

11;12

Термополевая перестройка углеродного кристаллита

© В.М. Лобанов, Ю.М. Юмагузин

Башкирский государственный университет, Уфа

E-mail: rector@bsu.bashedu.ru

Башкирский государственный агроуниверситет, Уфа

E-mail: bgau@soros.bashedu.ru

Поступило в Редакцию 18 июня 2001 г.

С помощью полевого электронного микроскопа и дисперсионного энергоанализатора автоэлектронов исследовался кристаллит углеродного ПАН-волокна. Отжиг эмитирующего кристаллита при температуре 750°C приводил к уменьшению на порядок величины его эмиссионного тока и появлению в энергораспределении автоэлектронов дополнительного низкоэнергетического максимума на 0.5 eV ниже основного. При подъеме анодного напряжения эмиссионный ток кристаллита и энергораспределение автоэлектронов самопроизвольно восстанавливались.

Введение. Явление перестройки кристаллической решетки металлических и полупроводниковых автокатодов при их термическом отжиге в сильном электрическом поле давно известно и хорошо изучено. Это явление было открыто Э. Мюллером при исследовании вольфрама в полевом электронном проекторе. Главным свидетельством перестройки кристалла, сформированного на вершинке острия, является изменение его эмиссионного изображения, наблюдаемого на экране проектора. Изменяются размеры и яркость, плотность упаковки и работа выхода граней эмитирующего кристалла, что приводит к смещению соответствующих вольт-амперных характеристик. После отжига эмиттера в

отсутствие электрического поля восстанавливаются равновесные параметры кристаллической решетки и исходные эмиссионное изображение и положение вольт-амперной характеристики.

О самопроизвольном уменьшении автоэлектронного тока углеродного кристаллита почти на порядок при подъеме анодного напряжения до некоторого порогового значения, уменьшении яркости эмиссионного пятна и смещении вольт-амперной характеристики в нижнее положение, восстановлении исходных параметров после отжига при 750°C мы сообщали недавно в [1]. Для объяснения было выдвинуто предположение о разогреве эмитирующего углеродного кристаллита в сильном электрическом поле и его самопроизвольной перестройке. Подтверждению этого предположения и исследованию влияния отжига в сильном электрическом поле на электронную структуру углеродного кристаллита посвящена настоящая работа.

Методика. Исследуемое волокно длиной ~ 1 mm крепилось аквадагом к узкой полоске танталовой фольги, приваренной к вольфрамовой дужке, и после сушки прогревалось в вакууме при температуре 750°C , определявшейся с помощью оптического пирометра. Полученный автокатод через шлюзовое устройство вводился в сверхвысоковакуумную камеру УСУ-4, оборудованную полевым электронным микроскопом-проектором Мюллера и электростатическим дисперсионным энергоанализатором, вторично-электронный умножитель на выходе которого работал в режиме счета импульсов.

После шлюзования, в условиях технического вакуума проводилась процедура "формовки" эмиттера доведением величины полного тока эмиссии до $\sim 150 \mu\text{A}$, позволяющая выделить кристаллиты на эмиттирующей поверхности волокна за счет распыления аморфного углерода ионами остаточных газов [2]. Затем образец обезгаживался и очищался прогревом при температуре 750°C в условиях сверхвысокого вакуума (поверхность углеграфитовых материалов практически полностью очищается при прогреве до $\sim 650^{\circ}\text{C}$ [3]).

После прогрева приповерхностный слой катода несколько раз срывался импульсами эмиссионного тока $\sim 130 \mu\text{A}$ до появления эмиссионного изображения, содержавшего яркое пятно в центральной части; это пятно выводилось на зондирующее отверстие энергоанализатора. Измерения энергораспределения автоэлектронов (ЭРА) проводились по методике, описанной в [4], положение уровня Ферми определялось по эталонному вольфрамовому эмиттеру. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) зондового тока строились по значениям тока электронов,

проходившего через энергоанализатор, и соответствующим значениям анодных напряжений U_a .

Экспериментальные результаты и обсуждение. После срыва поверхностного слоя катода импульсом тока в сверхвысоком вакууме, ЭРА имели один максимум и были довольно широки. Ширина на полувысоте с ростом анодного напряжения возрастала от 0.55 до 0.7 eV, а соответствующая вольт-амперная характеристика была почти прямолинейна. Отжиг образца при температуре 750°C в течение 15 min не изменил

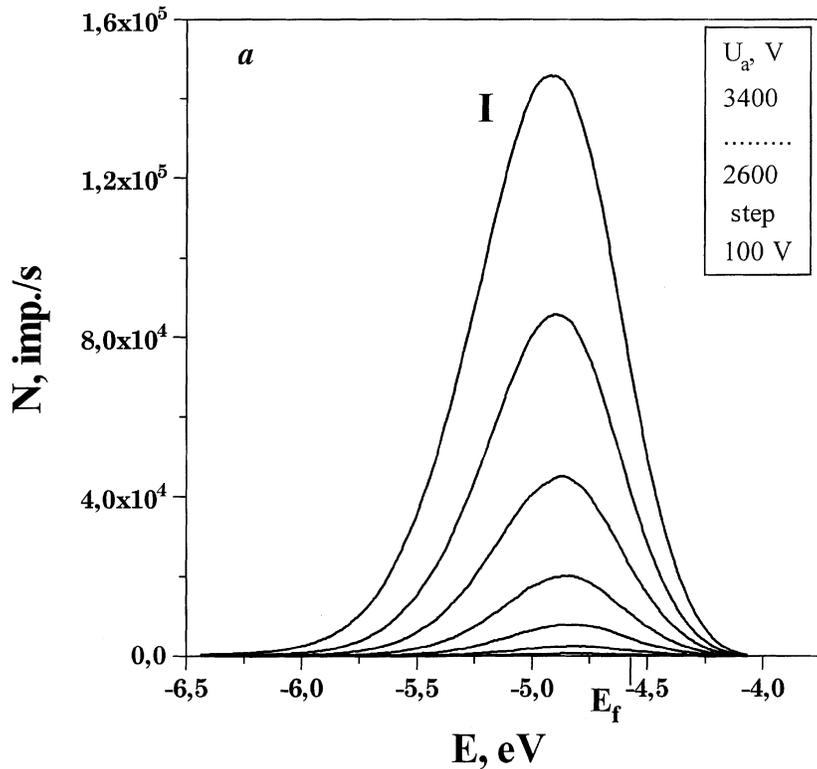


Рис. 1. Энергораспределение автоэлектронов из углеродного кристаллита: *a* — ЭРА I — после отжига при $T = 750^\circ\text{C}$; *b* — ЭРА II — после отжига при $T = 750^\circ\text{C}$ в электрическом поле, создаваемом анодным напряжением $U_a = 3800$ V.

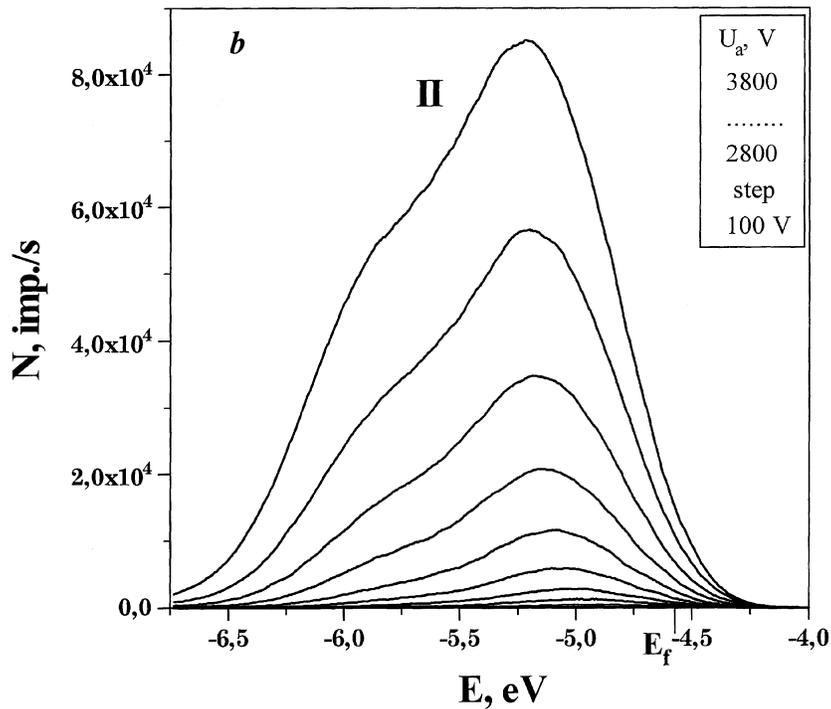


Рис. 1 (продолжение).

формы ЭРА, лишь при наибольших значениях U_a появились небольшое смещение энергораспределения в низкоэнергетическую область (ЭРА I на рис. 1, *a*) и уменьшение зондового тока, давшее изгиб на вольт-амперной характеристике (I на рис. 2, *a*).

Таким образом, совпадение при низких анодных напряжениях вольт-амперных характеристик и соответствующих энергораспределений автоэлектронов, измеренных после срыва поверхностного слоя и после отжига при $T = 750^\circ\text{C}$, показало, что срыв поверхностного слоя эмиттера импульсами тока в сверхвысоком вакууме давал чистую поверхность эмитирующего кристаллита. Появление смещения ЭРА в низкоэнергетическую область свидетельствовало об увеличении падения напряжения на образце после отжига.

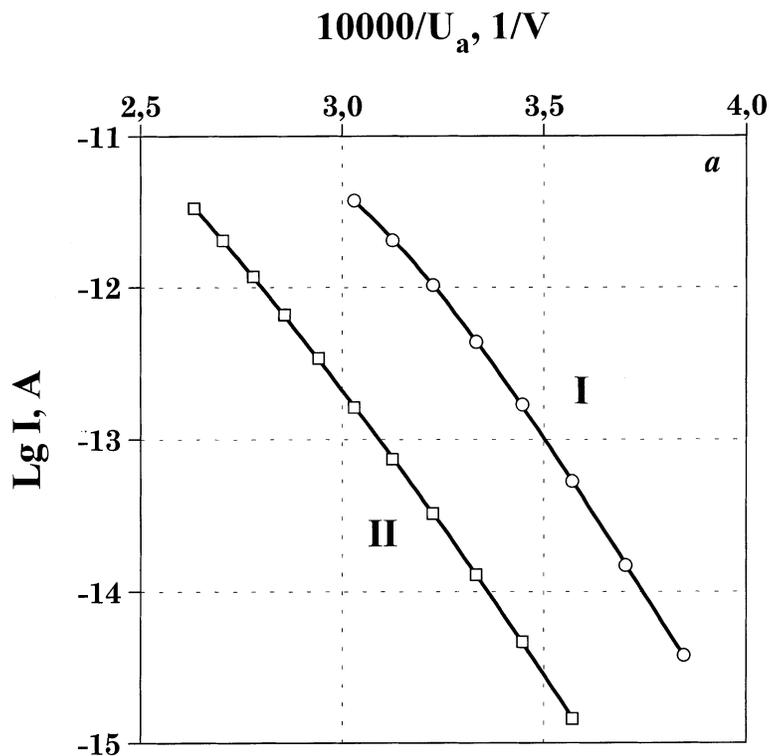


Рис. 2. *a* — вольт-амперные характеристики углеродного кристаллита: I — после отжига при $T = 750^\circ\text{C}$ и II — после отжига при $T = 750^\circ\text{C}$ в электрическом поле, создаваемом анодным напряжением $U_a = 3800\text{ V}$; *b* — смещение основного максимума ЭРА II углеродного кристаллита относительно уровня Ферми при увеличении анодного напряжения от 2800 до 3800 V.

Отжиг эмиттера при той же температуре в электрическом поле, создаваемом анодным напряжением, равным 3800 V, вызвал уменьшение величины зондового тока и яркости эмиссионного пятна. Сканирование энергораспределения автоэлектронов в диапазоне анодных напряжений от 2800 до 3800 V показало значительное увеличение его ширины (ширина ЭРА на его полувысоте возростала от 0.6 до 1.25 eV) и обнаружило дополнительный низкоэнергетический максимум на 0.45–0.5 eV ниже

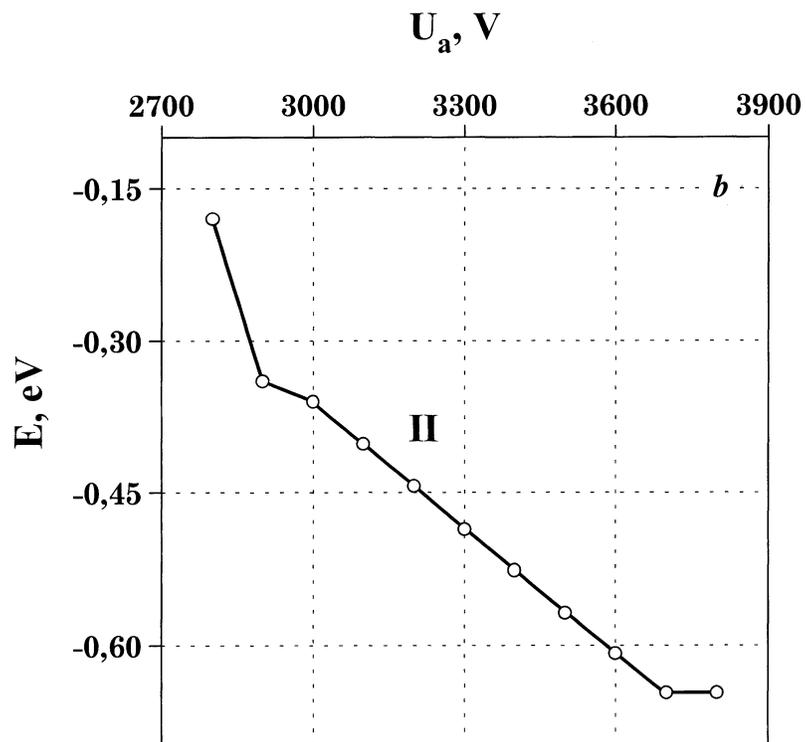


Рис. 2 (продолжение).

основного (ЭРА II на рис. 1, *b*), что совпадает с положением низкоэнергетического максимума, появившегося в ЭРА после самопроизвольной перестройки эмитирующего кристаллита в [1]. Соответствующая энергораспределениям автоэлектронов вольт-амперная характеристика II (рис. 2, *a*) показала уменьшение тока эмиссии кристаллита более чем на порядок, что также хорошо согласуется со значительным уменьшением тока эмиссии углеродного кристаллита после его самопроизвольной перестройки в [1].

Измерение ЭРА II в диапазоне анодных напряжений от 2800 до 3800 V сопровождалось их смещением в область низких энергий. Присутствие линейного участка на графике смещения основного максимума

ЭРА II (рис. 2, *b*) свидетельствовало о проявлении эффекта Зинера и указывало на кристаллическую структуру зондируемой области ПАН-волокна, обладающую запрещенной зоной небольшой величины [1].

Повышение анодного напряжения до 3900 V привело к резкому увеличению тока эмиссии и яркости эмиссионного пятна. Последующее сканирование ЭРА показало, что энергораспределение автоэлектронов и вольт-амперная характеристика эмиссионного тока кристаллита практически восстанавливались до первоначальных.

Описанная выше процедура, состоявшая из отжига эмиттера в электрическом поле, создаваемом анодным напряжением $U_a = 3800$ V, сканирования ЭРА в диапазоне анодных напряжений от 2800 до 3800 V, последующего подъема U_a до 3900 V, вызывавшего самопроизвольную перестройку кристаллита к исходным параметрам, проводилась многократно; при этом ЭРА, ВАХ и график смещения, представленные на рис. 1 и 2, хорошо воспроизводились. Яркость зондируемого эмиссионного пятна изменялась, а форма сохранялась. Наблюдавшаяся последовательность изменений ЭРА II (его смещение и уширение высокоэнергетического края) при увеличении анодного напряжения от 2800 до 3900 V, завершавшаяся самопроизвольной перестройкой эмитирующего кристаллита в направлении II \rightarrow I (из состояния II, соответствующего ЭРА II и ВАХ II, в состояние I, соответствующее ЭРА I и ВАХ I), полностью совпадала с последовательностью изменений ЭРА I, описанной в [1], завершавшейся самопроизвольной перестройкой эмитирующего кристаллита в направлении I \rightarrow II.

Таким образом, отжиг эмитирующего кристаллита в электрическом поле вызывал такие же изменения энергораспределения автоэлектронов и положения вольт-амперной характеристики, как и при самопроизвольной перестройке, описанной в [1].

Заключение. Полученные результаты подтверждают и дополняют предположение о самопроизвольной перестройке эмитирующего углеродного кристаллита вследствие его разогрева в сильном электрическом поле и позволяют, с учетом результатов предыдущего исследования [1], сделать следующие выводы:

1. Самопроизвольная перестройка эмитирующего углеродного кристаллита зависит от соотношения температуры разогрева и напряженности электрического поля и возможна в обоих направлениях: от состояния с нормальным энергораспределением автоэлектронов к состоянию с дополнительным низкоэнергетическим максимумом в энергораспределении и меньшим током эмиссии и, наоборот, от состояния,

соответствующего энергораспределению автоэлектронов с дополнительным низкоэнергетическим максимумом, к состоянию с нормальным энергораспределением автоэлектронов и большим током эмиссии.

2. Термополевая перестройка углеродного кристаллита зависит от соотношения температуры отжига и напряженности электрического поля и сопровождается значительным понижением тока эмиссии и появлением дополнительного низкоэнергетического максимума в энергораспределении автоэлектронов.

Список литературы

- [1] Лобанов В.М., Юмагузин Ю.М., Бахтизин Р.З. // Поверхность. 2000. № 8. С. 53–57.
- [2] Бондаренко Б.В., Черепанов А.Ю., Шешин Е.П. и др. // РЭ. 1985. Т. 30. № 11. С. 2234–2238.
- [3] Уокер Ф.Л., Аустин Л.Г., Тайтэжен Дж.Дж. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. М.: Мир, 1969. 366 с.
- [4] Бахтизин Р.З., Лобанов В.М., Юмагузин Ю.М. // ПТЭ. 1987. № 4. С. 247.