

Углеродные наностенки в автоэмиссионных катодах

А.Ф. Белянин, *В.В. Борисов, С.А. Налимов, **,*** А.С. Багдасарян

Центральный научно-исследовательский технологический институт “Техномаш”,
РФ, 121108, Москва, ул. Ивана Франко 4, e-mail: belyanin@snitit.ru

* Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского
гос. университета им. М.В. Ломоносова, РФ, 119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 2

** Научно-производственное предприятие “Технологии радиочастотной идентификации и
связи”, РФ, 127051, Москва, Сухаревская пл. 4, стр. 1,

*** Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, РФ, 125009,
Москва, Моховая ул. 11-7

Углеродные наностенки формировали из газовой смеси водорода и метана, активированной тлеющим разрядом постоянного тока. Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы состав и строение синтезированных углеродных материалов. Изучена взаимосвязь состава и строения углеродных материалов с функциональными характеристиками автоэмиссионных катодов, изготовленных на их основе.

Carbon nanowalls in field emission cathodes. A.F. Belyanin, V.V. Borisov, S.A. Nalimov, A.S. Bagdasarian. Carbon nanowalls were formed from a gas phase hydrogen and methane activated by a DC glow discharge. The composition and structure of synthetic carbon materials was studied by electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The interrelation of composition and structure of synthesized carbon materials with electrical and functional characteristics of field emission cathodes made on their basis was studied.

Введение

Углеродные материалы благодаря свойству автоэмиссии перспективны для использования в качестве эмитирующего слоя автоэмиссионных (ненакаливаемых) катодов. Наличие автоэмиссии означает снижение до 1–10 В/мкм напряженности электрического поля, требуемого для возникновения полевой эмиссии электронов. Автоэмиссионные катоды применяют при создании рентгеновских трубок, СВЧ-приборов, электронных пушек для возбуждения лазеров, катодолюминесцентных осветительных приборов, плоских дисплеев и других устройств [1, 2]. Для применения в устройствах эмиссионной электроники интерес представляют слои пластинчатых форм углеродного материала, с преимущественным ориентированием пластин перпендикулярно подложке, которые в литературе называют углеродными наностенками (УНС) [1, 2].

УНС, как правило, многофазны и содержат кристаллические и рентгеноаморфную фазы углерода [3]. Строение и концентрация фаз зависят от условий формирования углеродных материалов и влияют на их эмиссионные свойства. Проблемы применения УНС в автоэмиссионных катодах связаны с нестабильностью эмиссионных параметров из-за изменения строения и состава в процессе эксплуатации.

В настоящей работе исследованы влияние условий получения на состав и строение УНС, а также на эмиссионные характеристики ненакаливаемых катодов на их основе.

Методика эксперимента

Получение пленок углеродных материалов. УНС получали из газовой смеси H_2 и CH_4 , активированной тлеющим разрядом постоянного тока [3]. УНС формировали на подложках из Si или слоистых подложках: Si с 6–10 слоями упорядоченной упаковки наночастиц рентгеноаморфного кремнезема (SiO_2), называемой опаловой матрицей (ОМ) со слоем Ti или Ni (структуры Si/ОМ/Ti(Ni)). Перед наращиванием УНС на подложках из Si создавались затравочные углеродные центры нуклеации (C_3), для чего при температуре 1020 К, поверхность подложки обрабатывали ионами H^+ и $C_xH_y^+$ (ВЧ-разряд, 13,56 МГц, 40 Вт, 20 мин), образовавшимися в СВЧ-плазме $H_2+(8-10)$ объемных % CH_4 при давлении $6,6 \cdot 10^3$ Па.

Подложки из Si с нанесенными затравочными частицами обрабатывались в плазме H₂, после чего наносили слой УНС (структура Si/C₃/УНС). Ряд образцов были приготовлены последовательным наращиванием двух слоев УНС. В указанном случае кристаллиты первого слоя УНС выступали в роли центров нуклеации для второго слоя. Перед наращиванием второго слоя УНС на поверхности первого слоя в ряде случаев формировали островковую (толщиной ~10 нм) или сплошную (> 40 нм) пленку Ni (структура Si/C₃/УНС/Ni) методом магнетронного распыления Ni в Ar (давление 9,3 Па, постоянный ток 40 мА, напряжение 4–5 кВ, скорость роста 0,37 нм/с), или солей металлов (П_{СМ}) группы железа (Fe(NO₃)₃, Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂). П_{СМ} в виде смеси нитратов Fe, Co, Ni наносили на УНС методом жидкостной обработки, при котором использовали 0,25% раствор азотнокислых Fe, Co, Ni в водно-спиртовой смеси (50%). Пленку солей наносили на УНС либо погружением подложки в жидкость с последующей сушкой (структура Si/C₃/УНС/П_{СМ-1}), либо методом аэрозольного осаждения при температуре ~20°C в несколько (5–10) этапов по 1 минуте при атмосферном давлении с сушкой после каждого этапа (структура Si/C₃/УНС/П_{СМ-2}). Для генерации аэрозоля использовался галогенератор Альбедро ИН-8 со средним значением масс-медианного аэродинамического диаметра частиц аэрозоля 3,94 мкм. В итоге были сформированы структуры Si/C₃/УНС/УНС, Si/C₃/УНС/Ni/УНС и Si/C₃/УНС/П_{СМ-1}(П_{СМ-2})/УНС.

Методы исследования УНС и характеристик автоэмиссионных катодов на их основе. Строение и состав слоистых структур исследовали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40-30-87; рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2500/PC (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор, шаг 0,01°, непрерывный режим сканирования 1 град/мин) и лазерного спектрометра комбинационного рассеяния (КР) света LabRAM HR 800 (HORIBA Jobin-Yvon) (линия 632,8 нм He-Ne лазера; мощность лазера < 300 мВт; площадь пятна луча ~4 мкм², глубина анализируемого слоя ~3 мкм).

Эмиссионные изображения на экране, вольтамперные характеристики (ВАХ) и кривые старения, задающие зависимость напряжения от времени при длительных эмиссионных испытаниях на постоянном токе, получали с использованием источников стабилизированного импульсного тока (частота $f=50$ Гц, длительность $\tau=50-100$ мкс) Pw2500_v2_3kV_1a производства НИИЯФ МГУ и постоянного тока Spellmann S130. Эмиссионные характеристики катодов измеряли в диодной ячейке при давлении 10⁻³–10⁻⁵ Па. В качестве анода применялись: экран (люминофор на проводящей пленке из оксидов In и Sn) или металлическая полированная пластина, перекрывающие всю поверхность катода; цилиндр из нержавеющей стали диаметром 1 мм и высотой 2 мм; медная полированная охлаждаемая водой торцевая пластина с шириной и высотой 2×2 мм. Зазор (Δ) между автоэмиссионным катодом и анодом составлял 80–500 мкм. ВАХ строились в координатах (E, J), где E – напряженность электрического поля (В/мкм) в зазоре между анодом и катодом ($E = U/\Delta$), U – разность потенциалов между электродами, J – плотность тока ($J = I_c/S$, где I_c – ток катода, S – полная площадь катода или площадь катода под торцевой поверхностью медной пластины или штыревого катода). Диаграммы Фаулера-Нордгейма (ФН) строились в координатах ($E^{-1}, \ln(J/E^2)$).

Результаты и их обсуждение

Состав и строение УНС. УНС представляют собой пористый материал, состоящий из изогнутых пластинчатых (чешуйчатых) частиц, независимо от наличия или отсутствия затравок (рис. 1,а). Рентгеновская дифрактометрия показала, что УНС содержат в основном графит (пространственная группа $P6_3/mmc$), карбин (гексагональная сингония), алмаз ($Fd\bar{3}m$), чаоит ($P6/mmm$) и несколько гексагональных модификаций графита ($R3$ и $P3$) [3]. Толщина пластин УНС соответствует размеру кристаллитов или областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (8,5–9,5 нм), рассчитанному по уширению на рентгенограммах дифракционных максимумов 0002 графита. Затравочные островковые зародыши – частицы в виде конусов имели высоту ~20 нм и плотность размещения на подложке ~2·10¹⁰ см⁻². Максимальная высота относительно подложки у первого слоя УНС составляла ~3,6 мкм, у второго слоя – ~8,5 мкм. Сплошная пленка Ni утолщает ребра пластин УНС (рис. 1,б). Вторичные слои УНС с использованием промежуточного слоя П_{СМ} состоят из более толстых пластин (рис. 1,в,г). Пленки УНС повторно выращенные на образцах с Ni и П_{СМ}

характеризуются более однородным строением по сравнению с образцами выращенных повторно без промежуточного слоя. Для образцов Si/C₃/УНС/Ni/УНС характерно большое число углеродных нанотрубок диаметром 10–40 нм во втором слое УНС.

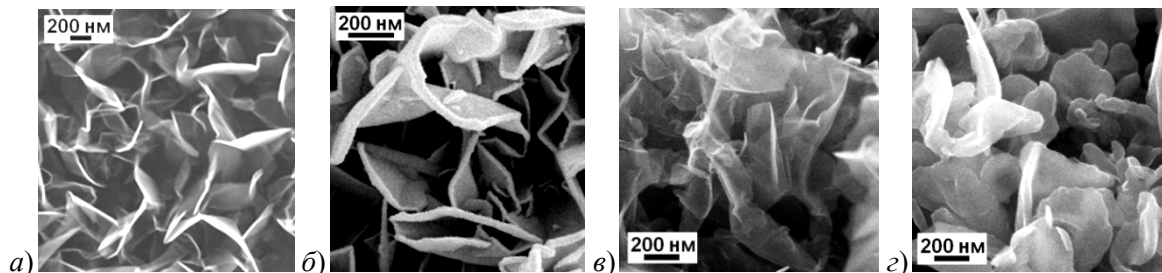


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхностей слоистых структур: а) Si/C₃/УНС; б) Si/C₃/УНС/Ni (толщина пленки Ni 80 нм); в) Si/C₃/УНС/УНС; з) Si/C₃/УНС/П_{см-2}/УНС.

В спектрах КР УНС наблюдались интенсивные полосы *D*, *G* и *2D*, расположенные при сдвиге КР $\Delta\nu$ равном 1330–1343 см⁻¹ (полуширина полосы (ширина на половине высоты) $\Delta\nu_{1/2} = 36\text{--}55$ см⁻¹), 1577–1591 см⁻¹ ($\Delta\nu_{1/2} = 19\text{--}45$ см⁻¹) и 2660–2673 см⁻¹ ($\Delta\nu_{1/2} = 60\text{--}70$ см⁻¹) соответственно. В настоящей работе полосы в спектрах КР УНС обозначаются символами *D*, *G*, *x*, *D'*, *x+D*, *2D*, *D+G* и *2D'*, принятыми в литературе [4, 5]. Одновременно фиксируются слабые полосы при $\Delta\nu$ 233–243, 863–879; 1081–1167 см⁻¹ (полоса *x*); 1612–1627 (полоса *D'*); 2449–2482 (полоса *x+D*); 2909–2934 (полоса *D+G*) и 3221–3248 см⁻¹ (полоса *2D'*). На рис. 2, а, б, (кривые 1) показан спектр КР одного из образцов УНС.

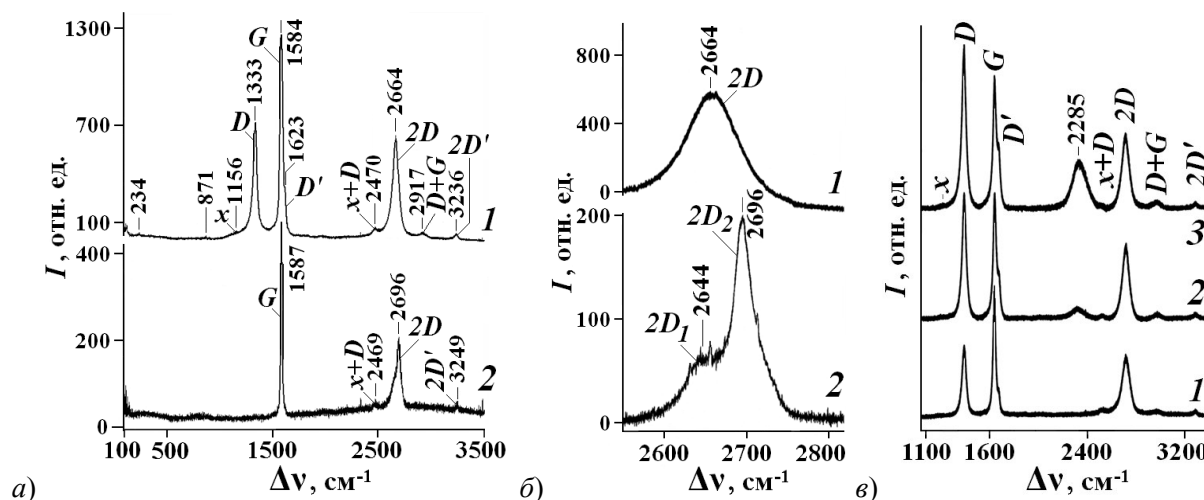


Рис. 2. Спектры КР: а, б) 1 – УНС (структура Si/C₃/УНС); 2 – пиролитического графита; в) УНС (1 – Si/C₃/УНС; 2 – Si/C₃/УНС/УНС; 3 – Si/C₃/УНС/П_{см-2}/УНС).

Спектры КР УНС сравнивались с аналогичными спектрами высокоориентированного пиролитического графита (рис. 2, а, б, кривые 2). Полоса *2D* графита состоит из двух компонент *2D*₁ и *2D*₂ (рис. 2, б), интенсивность которых пропорциональна интенсивности полосы *G*. Отличие полосы *2D* в спектрах КР УНС от полосы *2D* графита вызвано значительным искривлением отдельных областей атомных слоев {0001} графита, что нарушает атомные связи в слоях и между слоями. Полоса *2D* УНС симметрична (рис. 2, б, кривая 1), что характерно для графена. На спектрах КР УНС, подвергнутых термообработки при > 600°C, проявляется широкая полоса при $\Delta\nu$ 2262–2286 см⁻¹ ($\Delta\nu_{1/2} = 120\text{--}160$ см⁻¹). Вторичные УНС характеризовались наличием полосы при $\Delta\nu$ равном 2285 см⁻¹, которая отсутствовала, у первичных УНС. У вторичных УНС, выращенных с использованием П_{см-2}, интенсивность полосы при $\Delta\nu$ 2285 см⁻¹ увеличилась почти в 4 раза (рис. 2, в).

В зависимости от степени искажений и деформации пластины УНС, представляющие собой кристаллиты, состоящие из доменов графита, можно рассматривать как набор слоев графена. Если рассматривать кристаллиты УНС как пластины графита, то их толщина, рассчитанная по соотношению I_D/I_G в спектрах КР составила 3,3–9,9 нм, что близко к значениям размера областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, рассчитанному по рентгенограммам. С учетом межплоскостного расстояния графита в направлении $\langle 0001 \rangle$, равного 0,335 нм, можно утверждать о наличии в пластинах УНС ~9–30 слоев графена.

Характеристики автоэмиссионных катодов

Автоэмиссия УНС удовлетворительно описывается теорией Фаулера и Нордгейма. В частности эмиссионные свойства слоев УНС фактически зависят от взаимного расположения и геометрических параметров отдельных кристаллитов. Для таких слоев автоэмиссия возникает из-за усиления электрического поля на концах вертикально ориентированных к поверхности подложки наностенок. Коэффициент усиления поля для таких структур может быть оценен величиной $(1-5) \cdot 10^2$, а плотность эмиссионных центров – $10^5-10^6 \text{ см}^{-2}$. Были проведены исследования ВАХ и кривых старения УНС в составе слоистых структур Si/C₃/УНС, Si/ППА/УНС, Si/ОМ/Ti(Ni)/УНС, Si/C₃/УНС/УНС, Si/C₃/УНС/Ni/УНС и Si/C₃/УНС/П_{СМ}/УНС. Эмиссионные характеристики катодов зависели от особенностей фазового состава и строения УНС. Типичная ВАХ автоэмиссионных катодов, содержащих один слой УНС, показана на рис. 3,а. Использование ОМ увеличивало площадь эмитирующих УНС, что приводило к уменьшению порога эмиссии (рис. 3,б). Чтобы не вносить изменения в характеристики автоэмиссионных катодов, измерения эмиссионных характеристик структур Si/УНС и Si/ОМ/Ti/УНС проводили в течение короткого периода по времени (1–2 мин) и вплоть до незначительных плотностей тока $J = 20-40 \text{ мА/см}^2$.

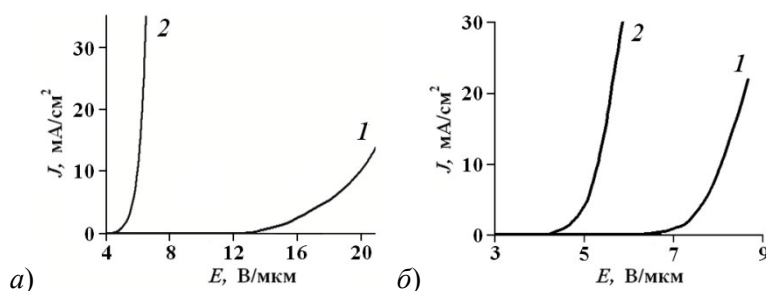


Рис. 3. ВАХ, полученные от слоистых структур: а) Si/C₃ (1), Si/C₃/УНС (2) (условия измерений: $\Delta = 500 \text{ мкм}$, $f = 50 \text{ Гц}$, $\tau = 20-30 \text{ мкс}$); б) Si/УНС (1) и Si/ОМ/Ti/УНС (2) (условия измерений: $\Delta = 160-200 \text{ мкм}$, $f = 50 \text{ Гц}$, $\tau = 20-25 \text{ мкс}$).

Хранение автоэмиссионных катодов на воздухе (при изменениях давления, температуры и влажности) приводит к ухудшению их эмиссионных свойств. До эмиссионных испытаний пластины УНС покрыты адсорбированными молекулами углеводородов, которые препятствуют адсорбции молекул из воздушной смеси. Обычно, для восстановления эмиссионных свойств катодов достаточно их отжечь при температуре $< 720 \text{ К}$. У УНС, прошедших эмиссионные испытания в вакууме, адсорбированные углеводороды исчезают, а при контакте с воздухом адсорбированные молекулы накапливаются уже из воздуха (вода, азот и другие), что приводит к значительному ухудшению эмиссионных характеристик. Методом восстановления эмиссионных свойств УНС является их повторное выращивание.

Использование люминофорного экрана – анода в диодной ячейке при эмиссионных испытаниях позволило оценивать однородность H автоэмиссионного тока по поверхности катода. $H = 100 \cdot V - 33$, где V – коэффициент вариации по выборке со всех пикселей растрового изображения снятого с экрана при фиксированных значениях E и J . V рассчитывается по формуле: $V = \sigma / \bar{X}$, где σ – среднее квадратичное, а \bar{X} – среднее линейное отклонения по выборке. Известно, что однородность выборки считается хорошей, если $V \leq 33\%$ ($H \leq 0\%$). У образцов с вторичным слоем УНС при $E = 4,4 \text{ В/мкм}$ и $J = 32,3 \text{ мА/см}^2$ наилучшая

однородность наблюдалась с использованием P_{CM} ($H = -13\%$) (без P_{CM} $H = -10\%$). В тоже время для образцов с первичной УНС при $E = 9,1$ В/мкм и $J = 32,3$ мА/см² однородность $H > 10\%$.

Установлено, что на ВАХ автоэмиссионных катодов с УНС влияет рельеф и состав положки, и не влияет толщина УНС (рис. 4,а). Поведение кривых старения для образцов с вторичным слоем УНС (рис. 4,б) показало их асимптотическое сближение после 6-и часовых испытаний. Скорости старения на последнем часе испытаний у обоих образцов оказались не выше 10 В/ч. Хотя образец с P_{CM} (кривая 2 на рис. 4,б) оказался менее высоковольтным, чем образец без P_{CM} (кривая 1 на рис. 4,б), скорость старения V_2 за 6 часов у образца с P_{CM} оказалась выше: $V_1 = 5$ В/ч, $V_2 = 25$ В/ч. Более высоковольтный образец без P_{CM} показал лучшую стабильность при длительной работе на постоянном стабилизированном токе 10 мА.

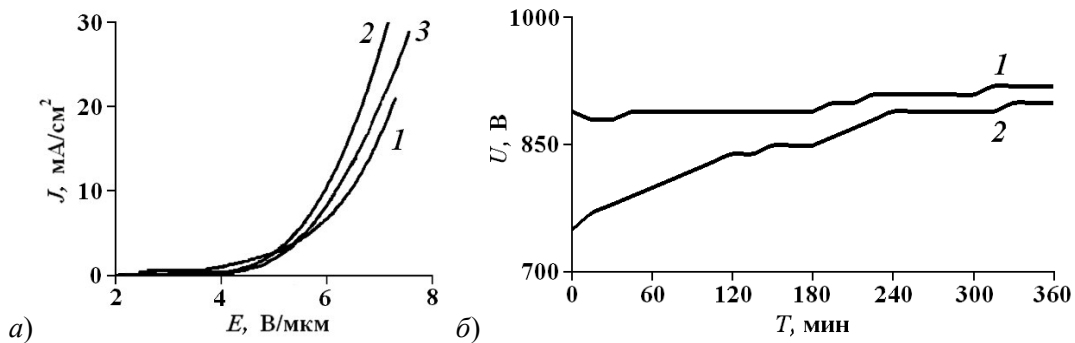


Рис. 4. а) ВАХ, полученные от слоистых структур: Si/OM/Ni/УНС (толщина УНС: 1 – 0,7 мкм; 2 – 1,4 мкм; 3 – 2 мкм) (условия измерений: $\Delta = 200$ мкм, $f = 50$ Гц, $\tau = 20\text{--}25$ мкс). б) Кривые старения слоистых структур Si/C₃/УНС/УНС (1) и Si/C₃/УНС/P_{CM-2}/УНС (2) (условия измерений: анод – медная пластина, $\Delta = 130$ мкм, постоянный стабилизированный ток 10 мА).

Поле вокруг острого проводника усиливается и может быть представлено, как $\beta \cdot E_0$, где β – коэффициент усиления поля вблизи одиночного автоэмитера, приблизительно равный аспектному числу (высота/поперечный размер) проводника, E_0 – напряженность идеального электрического поля равная U/Δ . В предположении того, что все центры эмиссии имеют одинаковый размер, зависимости на диаграммах ФН представляют собой прямые $y=Bx+C$, где $x=1/E$, $y=\ln(J/E^2)$, C – отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат, B – тангенс угла наклона прямой, пропорциональный β . Примеры ВАХ и диаграмм ФН приведены на рис. 5 и 6. Для рассматриваемых УНС кривые на диаграммах ФН представляют собой кусочно-линейные функции, на линейных отрезках которых закон ФН выполняется с большой точностью. Последнее объясняется большим разбросом высот наноэммитеров (пластины УНС) в диапазоне (500 нм – 8 мкм) при малом разбросе толщин (6,8–9,5 нм). Можно считать, что на небольших интервалах E , ток генерируют только эмиссионные центры с одинаковыми высотами, а вклад остальных в результирующий ток незначителен.

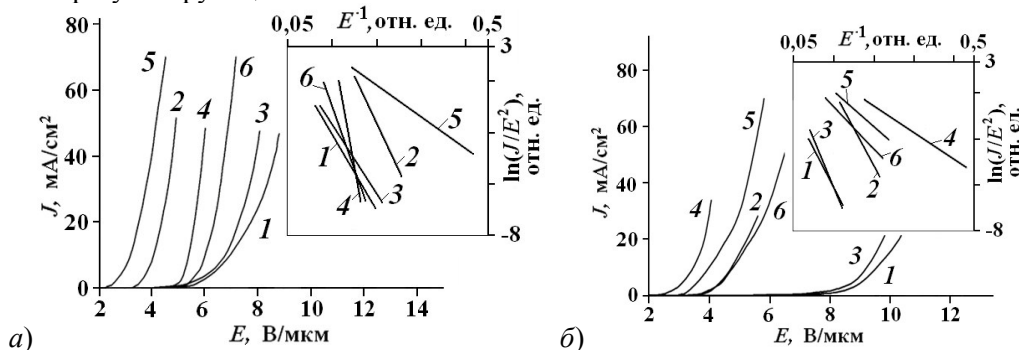


Рис. 5. ВАХ и диаграммы ФН (на врезке), полученные от слоистых структур: а) Si/C₃/УНС (1, 2) и от тех же образцов после наращивания второго слоя УНС (структуры Si/C₃/УНС/УНС (3,5) и Si/C₃/УНС/P_{CM-1}/УНС (4,6)). Кривые 1–4 получены при измерении в импульсном режиме, а 5, 6 – постоянном; б) тоже, что и в а), но с промежуточным слоем P_{CM-2}.

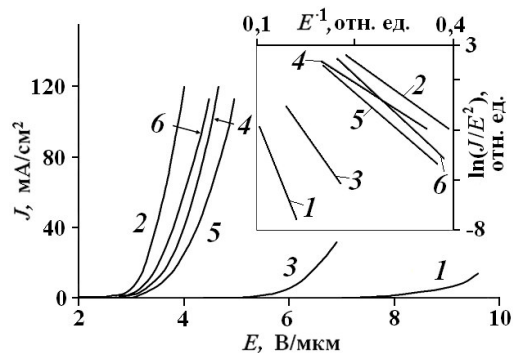


Рис. 6. ВАХ и диаграммы ФН (на врезке), полученные от слоистых структур: а) Si/C₃/УНС (1, 2) и от тех же образцов после наращивания второго слоя УНС (структуры Si/C₃/УНС/УНС (3,5) и Si/C₃/УНС/Ni/УНС (4,6)). Кривые 1–4 получены при измерении в импульсном режиме, а 5, 6 – постоянном (толщина пленки Ni ~10 нм).

Поскольку в работе не обсуждается сложная динамика, собственно, автоэмиссионного процесса, а исследуется только влияние нанесения дополнительных слоев на автоэмиссионные свойства слоя УНС пластинчатого строения, при анализе величин β и S_0 принята упрощенная схема формирования данных. Относительное сравнение величин проводилось по зависимостям на диаграммах ФН, которые аппроксимировались прямыми. Подобная схема позволила выявить тенденции в изменении величин β и $S_0 = C \cdot \ln(D_E) - S_0 = 1,28$ на качественном уровне (D_E – плотность эмиссионных центров, пропорциональная $\exp(C)$). ВАХ, представленные на рис. 5 и 6, указывают на улучшение (восстановление) эмиссионных свойств при повторном выращивании УНС с использованием пленки Ni или П_{СМ} и, в меньшей степени, без промежуточных слоев.

Заключение

УНС представляют собой пористый материал, состоящий из изогнутых пластинчатых форм кристаллитов углеродного материала толщиной ~3–10 нм, которые можно рассматривать как набор слоев графена. УНС получали из газовой смеси H₂ и CH₄, активированной тлеющим разрядом постоянного тока. Ряд образцов были приготовлены последовательным наращиванием двух слоев УНС. Второй слой УНС наращивали как на первом слое, так и на поверхности пленок Ni или солей металлов группы железа (Fe(NO₃)₃, Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂), сформированных на первом слое УНС. ВАХ и кривые старения указывают на улучшение эмиссионных свойств при повторном выращивании УНС. Обработка УНС перед выращиванием второго слоя улучшает функциональные свойства автоэмиссионных катодов.

Литература

1. Tzeng Y., Chen C-L., Chen Y-Y., Liu C-Y. Carbon nanowalls on graphite for cold cathode applications // *Diamond and Related Materials*. 2010. V. 19 (2–3). P. 201–204.
2. Wang H-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A. Growth of a three dimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission devices // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 4483–4488.
3. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Самойлович М.И., Багдасарян А.С. Влияние лазерного облучения и термической обработки на строение и автоэмиссионные свойства углеродных наностенок // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2017. № 3. С. 16–26.
4. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., and Geim A.K. Raman spectrum of graphene and graphene layers // *Physical review letters*. 2006. V. 97. 187401.
5. Thornton J.Di-M. Carbon Nanowalls: Processing, Structure and Electrochemical Properties. A dissertation submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University. 2011. P. 55.