

УДК 539.21:547.31

СТРУКТУРНЫЕ И ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО ЛИНЕЙНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО УГЛЕРОДА

В. В. Хвостов¹, М. Б. Гусева¹, А. Ф. Александров¹,
А. М. Тагаченков², О. А. Стрелецкий³

Методами электронной дифракции и рамановской спектроскопии исследована структура аморфного линейно-цепочечного углерода в процессе формирования структуры в условиях вакуумного отжига. Показано, что определяющим фактором снижения работы выхода покрытия ЛЦУ является образование нанокластеров из взаимно разориентированных коротких углеродных цепочек.

Ключевые слова: линейно-цепочечный углерод, холодная эмиссия, эффект Шоттки.

1. В последние годы ведутся интенсивные исследования холодной эмиссии нано- и микрокристаллических материалов – аморфного и нанокристаллического алмаза [1–6], микро- и наногرافита [7, 8], нанотрубок [9], а также углеродных волокон на основе sp^2 -связей [10]. Эти углеродные материалы имеют сравнительно высокую работу выхода (~ 4 эВ). Поэтому электронная эмиссия из таких материалов, как правило, происходит по механизму туннелирования через треугольный потенциальный барьер вблизи поверхности и хорошо описывается теорией автоэлектронной эмиссии Фаулера–Нордгейма:

$$I(E) = AE^2 \exp(-B/E), \quad (1)$$

где I – автоэлектронный ток, E – напряженность поля на поверхности катода,

$$A = \frac{e^3}{8\pi h \varphi t^2(E, \varphi)}, \quad B = \frac{8\pi \varphi^{3/2} \sqrt{2m}}{3he} \theta(E, \varphi)$$

φ – работа выхода, h – постоянная Планка, e – заряд электрона, m – масса электрона, $t(E, \varphi)$ и $\theta(E, \varphi)$ – специальные функции, которые обычно полагают равными константе.

¹ Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова.

² Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН.

³ Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН; e-mail: enchanter@land.ru.

Как видно из (1), автоэлектронная эмиссия не зависит от температуры катода и определяется только напряженностью внешнего электрического поля, которое уменьшает ширину потенциального барьера на границе “твердое тело – вакуум”. Автоэлектронная эмиссия наблюдается в электрическом поле высокой напряженности $E > 10^7$ В/см. Высокая напряженность поля и, соответственно, высокое приложенное напряжение ограничивают срок службы автоэлектронных катодов вследствие десорбции атомов вещества катода в сильном поле и ионной бомбардировки его поверхности.

Используя микро- и наноуглеродные материалы, удастся понизить пороговые напряжения эмиссии катода благодаря усилению электрического поля вблизи нано- и микроострий нанотрубок или микрошероховатостей поверхности, а также благодаря наличию поверхностных дефектных орбиталей в наноалмазе. Пороговые напряжения автоэлектронной эмиссии этих материалов составляют единицы киловольт на мм.

Совершенно другой вариант эмиссии электронов наблюдался на пленках аморфного алмаза [9], где имел место механизм эмиссии по Шоттки, т.е. термоэлектронная эмиссия, усиленная электрическим полем. Это классический механизм надбарьерной эмиссии через потенциальный барьер на границе “твердое тело – вакуум”. В этом случае плотность эмиссионного тока определяется работой выхода материала катода W , температурой T и приложенным полем E по формуле Дэшмана–Шоттки:

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

где A_{eff} – постоянная Ричардсона, t – квантово-механический коэффициент прохождения электронов над барьером, E – приложенное внешнее поле, e – заряд электрона. При этом наблюдавшаяся в [9] работа выхода была около 1 эВ, а ток эмиссии сильно зависел от температуры.

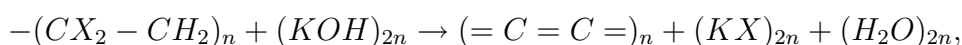
Ранее нами в работе [11] сообщались результаты исследования полевой эмиссии аморфного ЛЦУ (sp^1 фазы углерода). Было показано, что эмиссия является надбарьерной с работой выхода ~ 0.4 эВ. Для объяснения столь низкой работы выхода были проведены квантово-механические расчеты, показавшие, что на концах цепочек возникает 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. Такое встроенное поле влияет на электронную структуру цепочек и уменьшает работу выхода для отдельной цепочки. В случае наночастиц работа выхода становится анизотропной: на поверхности частицы, на которой заканчиваются

цепочки, она увеличивается вследствие отрицательного заряда концов цепочек, а на боковой поверхности, параллельной углеродным цепочкам, она уменьшается.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния отжига на структуру аморфного ЛЦУ и определения оптимальной температуры для формирования наночастиц с высокой эмиссионной способностью.

2. Методика приготовления образцов и измерений. Волокна из линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) приготавливались методом дегидрогалогенирования поливинилиденхлоридного волокна с последующей термической обработкой его в вакууме. Отжиг проводился в два этапа – в вакууме 10^{-2} Торр до температуры порядка $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 25 минут, затем материал (волокно) перетирался в керамической ступке до размера частиц $0.5\text{--}2\text{ }\mu\text{м}$ и отжигался в высоком вакууме (10^{-6} Торр) на установке ВУП-5 при более высоких температурах. Отжиг проводился до температуры $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура контролировалась хромель-копелевой термопарой.

Сущность метода дегидрогалогенирования может быть пояснена с помощью схемы:



где $X = F, Cl$. В качестве прекурсора использовалось волокно из сополимера ПВДХ:ПВХ диаметром $\sim 10\text{ }\mu\text{м}$. После полной обработки диаметр волокон уменьшался до $5\text{ }\mu\text{м}$.

Контроль структуры материала осуществлялся КР-спектрометром “Jobin Yvon” и с помощью электронного микроскопа JEM-100С. Химический анализ, проведенный методом фотоэлектронной спектроскопии, показал 99-процентное содержание углерода в конечном материале.

Из полученного материала формировался катод в никелевом держателе. Температура контролировалась хромель-копелевой термопарой. Все эмиссионные измерения проводились в высоком вакууме (10^{-6} Торр) в установке ВУП-5. Вольт-амперные характеристики записывались автоматически при увеличении и уменьшении приложенного напряжения в пределах $0\text{--}3000\text{ В}$. Расстояние между поверхностью катода и анодом во всех измерениях составляло 1 мм .

3. Экспериментальные результаты

3.1. Структурные исследования углеродных волокон. КР-спектроскопия. На рис. 1 представлен типичный спектр комбинационного рассеяния (КР) аморфного ЛЦУ. Все спектры на различных стадиях отжига имеют пики при 1400 см^{-1} , 1600 см^{-1} и широкий пик в диапазоне $1800\text{--}2200\text{ см}^{-1}$. Точками приведено разложение КР спектра на

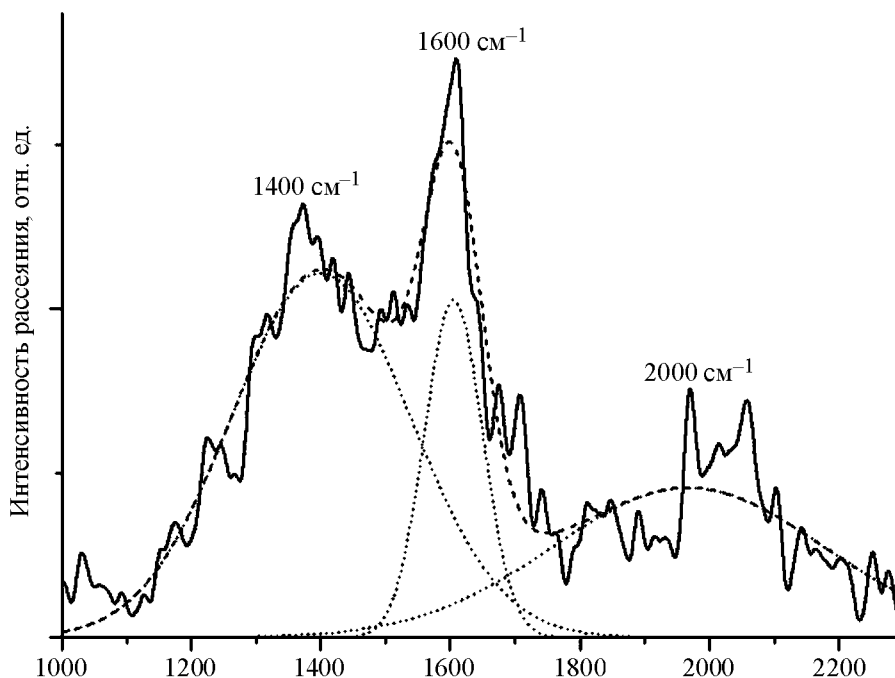


Рис. 1: Спектр комбинационного рассеяния (КР) аморфного ЛЦУ. Точками приведено разложение КР спектра на соответствующие этим пикам функции Гаусса.

соответствующие этим пикам функции Гаусса. Частоты колебаний в районе 1400 см^{-1} отвечают углеродным связям sp^2 типа, которые образуются в результате сшивок между цепочками. Частоты колебаний в районе $1800\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ – колебаниям связей sp^1 . Частоты колебаний в 1600 см^{-1} – колебаниям связей как sp^1 , так и sp^2 типов. В процессе отжига изменяется только соотношение между интенсивностью пиков при 1400 и 2000 см^{-1} . Таким образом, отношение амплитуд пиков при 2000 см^{-1} и 1400 см^{-1} непосредственно связано с относительным содержанием в материале линейно-цепочечной фазы углерода.

Т а б л и ц а 1

Отношение I_2/I_1 интенсивностей пиков КР,
соответствующих sp^2 - и sp^1 -связям

T отжига	До отжига	250 °С	550 °С	750 °С
I_2/I_1	0.18	0.32	0.41	0.11

В таблице 1 приведено относительное содержание sp^1 -связей в образце после вакуумного отжига при различных температурах.

Из таблицы 1 видно, что максимальное содержание фазы ЛЦУ формируется при отжиге при температурах 500–600 °С.

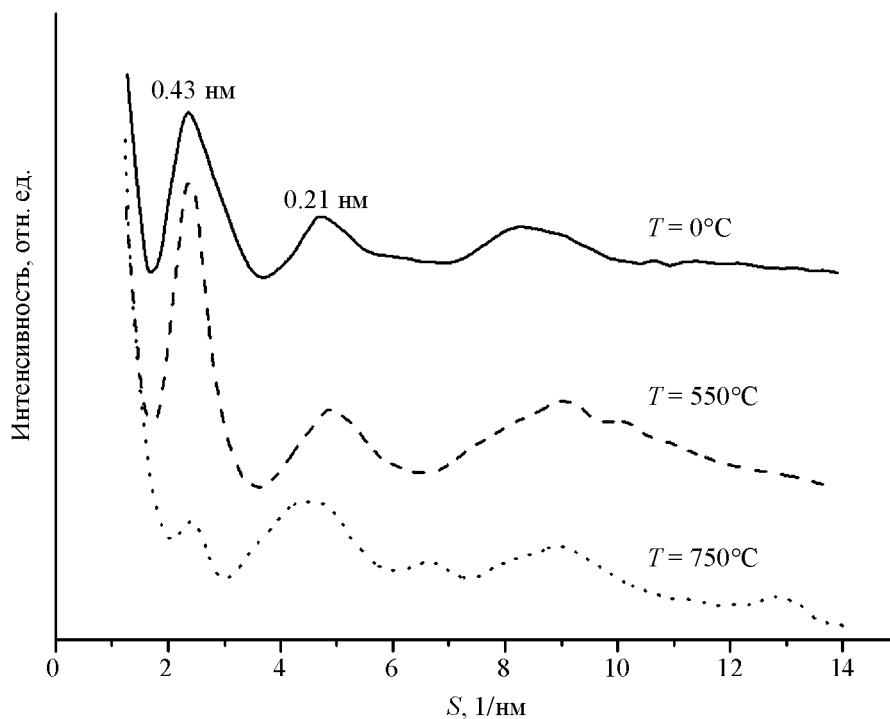


Рис. 2: Картины электронной микродифракции ЛЦУ после дегидрогалогенирования и вакуумного отжига при температурах 0 °С, 550 °С, 750 °С.

Дифракционные исследования. На рис. 2 приведены картины электронной микродифракции ЛЦУ после дегидрогалогенирования и вакуумного отжига.

После дегидрогалогенирования дифракционная картина ЛЦУ имеет вид, характерный для аморфного ЛЦУ – широкое гало, соответствующее расстоянию между углеродными цепочками ~ 0.43 нм. Кроме этого имеются два широких пика дифракции, соответствующих аморфному углероду с sp^2 -связями. После отжига при температуре 550 °С пик, соответствующий межцепочечному расстоянию 0.43 нм, положение практически не изменил, но несколько сузился, что связано с увеличением размеров области когерентного рассеяния. Так как наблюдается только первый порядок дифракции, можно заключить, что нанокристаллы состоят из коротких углеродных цепочек (несколько десятков атомов), и полностью разориентированы относительно друг друга. Одновременно с этим в спектрах КР высокочастотный пик смещается на 100 см^{-1} , что свидетельствует об изменении симметрии цепочек углеродного фрагмента. Это может быть

связано, в частности, с изменением длины линейного фрагмента [12]. Отжиг материала в диапазоне температур 700–800 °С приводит к образованию сшивок между цепочками, уменьшению соответствующего дифракционного максимума и началу графитизации ЛЦУ фазы.

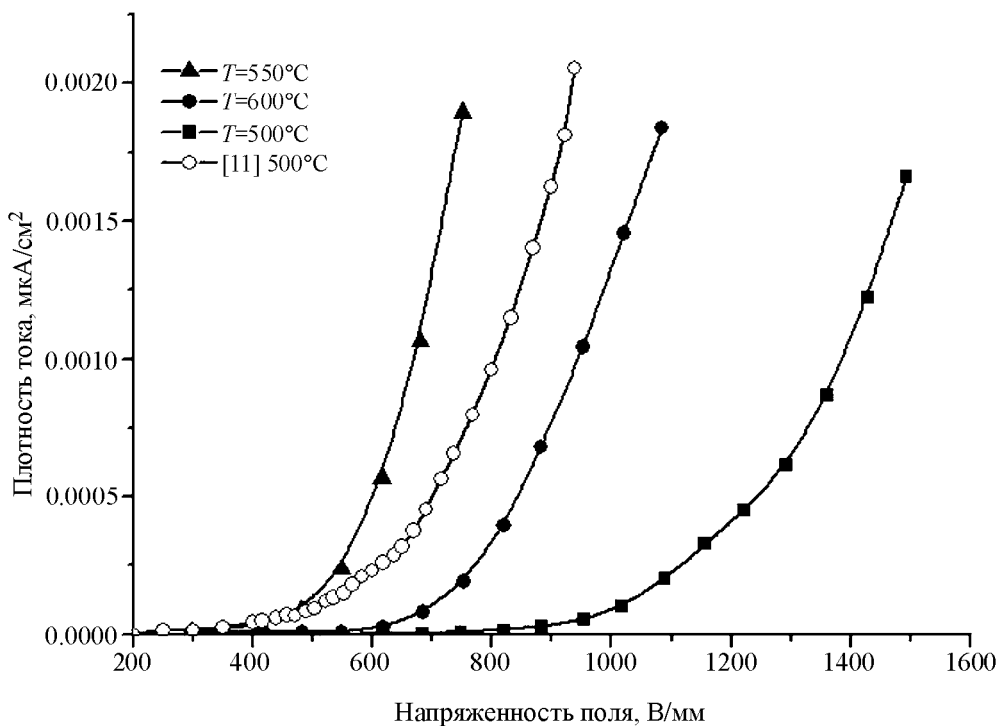


Рис. 3: Вольт-амперные характеристики ЛЦУ после различной термической обработки. 500 °С, 550 °С, 600 °С.

Эмиссионные свойства. Были измерены вольт-амперные характеристики ЛЦУ порошка после различной термической обработки. Результаты приведены на рис. 3, 4. Эмиссия электронов наблюдается при отжиге, начиная от 400 °С, порог эмиссии в этом случае превышает 2 кВ/мм. При температуре отжига 500 °С порог эмиссии становится порядка 800 В/мм. При увеличении температуры отжига порог эмиссии уменьшается до минимального значения 400 В/мм, которому соответствует температура отжига 550 °С. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к увеличению порога эмиссии до 500 В/мм при температуре 600 °С. Светлыми кружками приведены результаты работы [11]. В [11] исследовались эмиссионные свойства при сверхвысоком вакууме 10^{-9} Торр исходного (неразмолотого) ЛЦУ-волокна, отожженного при температуре 500 °С.

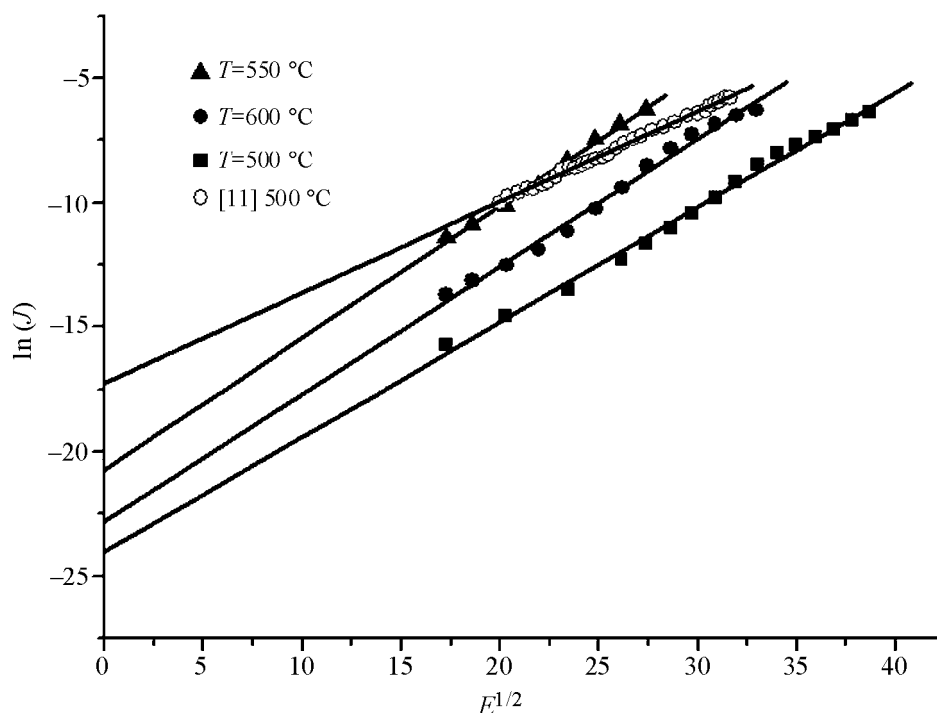


Рис. 4: Вольт-амперные характеристики ЛЦУ в координатах Шоттки.

На рис. 4 приведены ВАХ в координатах Шоттки. Как видно из рисунка, эмиссионные характеристики прекрасно спрямляются в этих координатах, что позволяет заключить, что мы имеем надбарьерную (термо) эмиссию, усиленную полем. На рис. 4 также видно, что прямые, соответствующие 500, 550 и 600 °С имеют близкие углы наклона, что можно объяснить в первую очередь изменением в процессе отжига работы выхода. В случае оптимального режима отжига (температуре 550 °С соответствует минимальный порог и стабильное значение тока эмиссии) наблюдается уменьшение угла наклона и соответственно резкое увеличение тока при нулевом поле (экстраполяция к $E = 0$).

Обсуждение результатов. Исследование структуры катодов на основе аморфного ЛЦУ позволило сделать вывод о том, что его высокие эмиссионные свойства обусловлены низкой работой выхода электронов, что может быть связано с его цепочечной структурой.

Из формулы (2) следует, что на величину плотности эмиссионного тока при комнатной температуре влияют только два параметра: работа выхода и константа $A_{\text{эфф}}$. Константа $A_{\text{эфф}}$ включает в себя фундаментальную часть $A_0 = \frac{4\pi e k^2 m}{h}$, которая опре-

деляется материалом эмиттирующей поверхности, и вторую составляющую S , которая определяется морфологией поверхности. Поэтому коэффициент A можно описать как произведение $A_{\text{eff}} = A_0 \cdot S$, где коэффициент S – коэффициент эффективности эмиттирующей поверхности, который в случае монокристаллической поверхности равен 1, а в общем случае определяется морфологией (пористостью и размером зерен) поверхности с данной работой выхода. Формулу (2) можно переписать как:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{e^{3/2}\sqrt{E}}{kT}\right),$$

логарифмируя которую получаем [13]:

$$\ln(J) = \ln(J_0) + 1.906 \frac{\alpha}{T} \sqrt{U},$$

где U – анодное напряжение в вольтах, α – геометрический фактор в см^{-1} , учитывающий расстояние между электродами и микроструктуру поверхности.

Наблюдаемое на рис. 3, 4 изменение ВАХ в зависимости от температуры отжига можно объяснить в первую очередь изменением работы выхода, поскольку работа выхода входит в показатель экспоненты. На рисунках хорошо видно, что прямые, соответствующие 550 и 600 °С, практически параллельны, это означает изменение только работы выхода (увеличение после отжига при 600 °С). При температуре отжига ниже оптимальной наклон прямой заметно меньше, это означает, что микроструктура поверхности в этом случае заметно отличается от поверхности после более высокотемпературного отжига.

Отсюда можно сделать вывод:

1. При температурах отжига меньше оптимальной происходит структурная модификация поверхности покрытия (спекание, формирование микрокристаллов и т.п.).
2. При температурах отжига выше оптимальной происходит графитизация поверхности и увеличение работы выхода.

Для того чтобы оценить эффективную работу выхода исследуемых образцов после различной температурной обработки, необходимо знать значение коэффициента A для данного материала. Однако относительное изменение работы выхода можно определить по значению $\ln(J) = \ln(J_0) = \ln(AT^2) - \frac{\phi}{kT}$ при нулевом значении электрического поля (пересечение экстраполяционной прямой с осью ординат)

$$\phi_2 - \phi_1 = kT(\ln(J_1) - \ln(J_2)).$$

Для определения абсолютного значения работы выхода мы воспользовались ранее полученными данными по температурной зависимости эмиссионного тока эмиттера из такого же материала, которая составляла 0.43 эВ [11].

Т а б л и ц а 2

*Изменение работы выхода относительно исходного ЛЦУ
в зависимости от температуры отжига*

Температура отжига, °С	500 [11]	550	600	500
Изменение работы выхода	0	0.1	0.16	0.19
Работа выхода, эВ	0.43	0.53	0.59	0.62

Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о радикальном влиянии температурной обработки материала ЛЦУ на его микроструктуру, эффективную работу выхода и, следовательно, его эмиссионные характеристики. Значение эффективной работы выхода напрямую связано с длиной линейных нанотрубок [11]: чем меньше их длина, тем выше величина встроенного поля и ниже эффективная работа выхода. При увеличении температуры отжига до температуры 800°С происходит кристаллизация и образование микрокристаллов карбина, в которых длина трубок имеет микро-размеры и работу выхода около 4 эВ. Отжиг при температурах выше 850 °С приводит к графитизации карбина. На величину эмиссионного тока кроме работы выхода влияет и количество эмиттирующих центров с низкой работой выхода (т.е. коэффициент A).

Заключение. Таким образом, определяющим фактором снижения работы выхода покрытия ЛЦУ является формирование структуры из взаимно разориентированных коротких углеродных трубок. Это происходит при температурах 500–600 °С. При более высоких температурах отжига, когда из ЛЦУ начинают формироваться микрокристаллы карбина и длина трубок возрастает, эмиссия падает из-за уменьшения встроенного поля и увеличения эффективной работы выхода, поскольку в кристаллах карбина длина трубок имеет микро-размеры и работа выхода составляет около 4 эВ [14].

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] M. C. Kan, J. L. Huang, J. C. Sung, et al., J. Mater Res. **18**(7), 1594 (2003).
- [2] W. Zhu, C. Bower, G. P. Kochanski, S. Jin, Diamond Relat. Mater. **10**, 1709 (2001).
- [3] S. G. Wang, Q. Zhang, S. F. Yoon, et al., Diamond Relat. Mater. **12**, 8 (2003).

- [4] O. Groning, O. M. Kuttel, P. Groning, L. Schlapbach, Appl. Surf. Sci. **111**, 135 (1997).
- [5] M. C. Kan, J. L. Huang, J. C. Sung, D. F. Lii, J. Vac. Sci. Technol. B **21**(4), 1216 (2003).
- [6] W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, Science **282**(20), 1471 (1998).
- [7] A. N. Obraztsov, Al. A. Zakhidov, A. P. Volkov, Diamond Relat. Mater. **12**, 446 (2003).
- [8] А. Т. Рахимов, УФН **70**(9), 996 (2000).
- [9] Ming-Chi Kan, Jow-Lay Huang, J. C. Sung, et al., Carbon **41**, 2839 (2003).
- [10] E. P. Shershin, Appl. Surf. Sci. **215**, 191 (2003).
- [11] В. Г. Бабаев, М. Б. Гусева, Н. Ф. Савченко и др., Поверхность. Рентген., синхр. и нейтрон, исслед., № 3, 16 (2004).
- [12] L. Lou, P. Nordlander, Phys. Rev. B **54**(23), 16659 (1996).
- [13] Peng Liu, Yang Wei, Kaili Jiang, Qin Sun, Xiaobo Zhang, and Shoushan Fan, Phys. Rev. B **73**, 235412 (2006).
- [14] Yu. P. Kudryavtsev, S. E. Evsyukov, M. B. Guseva, V. G. Babaev, Carbon **30**(2), 213 (1992).

Поступила в редакцию 8 декабря 2011 г.