

## Исследование морфологии нанокристаллического графитового автокатода, выращенного на алмазной сетке

© В.А. Кривченко, А.А. Пилевский, А.Т. Рахимов,  
Н.В. Суетин, М.А. Тимофеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Научно-исследовательский институт ядерной физики  
им. Д.Б. Скобельцына, Москва  
E-mail: victi81@mail.ru

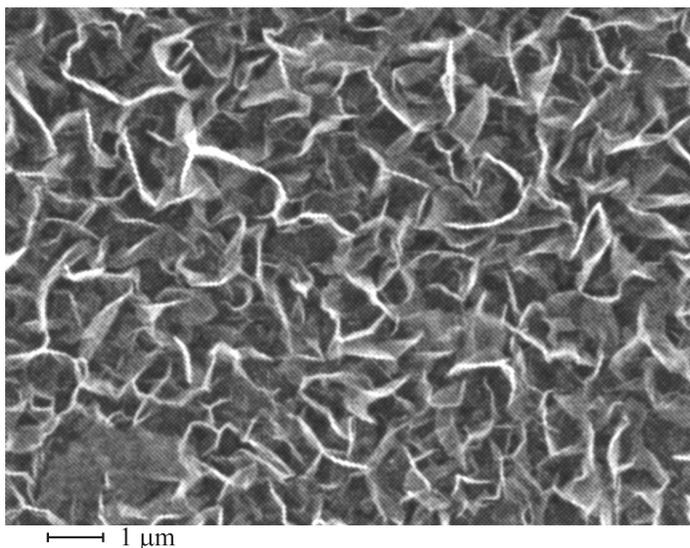
Поступило в Редакцию 13 июля 2009 г.

С целью выяснения природы эмиссионных центров была исследована морфология нанокристаллических графитовых автокатодов, выращенных на поверхности поликристаллической алмазной сетки. Были обнаружены ленточные и цилиндрические углеродные структуры, имеющие более высокое аспектное отношение по сравнению с микроребрами, образующими поверхность автокатада.

В работах [1–3] сообщалось о создании материала на основе углерода, обладающего высокими характеристиками автоэлектронной эмиссии (плотность автоэмиссионного тока превышала  $1 \text{ A/cm}^2$ ). Было обнаружено, что материал автокатада, названный нанокристаллическим графитом (НКГ), представляет собой структуру, состоящую из неупорядоченного множества микроребер графита с характерным размером  $\sim 1 \mu\text{m}$  и толщиной менее  $10 \text{ nm}$ . Поскольку автоэмиссионные катоды с такими характеристиками являются перспективным материалом для использования в целом ряде приложений (компактные рентгеновские источники, сенсоры, автокатоды в СВЧ-приборах), то НКГ пленки стали активно исследоваться и, в частности, развиваться различные методики их синтеза (например, [4,5]). Однако ни в одной из работ не были достигнуты эмиссионные характеристики, полученные в [1–3]. Кроме того, в работе [3] было показано, что автоэлектронная эмиссия (даже при плотностях тока более  $1 \text{ A/cm}^2$ ) идет не со всех ребер,

а лишь с определенных мест — центров эмиссии. При этом плотность эмиссионных центров была на 2–3 порядка меньше плотности микроребер. Эти особенности можно объяснить тем, что в составе НКГ пленок на фоне микроребер вырастают редко расположенные наноуглеродные структуры с более высоким аспектным отношением (отношение длины к поперечному размеру) по сравнению с большинством микроребер. Исследование морфологии НКГ пленок методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и обнаружение структур с высоким аспектным отношением является целью данной работы.

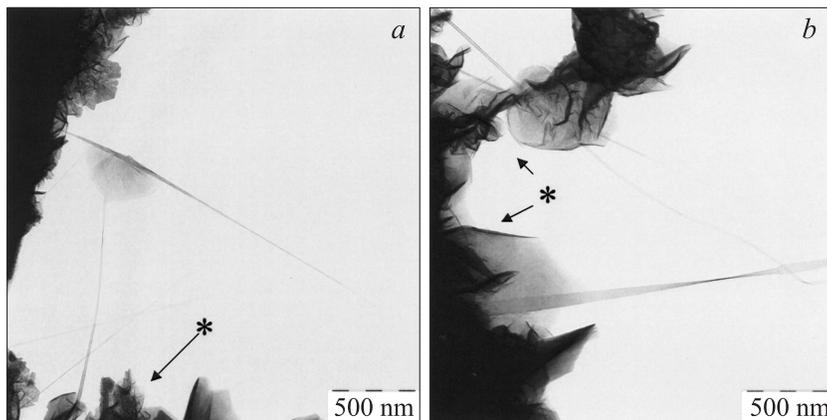
НКГ пленка была выращена методом плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока в смеси водорода и метана [3]. В качестве подложки для роста НКГ пленки использовалась поликристаллическая алмазная сетка, легированная бором [6]. Поле синтеза алмазной сетки часть расположенной под ней кремниевой подложки стравливалась в смеси HF и HNO<sub>3</sub>, так что центральная часть сетки общей площадью 3 mm<sup>2</sup> оказывалась в подвешенном состоянии. Толщина сетки составляла 9 μm. Прозрачность сетки составляла 30%. Подготовленный таким образом образец использовался в качестве подложки для синтеза НКГ пленки. Выбор поликристаллической алмазной сетки в качестве подложки был продиктован тем, что такая сетка позволяет исключить влияние каталитических процессов на синтез НКГ пленки. Кроме того, рост НКГ пленки по поверхности сетки происходил изотропно, включая области внутри ячеек сетки. Это позволило исследовать морфологию НКГ пленки методом ПЭМ, не подвергая образец дополнительной обработке. На рис. 1 представлено изображение НКГ пленки. Видно, что пленка сформирована графитовыми ребрами, ориентированными нормально к поверхности подложки. Характерный размер ребер порядка 1 μm, а толщина несколько нанометров. При более детальном исследовании областей внутри ячеек сетки методом ПЭМ во многих местах помимо микроребер были обнаружены структуры, напоминающие по форме как нанотрубки диаметром 5–50 nm, так и ленты с шириной порядка 30–10 nm (рис. 2). Высота обнаруженных структур существенно превосходит высоту микроребер. В свою очередь плотность расположения структур на поверхности пленки существенно меньше плотности микроребер. Кроме того, исследования элементного состава НКГ пленки методом рентгенофлуоресцентного анализа не выявило наличия металлов или других элементов, кроме



**Рис. 1.** Изображение НКГ, выращенной на поверхности поликристаллической алмазной сетки, полученное с помощью СЭМ.

углерода. Таким образом, впервые обнаружены нитевидные углеродные структуры (НУС), имеющие форму нанолент и нанотрубок и растущие без использования катализатора в процессе синтеза НКГ пленки, производимого методом плазмохимического осаждения. При этом остаются открытыми следующие вопросы: каков механизм роста обнаруженных НУС, какова их внутренняя структура, и почему их рост происходит анизотропно со скоростью, превышающей скорость роста микроребер.

Для исследования характеристик автоэлектронной эмиссии алмазная сетка с выращенной на ней НКГ пленкой помещалась в сборку внутри высоковакуумной камеры так, что плоскопараллельной металлической анод располагался только над поверхностью подвешенной сетки на расстоянии  $150\ \mu\text{m}$ . Измеренная вольт-амперная характеристика (ВАХ) представлена на рис. 3, а. Известно, что автоэмиссионные свойства углеродных наноматериалов могут быть описаны уравнением



**Рис. 2.** Изображения вискеров на фоне НКГ пленки, выращенной внутри ячеек поликристаллической алмазной сетки, полученные с помощью ПЭМ; *a* — пример вискера с трубчатой формой, *b* — вискер в форме ленты; \* — микроребра на поверхности поликристаллической алмазной сетки.

Фаулера–Нордгейма [7], имеющего вид:

$$I = S \cdot 1.55 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{\varphi \cdot t(y)^2} \exp \left[ -6.85 \cdot 10^7 \frac{\varphi^{3/2}}{E} \nu(y) \right],$$

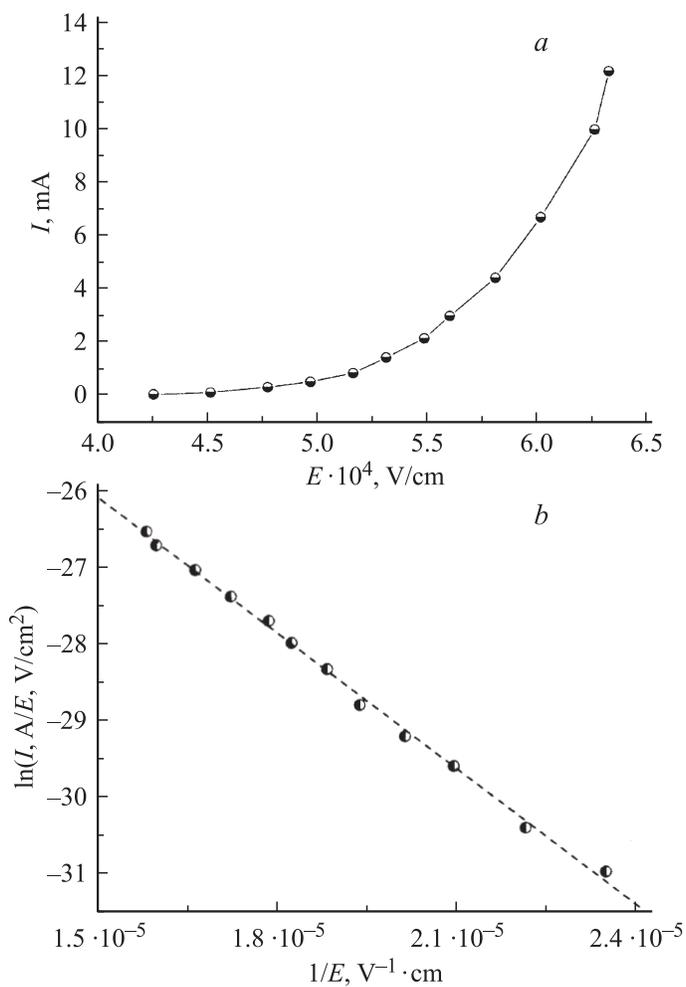
где  $I$  — автоэмиссионный ток,  $S$  — общая площадь эмиссионных центров,  $E$  — электрическое поле вблизи центра автоэмиссии ( $I$ ,  $S$ ,  $E$  в А, см<sup>2</sup> и В/см соответственно),  $\varphi$  — работа выхода электрона из проводника, которую для углерода можно принять равной 5 eV,  $t(y)$  и  $\nu(y)$  — табулированные функции, которые были приравнены к единице, где

$$y = 3.79 \cdot 10^{-4} \cdot (\sqrt{E})/\varphi.$$

Как известно, поле вблизи острого проводника искривлено и усилено и может быть представлено как

$$\beta \cdot E_0,$$

где  $\beta$  — коэффициент усиления поля вблизи острого края, который можно приближенно считать равным отношению высоты проводника к



**Рис. 3.** *a* — вольт-амперная характеристика НКГ пленки, *b* — вольт-амперная характеристика, изображенная на (*a*), в координатах Фаулера–Нордгейма; пунктирная линия — аппроксимация данных кривой:

$$Y = -59 \cdot 10^4 \cdot X - 17.$$

его поперечному размеру, а  $E_0$  — идеальное поле, которое определяется как отношение приложенного между катодом и анодом напряжения к расстоянию между катодом и анодом. Следует заметить, что  $\beta$  и  $S$  заранее неизвестны, а их значения могут быть найдены из ВАХ, представленной в координатах Фаулера–Нордгейма (рис. 3, *b*). Наклон кривой позволяет определить  $\beta$ , а величина смещения кривой относительно оси ординат позволяет найти  $S$ . Так, в данной работе параметр  $\beta$  принимает значение 1300. Это соответствует значению аспектного отношения для обнаруженных НУС. Учитывая то, что в среднем высота НУС принимает значение  $2\ \mu\text{m}$ , можно приблизительно оценить площадь единичного центра эмиссии как  $1.8 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^2$ . Общая площадь центров эмиссии  $S$  найдена равной  $4 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}^2$ . Следовательно, плотность эмиссионных центров на поверхности автокатода принимает значение  $2.1 \cdot 10^7\ \text{cm}^{-2}$ . Это также соответствует результатам, полученным нами ранее в работе [3].

На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что именно обнаруженные висеры являются центрами эмиссии в НКГ пленке. Данные результаты позволяют по-новому взглянуть на источник автоэлектронной эмиссии в НКГ пленках, так как считается, что источником автоэлектронов в НКГ пленках, выращенных с использованием методики плазмохимического осаждения, являются микроребра графита [8]. При этом если расстояние между НУС будет порядка их высоты, то их взаимная экранировка будет минимальна, что может обеспечить максимально высокий автоэлектронный ток. Следует также отметить, что, для того чтобы графитовые микроребра начали давать существенный вклад в ток автоэмиссии, потребуется более высокое значение напряженности электрического поля, так как их аспектное отношение порядка 10 [9]. Кроме того, высокая плотность микроребер может приводить к их взаимной экранировке.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (№ ГК 02.513.11.3436).

## Список литературы

- [1] US Patent N 6.593.683 (appl. 23.06.1998).
- [2] Рахимов А.Т. // УФН. 2000. В. 43. С. 926.

- [3] *Busta H.H., Espinosa R.J., Rakhimov A.T., Suetin N.V.* et al. // *Solid-State Electronics*. 2001. V. 45. P. 1039.
- [4] *Shang N.G., Au F.C.K., Meng X.M.* et al. // *Chemical Physics Letters*. 2002. V. 358. P. 187–191.
- [5] *Alexander Malesevic, Raymond Kemps* et al. // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 084301.
- [6] *Дзбановский Н.Н., Минаков П.В., Пилевский А.А.* и др. // *ЖТФ*. 2005. Т. 75. В. 10. С. 1360–1362.
- [7] *Fowler R.H., Nordheim L.* // *Proc. Roe. Soc. Ser. A*. 1928. V. 119. P. 173.
- [8] *Образцов А.Н., Павловский И.Ю.* и др. // *ЖТФ*. 2001. Т. 71. В. 11. С. 89–95.
- [9] *Ryan Miller* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 074105.