РАДИОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, АКУСТИКА

УДК 539.21:547.31

ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО УГЛЕРОДА

Ю. Г. Коробова, В. Г. Бабаев, В. В. Хвостов, М. Б. Гусева

(*кафедра физической электроники*)

E-mail: babaev@ph-elec.phys.msu.su

Проведено комплексное исследование структуры и эмиссионных характеристик линейно-цепочечного углерода. Показана его стабильность при высокой температуре (700° C), обнаружено, что эмиссия с материала происходит по механизму термоэмиссии Шоттки, и при этом материал обладает рекордными эмиссионными характеристиками: порог эмиссии 800 В/мм, термоэлектронная работа выхода 0.43 эВ. Продемонстрировано, что такие характеристики появляются при кристаллизации sp^1-углерода и исчезают после его графитизации. Приведено теоретическое обоснование столь низкой работы выхода линейно-цепочечного углерода.

Введение

В последние годы в связи с перспективой возвращения к вакуумным приборам электроники ведутся интенсивные исследования холодной эмиссии с нано- и микрокристаллических материалов — аморфного и наноалмаза [1, 2], микро- и нанографита [3], нанотрубок [4], а также углеродных волокон на основе sp^2-связей [5]. Основа приборов на холодной эмиссии электронов — это эффективный эмиттер. Однако основной недостаток всех существующих эмиттеров — недостаточно большое время жизни. Это объясняется тем, что к кончику холодного эмиттера всегда приложено очень высокое поле (порядка 10^7 В/см). Такое поле необходимо для холодной эмиссии электронов достаточной интенсивности. Однако приложение такого большого поля приводит к а) вырыванию атомов из холодного эмиттера и б) ионному распылению кончика эмиттера за счет бомбардировки эмиттера ионами остаточных газов, ионизированных электронным пучком. Это приводит к быстрому разрушению эмиттера и выходу прибора из строя. В наилучших приборах можно получить время жизни не более 10^4 ч.

Недавно нами был обнаружен альтернативный путь решения этих проблем. При исследовании углеродных волокон, содержащих sp^1-фазу углерода, была обнаружена аномально высокая эмиссионная способность, связанная с реализацией совершенно другого механизма холодной эмиссии электронов — механизма эмиссии Шоттки. Суть этого механизма состоит в том, что, в отличие от механизма Фаулера–Нордгейма (квантового туннелирования), в нашем случае электроны проходят над потенциальным барьером, а не сквозь него, как в случае туннелирования. Реализация этого механизма стала возможна из-за исключительно низкой термической работы выхода исследуемого материала (0.43 эВ). Как известно, механизм Шоттки реализуется в диапазоне напряженностей полей 10^3-10^4 В/см. Это открывает большие перспективы по снижению рабочих напряженностей полей и, следовательно, увеличению срока службы приборов. Другое интересное направление — создание термо-электронных преобразователей с использованием этого материала в качестве анода, так как к.п.д. термо-электронного преобразователя, как известно, пропорционален разнице работ выхода анод/катод. Для реализации этих преимуществ требуется углубленное понимание процессов, происходящих в углеродных материалах на основе sp^1-гибридизации при воздействии внешних условий с целью оптимизации их эмиссионных свойств. Очевидно, что структура углеродного материала радикально влияет на характеристики холодных эмиттеров. Влияя на атомную структуру углеродных цепочек, можно добиться кристаллизации sp^1-фазы углерода, которая, определяет необычные эмиссионные свойства.

В настоящей работе приводятся результаты исследования атомной структуры холодного эмиттера на основе волокон sp^1-углерода с использованием КР-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, а также данных по холодной эмиссии, полученной с исследовавшегося материала.

1. Методика эксперимента

В настоящей работе исследовались образцы катодов на основе волокон линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ), полученные методом дегидрогалогенирования поливинилиденхлоридного (ПВДХ) волокна [6] с последующей термической обработкой его

в вакууме. Сущность метода дегидрогалогенирования может быть пояснена с помощью схемы

$$-(CX_2-CH_2)_n+(KOH)_{2n}\rightarrow \rightarrow(=C=C=)_n+(KX)_{2n}+(H_2O)_{2n}, \quad (1)$$

где $X = F, Cl$. В качестве прекурсора использовалось волокно из сополимера ПВДХ:ПВХ диаметром 10 мкм. После реакции дегидрогалогенирования углеродный материал содержал некоторое количество летучих органических примесей, которые удалялись промывкой в различных органических растворителях и отжигом в вакууме [6]. В работе использовался электронный микроскоп JEM-100C. Изображение получалось в режиме микродифракции с помощью высокочувствительной цифровой камеры KC1003C фирмы Campro, а оцифровка дифракционной картины производилась с использованием программы Platepr. Контроль структуры материала осуществлялся КР-спектрометром Jobin Yvon с цифровым выходом ($\lambda = 4.88$ нм).

Холодные эмиттеры электронов приготавливались из дегидрогалогенированного волокна с последующим термическим отжигом при температуре 700° С в вакууме (10^{-6} Торр) с откачкой турбомолекулярным насосом в течение 10 мин. Диаметр волокон уменьшался до 5 мкм. Пучок полученного волокна закреплялся в никелевом держателе. Катод и анод помещались в кварцевую трубку с намотанным на нее вольфрамовым нагревателем, обеспечивающим нагрев катода в интервале 20–1000° С. Приготовленные таким образом углеродные волокна обладают большой адсорбционной способностью. При помещении их в вакуум методом масс-спектрометрии наблюдалась интенсивная десорбция молекул H_2O, C_nH_m, N_2, CO и других летучих компонентов. Температура отжига контролировалась хромель-копелевой термопарой. Десорбция газов из катода контролировалась с помощью монопольного масс-спектрометра.

Все эмиссионные измерения проводились в сверхвысоком вакууме (10^{-9} Торр) в установке UNI-150A фирмы RIBER. Перед эмиссионными измерениями катод выдерживался в сверхвысоком вакууме при температуре 500° С в течение 30 мин для обезгаживания всего катода.

Вольт-амперные характеристики записывались автоматически при увеличении и уменьшении приложенного напряжения в пределах 0–3000 В. Расстояние между поверхностью катода и анодом во всех измерениях составляло 1 мм. Анодное напряжение менялось по линейному закону с шагом 5 В/с. Температурные зависимости тока эмиссии записывались также автоматически при остывании со средней скоростью остывания 1° С/с.

2. Экспериментальные результаты

Для исследования образцов приготовлялся порошок, который наносился на электронно-микроскопическую сетку. На рис. 1, *а, б* представлены картины микродифракции, полученные на порошке, приготовленном из материала катода. Как видно из микроснимка, структура материала состоит из двух фаз. На рис. 1, *а* представлены картины дифракции аморфной фазы, а на рис. 1, *б* — кристаллической. Анализ показывает, что вторая фаза представляет собой микрокристаллики гексагональной сингонии (табл. 1). На рис. 2 представлены оцифрованные данные дифракции аморфной фазы после вычитания фона неупруго рассеянных электронов. Из этого рисунка видно, что дифракционная картина имеет одно широкое кольцо ($d_w = 1.44$ Å) и три узких кольца ($d_{(10.0)} = 4.44$ Å, $d_{(20.0)} = 2.12$ Å, $d_{(31.0)} = 1.28$ Å). Размер кристаллитов l, определенный по формуле

$$l = d\frac{R}{\Delta R}, \quad (2)$$

где d — межплоскостные расстояния, отвечающие данному максимуму; R — радиус дифракционного

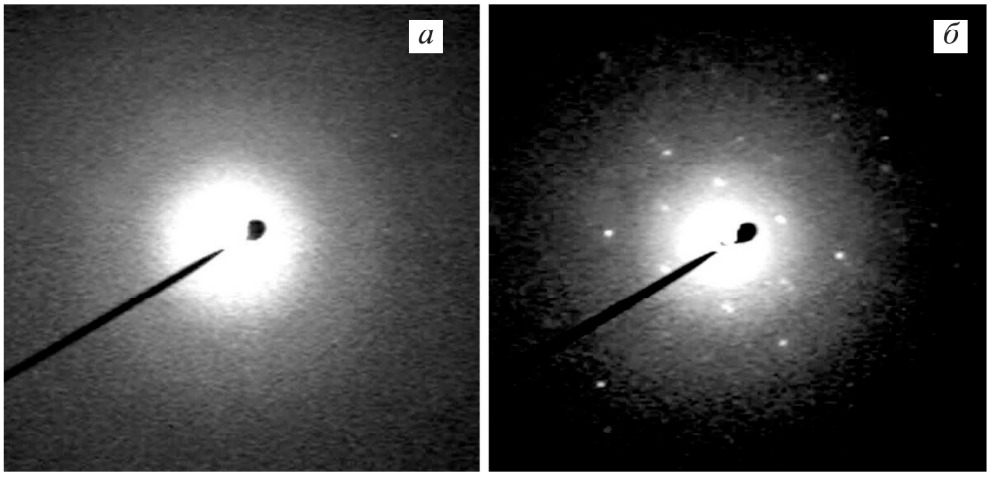

Рис. 1. Фотоснимки микродифракции на порошке, приготовленном из материала катода (*а* — аморфная фаза, *б* — кристаллическая фаза)

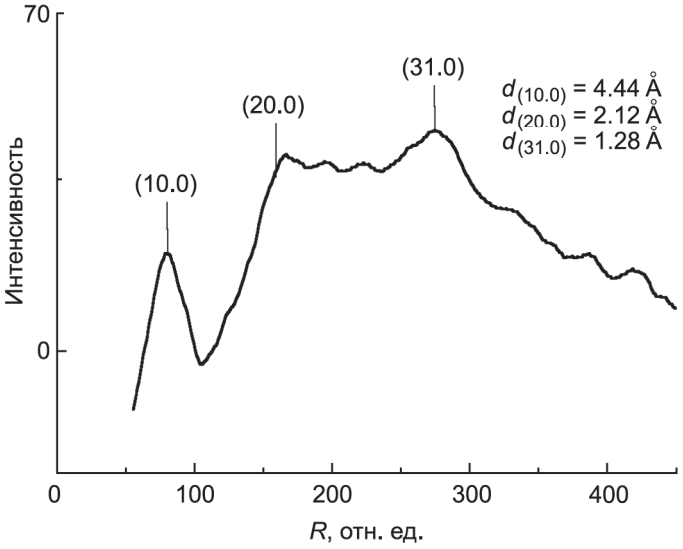

Рис. 2. Оцифрованные данные дифракции аморфной фазы после вычитания фона неупруго рассеянных электронов

кольца; ΔR — ширина этого кольца, оказался равным $l = 12$ Å.

В табл. 1 представлены межплоскостные расстояния, вычисленные по данным рис. 1, *б*. Там же представлены расчетные данные для гексагональной решетки d_{theor} с параметром кристаллической решетки $a = 5.13$ Å.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния для кристаллической фазы

d_{exp}, Å	d_{theor}, Å	$(h\ k.\ l)$
4.45	4.44	1 0. 0
2.55	2.56	1 1. 0
2.23	2.22	2 0. 0
1.48	1.48	3 0. 0

Сопоставление этих данных с параметром d аморфной пленки позволяет сделать вывод о том, что аморфное гало 4.44 Å соответствует межплоскостному расстоянию $d_{(10.0)}$ гексагональной кристаллической решетки с параметром $a = 5.13$ Å, что близко соответствует кристаллической структуре карбина (ЛЦУ) ($a = 5.15$ Å).

В процессе отжига полученных углеродных волокон по данным электронной дифракции происходили структурные изменения волокна. До температуры 500° С дифракция соответствовала аморфной фазе углеродного полимера с широким максимумом в районе межплоскостных расстояний $d \sim 0.45$ нм. При $T > 500$ °С наблюдалось образование микрокристаллов карбина (sp^1-фазы углерода). С увеличением времени и температуры отжига кристаллы быстро увеличивались в размерах и при температуре 750° С достигали порядка 100 нм. Последующий отжиг при $T = 850$ °С приводил к графитизации карбина.

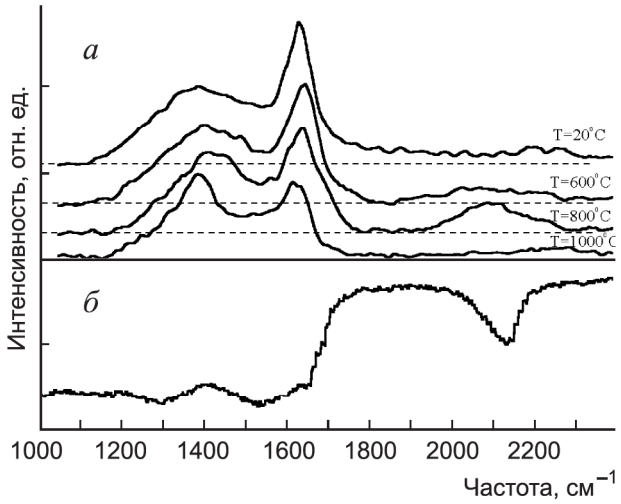

Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния: на исходных углеродных волокнах, а также отожженных в вакууме при различных температурах 20, 600, 900 и 1000° С на исследованном материале катода (*а*); ИК-Фурье-спектр дегидрогалогенированного материала (*б*)

На рис. 3, *а* представлены спектры КР исходных углеродных волокон, а также отожженных в вакууме при различных температурах: 600, 900 и 1000° С. Как видно из рисунка, имеются пики при 1350, 1600 и 2140 см$^{-1}$. Частоты колебаний в районе 1350, 1600 см$^{-1}$ отвечают углеродным связям различного (sp^2, sp^3)-типа, частоты колебаний в районе 2140 см$^{-1}$ — колебаниям связей sp^1 [7]. По логике реакции дегидрогалогенирования (1) в результате реакции должен образовываться линейно-цепочечный углерод. Это подтверждается ИК-Фурье-спектром дегидрогалогенированного материала (рис. 3, *б*), где присутствует пик 2140 см$^{-1}$, соответствующий *антисимметричным* колебаниям sp^1-связей. В то же время пик 2140 см$^{-1}$, соответствующий симметричным колебаниям sp^1-связей, по данным КР-спектроскопии, в неотожженном волокне (рис. 3, *а*, $T = 20$ °С) отсутствует.

Для подтверждения типа химической связи между атомами углерода в углеродных волокнах нами были исследованы спектры характеристических потерь электронов с дегидрогалогенированного волокна. На рис. 4 приведен спектр характеристических потерь углеродного волокна в виде 1*s*-фотоэлектронной линии углерода (ноль соответствует энергии связи 285 эВ) с участком спектра неупруго рассеянных электронов. Спектр характеристических потерь получен после вычитания 1*s*-линии. Потери в этой области энергий (0–40 эВ) обусловлены возбуждением как коллективных (плазменных) колебаний, так и одночастичных (межзонных) переходов. В спектре имеется двойной максимум в области энергий 3–5 эВ и широкий максимум при 21.8 эВ.

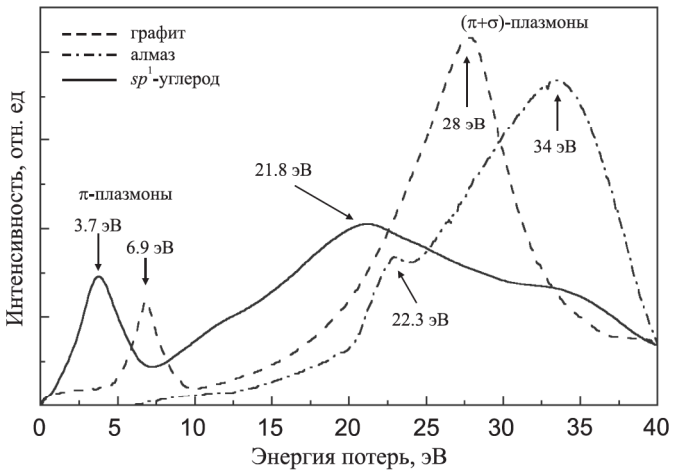

Рис. 4. Спектр характеристических потерь электронов углеродного волокна

Первый максимум соответствует межзонным переходам и коллективному возбуждению π-подсистемы (π-плазмон), второй — коллективному возбуждению всей электронной подсистемы ($(\pi+\sigma)$-плазмон). Эти значения энергий хорошо соответствуют известным данным для цепочечных углеводородов. В то же время для графита энергия возбуждения π-плазмона 6.9 эВ, $(\pi+\sigma)$-плазмона 28 эВ, а для алмаза существует только σ-плазмон при энергии 34 эВ. Плотность вещества, рассчитанная по энергии плазмона 22.5 эВ, оказалась равной 1.4 г/см^3, что хорошо соответствует расчетной плотности линейного полимерного углерода.

Итак, по результатам исследований характеристических потерь электронов исходное волокно должно состоять из линейных цепочек углерода на основе sp^1-связей.

Из исследуемого материала был изготовлен катод и измерены его эмиссионные характеристики. На рис. 5, *а* показана зависимость тока эмиссии от вытягивающего напряжения для двух температур катода. В нашем случае плотность тока эмиссии описывается известной формулой Шоттки

$$I(E,T) = AT^2 t \exp\left(-\frac{W - e^{3/2}E^{1/2}}{kT}\right), \qquad (3)$$

где $A = 4\pi emk^2/h^3 = 120$ А, t — квантовомеханический коэффициент прохождения электронов над барьером, E — приложенное внешнее поле, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T —

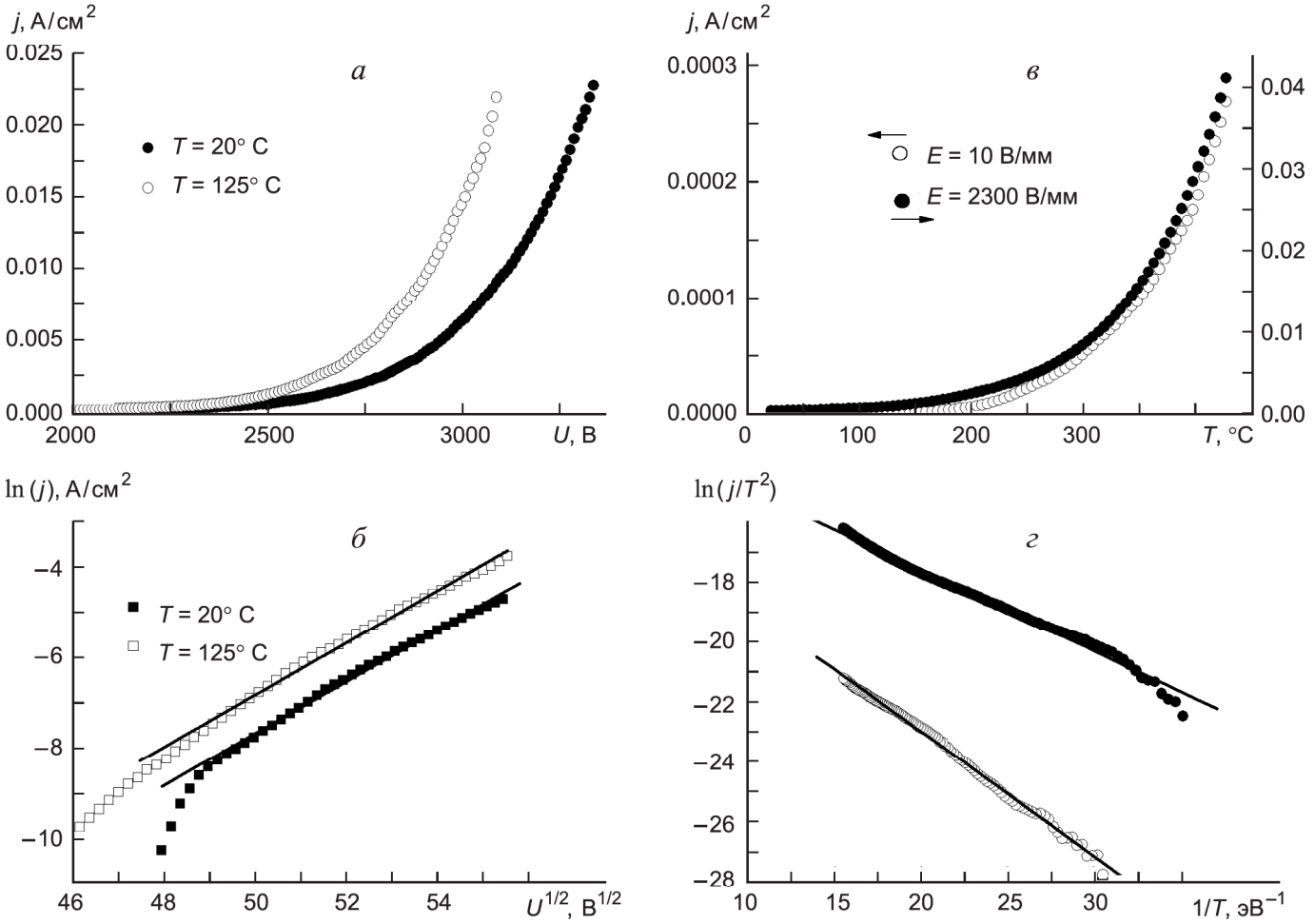

Рис. 5. Зависимость тока эмиссии от вытягивающего напряжения (*а*), та же зависимость в координатах Шоттки (*б*), температурная зависимость тока эмиссии (*в*) и температурная зависимость в координатах Дэшмана (*г*)

абсолютная температура, W — термическая работа выхода, h — постоянная Планка.

Это хорошо видно на рис. 5, *б*, где показана ВАХ образца в координатах Шоттки, где по оси абсцисс откладывается корень квадратный из напряженности электрического поля, а по оси ординат — натуральный логарифм силы тока. Как видно из рисунка (рис. 5, *б*), в таких координатах ВАХ хорошо спрямляется, что и подтверждает наличие механизма термоэмиссии Шоттки. Особо следует отметить, что порог эмиссии для данного материала составляет 800 В/мм (рис. 5, *а*).

Температурная зависимость эмиссии электронов для двух значений напряженности поля приведена на рис. 5, *в*. Как следует из (3), по температурной зависимости тока эмиссии можно определить работу выхода W катода. Для этого была построена зависимость $\ln(I/T^2)$ как функция $1/T$ (рис. 5, *г*) для значений приложенного поля $E_1 = 2300$ В/мм и $E_2 = 9$ В/мм. Эффективная работа выхода $W - \sqrt{E}e^{3/2}$ оказалась равной 0.27 ± 0.01 эВ для $E = E_1$ и 0.4 ± 0.02 эВ для $E = E_2$. Экстраполируя эти значения до нулевого значения поля $E = 0$, получаем работу выхода $W = 0.4 \pm 0.02$ эВ, которая совпадает в пределах ошибки эксперимента с работой выхода для $E = E_2$. Очевидно, что при напряженности поля 2300 В/мм эффективная работа выхода уменьшается по сравнению с истинной работой выхода W на величину $E^{1/2}e^{3/2}$ за счет эффекта понижения потенциального барьера по механизму Шоттки.

Помимо этого из наклона зависимости $\ln(I/T^2)$ как функции $E^{1/2}$, где E — напряженность приложенного поля, легко рассчитать коэффициент усиления поля β, который оказался равным 6.5. Отсюда следует, что истинное поле в первом случае ($E_1 = 2.3 \cdot 10^3$ В/мм) было равно $1.5 \cdot 10^4$ В/мм, а во втором ($E_1 = 9$ В/мм) 59 В/мм.

3. Обсуждение результатов

В ходе работы проведены комплексные исследования материала катода методами КР-спектроскопии, электронной микроскопии, а также эмиссионных характеристик материала. Показано, что в результате контролируемого отжига из аморфной фазы углеродных волокон образуются кристаллы. Таким образом, после высокотемпературной обработки sp^1-фаза углерода кристаллизуется. Установлена связь между эмиссионными свойствами материала и его структурой: резкое улучшение эмиссионных характеристик наступало после кристаллизации sp^1-фазы углерода. Такой же эффект наблюдался ранее в тонких пленках, однако в массивном материале такой эффект наблюдается впервые в настоящей работе. Новым является тот факт, что кристаллизация происходит при высокой температуре ($T > 600\,^\circ$C), и sp^1-фаза углерода стабильна вплоть до этой температуры.

Таким образом, на волокнистых углеродных катодах, полученных методом дегидрогалогенирования, наблюдаются рекордные эмиссионные характеристики: работа выхода ~ 0.4 эВ, порог эмиссии менее 1 кВ/мм, высокая крутизна ВАХ ($S = 10$ мА/В·мкм при $E = 3.3$ кВ/мм). В табл. 2 представлено сравнение эмиссионных характеристик для различных углеродных материалов в сравнении с материалом, исследованным в настоящей работе.

Как видно, на основе углеродных микроволокон осуществлен холодный катод с рекордными эмиссионными характеристиками. ВАХ катода отвечает закону Шоттки. Рабочие напряженности поля в случае эмиттеров Шоттки на порядки ниже ($\leqslant 10^4$ В см$^{-1}$), чем в случае квантового туннелирования Фаулера–Нордгейма. При такой низкой напряженности поля полевая эмиссия атомов с поверхности катода становится пренебрежимо малой, а коэффициент распыления ионами остаточных газов с поверхности катода может быть сведен к нулю за счет снижения вытягивающего потенциала до величин ниже порога распыления (< 100 эВ). Это несомненно ведет к значительному увеличению срока службы катода.

Исследование структуры материала волокнистых катодов и ее изменения в процессе отжига позволили сделать вывод о том, что высокие эмиссионные свойства обусловлены кристалликами карбина, которые возникают при отжиге дегидрогалогенированного материала в вакууме при $T \geqslant 500\,^\circ$C и достигают 100 нм при T отжига $750\,^\circ$C. Когда при последующем увеличении температуры отжига проис-

Таблица 2

Сравнение эмиссионных характеристик различных углеродных материалов

Материал	Порог эмиссии, кВ/мм	Ток, А/см^2, при E, кВ/мм	Крутизна ВАХ, мА/кВ, при 5 мА/см^2	Ссылка
sp^1-углерод	2.1 <1	$25 \cdot 10^{-3}$ ($T = 20$°C), 3.0 $65 \cdot 10^{-3}$ ($T = 120$°C), 3.0	10.0 15.0	
Нанотрубки	1	$5 \cdot 10^{-3}$, 6.0	4.15	[7]
Нановолокна	7	$7.5 \cdot 10^{-3}$ 10.0	5.0	[4]
а-алмаз	6	$0.08 \cdot 10^{-3}$ ($T = 20$°C), 8.5 $0.8 \cdot 10^{-3}$ ($T = 300$°C), 8.5	0.3 0.5	[5]

ходит графитизация кристалликов при сохранении их формы, то эмиссионные свойства падают. Таким образом, можно предположить, что именно кристаллики карбина являются эффективными эмиттерами электронов, а кристаллическая sp^1-фаза углерода обладает низкой работой выхода.

Уменьшение работы выхода электронной эмиссии означает уменьшение потенциального барьера «твердое тело–вакуум». Для объяснения этого эффекта воспользуемся результатами расчетов распределения электронной плотности в линейной цепочке углерода C_{20} [8], полученной методом псевдопотенциала с учетом поляризационного заряда цепочки (рис. 6, *а*). Как видно, результат квантовомеханического расчета показывает, что на конце цепочки имеется большой поляризационный отрицательный заряд, который быстро спадает до нуля на расстоянии нескольких атомов и компенсируется положительным зарядом в глубине цепочки. Это приводит к возникновению сильного внутреннего электростатического поля в цепочке.

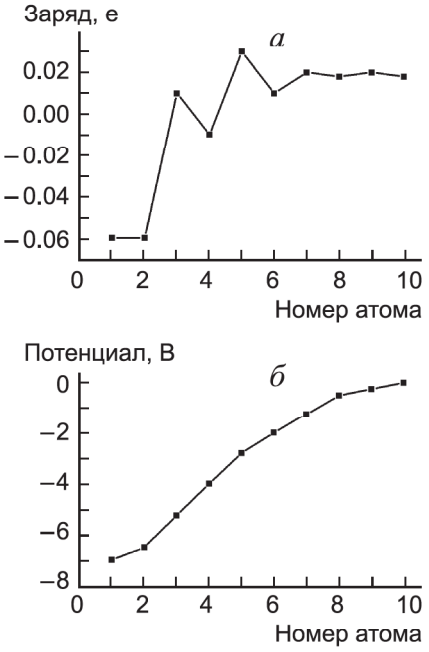

Рис. 6. Зависимость заряда от длины цепочки [8] (*а*) и рассчитанное по данным [8] значение потенциала для линейной цепочки (*б*)

Учитывая, что в нашем случае происходит кристаллизация цепочек в монокристалл, в котором цепочки плотно упакованы в гексагональную решетку и располагаются параллельно друг другу, и просуммировав поля отдельных цепочек, расстояние между которыми, как следует из картины электронной микродифракции, 0.5 нм (т. е. порядка удвоенного ван-дер-ваальсовского атома углерода), можно рассчитать распределение суммарного электростатического потенциала φ в кристалле в зависимости от расстояния от конца цепочки вдоль оси C кристалла. Для этого рассмотрим уравнение Пуассона в кристалле, состоящем из заряженных цепочек C_{20}:

$$\Delta\varphi = 4\pi\rho/\varepsilon, \qquad (4)$$

где ρ/ε — плотность поляризационного заряда в цепочке, ε — диэлектрическая проницаемость кристалла. Усредняя ρ/ε по межатомному расстоянию a, получим $\rho = e_n/(a\varepsilon)$, где e_n/ε — заряд n-го атома. Решая это уравнение, получим распределение потенциала в кристалле (рис. 6, *б*).

Как видно из рисунка, поверхность кристалла, составленная из концов параллельных цепочек углерода, заканчивающихся на поверхности, имеет большой отрицательный потенциал по отношению к его объему (порядка 7 В). При этом напряженность поля E оказывается порядка 10^8 В/см [8]. Такое встроенное поле влияет на электронную структуру цепочек и может уменьшать работу выхода отдельной цепочки. В случае кристалла работа выхода становится анизотропной: на поверхности кристалла, на которой заканчиваются цепочки, она увеличивается вследствие отрицательного заряда концов цепочек, а на боковой поверхности кристалла, параллельной углеродным цепочкам, она уменьшается. Эмиссия электронов в этом случае будет происходить в основном с боковой поверхности цепочек углерода, где сосредоточен положительный заряд. Дополнительный заряд может появляться, когда на поверхности кристалла хемосорбируется молекула воздуха. В этом случае могут возникать дополнительные эмиссионные центры типа $C–N^+$, понижающие работу выхода. При нагреве они исчезают вследствие десорбции азота, что повышает порог эмиссии. Этот эффект наблюдался экспериментально.

Итак, аномально низкая работа выхода из микрокристалликов карбина может быть объяснена суперпозицией внутренних микрополей углеродных цепочек, составляющих кристаллы.

Заключение

Осуществление холодных катодов с шоттковским механизмом эмиссии и низкой работой выхода открывает перспективы радикального решения проблемы увеличения срока службы — основной проблемы холодных эмиттеров на основе автоэлектронной эмиссии. Помимо этого, энергоемкость производства данного материала на порядки величины меньше стандартных методов производства углеродных эмиттеров — нанотрубок, наноуглеродных пленок.

Литература

1. *Kan M.C., Huang J.L., Sung J.C.* et al. // J. Mater. Res. 2003. **18**, No. 7. P. 1594.
2. *Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П.* // ЖТФ. 2001. **71**, № 11. С. 89.

3. *Obraztsov A.N., Zakhidov Al.A., Volkov A.P.* // Diamond and Related Mater. 2003. **12**. P. 446.
4. *Sheshin E.P.* // Appl. Surf. Sci. 2003. **215**. P. 191.
5. *Hsieh C.T., Chen J.-M., Kuo R.-R., Huang Y.-H.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. **5**. P. 459.
6. *Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Guseva M.B., Babaev V.G.* // Carbon. 1992. **30**, No. 2. P. 213.
7. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* // Фурье-КР и Фурье-ИК-спектры полимеров. М., 2001.
8. . *Lou L., Nordlander P.* // Phys. Rev. B. 1996. **54**, № 23. P. 16659.

Поступила в редакцию
29.01.07