: field emission electronics, carbon nanotubes, graphene, LaB_6 nanoparticles, laser action

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-19-00226).

For citation: Kuskina A. V., Gerasimenko A. Yu., Shaman Y. P., Shamaev A. A., Sysa A. V., Glukhova O. E. Effect of functionalization on the electrical properties of laser-structured hybrid carbon nanomaterials. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2023, vol. 23, iss. 4, pp. 307–315 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2023-23-4-307-315>, EDN: TZUMAT

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC0-BY 4.0)

Введение

В настоящее время электронно-эмиссионные устройства широко используются в различных приложениях, включая плоскострельные дисплеи, мощные вакуумные источники электронов терагерцового излучения, сканирующую туннельную микроскопию, электронно-лучевую нанолитографию, лазеры на свободных электронах и рентгеновские трубки [1–6]. Как известно, процесс полевой эмиссии электронов в вакууме реализуется при больших полях, необходимых

для снижения потенциального барьера для электронов [7]. В связи с этим актуальной задачей автоэмиссионной электроники является снижение рабочего напряжения для получения эмиссионного тока заданной плотности. Для решения этой проблемы необходим эмиттер с малой работой выхода. Перспективными кандидатами на роль полевых эмиттеров являются углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки и графен [8–18]. Однако углеродные наноматериалы характеризуются достаточной большой



работой выхода электронов ~ 4.6 – 4.7 эВ, что заставляет искать пути их эффективной функционализации другими наноструктурами, обладающими низкой работой выхода. Примером таких наноструктур являются наностержни, нанопроволоки, наночастицы и другие нанопокртия из рутения, бария, LaB_6 , BaO , HfC , CuO и других соединений [19–22].

В последние годы появилось достаточно много работ, в которых сообщается о перспективах использования гексаборида лантана (LaB_6) для создания автоэмиссионных катодов, в том числе катодов на основе графена с улучшенными характеристиками. Неоспоримыми преимуществами LaB_6 являются его низкая работа выхода (2.6–3.2 эВ), высокая химическая стабильность, высокая проводимость и температура плавления [23–31]. Было продемонстрировано, что катод с полевым эмиттером на основе поликристалла LaB_6 демонстрирует отличные эмиссионные характеристики, в частности ток эмиссии 8.2 мкА при напряжении 2000 В после обработки поверхности эмиттера кислородной плазмой в течение 2 минут [27]. В работе [28] представлен импульсный вакуумно-дуговой источник ионов с катодом на основе LaB_6 , предназначенный для высокодозной ионной имплантации без использования накальных схем, подачи газа и откачки. Эффект снижения работы выхода LaB_6 на 0.4 эВ за счет покрытия монослоем гексагонального нитрида бора выявлен в работе [29]. Обнаружено, что катод на основе графитовой пленки, нанесенный на LaB_6 , обладал гораздо лучшими полевыми эмиссионными характеристиками, чем катод из чистого графита. Было продемонстрировано, что при толщине пленки LaB_6 90 нм ток эмиссии увеличивается с 153 до 850 мкА при напряженности приложенного электрического поля 6.7 В/мкм, а поле включения уменьшается с 2.3 до 1.0 В/мкм [30]. Экспериментально показана возможность эффективного управления работой выхода в гибридных полевых эмиттерах на основе многослойного графена на кремниевых микромассивах с использованием наночастиц LaB_6 , покрывающих графен. Установлено, что использование наночастиц LaB_6 позволяет в 5 раз уменьшить электрическое поле включения, необходимое для получения плотности тока эмиссии 10 мкА/см² [31]. Обзор последних исследований в области создания источников полевой эмиссии позволяет сделать вывод, что использование углеродных наноматериалов и наночастиц LaB_6

в качестве функционализирующей добавки является одним из ключевых способов создания полевых эмиттеров с низкой работой выхода и высокими эмиссионными характеристиками.

В данной работе рассматривается углеродный наноматериал на основе массива УНТ, функционализированный наночастицами LaB_6 . Целью работы является выявление закономерностей влияния наночастиц LaB_6 на электронные и эмиссионные свойства углеродного наноматериала.

1. Методы и подходы

1.1. Создание образцов на основе УНТ

Вертикальные массивы УНТ использовались для изучения влияния функционализации углеродных наноматериалов на их электрофизические характеристики. Такие массивы лучше всего зарекомендовали себя для создания полевых эмиссионных катодов [32, 33]. Эффект полевой эмиссии в таких вертикально вытянутых структурах достигается за счет высокого аспектного соотношения длины и диаметра УНТ, высокого коэффициента усиления поля и низкой работы выхода электронов [34–37]. Вертикальные массивы многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) были синтезированы методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. В качестве подложек использовались квадратные пластины сильнолегированного монокристаллического кремния с проводимостью электронного типа размером 5×5 мм. Изначально каталитическая пара Ti (10 нм) и Ni (2 нм) наносилась на подложку, обработанную в растворе Пирани методом электронно-лучевого испарения. Далее проводились стадии окислительного и восстановительного отжига для формирования на подложке наночастиц катализатора. Для синтеза массивов МУНТ использовалась установка Oxford PlasmaLab System 100. Дополнительно система была модернизирована до триодной: между областью горения плазмы и подложкой располагался электрод в виде микросетки, отсекающий ионы и пропускающий радикалы, с размером ячейки 30 мкм.

Процесс синтеза проводился в три стадии:

- 1) окисление при 280°C в течение 10 мин в O_2 и Ar (100 и 100 см³/мин соответственно), давление 2.5 Торр с ВЧ-плазмой мощностью 100 Вт;
- 2) восстановление при 700°C в течение 10 мин в Ar и NH_3 (100 и 100 см³/мин соответствен-



но), 3 Торр, с ВЧ-плазмой при мощности 100 Вт;

- 3) рост массива МУНТ происходил в течение 5 мин при той же температуре 700°C в среде $C_2H_2/NH_3/Ar$ (100/100/300 см³/мин соответственно), давление 3 Торр, при мощности РЧ и НЧ плазмы 60 и 40 Вт соответственно.

1.2. Функционализация образцов на основе УНТ

Для функционализации вертикальных массивов МУНТ на их поверхность наносился слой частиц LaB_6 . Нанесение LaB_6 осуществлялось методом магнетронного напыления с планетарным вращением держателя для равномерности и изотропности покрытия образцов. Камеру предварительно откачивали до 5×10^{-3} Па. В процессе напыления давление Ar в камере составляло 0.5 Па, мощность источника – 250 Вт.

Полученные образцы массивов МУНТ со слоем наночастиц LaB_6 подвергались лазерному воздействию для формирования гибридного наноматериала. Использовалась лазерная установка, основным элементом которой был Yb -лазер, генерирующий излучение на основной гармонике с длиной волны в ИК-диапазоне 1064 нм. Лазер работал в импульсном режиме, длительность импульса 100 нс, частота 30 кГц. Для формирования автокатодов заданной площади использовалась сканирующая система позиционирования лазерного луча на плоскости. На массивы МУНТ воздействовали отдельными импульсами с диаметром пятна ~ 35 мкм и расстоянием между центрами пятен 17 мкм с формированием обрабатываемой области размером 1.4×1.4 мм. Скорость перемещения луча составляла 240 мм/с. Пучок фокусировался с помощью объектива, обеспечивающего дифракционную длину, превышающую высоту массива МУНТ. Профиль лазерного луча имел гауссову форму. Для исключения влияния атмосферы на структуру МУНТ при лазерном воздействии использовалась камера с инертным газом Ar .

Таким образом, функционализация вертикального массива углеродных нанотрубок и формирование гибридного наноматериала осуществлялись путем интеркалирования углеродной наноструктуры нановключениями LaB_6 с использованием лазерного излучения. В качестве образца сравнения брали один участок, не подвергавшийся лазерному воздействию.

1.3. Исследования структуры наноматериалов

Исследования наноструктуры углеродных наноматериалов в исходном виде и в гибридном виде на Si подложках проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Helios G4 (FEI Ltd., Hillsboro, OR, USA). Ускоряющее напряжение электронной колонны 1 кВ, ток электронного зонда 50 пА. Давление в вакуумной камере составляло 3.9×10^{-4} Па. Для получения изображений вертикальных наноструктур использовалась конфигурация, когда предметный столик поворачивался относительно эмиттера электронов под углом 52°. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) проводилась с помощью комплекса Quantax XFlash 6 (Bruker, США) с модульной системой дифракции обратнорассеянных электронов в вакуумной камере электронного микроскопа.

1.4. Исследование полевых эмиссионных характеристик наноматериалов

Исследование полевых эмиссионных вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов исходных и функционализированных массивов МУНТ проводилось в вакуумной камере при давлении 1×10^{-6} мбар с использованием системы позиционирования МКС-3D на основе линейных позиционеров SLC-17 (SmartAct). Точность позиционирования по осям X , Y и Z составляла не менее 50 нм. На систему позиционирования был установлен анод с радиусом кривизны 350 мкм для измерения токовых характеристик. Полевые эмиссионные характеристики измерялись с помощью высоковольтного источника-измерителя Keithley 2410C (Keithley Instruments, США).

2. Структура наноматериала на основе МУНТ до и после функционализации

Средний диаметр нанотрубок в вертикальном массиве в основном определяется размером наночастиц катализатора, образующихся в процессе синтеза на подложке. Как видно из рис. 1, а, б, синтезированные МУНТ имели диаметры 20–25 нм. При росте массива с высокой плотностью нанотрубки удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, поэтому нанотрубки растут вертикально вверх и преимущественно параллельно друг другу. Однако верхние концы нанотрубок направлены хаотично и имеют разную длину (см. рис. 1, б). Такая морфология массива нанотрубок не оптимальна для создания эффективных полевых эмиттеров электронов [38, 39].

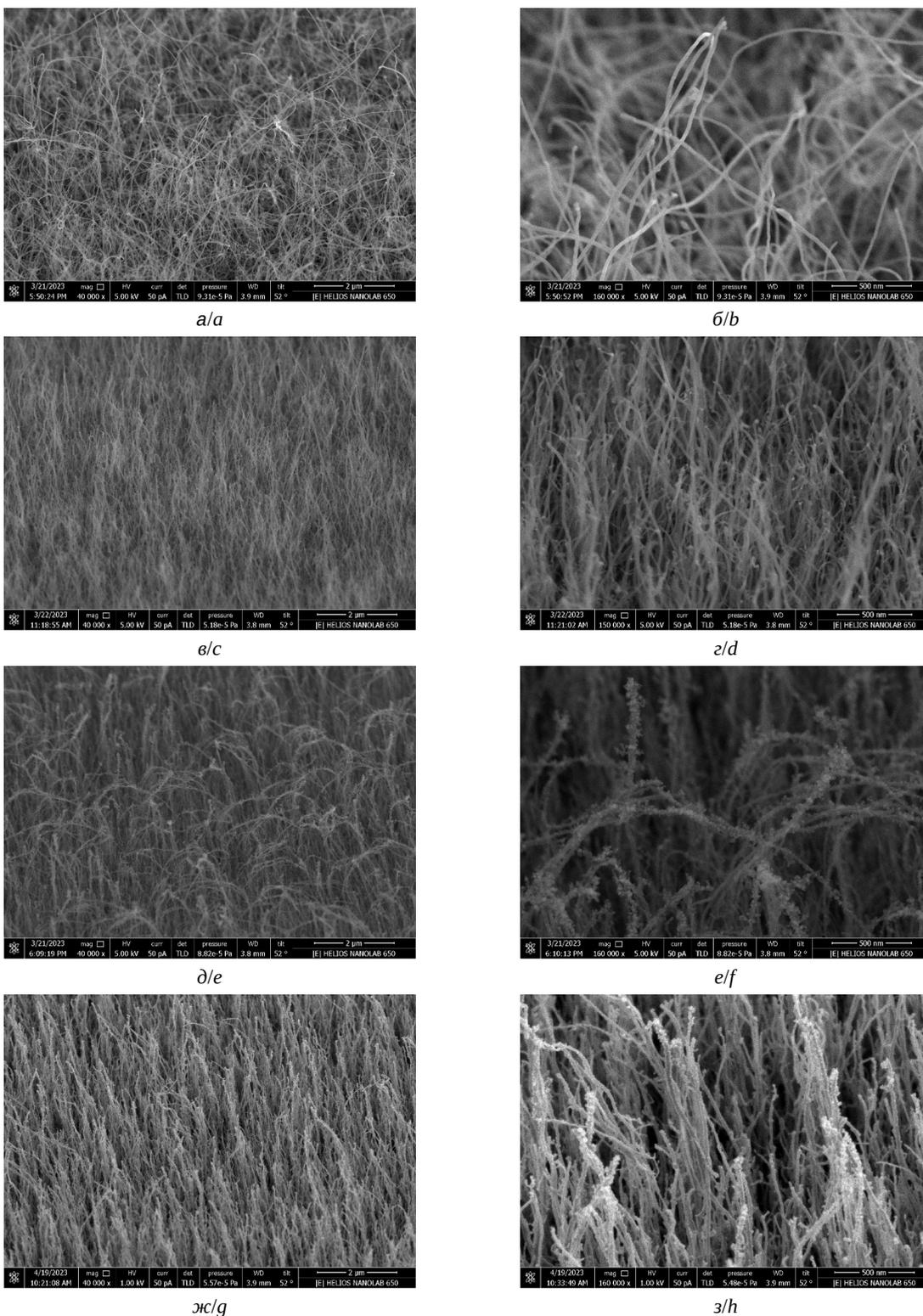


Рис. 1. СЭМ-изображения: а, б – исходный массив МУНТ, в, г – массив МУНТ после лазерного воздействия с плотностью энергии 0.5 Дж/см², д, е – массив МУНТ после нанесения слоя LaB₆, ж, з – массив МУНТ после нанесения слоя LaB₆ и лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см²

Fig. 1. SEM images of the initial MWNT array (a, b), MWNT array after laser exposure with an energy density of 0.15 J/cm² (c, d), MWNT array after deposition of the LaB₆ layer (e, f), MWCNT array after deposition LaB₆ layer and laser exposure with an energy density of 0.15 J/cm² (g, h)



В результате лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см^2 был достигнут эффект вертикального структурирования нанотрубок (рис. 1, в, г). Лазерные импульсы позволяли укоротить, выровнять и ориентировать верхние концы нанотрубок перпендикулярно относительно подложки. Подбиралась оптимальная плотность лазерной энергии, которая способствовала вертикальному структурированию нанотрубок в массиве. При воздействии плотностью энергии ниже выбранной эффект структурирования не достигался, морфология массива в основном оставалась прежней. Более высокие плотности энергии привели к абляции нанотрубок. Воздействие проводилось в среде инертного газа Ar, поэтому при взаимодействии нанотрубок с наносекундным импульсным лазерным излучением с выбранной плотностью энергии не происходило существенного образования аморфного углерода на их поверхностях.

Для функционализации исходных вертикальных массивов УНТ на их поверхность наносился слой наночастиц LaB_6 . Изображения массива нанотрубок после осаждения LaB_6 , полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 1, д, е. Из полученных изображений видно, что поверхности нанотрубок покрыты наночастицами LaB_6 . Верхние концы нанотрубок изогнуты, что связано с воздействием падающих частиц LaB_6 при магнетронном распылении.

После осаждения наночастиц LaB_6 на поверхность массива нанотрубок производилось лазерное воздействие с заранее выбранной плотностью энергии 0.15 Дж/см^2 . Нанотрубки выглядели вертикально выпрямленными относительно подложки (рис. 1, ж,з). Из выпрямленных нанотрубок формировались пучки. Такие пучки могут выступать в качестве эффективных локаль-

ных источников электронов. Поверхности пучков нанотрубок содержали частицы LaB_6 . Таким образом, помимо эффекта вертикального структурирования пучков нанотрубок, был достигнут эффект связывания частиц LaB_6 с поверхностью углеродных трубок и образования гибридной наноструктуры.

Методом ЭДС определялся химический состав наноматериалов на основе вертикальных массивов МУНТ до и после нанесения слоя LaB_6 . Массовые проценты содержания веществ в массивах МУНТ представлены в таблице. Видно, что после осаждения LaB_6 в определяемом химическом составе исследуемого образца присутствует лантан (La). Отсутствие бора (B) в химическом составе связано с ограничениями метода ЭДС при обнаружении легких элементов. Помимо углерода, массив содержал частицы никеля (Ni). Это можно объяснить тем, что при синтезе массивов углеродных нанотрубок использовались катализаторы, в том числе Ni. Подложкой служил кристалл кремния (Si), поэтому исследование методом ЭДС показало присутствие Si.

Таким образом, результаты исследования ЭДС подтвердили данные, полученные методом СЭМ.

3. Эмиссионные характеристики наноматериала на основе МУНТ

После сравнения структурных свойств наноматериалов были измерены полевые эмиссионные ВАХ исходного массива нанотрубок (рис. 2, а), массива нанотрубок после лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см^2 (рис. 2, б), массива нанотрубок после осаждения слоя наночастиц LaB_6 (рис. 2, в) и массива нанотрубок после осаждения слоя наночастиц LaB_6 и лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см^2 (рис. 2, г). Для исходного массива МУНТ было получено значение максимального

Химический состав наноматериала на основе вертикальных массивов МУНТ до и после нанесения слоя LaB_6

Table 1. Chemical composition of a nanomaterial based on vertical arrays of MWCNTs before and after deposition of the LaB_6 layer

Элемент/Element	Массовые проценты содержания веществ в массиве МУНТ/Mass percent of the content of substances in the MWCNT array	
	Исходный массив/Initial array	Массив после нанесения LaB_6 /Array after deposition of LaB_6
C	90.15	90.86
O	2.48	2.59
La	–	1.80
Ni	0.73	0.70
Si	5.51	4.06

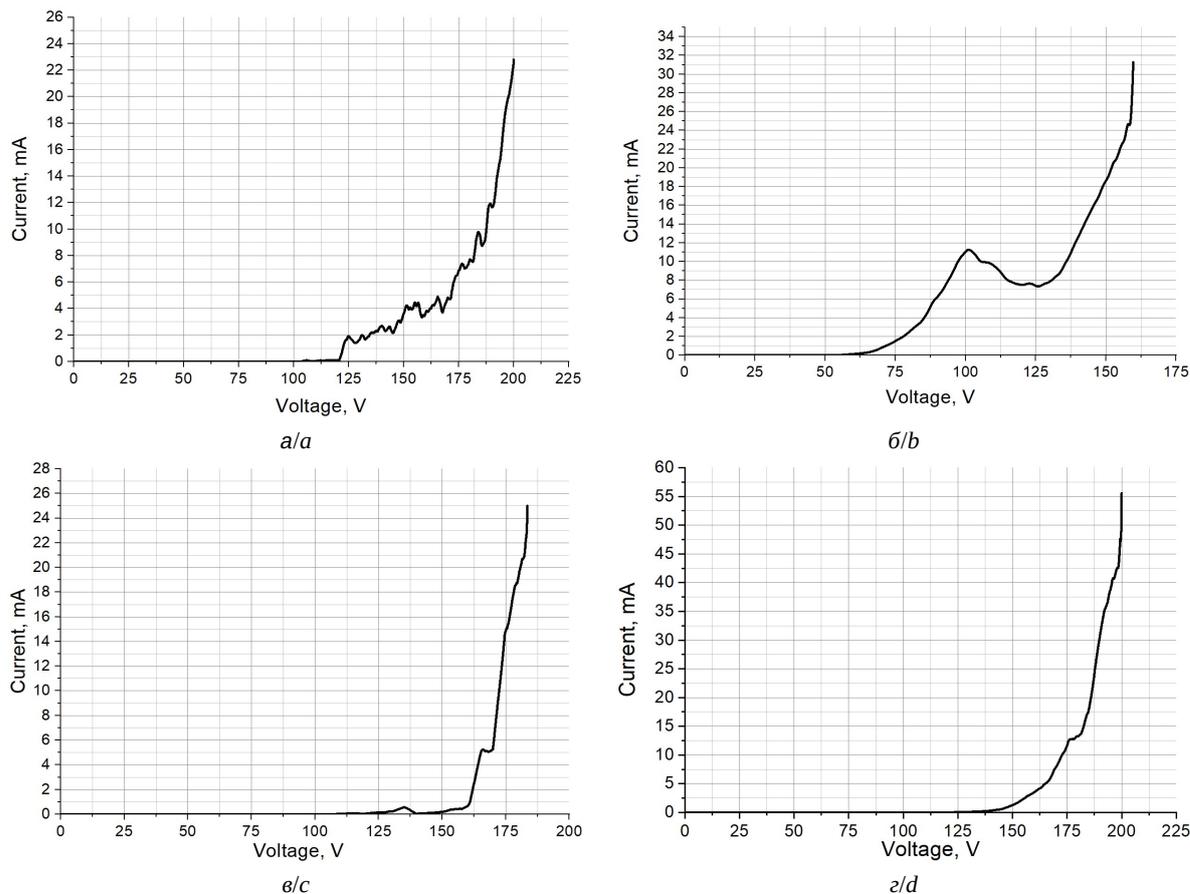


Рис. 3. Эмиссионные вольт-амперные характеристики: а – исходного массива МУНТ, б – массива МУНТ после лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см², в – массива МУНТ после нанесения слоя LaB₆, г – массива МУНТ после нанесения LaB₆ и лазерного воздействия с плотностью энергии 0.15 Дж/см²

Fig. 3. Emission current-voltage characteristics of the initial MWCNT array (a), the MWCNT array after laser exposure with an energy density of 0.15 J/cm² (b), the MWCNT array after deposition of the LaB₆ layer (c), the MWCNT array after deposition of LaB₆ and laser impact with an energy density 0.15 J/cm² (d)

эмиссионного тока ~23 мкА. Это значение обусловлено неструктурированными концами нанотрубок без ярко выраженных эмиссионных центров в массиве после синтеза (см. рис. 2, а, б). В результате лазерного воздействия на исходный массив нанотрубок был получен максимальный ток около 31 мкА (см. рис. 2, б). Выпрямление нанотрубок обеспечило более эффективную эмиссию электронов по сравнению с исходным массивом. Этот эффект связан с наличием большого количества эмиссионных центров в результате вертикального выпрямления концов нанотрубок (см. рис. 2, в, г). Функционализация массива нанотрубок наночастицами LaB₆ позволила увеличить максимальный ток эмиссии до 25 мкА (см. рис. 2, в). Присутствие наночастиц LaB₆ на поверхности нанотрубок обеспечило увеличение максимального эмиссионного тока на 2 мкА, что соответствует увеличению на 9% по сравнению с исходным массивом. Для обеспечения

связывания наночастиц LaB₆ с нанотрубками производилось лазерное воздействие на массив нанотрубок, покрытых частицами LaB₆. Помимо вертикального структурирования с образованием эмиссионных центров из пучков нанотрубок, наблюдался эффект интеркаляции структуры нанотрубок частицами LaB₆ (рис. 2, ж, з).

Как видно из полученных ВАХ, максимальный эмиссионный ток гибридного наноматериала составил до 55 мкА. Это соответствует увеличению тока на 24 мкА по сравнению со структурированным лазером массивом нанотрубок без наночастиц LaB₆. Так, гибридные наноматериалы продемонстрировали снижение полной работы выхода на 78%.

Заключение

Таким образом, для наноматериала на основе вертикального массива МУНТ, структурированного лазерным воздействием, эксперимен-



тально доказан эффект снижения работы выхода при функционализации поверхности нанотрубок наночастицами LaB_6 . Исследование эмиссионных ВАХ показало, что максимальное значение тока эмиссии исходного массива МУНТ составляло ~ 23 мкА. После функционализации массива МУНТ наночастицами LaB_6 было продемонстрировано снижение общей работы выхода гибридного наноматериала на 78%. Максимальный полевой эмиссионный ток гибридного наноматериала с наночастицами LaB_6 составил 55 мкА. Высокие значения эмиссионного тока гибридных наноструктур МУНТ + LaB_6 делают их перспективными кандидатами на роль наноматериалов для автоэмиссионной электроники.

Список литературы/References

1. Xu J., Lin C., Shi Y., Li Y., Zhao X., Zhang X., Zhang J. Optimization of a Field Emission Electron Source Based on Nano-Vacuum Channel Structures. *Micromachines*, 2022, vol. 13, iss. 8, pp. 1274. <https://doi.org/10.3390/mi13081274>
2. McCarthy P. T., Reifenberger R. G., Fisher T. S. Thermionic and photo-excited electron emission for energy-conversion processes. *Front. Energy Res.*, 2014, vol. 2, pp. 54. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00054>
3. Nirantar S., Ahmed T., Bhaskaran M., Han J., Walia S., Sriram S. Electron Emission Devices for Energy-Efficient Systems. *Adv. Intell. Syst.*, 2019, vol. 1, iss. 4, pp. 1900039. <https://doi.org/10.1002/aisy.201900039>
4. Lange S. L., Noori N. K., Kristensen T. M. B., Steenberg K., Jepsen P. U. Ultrafast THz-driven electron emission from metal metasurfaces. *J. Appl. Phys.*, 2020, vol. 128, iss. 7, pp. 070901. <https://doi.org/10.1063/1.5142590>
5. Iwamatsu T., Tsutsui A., Yamaji H. Atmospheric operation of original electron emission device and generation of reactive species. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 114, iss. 5, pp. 053511. <https://doi.org/10.1063/1.5077062>
6. Yater J. E. Secondary electron emission and vacuum electronics. *J. Appl. Phys.*, 2023, vol. 133, iss.5, pp. 050901. <https://doi.org/10.1063/5.0130972>
7. Filip V., Filip L. D., Wong H. Review on peculiar issues of field emission in vacuum nanoelectronic devices. *Solid-State Electronics*, 2017, vol. 138, pp. 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2017.09.010>
8. Trucchi D. M., Melosh N. A. Electron-emission materials: Advances, applications, and models. *MRS Bull.*, 2017, vol. 42, iss. 7, pp. 488–492. <https://doi.org/10.1557/mrs.2017.142>
9. Dwivedi N., Dhand C., Carey J. D., Anderson E. C., Kumar R., Srivastava A. K., Malik H. K., Saifullah M. S. M., Kumar S., Lakshminarayanan R., Ramakrishna S., Bhatia C. S., Danner A. The rise of carbon materials for field emission. *J. Mater. Chem. C*, 2021, vol. 9, iss. 8, pp. 2620–2659. <https://doi.org/10.1039/D0TC05873D>
10. Giubileo F., Di Bartolomeo A., Iemmo L., Luongo G., Urban F. Field Emission from Carbon Nanostructures. *Appl. Sci.*, 2018, vol. 8, iss. 4, pp. 526. <https://doi.org/10.3390/app8040526>
11. Gao Y., Okada S. Field induced electron emission from graphene nanostructures. *Nano Ex.*, 2022, vol. 3, iss. 3, pp. 034001. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ac8822>
12. Ji Q., Wang B., Zheng Y., Zeng F., Lu B. Field emission performance of bulk graphene. *Diamond and Related Materials*, 2022, vol. 124, pp. 108940. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.108940>
13. Yu W., Hu H., Zhang D., Huang H., Guo T. Improved field emission properties of CuO nanowire arrays by coating of graphene oxide layers. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2015, vol. 34, iss. 2, pp. 02G102. <https://doi.org/10.1116/1.4938485>
14. Sun L., Zhou X., Lin Z., Guo T., Zhang Y., Zeng Y. Effects of ZnO Quantum Dots Decoration on the Field Emission Behavior of Graphene. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, iss. 46, pp. 31856–31862. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10454>
15. Rout C. S., Joshi P. D., Kashid R. V., Joag D. S., More M. A., Simbeck A. J., Washington M., Nayak S. K., Late D. J. Enhanced field emission properties of doped graphene nanosheets with layered SnS_2 . *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, iss. 4, pp. 043109. <https://doi.org/10.1063/1.1253109>
16. Liu J., Zeng B., Wu Z., Sun H. Enhanced Field Electron Emission of Graphene Sheets by CsI Coating after Electrodeposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2012, vol. 4, iss. 3, pp. 1219–1224. <https://doi.org/10.1021/am201306c>
17. Hong X. D., Liang D., Wu P. Z., Zheng H. R. Facile synthesis and enhanced field emission properties of Cu nanoparticles decorated graphene-based emitters. *Diamond and Related Materials*, 2016, vol. 69, pp. 61–67. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.07.011>
18. Baby T. T., Ramaprabhu S. Experimental study on the field emission properties of metal oxide nanoparticle-decorated graphene. *J. Appl. Phys.*, 2012, vol. 111, iss. 3, pp. 034311. <https://doi.org/10.1063/1.3681376>
19. Parakhin G. A., Pobbubniy R. S., Nesterenko A. N., Sinitsin A. P. Low-current Cathode with a BaO Based Thermoemitter. *Procedia Eng.*, 2017, vol. 185, iss. 80, pp. 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.295>
20. Tang S., Tang J., Chiu T. W., Hayami W., Uzuhashi J., Ohkubo T., Uesugi F., Takeguchi M., Mitome M., Qin L. C. A HfC nanowire point electron source with oxycarbide surface of lower work function for high-brightness and stable field-emission. *Nano Res.*, 2020, vol. 13, pp. 1620–1626. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2782-0>
21. Kaur G., Kumar R., Lahiri I. Field electron emission from protruded GO and rGO sheets on CuO and Cu nanorods. *Phys. E : Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, 2019, vol. 112, pp. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.03.017>
22. Zhang H., Jimbo Y., Niwata A., Ikeda A., Yasuhara A., Ovidiu C., Kimoto K., Kasaya T., Miyazaki H. T.,



- Tsujii N., Wang H., Yamauchi Y., Fujita D., Kitamura S. I., Manabe H. High-endurance micro-engineered LaB₆ nanowire electron source for high-resolution electron microscopy. *Nat. Nanotechnol.*, 2022, vol. 17, iss. 1, pp. 21–26. <https://doi.org/10.1038/s41565-021-00999-w>
23. Wang X., Lin Z., Qi K., Chen Z., Wang Z., Jiang Y. Field emission characteristics of lanthanum hexaboride coated silicon field emitters. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 40, no. 16, pp. 4775–4778. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/16/006>
 24. Tang S., Tang J., Uzuhashi J., Ohkubo T., Hayami W., Yuan J., Takeguchi M., Mitome M., Qin L. C. A stable LaB₆ nanoneedle field-emission point electron source. *Nanoscale Adv.*, 2021, vol. 3, iss. 10, pp. 2787–2792. <https://doi.org/10.1039/D1NA00167A>
 25. Tang S., Tang J., Okunishi E., Ninota Y., Yasuhara A., Uzuhashi J., Ohkubo T., Takeguchi M., Yuan J., Qin L. C. A stable LaB₆ nanoneedle field-emission electron source for atomic resolution imaging with a transmission electron microscope. *Mater. Today*, 2022, vol. 57, pp. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.06.003>
 26. Gushenets V., Bugaev A., Oks E. Boron vacuum-arc ion source with LaB₆ cathode. *Rev Sci Instrum.*, 2019, vol. 90, iss. 11, pp. 113309. <https://doi.org/10.1063/1.5127096>
 27. Wang X., Lv Y., Wang H., Qi K., Cao G. The effect of oxygen plasma treatment on the field emission properties of lanthanum hexaboride tip emitter. *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 6, no. 4, pp. 045015. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafb40>
 28. Yamaguchi H., Yusa R., Wang G., Pettes M. T., Liu F., Tsuda Y., Yoshigoe A., Abukawa T., Moody N. A., Ogawa S. Work function lowering of LaB₆ by monolayer hexagonal boron nitride coating for improved photo- and thermionic-cathodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2023, vol. 122, iss. 14, pp. 141901. <https://doi.org/10.1063/5.0142591>
 29. Wang X., Deng J., Lei L., Qi K., Cao G., Zha L. Enhanced field emission performance of lanthanum hexaboride coated on graphene film. *Mater. Res. Express*, 2018, vol. 5, no. 12, pp. 126403. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae0c6>
 30. Rezaeifar F., Lin Q., Chen X., Mattox T. M., Garg A., Clough A., Poudel N., Blankemeier L., Sarkar D., Cronin S. B., Kapadia R. Independent tuning of work function and field enhancement factor in hybrid lanthanum hexaboride-graphene-silicon field emitters. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2017, vol. 35, iss. 6, pp. 062202. <https://doi.org/10.1116/1.5001324>
 31. Potrivitu G., Jousot R., Mazouffre S. Anode position influence on discharge modes of a LaB₆ cathode in diode configuration. *Vacuum*, 2018, vol. 151, pp. 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.02.010>
 32. Morassutto M., Tiggelaar R. M., Smithers M. A., Gardniers J. G. E. Vertically aligned carbon nanotube field emitter arrays with Ohmic base contact to silicon by Fe-catalyzed chemical vapor deposition. *Mater. Today Commun.*, 2016, vol. 7, pp. 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.04.007>
 33. Lim Y. D., Kong Q., Wang S., Tan C. W., Tay B. K., Aditya S. Enhanced field emission properties of carbon nanotube films using densification technique. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, vol. 477, pp. 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.005>
 34. Sreekanth M., Srivastava P., Ghosh S. Highly enhanced field emission from copper oxide nanoparticle decorated vertically aligned carbon nanotubes: Role of interfacial electronic structure. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, vol. 508, pp. 145215. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145215>
 35. Shin D. H., Yun K. N., Jeon S. G., Kim J. I., Saito Y., Milne W. I., Lee C. J. High performance field emission of carbon nanotube film emitters with a triangular shape. *Carbon*, 2015, vol. 89, pp. 404–410. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.041>
 36. Sreekanth M., Ghosh S., Biswas P., Kumar S., Srivastava P. Improved field emission from indium decorated multi-walled carbon nanotubes. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, vol. 383, pp. 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.170>
 37. Gerasimenko A. Y., Kuksin A. V., Shaman Y. P., Kitsyuk E. P., Fedorova Y. O., Murashko D. T., Shamaev A. A., Eganova E. M., Sysa A. V., Savelyev M. S., Telyshev D. V., Pavlov A. A., Glukhova O. E. Hybrid Carbon Nanotubes–Graphene Nanostructures: Modeling, Formation, Characterization. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, iss. 16, pp. 2812. <https://doi.org/10.3390/nano12162812>
 38. Ulisse G., Brunetti F., Di Carlo A., Orlanducci S., Tamburri E., Guglielmotti V., Marrani M., Terranova M. L. Carbon nanotubes field emission enhancement using a laser post treatment. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2015, vol. 33, iss. 2, pp. 022203. <https://doi.org/10.1116/1.4913285>
 39. Gerasimenko A. Yu., Kitsyuk E. P., Kuksin A. V., Ryazanov R. M., Savitskiy A. I., Savelyev M. S., Pavlov A. A. Influence of laser structuring and barium nitrate treatment on morphology and electrophysical characteristics of vertically aligned carbon nanotube arrays. *Diamond and Related Materials*, 2019, vol. 96, pp. 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.04.035>

Поступила в редакцию 28.06.2023; одобрена после рецензирования 16.07.2023; принята к публикации 25.08.2023
 The article was submitted 28.06.2023; approved after reviewing 16.07.2023; accepted for publication 25.08.2023