

PACS numbers: 68.37.Hk, 78.45.+h, 79.60.Jv, 79.70.+q, 81.05.U-, 85.30.Tv

## Емісійні властивості катодних матеріалів на основі композитів $\text{LaNi}_5$ –ВНТ

І. М. Сидорченко\*, М. Я. Шевченко\*, Є. А. Цапко\*, І. Є. Галстан\*,  
Г. Ю. Михайлова\*, Є. Г. Ленъ\*\*

\**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

\*\**Київський академічний університет НАН України та МОН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

Досліджено емісію електронів під дією лазерного випромінення та/або концентрованого сонячного світла від катодних матеріалів на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ),  $\text{LaNi}_5$ , ВНТ+ $\text{LaNi}_5$ , ВНТ+ $\text{LaNi}_5$ +Cs, лісу ВНТ на Ni підкладці, а також вплив процесів старіння на емісійні властивості відповідних зразків. Встановлено, що для катоду з вуглецевих нанотрубок при використанні аноду з Mo емісійний струм за температури біля 240°C зростає на порядок у порівнянні з катодом з  $\text{LaNi}_5$  і сягає 13 mA; максимальний емісійний струм від катоду з  $\text{LaNi}_5$  стрімко зростає за температур вище 450°C при прикладанні додаткової напруги і за її значення у 90 В сягає 9 mA. Встановлено, що додавання до ВНТ інтерметаліду  $\text{LaNi}_5$  підвищує поріг емісії для композиту майже в 10 разів, а максимальну густину емісійного струму — в 2 рази (з 3 до 6 A/cm<sup>2</sup>). Таке підвищення емісійних характеристик викликано збільшенням концентрації електронів за рахунок передачі їх нанотрубкам від металевих частинок, на що вказує значно вища, ніж у чистих багатошарових вуглецевих нанотрубок, елект-

Corresponding author: Ihor Mykhaylovych Sydorchenko  
E-mail: edahas86@gmail.com

\**G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

\*\**Kyiv Academic University, N.A.S. of Ukraine and MES of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: I. M. Sydorchenko, N. A. Shevchenko, Ye. A. Tsapko, I. Ye. Galstan, H. Yu. Mykhaylova, and E. G. Len, Emission Properties of Cathode Materials Based on  $\text{LaNi}_5$ –CNT Composites, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 12: 1707–1721 (2021) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.43.12.1707.

ропровідність композиту  $\text{LaNi}_5$ +ВНТ за вмісту ВНТ у кількості до 30 ваг. %. Найвищі значення густини емісійного струму ( $13,6 \text{ A/cm}^2$ ) спостерігаються для зразка  $\text{ВНТ+LaNi}_5$ +Cs за відносно низької енергії лазерного імпульсу (0,1 Дж). Цей матеріал показав і найкращі результати при випробуванні на сонці. Дослідження процесів старіння виявило суттєве погіршення емісійних характеристик усіх зразків, окрім нанокompозиту  $\text{ВНТ+LaNi}_5$ +Cs та ВНТ на Ni підкладці. Повільності змін у часі емісійних властивостей  $\text{ВНТ+LaNi}_5$ +Cs сприяє дифузія цезію з об'єму зразка на його поверхню та відновлення ним оксиду  $\text{LaNi}_5$ . Емісійні властивості лісу ВНТ на поверхні Ni під дією лазерного випромінювання зросли — прямий емісійний струм збільшився приблизно у 4 рази за рахунок покращення з часом адгезії між ВНТ і підкладкою.

**Ключові слова:** термoeмісійні перетворювачі, концентроване сонячне випромінювання, лазерно-стимульована емісія, композити метал–вуглецеві нанотрубки, старіння.

The emission of electrons under the action of laser and/or concentrated solar radiation from cathode materials based on carbon nanotubes (CNTs),  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{CNT+LaNi}_5$ ,  $\text{CNT+LaNi}_5$ +Cs, CNT forest on a Ni substrate, as well as the effect of aging processes on the emission properties of the corresponding samples is investigated. As found, for a cathode made of carbon nanotubes, when an anode from Mo is used, the emission current at a temperature of about  $240^\circ\text{C}$  increases by an order of magnitude in comparison with a cathode from  $\text{LaNi}_5$  and reaches 13 mA; The maximum emission current from the cathode with  $\text{LaNi}_5$  rises rapidly at temperatures above  $450^\circ\text{C}$  when an additional voltage is applied, and at its value of 90 V the current reaches 9 mA. As found, the addition of the  $\text{LaNi}_5$  intermetallic compound to CNTs increases the emission threshold for the composite by almost 10 times, and the maximum emission current density doubles (from 3 to  $6 \text{ A/cm}^2$ ). Such an increase in emission characteristics is caused by an increase in the concentration of electrons due to their transfer to nanotubes from metal particles, which indicates a significantly higher electrical conductivity of the  $\text{LaNi}_5$ +CNT composite when the CNT content is  $<30 \text{ wt. } \%$ . Highest values of the emission current density ( $13.6 \text{ A/cm}^2$ ) are observed for the  $\text{CNT+LaNi}_5$ +Cs sample at a relatively low laser pulse energy (0.1 J). This material also showed the best results in experiment with the sun. The study of aging processes revealed a significant deterioration in the emission characteristics of all samples, except for the  $\text{CNT+LaNi}_5$ +Cs nanocomposite and CNT on a Ni substrate. The slow time change of the of  $\text{CNT+LaNi}_5$ +Cs emission properties is caused by the diffusion of Cs from the bulk of the sample onto its surface and the reduction of  $\text{LaNi}_5$  oxide. The emission properties of the CNT forest on the Ni substrate under the action of laser irradiation are enhanced—the direct emission current increase by about a factor of 4 due to the improvement with time in the adhesion between the CNTs and the substrate.

**Key words:** thermionic converters, concentrated solar radiation, laser-assisted emission, composite metal–carbon nanotubes, aging.

*(Отримано 23 серпня 2021 р.; остаточн. варіант — 11 жовтня 2021 р.)*

## 1. ВСТУП

Одним з найпоширеніших видів альтернативної енергетики є геліо-енергетика. Перетворювати сонячну енергію в електричну можна як фотоелектричним, так і термодинамічним методом.

В основі фотоелектричного методу лежить виникнення електричного струму при поглинанні світла речовиною. Як правило, при фотоелектричному перетворенні сонячної енергії використовують напівпровідникові фотоелементи (ФЕ). Максимальне теоретичне значення ККД одноперехідних сонячних елементів складає 33,7% за оптимальної ширини забороненої зони напівпровідника у 1,34 eВ, досі не досягнуто (найкращий показник 28,8% для GaAs) [1]. На практиці використовуються переважно менш коштовні кремнієві сонячні панелі з ККД, що становить 13–20%. На сьогодні найефективнішими є багатоперехідні ФЕ на основі напівпровідникових гетероструктур — їх ККД досягає 46%. Однак такі фотоелементи є дуже дорогими [1, 2], а їх комерційне застосування може бути виправдане лише за умови використання концентраторів сонячної енергії.

Термодинамічний метод полягає в перетворенні теплової енергії Сонця в електричну. Перетворювати теплову енергію в електричну можна двома способами: використовуючи проміжне перетворення (з теплової в механічну, а далі з механічної в електричну) або ж напряму. Останній спосіб знайшов своє застосування в термоелектричних перетворювачах, що працюють на ефекті Зеебека, та термоемісійних перетворювачах (ТЕПах). У традиційних (високотемпературних) ТЕПах використовують емітери електронів на основі тугоплавких металів (W, Mo та ін.). Такі емітери дозволяють отримати високу густину струму термоелектронної емісії  $j \sim 0,1\text{--}10 \text{ А/см}^2$  [3] при їх нагріванні до температур понад 2000°C. На даний час актуальними стають роботи спрямовані на зниження робочих температур ТЕП до 600°C, які можуть бути легко досягнуті при використанні невеликих сонячних концентраторів. Ефективну емісію за таких температур можна отримати, використовуючи катоди, які містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ), що пов'язано з їх унікальними властивостями: високим коефіцієнтом поглинання електромагнітного випромінення, високою електропровідністю і, крім того, тонкими вістрями нанотрубок ( $r \sim 10 \text{ нм}$ ), за рахунок великого аспектного відношення яких в електричному полі позитивних іонів або контактному полі напруженість електричного поля  $E \sim U/r$  може зростати на декілька порядків, що знижує потенціальний бар'єр для електрону (ефект Шотткі) і зменшує енергетичні витрати на вихід електронів з нанотрубок на, наприклад, адсорбований позитивний іон [4, 5] за рахунок ефекту тунелювання.

Для роботи перетворювача окрім емісії електронів з катоду необ-

хідною умовою є наявність зовнішньої контактної різниці потенціалів (КРП) між електродами, яка дорівнює різниці робіт виходу катоду і аноду. Також для появи ЕРС потрібно провести іонізацію залишкових газів міжелектродного простору, а для цього доцільно вводити до матеріалу електродів легкоіонізовані добавки, наприклад, цезій. Утворення іонів цезію ( $\text{Cs}^+$ ) в об'ємі (об'ємна іонізація) між електродами є необхідною умовою для підпалювання низьковольтної електричної дуги. Цей режим є більш ефективним, порівняно з режимом фототермоемісійного перетворення. Крім того, йони  $\text{Cs}^+$  компенсують об'ємний заряд електронів та знижують роботу виходу аноду [6].

## 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджувані ВНТ було отримано методом хімічного осадження з газової фази (CVD) в парах пропілену за температури  $650^\circ\text{C}$  з використанням каталізатору у вигляді нанорозмірних частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ . За результатами просвічувальної електронної мікроскопії середній діаметр ВНТ становив  $10 \pm 2$  нм. Синтез порошкового  $\text{LaNi}_5$  відбувся методом електричного розряду у толуолі, середній діаметр отриманих частинок  $28 \pm 6$  мкм.

Для нагріву зразків використовували параболічне дзеркало діаметром 1,5 м. Потік сонячного випромінення падав на дзеркало, від якого відбивався, проходив через кварцове вікно вакуумної камери (0,1 Па) і фокусувався на поверхні катода у вигляді плями діаметром 1,7 см. На поверхні зразка температура досягала  $900^\circ\text{C}$ . В якості аноду використовувались дроти з Мо. Для виготовлення катодів застосовували ВНТ, композити ВНТ+Cu+Cs, ВНТ+Cs, ВНТ+ $\text{LaNi}_5$ +Cs та масивний  $\text{LaNi}_5$ .

Кількісною характеристикою інтенсивності концентрованого сонячного випромінення (КСВ) виступала температура катода, яка визначалася термопарою. Вимірювалася залежність емісійного струму (в режимі короткого замикання) і напруги на електродах (в режимі холостого ходу) від температури катода, а також було отримано вольт-амперні характеристики при прикладанні зовнішньої напруги між електродами від 5 до 90 В.

Моделювання процесів перетворення концентрованої сонячної енергії (КСЕ) в електричну проводилось із використанням YAG:Nd-лазера.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено вольт-амперні характеристики (ВАХ), отримані при дослідженні впливу КСВ на катод з масивного  $\text{LaNi}_5$  в

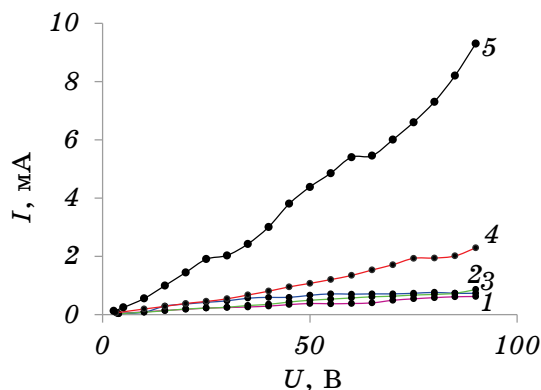
області температур катода  $255\text{--}508^\circ\text{C}$ . В якості анода використовувався молібденовий дріт. На графіку залежності струму емісії від температури (рис. 2) умовно можна виділити три зони: 1) поступове зростання сили струму із збільшенням температури (фототермоемісія); 2) незначний спад сили струму, викликаний виникненням просторового заряду біля поверхні аноду; 3) різке зростання сили струму, пов'язане з іонізацією газового простору із збільшенням інтенсивності сонячного випромінення.

Для системи  $\text{LaNi}_5$  (катод)–Mo (анод) робота виходу катода (3,5 eV), менша, ніж робота виходу анода (4,2 eV) і залежність емісійного струму  $I$  від температури  $T$  носить більш складний, ніж за оберненого відношення робіт виходу, характер, оскільки без додаткової напруги, електрони не можуть самі перетікати через частину електричного кола, яка з'єднує анод з катодом. Так, за низької анодної напруги (меншої за 55 В) спостерігається спочатку повільне зростання струму емісії з ростом температури, яке змінюється деяким його зменшенням, а потім подальшим швидким зростанням (за  $U > 15$  В). При більших значеннях температури залежність  $I(T)$  близька до експоненційної. Малий емісійний струм за низьких температур (за малої інтенсивності потоку сонячної енергії) пояснюється малою кількістю вільних зарядів (електронів та іонізованих атомів, особливо Cs) в міжелектродному просторі, а наявність спадної ділянки на розглядуваних залежностях за температур  $395\text{--}450^\circ\text{C}$  може бути пов'язана з появою просторового від'ємного заряду, який створює гальмує електричне поле. При подальшому підвищенні температури і напругах, більших за 15 В, емісійний струм стрімко зростає за рахунок запалювання в залишковій атмосфері низьковольтної дуги. За напруг, більших за 55 В, зростає як кількість прискорюваних електричним полем електронів та йонів, що виникають в залишковій атмосфері завдяки УФ-випроміненню. Додаткове електричне поле і позитивно заряджені йони компенсують вплив негативного об'ємного заряду (за цих напруг на залежностях  $I(T)$  відсутня спадна ділянка) і сприяють запалюванню низьковольтної дуги за більш низьких температур. При цьому емісійний струм також зростає з температурою експоненційно, досягаючи за максимальних значень  $T = 508^\circ\text{C}$  і  $U = 90$  В найбільшого спостережуваного значення  $\cong 9$  мА.

Як видно з рисунка 3, для катода з вуглецевих нанотрубок при використанні Mo-аноду емісійний струм за температури біля  $240^\circ\text{C}$  зростає на порядок у порівнянні з чисто металевим ( $\text{LaNi}_5$ ) катодом і сягає 13 мА при  $U = 80$  В. Таке зростання пояснюється як великим аспектним відношенням для окремої ВНТ, так і рекордною рухливістю вільних зарядів вздовж осі досконалої ВНТ. Крім того, слід врахувати, що поверхня металу відбиває значну кількість сонячного випромінення (понад 50%), а отже для ефективно емісії з добре

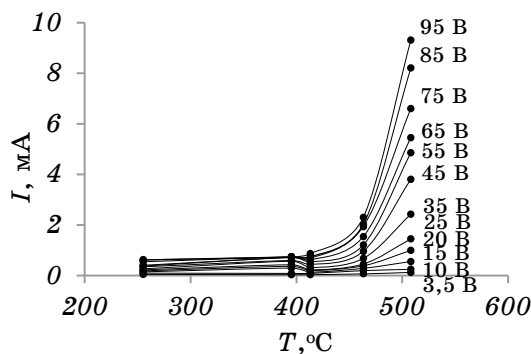
поглинаючої поверхні масиву ВНТ необхідна значно менша інтенсивність сонячного випромінювання. Однак, з точки зору використання масиву ВНТ в якості катоду, існує також проблема формування з них стабільних зразків, які б не руйнувалися при їх електризації під дією додаткового електричного потенціалу та/або КСВ.

Попри значні переваги у рухливості носіїв заряду в порівнянні з металами, вуглецеві нанотрубки мають дуже низьку концентрацію вільних електронів. Тому їм необхідно збільшити, по-перше, за рахунок дефектів, а по-друге, шляхом введення їх в електричний ко-



**Рис. 1.** ВАХ для зразка  $\text{LaNi}_5$  (катод) і Мо-дроту (анод) за температур: 1 — 255°C, 2 — 395°C, 3 — 413°C, 4 — 463°C, 5 — 508°C.

**Fig. 1.** Volt-ampere characteristic for the sample  $\text{LaNi}_5$  (cathode) and Mo-wire (anode) at temperatures: 1—255°C, 2—395°C, 3—413°C, 4—463°C, 5—508°C.



**Рис. 2.** Залежність струму емісії від температури при зміні зовнішньої напруги на електродах для зразка  $\text{LaNi}_5$  (катод) і Мо-дроту (анод).

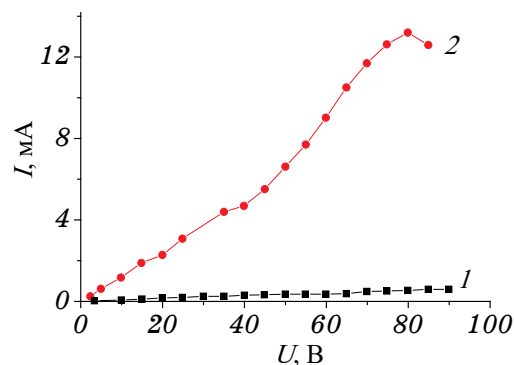
**Fig. 2.** Dependence of emission current on temperature at change of external voltage on electrodes for sample  $\text{LaNi}_5$  (cathode) and Mo-wire (anode).

нтакт з металевими частинками, які мають більш низьку роботу виходу ніж вуглецеві нанотрубки. В цьому випадку електрони повинні переходити з металу до нанотрубок, збільшуючи у них концентрацію вільних носіїв заряду. В результаті електропровідність системи метал-нанотрубки повинна зростати, а робота виходу – зменшуватись, що приведе до зростання емісійного струму. Важливу роль при цьому повинні відігравати процеси впорядкування масиву ВНТ [7].

Схожу поведінку демонструє й багатокомпонентний композит  $\text{ВНТ}+\text{LaNi}_5+\text{Cs}$  під впливом КСВ (рис. 4, а). Напруга холостого ходу і струм короткого замикання поступово зростають із збільшенням температури до  $240^\circ\text{C}$ , після чого відбувається падіння  $U$  до  $0,4\text{ В}$  і різкий стрибок струму до  $0,1\text{ А}$  при  $320^\circ\text{C}$ .

Такий хід кривої ВАХ характерний для газового розряду [8], який виникає внаслідок іонізації газового простору між електродами (рис. 4, б). Іонізація, зазвичай, є наслідком прикладання до електродів високої напруги, яка розганяє емітовані катодом електрони. Ці електрони передають частину своєї енергії ленгмюрівським коливанням, а вони, в свою чергу, передають її тепловим електронам плазми. Розігрів теплових електронів відбувається внаслідок загасання ленгмюрівських коливань при електрон-атомних і електрон-йонних зіткненнях, при розсіюванні ленгмюрівських коливань на теплових електронах з трансформацією ленгмюрівських хвиль в йонно-звукові. При загасанні ленгмюрівських коливань в даній області зменшується концентрація плазми і т.д.

Зростання ефективності емісії для катодів з ВНТ відбувається за рахунок розвиненої поверхні та великого аспектного відношення окремих ВНТ. Перехід до механізму іонізації, в якому не викорис-



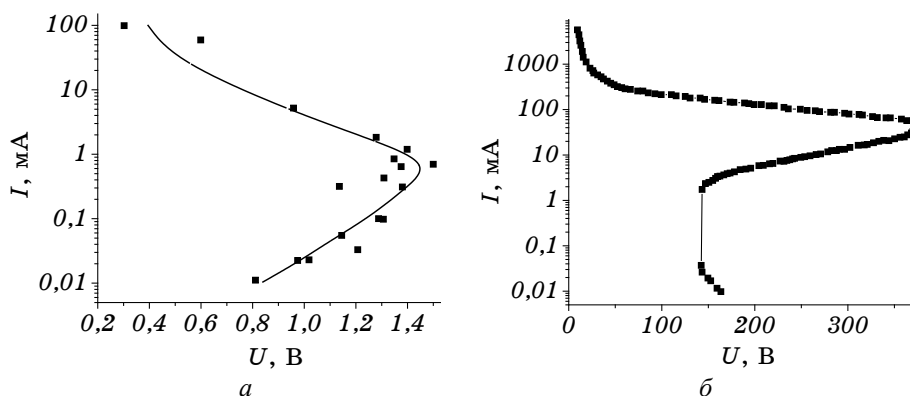
**Рис. 3.** Порівняння ВАХ зразків  $\text{LaNi}_5$  (1) та ВНТ (2) за температури  $240^\circ\text{C}$  при використанні Мо-дроту в якості аноду.

**Fig. 3.** Comparison of the current-voltage characteristics of the  $\text{LaNi}_5$  (1) and CNT (2) samples at a temperature of  $240^\circ\text{C}$  using a Mo-wire as an anode.

товується розігрів теплових електронів, здійснюється шляхом іонізації УФ-випроміненням. В цьому випадку іони Cs утворюються в об'ємі, де підпалюється низьковольтна дуга. Вона може постійно горіти за дуже низьких напруг, менших за потенціал іонізації Cs (3,8 eV) і навіть за потенціал збудження першого електронного рівня (1,9 eV) [9]. Це можна спостерігати на рис. 5, на якому зображено ВАХ для зразка ВНТ+LaNi<sub>5</sub>+Cs за температур 130, 142 і 296°C. При нагріві зразка КСВ на електроди подавалась напруга від 5 до 90 В. Спостерігається різке падіння напруги (внаслідок чого діапазон її зміни складає 0,25–3,5 В) і різке зростання величини струму до 270 мА. Причому, такий режим роботи утримується протягом всього експерименту.

На рисунку 6 наведено залежність густини емісійного струму від енергії лазерного імпульсу (л.і.) для різних катодних матеріалів (незістарених). Видно (крива 2), що додавання до ВНТ інтерметаліду LaNi<sub>5</sub> підвищило поріг емісії майже в 10 разів, а максимальну густину струму — в 2 рази (з 3 до 6 А/см<sup>2</sup>) порівняно з чистими ВНТ (крива 1). Таке підвищення емісійних характеристик викликано збільшенням концентрації електронів за рахунок передачі їх нанотрубкам від металевих частинок. Зменшення емісійного струму на кривих 1 і 2 спричинено деструкцією ВНТ при зростанні енергії л.і.

Для зразка ВНТ+LaNi<sub>5</sub>+Cs (крива 3 на рис. 6) спостерігаються високі значення густини емісійного струму ( $j = 13,6$  А/см<sup>2</sup>), при чому за низьких значень енергії л.і. ( $E = 0,1$  Дж), що може бути пояснено



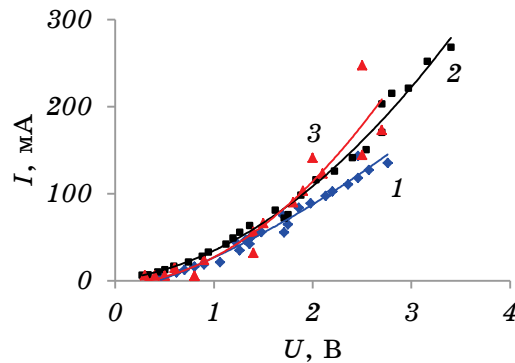
**Рис. 4.** Напруга холостого ходу і струм короткого замикання для зразка ВНТ+LaNi<sub>5</sub>+Cs, що виникають під дією сонячного випромінення (експериментальні дані) (а), вольт-амперні характеристики для газового розряду (літературні дані [8]) (б).

**Fig. 4.** No-load voltage and short-circuit current for the CNT+LaNi<sub>5</sub>+Cs sample arising under the action of solar radiation (experimental data) (a), volt-ampere characteristics for gas discharge (literature data [8]) (b).



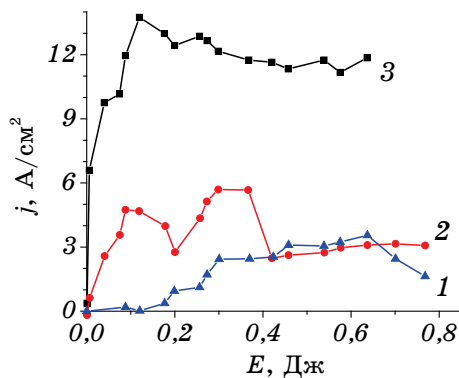
як малою електронегативністю Cs (легко віддає електрони, підвищуючи їх концентрацію у ВНТ), так і його іонізацією в залишковій атмосфері (зменшує об'ємний заряд та роботу виходу електронів).

Оскільки цезій є дуже хімічно-активним елементом, зразки, які його містять, можуть з часом суттєво змінювати на повітрі свій хімічний склад. Крім того, за температур, близьких до кімнатної (біля 320 К і вище), стають помітними процеси окислення порошку  $\text{LaNi}_5$  та адсорбції-десорбції молекул на поверхнях ВНТ. Тому важ-



**Рис. 5.** ВАХ зразка  $\text{ВНТ}+\text{LaNi}_5+\text{Cs}$  за різних температур: 1 — 130°C, 2 — 142°C, 3 — 296°C.

**Fig. 5.** Volt-ampere characteristics of the  $\text{CNT}+\text{LaNi}_5+\text{Cs}$  sample at different temperatures: 1—130°C, 2—142°C, 3—296°C.



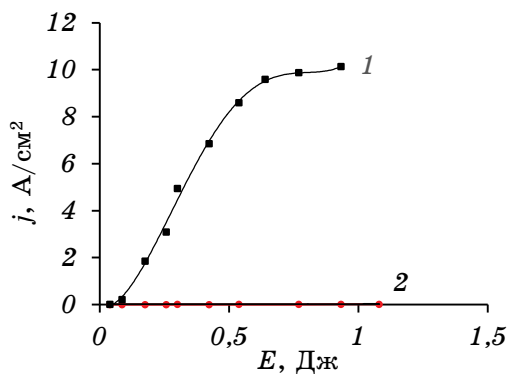
**Рис. 6.** Залежність густини емісійного струму від енергії л.і. для незістарених зразків: 1 — ВНТ, 2 —  $\text{ВНТ}+\text{LaNi}_5$ , 3 —  $\text{ВНТ}+\text{LaNi}_5+\text{Cs}$ .

**Fig. 6.** Dependence of emission current density on laser pulse energy for non-aged samples: 1— $\text{CNT}$ , 2— $\text{CNT}+\text{LaNi}_5$ , 3— $\text{CNT}+\text{LaNi}_5+\text{Cs}$ .

ливим є проведене в роботі дослідження процесів старіння зразків, що містять вуглецеві нанотрубки, зокрема зразків ВНТ в комках (містять воду)+LaNi<sub>5</sub> та нанокompозиту ВНТ+LaNi<sub>5</sub>+Cs (рис. 7).

Емісійні процеси, викликані КСВ, можна моделювати за допомогою лазерного імпульсного випромінення. Дослідження лазерно-стимульованої емісії на незістарених зразках показали, що кращі емісійні властивості були у зразка ВНТ+LaNi<sub>5</sub>+Cs (див. криву 3 на рис. 6). Для нього густина емісійного струму сягала 13,6 А/см<sup>2</sup>, в той час як для зразка ВНТ+LaNi<sub>5</sub> вона досягала  $\cong 6$  А/см<sup>2</sup>. Дослідження зістареного впродовж 10 років зразка показали, що емісійні показники для композиту ВНТ+LaNi<sub>5</sub>+Cs змінились відносно слабо — емісійний струм дещо знизився (становить порядку 10 А/см<sup>2</sup>), на відміну від зразка ВНТ+LaNi<sub>5</sub>, який значно погіршив свої показники — густина емісійного струму ледь досягає значення 0,01 А/см<sup>2</sup> (рис. 7). Така поведінка може бути обумовлена наявністю води в початковому зразку, яка з часом випаровується спричинила руйнування стінок ВНТ, а також більш активним окисленням частинок LaNi<sub>5</sub> атмосферним киснем за відсутності у складі зразка цезію, здатного відновлювати окислений LaNi<sub>5</sub>.

Також було досліджено вплив старіння на емісійні властивості лісу ВНТ на Ni підкладці. Даний матеріал суттєво змінив свої властивості в процесі старіння. Так, досліди лазерно-стимульованої емісії незістареного зразка [10] (рис. 8, а) демонструють знакозмінну емісію внаслідок видалення ВНТ з поверхні Ni під дією лазерного випромінення та їх перенапорошення на анод у вигляді «лускатої» вуглецевої структури. Значення напруги на конденсаторі, який встановлено між катодом і анодом та заряджається емісійним стру-



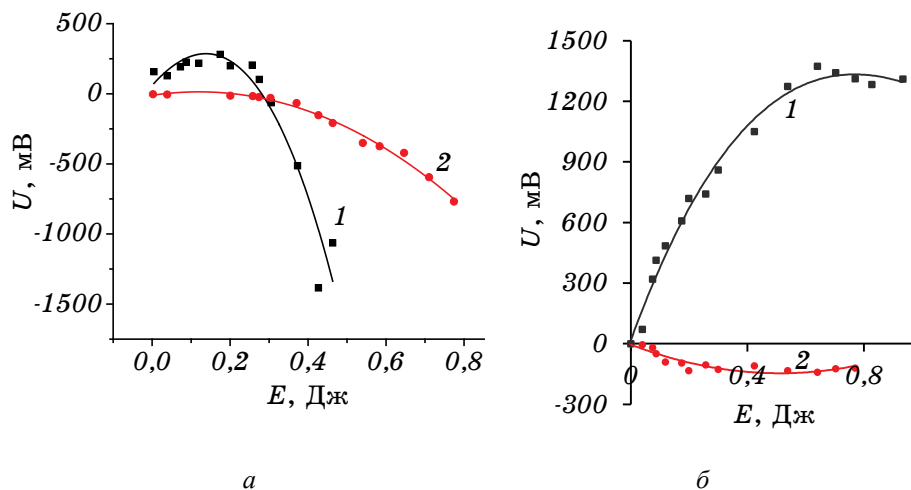
**Рис. 7.** Залежність густини емісійного струму від енергії лазерного імпульса для зразків після старіння: 1 — ВНТ+LaNi<sub>5</sub>+Cs, 2 — ВНТ+LaNi<sub>5</sub>.

**Fig. 7.** Dependence of emission current density on laser pulse energy for samples after aging: 1 — CNT+LaNi<sub>5</sub>+Cs, 2 — CNT+LaNi<sub>5</sub>.

мом, сягало за «прямої» (з катода на анод) емісії 350 мВ, а «зворотної» (з анода на катод) —  $\cong 1200$  мВ (при повторному досліді через 2 роки —  $\cong 3000$  мВ). Ця напруга є інтегральною характеристикою емісійного струму.

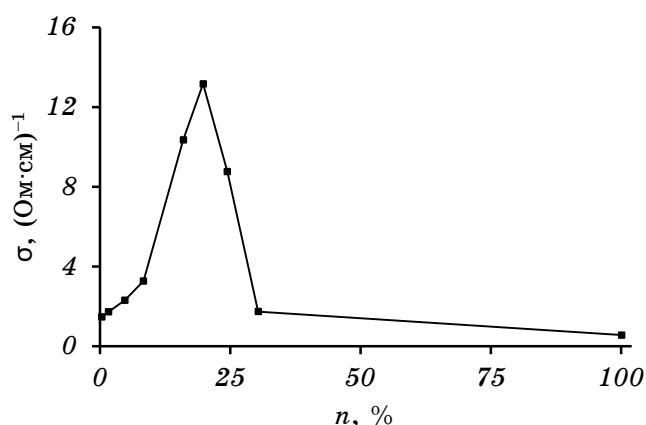
При повторі цього ж досліді на зістареному впродовж 10 років зразку знакозмінна емісія не спостерігалася (рис. 8, б). Відсутність зміни знаку можна пояснити досягнутою з часом кращою адгезією ВНТ до Ni, в результаті чого ВНТ не видаляються повністю з поверхні підкладки, і тому коефіцієнт відбиття лазерного випромінення змінюється мало і напрямок перетікання електронів залишається незмінним — з катода на анод. При цьому величина струму «прямої» емісії суттєво зростає — за рахунок цього струму конденсатор за енергії л.і. у 0,64 Дж заряджається до напруги у 4 рази більшої порівняно з незістареним зразком, тобто до 1444 мВ, що відповідає середній густині емісійного струму  $\cong 5,5 \text{ A/cm}^2$ .

На рисунку 9 наведено залежність електропровідності  $\sigma(n)$  нанокompозиту  $\text{LaNi}_{5+n}$  ваг.% ВНТ від концентрації  $n$  ВНТ. Видно, що при зменшенні концентрації ВНТ (відповідно, збільшенні концентрації  $\text{LaNi}_5$ ) електропровідність зростає і досягає максимального



**Рис. 8.** Залежність напруги на конденсаторі від енергії лазерного імпульсу при опроміненні зразка орієнтованих ВНТ на підкладці з Ni: 1 — ВНТ на підкладці з Ni, 2 — підкладка з Ni; *a* — дані для незістареного зразка [10]; *б* — дані для того ж зразка після старіння.

**Fig. 8.** Dependence of the capacitor voltage on the laser pulse energy for irradiating sample of oriented CNTs on a Ni substrate: 1 — CNT on Ni, 2 — Ni substrate; *a* — data for the non-aged sample [10], *b* — data for the same sample after aging.



**Рис. 9.** Залежність електропровідності нанокompозиту  $\text{LaNi}_5+\text{ВНТ}$  від концентрації  $n$  ваг. % ВНТ.

**Fig. 9.** Dependence of the electrical conductivity of nanocomposite  $\text{LaNi}_5+\text{CNT}$  on the concentration of  $n$  wt.% CNT.

значення у  $13,2 \text{ (}\Omega\cdot\text{см)}^{-1}$  за концентрації  $19,7$  ваг. % ВНТ. При подальшому збільшенні концентрації інтерметаліду електропровідність спадає.

Даний результат свідчить, що додавання до нанотрубок порошкового металу з високою концентрацією електронів призводить до утворення композиту за рахунок того, що електрони з металу переходять до нанотрубок, тим самим збільшуючи електропровідність зразка і підвищуючи його емісійні показники. Схожі ефекти спостерігалися для інших метал-нановуглецевих композитів, а саме  $\text{Ti}-\text{ВНТ}$  та  $\text{Ti}-\text{TRG}$  [11, 12]. На катоді з останнього матеріалу спостерігалася емісія електронів під дією концентрованого сонячного світла за температур нижче  $300^\circ\text{C}$  [12].

#### 4. ВИСНОВКИ

1. При використанні катода з  $\text{LaNi}_5$  і анода з  $\text{Mo}$ , коли робота виходу катода менша за роботу виходу анода, залежність струму від температури носить складний характер, що обумовлено необхідністю прикладання додаткової напруги, щоб електрони могли перетікати через частину електричного кола, яка з'єднує анод з катодом. При цьому емісійний струм зростає як при збільшенні напруги, так і при зростанні температури катода (при  $U > 15 \text{ В}$ ). Остання визначається інтенсивністю потоку концентрованої сонячної енергії. За напруг більше  $15 \text{ В}$  емісійний струм експоненційно зростає з темпера-

турою за рахунок запалювання в залишковій атмосфері низьковольтної дуги. Більші значення напруги сприяють запалюванню низьковольтної дуги за більш низьких температур. Найбільше спостережуване значення емісійного струму  $\cong 9$  мА було досягнуто за максимальних для даного експерименту значень  $T = 508^\circ\text{C}$  і  $U = 90$  В.

2. Встановлено, що для катода з вуглецевих нанотрубок при використанні Мо-анода емісійний струм за температури біля  $240^\circ\text{C}$  зростає на порядок у порівнянні з катодом із  $\text{LaNi}_5$  і сягає 13 мА при  $U = 80$  В.

3. Випробування зразка  $\text{ВНТ}+\text{LaNi}_5+\text{Cs}$  в якості катода, який нагрівається концентрованим сонячним випроміненням до температур  $130\text{--}300^\circ\text{C}$ , показали, що і в цьому випадку в міжелектродному просторі запалюється низьковольтний (0,25–3,5 В) дуговий розряд із струмом до 270 мА за напруги до 3,5 В.

4. Отриманий низьковольтний дуговий розряд, що спостерігається при нагріві зразка  $\text{ВНТ}+\text{LaNi}_5+\text{Cs}$  концентрованим сонячним випроміненням, виникає внаслідок іонізації міжелектродного газового простору за рахунок УФ-випромінення, на відміну від стандартного механізму іонізації газового простору, коли для розігріву теплових електронів прикладають напруги біля 400 В. В цьому випадку йони  $\text{Cs}^+$  утворюються в об'ємі, де підпалюється низьковольтна дуга, яка може постійно горіти за напруг, менших за потенціал іонізації і навіть потенціал збудження першого електронного рівня Cs.

5. Моделювання емісійних процесів за допомогою лазерного імпульсного випромінення показало, що для композитів ВНТ з металами ( $\text{LaNi}_5$  та Cs) емісійний струм суттєво зростає. Наприклад, за малих енергій лазерного імпульсу (0,1 Дж), що моделюють фототермоемісійне перетворення концентрованої сонячної енергії в електричну, для чистих ВНТ емісійний струм дорівнює  $0,2$  А/см<sup>2</sup>, а при додаванні мікрочастинок  $\text{LaNi}_5$  емісійний струм зростає на порядок (майже до 5 А/см<sup>2</sup>). У випадку додавання ще й цезію емісійний струм в імпульсі зростає до 13 А/см<sup>2</sup>.

6. Дослідження процесів старіння зразків, проведені через 10 років витримки катодних матеріалів в звичайних атмосферних умовах, показали, що найменші зміни відбулись в композиті  $\text{ВНТ}+\text{LaNi}_5+\text{Cs}$  (максимальна густина струму емісії зменшилась з 13,6 до 10 А/см<sup>2</sup>), в той час, як для суміші  $\text{ВНТ}+\text{LaNi}_5$  показники емісійного струму зменшились майже в 600 разів (з 6 до 0,01 А/см<sup>2</sup>). Таким чином, наявність цезію в композиті не лише збільшує його емісійні показники за рахунок збільшення електронної концентрації у ВНТ, а й стабілізує у часі його хімічний склад за рахунок дифузії цезію з об'єму зразка на його поверхню та його відновлюваної дії на окислений  $\text{LaNi}_5$ . Це робить композит  $\text{ВНТ}+\text{LaNi}_5+\text{Cs}$  найбільш перспективним з точки зору його використання в якості матеріалу для ни-

зькотемпературних ТЕПів.

7. Виявлено значні зміни в результаті старіння впродовж 10 років зразка з лісом орієнтованих ВНТ на підкладці з Ni. На відміну від досліджень вихідних зразків, досліди на зістарених зразках зміни знаку емісії не зафіксували, що можна пояснити покращенням з часом адгезії ВНТ до поверхні Ni, за рахунок чого при зростанні енергії лазерного імпульсу не відбувається повного видалення ВНТ з Ni підкладки, а отже не вдається досягти необхідного для «зворотної» емісії коефіцієнта відбиття лазерного випромінення. Таким чином, старіння лісу орієнтованих ВНТ на Ni підкладці призводить до зростання термічної стабільності зразка при збереженні доволі високих показників емісії (за енергії лазерного імпульсу 0,64 Дж середня густина емісійного струму  $\cong 5,5 \text{ А/см}^2$ ).

8. Встановлено, що електропровідність композиту  $\text{LaNi}_5$ +ВНТ значно вища, ніж у чистих багатощарових вуглецевих нанотрубок та чистого  $\text{LaNi}_5$ , і за концентрації 19,7 ваг.% ВНТ зростає на порядок, досягаючи максимального значення  $\sigma = 13,2 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ , що свідчить про перенос зарядів з частинок металу на ВНТ та про утворення композитів в даній системі. При зростанні концентрації ВНТ вище 30 ваг.% ВНТ зразки системи  $\text{LaNi}_{5+n}$  ваг.% ВНТ мають властивості звичайної суміші вихідних компонент. Саме композитні зразки демонструють найкращі емісійні властивості.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, and W. C. Sinke, *Science*, **352**: aad4424 (2016).
2. Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. Д. Румянцев, *Физика и техника полупроводников*, **38**, № 8: 937 (2004).
3. Н. Д. Моргулис, *УФН*, **70**, № 4: 679 (1960).
4. А. В. Елецкий, *УФН*, **172**, № 4: 401 (2002).
5. Yu. V. Gulyaev, L. A. Chernozatonskii, and Z. Ya. Kosakovskaya, *Revue 'Le Vide, les Couches Minces', Supplément*, No. 271: 322 (1994).
6. В. Б. Елисеев, А. П. Пятницкий, Д. И. Сергеев, *Термоэмиссионные преобразователи энергии* (Москва: Атомиздат: 1970).
7. М. М. Нищенко, Г. Ю. Михайлова, Б. В. Ковальчук, *Наукоємні технології*, **3** (11–12): 93 (2011).
8. Е. Т. Кучеренко, *Справочник по физическим основам вакуумной техники* (Киев: Вища школа: 1981).
9. В. Л. Грановский, *Электрический ток в газе* (Москва: Гостехтеориздат: 1952).
10. М. М. Nischenko, N. A. Shevchenko, D. V. Schur, V. A. Bogolepov, A. G. Dubovoi, and I. M. Sidorchenko, *Inorganic Materials: Applied Research*, **1**, No. 4: 276 (2010).
11. Н. Yu. Mykhaylova, E. G. Len, I. Ye. Galstyan, E. A. Tsapko, O. Yu. Gerasymov, V. I. Patoka, I. M. Sidorchenko, and M. M. Yakymchuk,

- Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 575 (2020).
12. I. Ye. Galstian, E. G. Len, E. A. Tsapko, H. Yu. Mykhaylova, V. Yu. Koda, M. O. Rud, M. Ya. Shevchenko, V. I. Patoka, M. M. Yakymchuk, and G. O. Frolov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 451 (2020).

## REFERENCES

1. A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, and W. C. Sinke, *Science*, **352**: aad4424 (2016).
2. Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, V. D. Rumiantsev, *Fyzyka i Tekhnika Poluprovodnykov*, **38**, No. 8: 937 (2004) (in Russian).
3. N. D. Morhulis, *UFN*, **70**, No. 4: 679 (1960) (in Russian).
4. A. V. Eletsnyi, *UFN*, **172**, No. 4: 401 (2002) (in Russian).
5. Yu. V. Gulyaev, L. A. Chernozatonskii, and Z. Ya. Kosakovskaya, *Revue 'Le Vide, les Couches Minces', Supplément*, No. 271: 322 (1994).
6. V. B. Eliseev, A. P. Piatnitskyi, D. Y. Sergeev, *Termoemissionnye Preobrazovateli Energii* (Moscow: Atomizdat: 1970) (in Russian).
7. M. M. Nyshchenko, H. Yu. Mykhailova, B. V. Kovalchuk, *Naukoyemni Tekhnologii*, **3** (11–12): 93 (2011) (in Russian).
8. E. T. Kucherenko, *Spravochnik po Fizicheskim Osnovam Vakuumnoy Tekhniki* (Kyev: Vyscha Shkola: 1981) (in Russian).
9. V. L. Granovskiy, *Elektrichesky Tok v Gaze* (Moscow: Gostekhteorizdat: 1952) (in Russian).
10. M. M. Nischenko, N. A. Shevchenko, D. V. Schur, V. A. Bogolepov, A. G. Dubovoi, and I. M. Sidorchenko, *Inorganic Materials: Applied Research*, **1**, No. 4: 276 (2010).
11. H. Yu. Mykhaylova, E. G. Len, I. Ye. Galstyan, E. A. Tsapko, O. Yu. Gerasymov, V. I. Patoka, I. M. Sidorchenko, and M. M. Yakymchuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 575 (2020).
12. I. Ye. Galstian, E. G. Len, E. A. Tsapko, H. Yu. Mykhaylova, V. Yu. Koda, M. O. Rud, M. Ya. Shevchenko, V. I. Patoka, M. M. Yakymchuk, and G. O. Frolov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 4: 451 (2020).