

11;12

Низкопороговая автоэлектронная эмиссия из углеродных нанокластеров, полученных методом холодной деструкции графита

© Г.Н. Фурсей, В.И. Петрик, Д.В. Новиков

Научно-исследовательский центр электрофизических проблем поверхности Санкт-Петербургского государственного университета телекоммуникаций им. проф. Бонч-Бруевича,
191186 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: fursey@airnet.ru

(Поступило в Редакцию 3 июля 2008 г.)

Изучены характеристики автоэлектронной эмиссии из углеродных нанокластеров (графенов, нанотрубок, а также их композиций с микроалмазами), полученных методом холодной деструкции природного графита. Методами полевой эмиссионной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции изучена структура покрытия углеродных нанокластеров на вольфрамовом катоде. Показано, что высокоинтенсивная и стабильная полевая эмиссия характеризуется низким по полю порогом возбуждения. Обсуждается механизм низкопороговой эмиссии из углеродных нанокластеров.

PACS: 36.40.Cg, 61.46.+w, 68.37.Vj, 79.70.+q

Введение

В настоящей работе исследованы характеристики автоэмиссионного катода (АЭК), активными элементами которого являются нанокластеры углерода, полученные уникальным и высокопроизводительным методом холодной деструкции природного графита [1].

В последнее десятилетие проявляется исключительно высокий интерес к АЭК (автоэлектронным эмиттерам), изготовленным из наноуглеродных материалов — наноалмазов, алмазоподобного углерода, фуллеренов и нанотрубок углерода. Этот интерес обусловлен тем, что на базе углеродных АЭК возможно создание целого ряда систем вакуумной нано- и микроэлектроники: активных элементов интегральных схем, низковольтных автоэмиссионных дисплеев, устройств СВЧ, точечных источников электронов и т. д. [2–4].

Нанокластеры углерода являются самоорганизующимися структурами, что позволяет создавать матрицы высокоэффективных АЭК, работающие на принципе одновременной эмиссии неупорядоченных эмиссионных центров с высокой плотностью распределения порядка $10^6–10^8 \text{ см}^{-2}$. Технология создания таких АЭК является более дешевой и эффективной по сравнению с традиционным способом получения многоострижных („спиндовских“) АЭК [2,5]. Основная задача состоит в обеспечении высокой однородности и эффективности эмиссионных центров вдоль поверхности.

В последнее время проявляется особый интерес к графенам — плоским поляидерным молекулам с двумерной упорядоченностью атомов углерода, соответствующей упорядоченности атомов на базальной грани кристалла графита. Графеновые кластеры являются крайне неравновесными структурами с большой площадью удельной поверхности и высокой концентрацией оборванных химических связей, что определяет их особые физико-химические, в том числе эмиссионные, свойства.

До сих пор получение графенов являлось исключительно трудоемким процессом, сводящимся к прецизионному отделению друг от друга отдельных плоскостей в кристалле графита. Одним из авторов настоящей работы, проф. В.И. Петриком, разработан эффективный и высокопроизводительный способ получения графенов, нанотрубок углерода (в том числе ветвящихся и с открытыми концами), а также продуктов из хаотического срачивания при так называемой холодной деструкции природного графита [1].

Холодная деструкция графита заключается в автокаталитическом взрывообразном отделении отдельных атомных углеродных слоев в результате распада химических соединений, введенных в межслоевые пространства графитовой матрицы. Она приводит к образованию так называемой углеродной смеси высокой реакционной способности (УСВР), содержащей нанокластеры углерода и имеющей большую удельную поверхность порядка $(1.2–1.6) \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$. Уникальные свойства УСВР позволяют использовать ее для получения высокоэффективных АЭК.

Уникальной особенностью автокатодов, изготовленных на основе углеродных нанокластеров, является низкий порог возбуждения автоэлектронной эмиссии (АЭЭ). Низкий порог наблюдается практически для всех „наноуглеродных“ эмиттеров и соответствует электрическим полям, на два-три порядка более низким, чем для металлов и полупроводников [2,6]. Это совершенно необычный эффект, поскольку работа выхода, измеренная, в частности, для графита, достаточно высока (по наиболее надежным измерениям составляет около 5 eV [4]). Обобщение известных экспериментальных данных позволяет назвать этот эффект низкопороговой полевой эмиссией из нанокластеров углерода [2–6]. Следует особо отметить, что имеются веские основания считать низкопороговую АЭЭ более общим явлением, связанным со структурными особенностями

нанометровых кластеров и присущим широкому классу материалов [7].

Цель настоящей работы — исследование структурных и автоэмиссионных характеристик автокатодов, полученных с использованием углеродной смеси УСВР — продукта холодной деструкции природного графита.

Методическая часть

В работе использовались два типа автокатодов. Образец первого типа представлял собой эмитирующую поверхность в виде покрытия, полученного на вольфрамовом электроде из суспензии УСВР в N-метилпирролидоне. Суспензия в качестве связующего содержала 8% полиэфиримида. После осаждения и высушивания при 330 К в течение 2 суток рабочее покрытие имело толщину 50–80 мкм. Далее образец прогревался в вакууме $1.33 \cdot 10^{-5}$ Па при 720 К в течение 5 h.

Образец второго типа представлял собой АЭК цилиндрической формы (диаметр 1 см, высота 2–3 мм), полученный прессованием смеси УСВР. С целью создания диэлектрических включений, формирующих границы раздела между низко- и высокопроводящей фазами, в состав УСВР дополнительно вводились микроалмазы.

Для изучения структуры поверхности образцов АЭК и составляющих их углеродных нанокластеров использовались методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, а также электронной дифракции.

Эмиссионные характеристики АЭК исследовались методом автоэмиссионной микроскопии. Анодом и коллектором электронов служил проводящий слой SnO₂, нанесенный на люминесцентное стекло экрана. Расстояние анод-катод составляло 3 мм, измерения проводились в вакууме $2 \cdot 10^{-7}$ Па.

Результаты и их обсуждение

По данным просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции, порошок УСВР состоит главным образом из графеновых кластеров — плоских кристаллических образований ромбоэдрической сингонии, имеющих размеры от одного до десяти мкм (рис. 1, *a*). Во многих случаях края графеновых плоскостей свернуты в многостенные нанотрубки с открытыми концами (рис. 1, *a*). Наряду с нанотрубками, находящимися в начальной стадии формирования, имеются отдельные одностенные и многостенные трубки. Особо следует отметить наличие в УСВР ветвящихся нанотрубок (рис. 1, *b*) и нанотрубок с открытыми концами (рис. 1, *c*). Такие нанотрубки представляют большой интерес для создания активных элементов интегральных микросхем [4].

На рис. 1, *d, e* представлены электронные микрофотографии поверхности образцов АЭК первого и второго типов.

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) в координатах Фаулера–Нордгейма представлена на рис. 2. Линейность ВАХ сохраняется в пределах четырех–пяти порядков изменения эмиссионного тока. Последнее позволяет сделать заключение о туннельном механизме электронной эмиссии. Наиболее важным экспериментальным фактом является то, что эффективная АЭЭ наблюдается в поле, более чем на два порядка меньшем, чем для металлов и полупроводников. Порог возбуждения АЭЭ (при токе 1 нА) соответствует средней напряженности электрического поля для макроскопического образца 10^5 В/м. Расчетная средняя плотность тока по поверхности катода составляет $(0.5–1) \cdot 10^{-3}$ А/см². С учетом микрошероховатости поверхности, оцененной из электронно-микроскопических данных (рис. 1, *d*), максимальное усиление поля не может быть более 10 крат. Таким образом, напряженность электрического поля, создаваемая внешним напряжением на поверхности микровозвышенностей, оказывается, по меньшей мере, на два порядка ниже порогового значения, необходимого для возбуждения автоэмиссии из металлов и полупроводников.

На рис. 3 представлено автоэмиссионное изображение для композиционного углеродного материала (рис. 1, *e*), содержащего графены и микроалмазы. Изображение представляет собой систему высокоинтенсивных дискретных пятен — эмиссионных центров, сконцентрированных на границах алмазных зерен.

В настоящее время можно выделить несколько подходов для объяснения низковольтной автоэлектронной эмиссии пространственных структур на основе нанокластеров углерода.

Можно констатировать, что высокий геометрический β -фактор усиления поля не объясняет уникальных эмиссионных характеристик полевых эмиттеров на основе нанокластеров углерода [2,6]. Этот результат согласуется с данными экспериментов по модификации поверхности „наноуглеродных“ автокатодов лазерным облучением [8], которые выявляют отсутствие корреляций между геометрическими и автоэмиссионными характеристиками.

Для объяснения механизма автоэмиссии из алмазоподобных пленок было высказано предположение о существовании отрицательного электронного сродства поверхности таких пленок [9]. Позднее было показано, что снижение порогового поля, необходимого для возбуждения эмиссии, наблюдается не только для алмазоподобного углерода, но и для ряда других углеродных материалов, таких как пленки и покрытия на основе нанотрубок и фуллеренов, а также для некоторых широкозонных полупроводников [10]. Кроме того, в этой интерпретации не получает объяснений отсутствие повышенной эмиссионной способности для макрокристаллов алмаза и снижение порога эмиссии при переходе от микрокристаллической к нанокристаллической структуре алмазоподобных пленок [11].

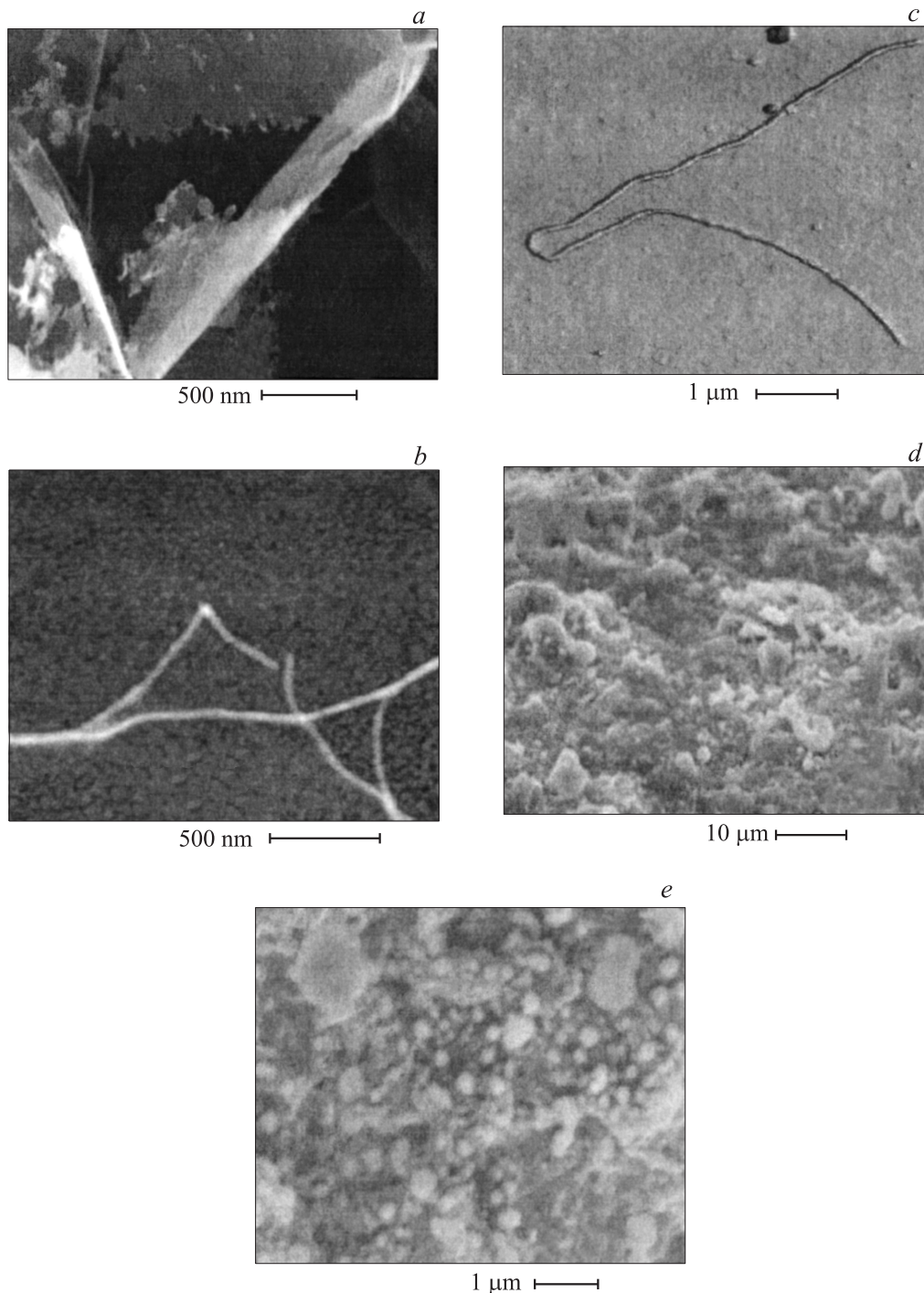


Рис. 1. *a* — графеновый нанокластер. Край плоскости сворачивается в трубку; *b* — ветвящаяся нанотрубка; *c* — нанотрубка с открытыми концами; *d* — поверхность АЭК первого типа; *e* — поверхность АЭК второго типа.

Для объяснения низкого порога возбуждения АЭЭ часто используется концепция определяющей роли мест с локально пониженной работой выхода электронов [4]. В качестве эмиссионных центров могут работать топологические дефекты, связанные с потерей атомов углерода в каркасе структуры, приобретением структурой атомов других элементов, взаимным влиянием элементов наноструктуры и особенностями гео-

метрии нанокластеров. В работе [12] путем прямых квантово-химических расчетов показано, что величина эмиссионного тока из графитовых слоев должна существенно возрастать вблизи дефектов (вакансий) в узлах атомарной решетки, при этом работа выхода определяется спецификой локальной электронной структуры, созданной оборванными связями. Аналогичные расчеты модельных структур отдельных и связанных между со-

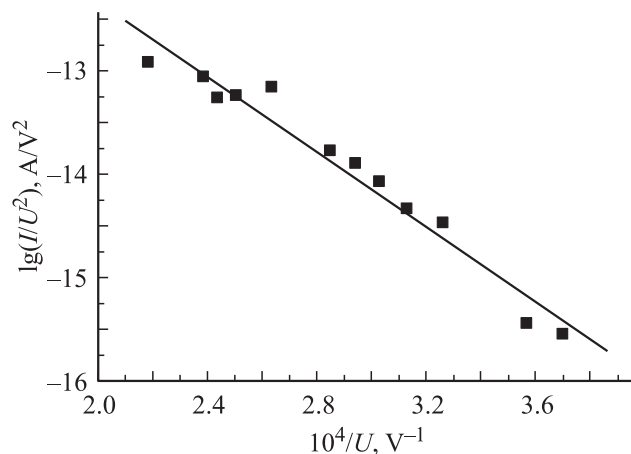


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика АЭЖ первого типа.

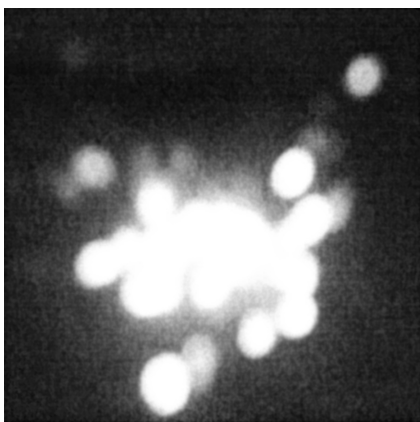


Рис. 3. Автоэмиссионное изображение АЭЖ второго типа.

бой фуллеренов и нанотрубок показывают, что такие структуры обладают пониженным по сравнению с графитом потенциалом ионизации и, следовательно, работой выхода электронов [12].

Рахимовым с сотр. [11] на примере алмазоподобных пленок предложен механизм автоэлектронной эмиссии, имеющей место на стыке проводящей и непроводящей фаз. В основе предложенного механизма лежит представление об усилении проводящими межкристаллическими „ребрами“ локального электрического поля на границе непроводящих нанокристаллических зерен. Проводящая фаза графитоподобного углерода формируется атомами в sp^2 -гибридизованном состоянии, кристаллические алмазоподобные зерна содержат атомы углерода в sp^3 -гибридизованном состоянии. Степень кластеризации и беспорядка островков sp^2 -фазы определяет совокупность автоэмиссионных свойств пленок.

В работах [2,6,13] был предложен новый подход, объясняющий низкие значения электрических полей, при которых наблюдается полевая эмиссия из углеродных нанокластеров. В основе подхода лежит гипотеза о формировании в приповерхностной области (0,2-1 nm)

эмиттера отрицательного заряда, образующегося на глубоких ловушечных состояниях в запрещенной зоне [14], дефектах, а также при поляризации адсорбированных дипольных молекул примесей. Зарядка таких ловушечных состояний приводит к резкому усилению электрического поля вблизи поверхности эмитирующих центров. Существование поверхностных электронных состояний, служащих источниками эмитируемых электронов, недавно обнаружено по дополнительному пику на кривых распределения эмитирующих электронов по энергиям [15]. Проведенные для алмазоподобных пленок расчеты показали [13], что при концентрации таких ловушек порядка 10^{16} cm^{-3} локальная напряженность поля вблизи поверхности нанокластеров может превосходить 10^7 V/cm даже в отсутствие внешнего напряжения.

Общие закономерности в автоэмиссионных свойствах различных углеродных нанокластеров свидетельствуют о едином механизме АЭЭ, связанном со структурными и электронными свойствами нанокластеров, а также особенностями транспортировки электронов в вакуум в гетерофазной системе, локальные свойства которой определяются топологическим и композиционным порядком упаковки атомов. Подобные квантоворазмерные эффекты определяют механизм полевой эмиссии полупроводниковых гетероструктур с самоорганизующимися нанокластерами одного полупроводника (квантовыми точками) на поверхности другого [16].

Выводы

Углеродная смесь УСВР, синтезируемая в ходе холодной деструкции графита, может быть успешно использована для изготовления высокоэффективных автокатодов.

Механизм низкопороговой автоэмиссии из нанокластеров углерода, в том числе графенов и нанотрубок, не может быть объяснен чисто геометрическим усилением напряженности электрического поля или отрицательным электронным средством, предсказываемым для алмазоподобных материалов.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 07-02-00372 и 06-08-00339.

Список литературы

- [1] *Petrick V.I.* Patent № 2128624 Russia.
- [2] *Fursey G.N.* Field emission in vacuum microelectronics. NY: Kluwer Academic—Plenum Publishers, 2005. 205 p.
- [3] *Fursey G.N.* // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 215. N 1–4. P. 113–134.
- [4] *Гуляев Ю.В., Сеницын Н.И., Торгашов Г.В.* и др. // Радиотехника и электроника. 2003. Т. 48. № 11. С. 1399–1409.
- [5] *Brodie I., Spindt C.A.* // Adv. Electron. El. Phys. 1992. Vol. 83. P. 1–106.
- [6] *Fursey G.N., Novikov D.V., Dyuzhev G.A., Kocheryzhnikov A.V., Vassiliev P.O.* // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 215. N 1–4. P. 135–140.

- [7] *Frolov V.D., Karabutov A.V., Pimenov S.M., Konov V.I.* // *Ultramicroscopy*. 2003. Vol. 95. N 1–4. P. 99–105.
- [8] *Образцов А.Н., Волков А.П., Михеев Г.М.* и др. // *ЖТФ*. 2005. Т. 75. Вып. 6. С. 136–139.
- [9] *Robertson J.* // *J. Vac. Sci. Technol. B*. 1999. Vol. 17. N 2. P. 659–665.
- [10] *Fursey G.N., Baskin L.M.* // *Микроэлектроника*. 1997. Т. 26. № 2. С. 117–122.
- [11] *Рахимов А.Т., Самородов В.А., Солдатов Е.С.* и др. // *Поверхность*. 1999. № 7. С. 47–52.
- [12] *Araidaí M., Nakamura Y.* // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70. P. 245 410–245 425.
- [13] *Баскин Л.М., Фурсей Г.Н., Иванов-Омский В.И.* и др. // Сб. тех. Междунар. конф. по физике диэлектриков. СПб., 1997.
- [14] *Baskin L.M., Fursey G.N.* // *Proc. 13th ISDEIV*. Paris, 1988. Pt 1. P. 31.
- [15] *Лобанов В.М.* *ЖТФ*. 2005. Т. 75. Вып. 11. С. 92–95.
- [16] *Dadykin A.A., Kozyrev Y.N., Litvin Y.M.* et al. // *Proc. 4th Int. Vacuum Electron Source Conf. Saratov, Russia*, 2002. P. 53–54.