

05;11;12

## Эмиссионные характеристики порошков из нанопористого углерода

© В.Б. Бондаренко,<sup>1</sup> П.Г. Габдуллин,<sup>1</sup> Н.М. Гнучев,<sup>1</sup> С.Н. Давыдов,<sup>1</sup> В.В. Кораблев,<sup>1</sup>  
А.Е. Кравчик,<sup>2</sup> В.В. Соколов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: disurf@phtf.stu.neva.ru

<sup>2</sup> Федеральное государственное унитарное предприятие Российский научный центр „Прикладная химия“,  
197198 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 26 февраля 2004 г.)

Порошки из нанопористого углерода (НПУ) являются материалом, перспективным для создания так называемых холодных эмиттеров, необходимых для разработки надежных видеоконтрольных устройств нового поколения. Приведены результаты экспериментального исследования температурных и временных зависимостей эмиссионного тока покрытий из НПУ. Показано, что при комнатной температуре и напряженности ускоряющего поля 800–1200 V/mm достижима эмиссия, стабильная по крайней мере в течение 20 h непрерывной эксплуатации эмиттера, если плотность отбираемого тока не превышает 0.6 mA/cm<sup>2</sup>. Рекордные значения плотности нестабильного во времени тока эмиссии, получаемой в подобных условиях, составляют 2.5–3.2 mA/cm<sup>2</sup>.

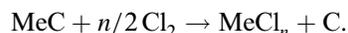
### Введение

Для получения эффективных катодов с холодной эмиссией используют различные материалы на основе углерода: наноразмерные волокна, алмазоподобные пленки, пористые структуры [1–11]. Однако эти материалы обладают существенными недостатками: сложная технология их получения [12,13], высокая стоимость, использование больших внешних электрических полей для получения удовлетворительных токов эмиссии, низкая стабильность тока эмиссии.

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования материала — нанопористого углерода (НПУ), в значительной степени лишенного отмеченных недостатков.

### Краткое описание технологии получения НПУ и его основные характеристики

Для получения исследованных в настоящей работе эмиттеров использовалась довольно простая, недорогая и надежная технология. Образцы НПУ получались хлорированием порошков карбидов кремния, титана, бора и полукарбида молибдена по реакции



Хлорирование осуществлялось в прямоточном графитовом реакторе. Температура хлорирования составляла для Mo<sub>2</sub>C 870 K, для TiC 1070 K, для SiC и B<sub>4</sub>C 1270 K. Полноту удаления соответствующего элемента контролировали весовым методом (по убыли массы твердотельной компоненты реакции). В табл. 1 приведены некоторые характеристики исходных карбидов и выход НПУ после хлорирования. Как видно из приведенных данных,

выход НПУ из карбидов вполне соответствует содержанию углерода в соответствующем исходном карбиде.

По данным рентгеноструктурного анализа, в НПУ, полученном из карбидов, присутствует только углеродная фаза, которая имеет паракристаллический тип структуры. Для этого типа структуры характерно хаотическое расположение гексагональных монослоев атомов углерода в пространстве, связанных между собой атомами углерода, находящимися в аморфном состоянии.

Для удаления „остаточного“ хлора порошки НПУ подвергались дополнительной термообработке в потоке водорода при температуре 770 K. Высокая степень очистки порошков НПУ подтверждается данными фотоэлектронной спектроскопии, согласно которым содержание углерода в порошке НПУ составляет 98.5–99.0%.

По данным адсорбционно-структурного анализа, НПУ, получаемый из карбидов титана и кремния, относится к микропористым системам, о чем свидетельствует I тип изотермы адсорбции азота (по классификации УРАС). НПУ, получаемый из карбида бора и полукарбида молибдена, относится к мезопористым системам, о чем свидетельствует IV тип изотермы адсорбции азота (табл. 2).

**Таблица 1.** Характеристики исходных карбидов и процент выхода НПУ после хлорирования

Карбид	Средний размер частиц $\mu\text{m}$	Плотность, $\text{g/cm}^3$	Содержание углерода, % массы	Выход НПУ после хлорирования, % массы
SiC	0.8	3.21	30.0	29.8
TiC	2.0	4.91	20.1	19.5
B <sub>4</sub> C	2.0	2.52	21.2	20.8
Mo <sub>2</sub> C	40.0	8.9	5.9	5.5

Таблица 2. Свойства порошков из нанопористого углерода

Исходный карбид	Кажущаяся плотность, g/cm <sup>3</sup>	Пикнометрическая плотность, g/cm <sup>3</sup>	Объем пор, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Сорбционная емкость по бензолу, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /g	Диаметр пор, nm	Тип изотермы адсорбции азота
SiC	0.91	2.15	0.58	0.61	1000	0.7	I
TiC	0.99	2.20	0.55	0.60	1100	0.8	I
B <sub>4</sub> C	0.55	2.20	0.75	0.76	1310	4.0	IV
Mo <sub>2</sub> C	0.53	2.15	0.77	0.75	1740	4.0	IV

## Условия эксперимента

Собственно образцы, эмиссионная способность которых подвергалась тестированию, подготавливались следующим образом. На пластинку из листового молибдена намазывался тонкий слой ортофосфорной кислоты H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (биндера), на который насыпался порошок. Частицы порошка, не приклеившиеся к пластинке, сдувались. Во время прогрева в вакууме биндер выгорал, а приклеенные к подложке частицы составляли эмиттер. Исследования проводились в вакуумной камере из нержавеющей стали при вакууме, поддерживаемом во время измерений в пределах от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $1 \cdot 10^{-9}$  Па. Образцы устанавливались на держатели, выполненные из химически чистого листового тантала.

Под каждым образцом имелся нагреватель в виде спирали из вольфрамовой проволоки, позволяющий нагревать эмиттер до температуры 720–770 К. Одновременно с прогревом можно было проводить измерения, т.е. фиксировать значение тока, эмиттируемого поверхностью образца и отбираемого на цилиндрический молибденовый анод. Рабочая (торцевая) поверхность анода была отполирована, а кромка скруглена. Диаметр анода  $d = 6$  мм. Расстояние между образцом и торцевой поверхностью анода составляло  $1 \pm 0.3$  мм.

В расчетах предполагалось, что эмиссия происходит с поверхности образца, расположенной непосредственно под анодом, площадь которой равна  $S \approx \pi(d/2)^2 = 0.283 \text{ см}^2 \approx 0.3 \text{ см}^2$ . Справедливость такого предположения подтверждается тем, что после проведения экспериментов с отбором тока вид именно этого участка поверхности менялся (например, этот участок становился темнее, чем остальная поверхность образца).

Измерение температуры образца производилось с помощью термпары, спай которой был плотно прижат к держателю непосредственно у края образца.

## Активирование эмиттера

Свежеприготовленный образец не давал автоэмиссии при комнатной температуре и напряженностях тянущего поля  $E_A < 2000$  В/мм. Для активировки эмиттеров были испробованы разные возможные факторы, перечисленные здесь по мере убывания их значимости: нагрев эмит-

тера (образца), время, подача на анод положительного („тянущего“ электроны) потенциала.

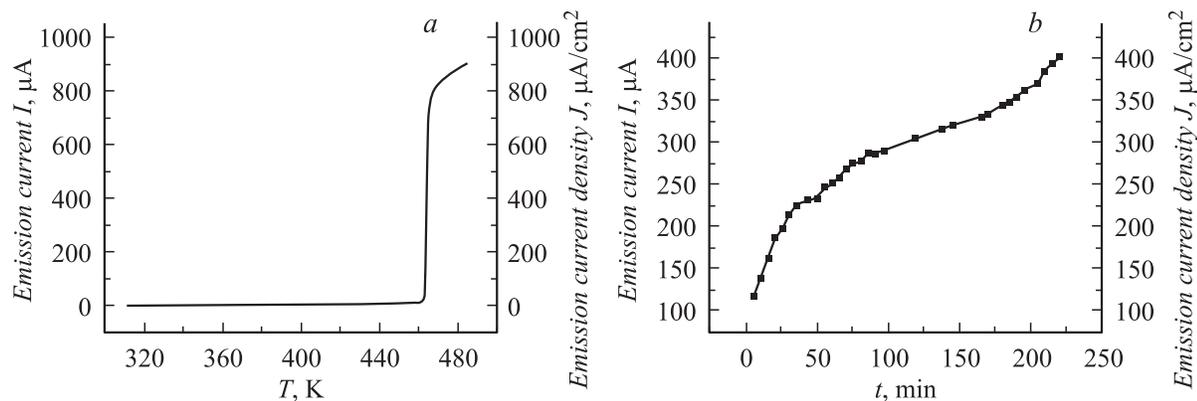
Наилучшим способом активировки образца явился его прогрев с одновременной подачей тянущего потенциала на анод. На рис. 1 приведены две характерные временные зависимости тока эмиссии, когда ток в процессе активировки либо появлялся почти внезапно, скачком (рис. 1, а), либо постепенно рос с течением времени (рис. 1, б).

Перестройка, происходящая в материале образца при активировке с прогревом, требует времени от 20 мин до нескольких часов. В принципе образцы можно активировать и без подачи напряжения на анод. Но тогда активировка проходит в полтора–два раза медленнее и отбираемые токи достигают гораздо меньших значений: вместо 400–800  $\mu\text{A}$  (около 1.2–2.4  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), как показано на рис. 1, только несколько десятков микроампер. В этом случае образцы можно „доактивировать“, подавая напряжение на анод одновременно с небольшим (370–470 К) подогревом или даже без него.

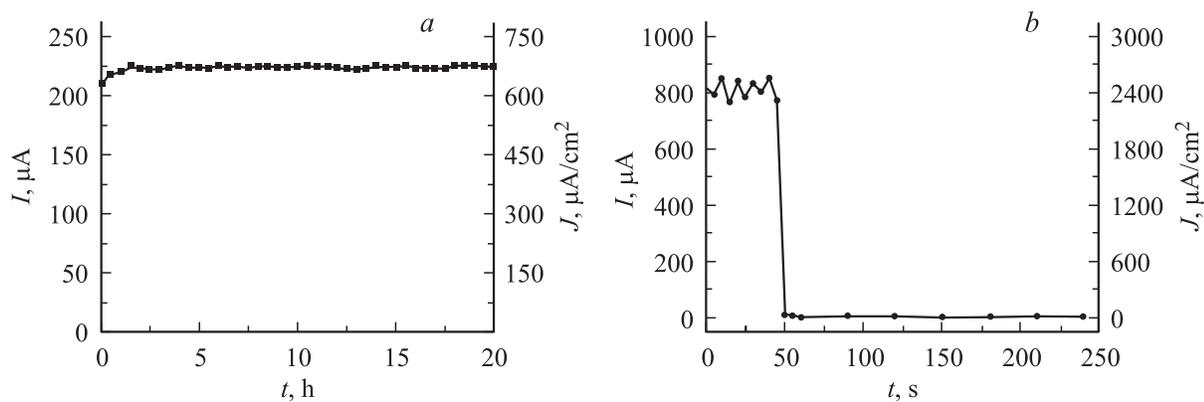
## Поведение активированного эмиттера при отборе тока

а) Влияние температуры образца на величину тока эмиссии. Нагрев образца необходим для того, чтобы появился эмиссионный ток. С изменением температуры в пределах 290–670 К характер вогнутых вольт-амперных характеристик активированного эмиттера, типичных для авто- или термоэмиссии, не меняется, но абсолютные значения токов растут. Так, для  $E_A = 1000$  В/мм плотность тока увеличивается от 30–45  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  при  $T = 320$  К до 300–400  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  при  $T = 490$  К.

б) Влияние напряженности поля. При малой напряженности поля порядка  $E_A < 400$  В/мм эмиссию, если и можно получить, то только при аккуратном (медленном и длительном, в течение не одного часа) прогреве. Эмиссия предварительно активированного прогревом образца с течением времени растет, если к образцу прикладывается поле  $E_A \approx 500$ –1000 В/мм, очень медленно достигая насыщения. Таким образом, приложение не слишком большого потенциала к аноду положительно сказывается на эмиссионной способности катода. Однако большая напряженность поля  $E_A > 600$ –2000 В/мм



**Рис. 1.** Зависимости появления и роста тока эмиссии от температуры и времени в процессе активировки образца. *a* —  $E_A \approx 500$  V/mm, общее время прогрева 60 min; *b* —  $T = \text{const} = 530$  K,  $E_A \approx 1000$  V/mm.



**Рис. 2.** Временные зависимости тока эмиссии при  $T = 290$  K и  $E_A \approx 1000$  V/mm. На правых шкалах показаны соответствующие значения плотности тока.

приводит к нестабильности и в конечном счете к полному исчезновению эмиссии. Если нормальной эмиссии еще нет (активировка не проведена), а на анод подается постепенно увеличивающееся напряжение, то при  $E_A = 1600\text{--}2400$  V/mm наблюдается кратковременный (0.5–1.0 s) всплеск тока ( $5\text{--}40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), после чего эмиссию без прогрева получить не удастся.

Если же эмиттер был предварительно проактивирован, то при приближении к максимальному значению ток становится все более нестабильным, амплитуда его „случайных“ колебаний (а эти колебания действительно похожи на случайные) растет, достигает величины самого тока и в какой-то момент, когда величина тока очередной раз падает и не превышает  $10 \mu\text{A}$ , он так и остается в этом минимуме, больше не вырастая.

в) Временные зависимости. Процесс появления и роста эмиссии даже с заранее активированного образца инерционен, если эмиттер некоторое время не отдавал ток и не подогревался. При  $E_A \approx 500\text{--}800$  V/mm от момента появления тока  $I_A = 10\text{--}20 \mu\text{A}$  до нарастания его до полной величины порядка  $500\text{--}900 \mu\text{A}$  проходит несколько десятков секунд.

Эмиссия при малых плотностях тока ( $J_A \leq 300\text{--}600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) могла сохраняться часами, меняясь в пределах  $\pm 2\%$  (рис. 2, *a*). Однако при плотности тока больше  $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  она была крайне нестабильной во времени (рис. 2, *b*).

## Выводы

В поведении эмиссии с поверхности всех исследованных порошкообразных образцов из нанопористого углерода наблюдается ряд общих закономерностей: 1) доказано, что на исследуемых образцах возможно получение стабильной холодной эмиссии с плотностями тока вплоть до  $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; 2) предварительная активировка поверхности играет ключевую роль в достижении высоких плотностей эмиссионного тока; 3) процесс появления эмиссии инерционен; 4) при малых плотностях тока (меньше  $600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) эмиссия стабильна сколь угодно долго; 5) при больших плотностях тока (больше  $1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) она нестабильна во времени, причем относительная амплитуда случайных колебаний увеличивается с ростом  $E_A$ ; 6) напряженность тянущего

поля  $E_A > 600\text{--}800\text{ V/mm}$  губительна для эмиссии, что не связано с явлением электрического пробоя.

Одним из немаловажных факторов, способствующих возможному широкому применению в будущем эмиттеров на основе исследованных в настоящей работе материалов, является относительная простота и дешевизна технологии их производства.

## Список литературы

- [1] *Lea C.* // J. Phys. D. 1973. Vol. 6. P. 1105–1114.
- [2] *Bonard J.-M., Salvétat J.-P., Stockli T.* et al. // Appl. Phys. 1999. Vol. A69. P. 245–254.
- [3] *Monteiro O.R., Mammanna V.P., Salvadori M.C.* et al. // Appl. Phys. 2000. Vol. A71. P. 121–124.
- [4] *Talin A.A., Dean K.A., Jaskie J.E.* // Sol. St. Electron. 2001. Vol. 45. P. 963–976.
- [5] *Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 11. С. 89–95.
- [6] *Milne W.I., Teo K.B.K., Chowalla M.* et al. // Current. Appl. Phys. 2001. Vol. 1. P. 317–320.
- [7] *Xu N.S., Chen Y., Deng S.Z.* et al. // J. Phys. D. 2001. Vol. 34. P. 1597–1601.
- [8] *Bonard J.-M., Croci M., Klinke C.* et al. // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 1715–1728.
- [9] *Pirio G., Legagneux P., Pribat D.* et al. // Nanotechnology. 2002. Vol. 13. P. 1–4.
- [10] *Obraztsov A.N., Volkov A.P., Nagovitsyn K.S.* et al. // J. Phys. D. 2002. Vol. 35. P. 357–362.
- [11] *Гуляев Ю.В.* // Вестник РАН. 2003. Т. 73. № 5. С. 389–391.
- [12] *Laplaze D., Alvarez L., Guillard T.* et al. // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 1621–1634.
- [13] *Maser W.K., Benito A.M., Martinez M.T.* // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 1685–1695.