

АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шешин Е.П., Шорникова А.Л.

Московский физико-технический институт

ashornikova@gmail.com

Поступила 27.12.10

Обзор посвящён современным разработкам и проблемам автоэлектронной эмиссии, которая является одним из самых перспективных направлений электроники. Обзор состоит из нескольких частей. В первой части описываются общие сведения об углеродных материалах, с описанием их структур, методов изготовления и основных особенностей. Также приведены примеры модельных представлений автоэлектронной эмиссии, рассмотренных в различных работах. Далее рассматриваются автоэмиссионные свойства каждого описанного материала, с приведёнными графиками вольт-амперных характеристик, автоэмиссионных картин, так же оценивается материал, как основа для автокатодов. В последней части описаны прикладные аспекты приборов на основе автоэмиссионных катодов: области применения автокатодов, описания приборов и их конструкций и перспективы развития.

УДК 537.533.2

1. Введение

Создание стабильных автоэмиссионных катодов является одной из самых актуальных задач современной электроники. У таких катодов имеется множество преимуществ по сравнению с другими видами источников свободных электронов, а именно: устойчивость к колебаниям температуры, экспоненциально высокая крутизна вольт-амперных характеристик, малая чувствительность во внешней радиации и многие другие. В качестве материалов для автоэлектронных катодов использовали абсолютно различные материалы: тугоплавкие металлы (такие как вольфрам, молибден, рений, платина), металлы переходных групп (хром, ниобий, гафний), полупроводниковые материалы. Но поскольку материалы для автокатодов должны обладать рядом специфических свойств, та-

ких как низкие и стабильные значения работы выхода электронов, высокие значения механической прочности, электро и теплопроводности. Поэтому уже в начале 70-х годов после первых сообщений об автоэмиссии углеродных материалов стало очевидно преимущество такого рода материалов. В данной статье рассматриваются наиболее популярные и известные материалы, которые используются в автокатадах.

1.1. Общие сведения об углеродных материалах

Среди огромного многообразия углеродных материалов имеется достаточно большое количество классов материалов, представляющих интерес для использования в качестве автоэлектронных катодов. Классификация таких материалов представлена на рис. 1.1.

Три различных сочетания σ - и π -связей образуют три состояния атомов углерода: sp^3 -гибридизация, с тетраэдрическим расположением четырех σ -связей, полученных при взаимодействии одного s -электрона и трех p -электронов, – соответствует идеальной структуре алмаза; sp^2 -гибридизация – характеризуется тремя σ -связями, а одна π -связь локализована в плоскости, перпендикулярной σ -связям (такому состоянию соответствует структура графита); sp -гибридизация – образуется из двух σ -связей и двух π -связей и соответствует так называемому карбину, имеющему линейную полимерную цепочку – $C \equiv C - C \equiv C -$ или $= C \equiv C = C \equiv$ типа.

Исследования и количественная оценка распределения этих связей могут оказаться весьма плодотворными при изучении механизма формирования свойств углеродных материалов.

Атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации образуют слоистые структуры. Слой (базисная плоскость) состоит из непрерывного ряда правильных шестиугольников, в вершинах которых находятся атомы углерода. Ближайшее расстояние между атомами в плоскости, равное стороне шестиугольника, составляет $1,417 \text{ \AA}$. Графит состоит из непрерывного ряда слоев, параллельных базисной плоскости. Атомы углерода в слое связаны тремя равноценными σ -связями. Дополнительные связи образуются π -электронами, орбитали которых несколько перекрываются. Коллективизация π -электронов в графитовом слое придает его электрическим и оптическим свойствам металлический характер. Величина энергии связи между атомами углерода в плоскости составляет по различным данным от 340 до 420 кДж/г/атом, а величина энергии связи между слоями не превышает 42–84 кДж/г/атом.

От последовательности чередования зависит тип идеальной кристаллической решетки графита: гексагональная или ромбоэдрическая (рис.1.2). При чередовании слоев ab, ab, ab атомы углерода в каждом слое располагаются только над центрами правильных шестиугольников в соседнем слое.

Это – гексагональная структура с четырьмя атомами углерода в элементарной ячейке. Межслоевое расстояние в идеальном графите равно $3,354 \text{ \AA}$. Элементарной ячейкой гексагональной структуры графита является прямая призма, в основании которой лежит правильный ромб.

При чередовании слоев abc, abc реализуется ромбоэдрическая решетка графита. В отличие от гексагональной она является трехслойной. При температурах выше 2000°C ромбоэдрическая упаковка переходит в гексагональную. Обе структуры идеального графита должны рассматриваться как бесконечные сетки, состоящие из гексагонов, расположенных в параллельных слоях. Однако практически в искусственных графитах эти сетки имеют конечные размеры.

Реальные графиты отличаются от идеальных структур наличием в них дефектов разных типов. При нарушении порядка чередования слоев возникают дефекты упаковки. Большое количество таких дефектов приводит к полному разупорядочению слоев



Рис. 1.1

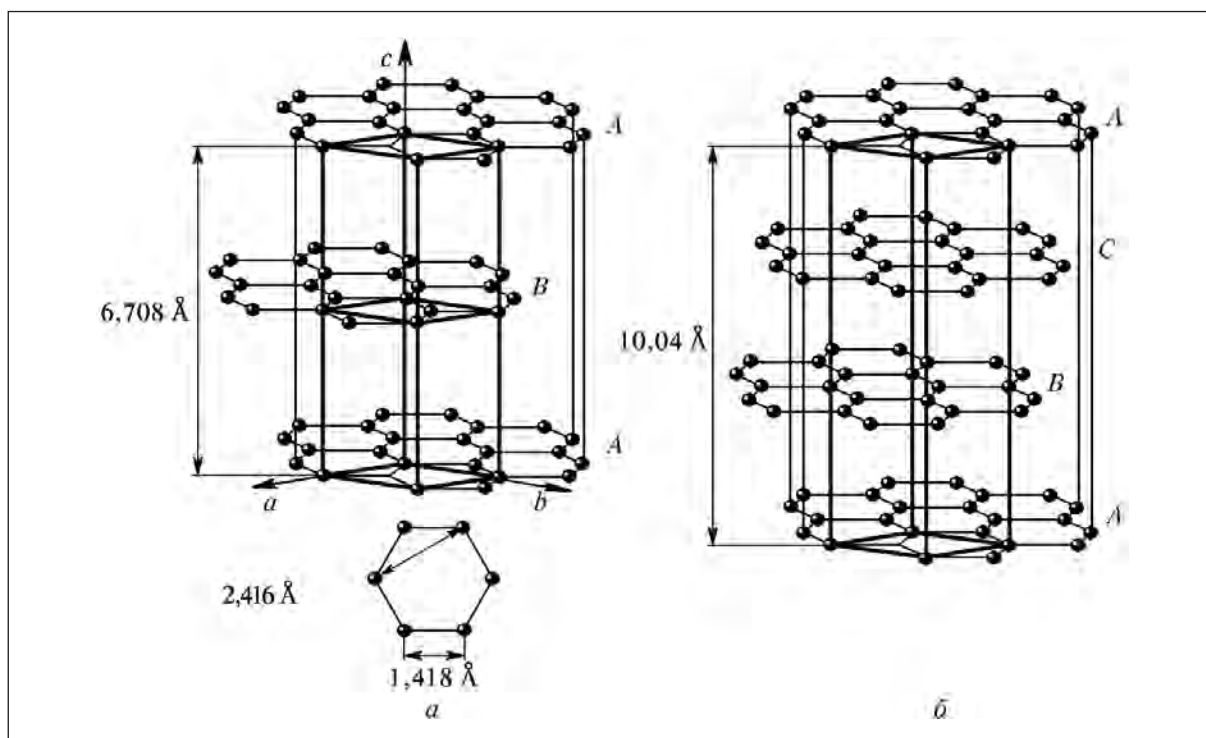


Рис. 1.2

относительно оси c , хотя параллельность слоев сохраняется. Это так называемая «турбоэпитаксиальная» структура. Межслоевое расстояние в турбоэпитаксиальной структуре $3,44 \text{ \AA}$.

Второй тип дефектов – дефекты в связях решетки. Такие дефекты могут быть вызваны присутствием инородных атомов (водород, кислород, азот и др.), или способностью атомов углерода находиться в различных валентных состояниях. Дефекты в структуре графита возникают также при внедрении чужеродных элементов в межслоевое пространство. При достаточно высокой их концентрации можно говорить об образовании соединений внедрения.

Углеродные материалы разделяют на графитирующиеся и неграфитирующиеся. Особое значение для процесса графитации имеет структурная анизотропия, т. е. взаимное расположение базисных плоскостей в исходных материалах. Начало трехмерной упорядоченности углеродных слоев для графитирующихся материалов (графитация) наступает при температуре обработки 1600–1800 °С.

Свойства монокристалла графита в направлении осей а и с имеют резкое различие, что обусловлено слоистой структурой кристаллической решетки. Основой образования анизотропии в поликристаллических графитах являются особенности технологического процесса. Например, при прессовании в пресс-форме частицы приобретают предпочтительную ориентацию в направлении оси прессования, при выдавливании кристаллографическая ось расположена преимущественно перпендикулярно оси выдавливания. Для стеклоуглерода и фуллеренов характерно практически полное отсутствие анизотропии, а для углеродного волокна на основе ПАН чрезвычайно резко выражена аксиальная текстура (кристаллографическая ось расположена перпендикулярно оси волокна).

Одним из основных свойств углеродных материалов, которые необходимо учитывать при использовании их в качестве автокатодов, являются адсорбционные свойства.

Высокая способность углеродных материалов адсорбировать на своей поверхности различные вещества из газов и растворов используется при получении активированных углей. Искусственные углеродные материалы обладают развитой пористостью, т. к. их получение связано с уносом части массы и уплотнением структуры, что приводит к усадкам и развитию трещин. Для углеродных материалов принята удобная классификация пор по их средней ширине, предложенная М. М. Дубининым и развитая в более поздних работах при анализе сорбционных свойств углеродных материалов. Пores с шириной меньше 20 Å относят к микропорам, pores с шириной больше 200 Å – к макропорам, а pores с шириной 20–200 Å – к промежуточным порам.

Механические свойства материалов на основе углерода зависят от вида исходного сырья и параметров технологического процесса получения. В интервале температур 20–2000⁰С графиты обладают незначительной пластичностью и хрупким характером разрушения. Следует иметь в виду, что с увеличением диаметра заготовок возрастает коэффициент вариации механических свойств по заготовке. С увеличением размера зерна прочность материала уменьшается.

Качественное описание электрических и электронных свойств различных видов углеродных материалов может быть дано в рамках зонной модели. Оценка изменений электронных свойств углеродных материалов может быть осуществлена по схеме рис. 1.3.

На рис. 1.3 показаны стадии перехода от твердых ароматических углеводородов, связанных ван-дер-ваальсовыми силами, к углеродным материалам различного типа через весьма дефектные структуры (кокс) до почти идеального графита. С повышением температуры обработки ширина запрещенной зоны уменьшается и в пределе становится равной нулю (для бесконечно больших кристаллов графита зона проводимости и валентная зона перекрываются) (таблица 1).

Валентная зона в углеродных материалах образована π -электронами сеток организованного углерода, имеющих «макроароматическую» природу. В случае идеального графита (рис. 1.3д) зона проводимости, в которой при 0 К отсутствуют электроны, отделена от π -электронной зоны пренебрежимо малой запрещенной зоной. В результате перекрытия зон или теплового возбуждения в зоне проводимости идеального графита оказывается достаточное количество электронов, вследствие чего графит ведет себя как металлический проводник.

Различные стадии превращений от ароматических углеводородов через переходные формы углерода к кристаллическому графиту можно представить в виде последова-

Таблица 1

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>
Ширина запрещенной зоны ΔE , эВ	1,0–0,5	0,5–0,2	0,15–0,03	< 0,01	0
Размеры кристаллов, Å	20	15–25	15–80	150	> 1000
Температура термообработки, °C	600	500–700	900–1700	2200	> 2500
Удельное электро-сопротивление, ρ , Ом·см	10^5	10^7 –1	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-5}$

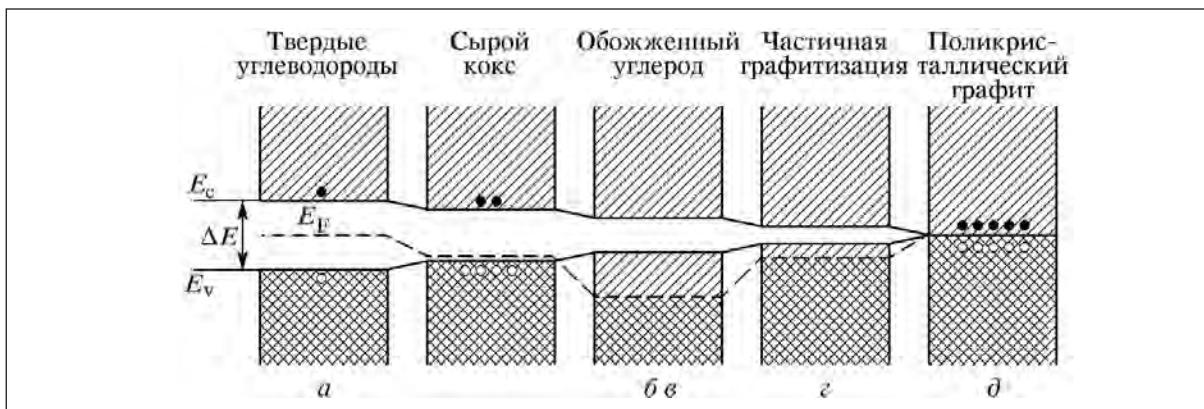


Рис. 1.3

тельного сокращения ширины запрещенной зоны. В области температур до 1000°C (рис. 1.3б) в ходе карбонизации в результате поперечного связывания сеток и выделения водорода в π -зоне образуются дырки. Освободившиеся свободные валентности играют роль электронных ловушек, локализованных на дефектах (например, на краевых атомах разорванных боковых цепочек углерода и углеродных слоев).

Хотя частичное заполнение электронных зон должно соответствовать «металлическому» характеру проводимости этих типов углеродных материалов, для них наблюдается положительный температурный коэффициент электропроводности. Это объясняется дырочным характером проводимости (или рассеиванием) на границе между сетками. По мере увеличения концентрации дырок нижняя зона постепенно истощается. При температурах выше 1400°C (рис. 1.3в) процесс образования дырок вследствие выделения водорода, по-видимому, в основном запрещается. Связывание разорванных сеток, происходящее во время ростов кристаллов, приводит к уменьшению количества дырочных дефектов, играющих роль электронных ловушек. При этом π -зона начинает снова заполняться. Одновременно при росте размеров сеток углерода происходит уменьшение ширины ΔE запрещенной зоны. При температуре 2000°C (рис. 1.3г) эту зону можно считать достаточно узкой для перехода электронов в зону проводимости под действием теплового возбуждения. Таким образом, в отличие от кристаллического графита, обладающего, по существу, металлической проводимостью, переходные формы углерода являются органическими полупроводниками, электрические свойства которых определяются делокализованными π -электронами.

Далее в статье будут рассмотрены структурные и автоэмиссионные свойства указанных типов материалов, в той пропорции, в которой они исследованы в настоящее время.

2. Структуры углеродных материалов

2.1. Графен

Графен – слой атомов углерода, соединённых посредством sp^2 связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку (рис.2.1). Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла. По оценкам, графен обладает большой механической жёсткостью и хорошей теплопроводностью. Высокая подвижность носителей тока при комнатной температуре делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу нанoeлектроники и возможную замену кремния в интегральных микросхемах. Главный из существующих в настоящее время способов получения графена основан на механическом отщеплении или отшелушивании слоёв графита. Он позволяет получать наиболее качественные образцы с высокой подвижностью носителей. Этот метод не предполагает использования масштабного производства, поскольку это ручная процедура. Другой известный способ – метод термического разложения подложки карбида кремния гораздо ближе к промышленному производству. Поскольку графен впервые был получен только в 2004 году, он ещё недостаточно хорошо изучен и привлекает к себе повышенный интерес. Данный материал не является просто кусочком других аллотропных модификаций углерода: графита, алмаза – из-за особенностей энергетического спектра носителей он проявляет специфические, в отличие от других двумерных систем, электрофизические свойства.

Графеновые наноленты – узкие полоски графена с шириной порядка 10-100 нм.

По своим физическим свойствам отличаются от более широких образцов, которые имеют линейный закон дисперсии как в бесконечном графене. Наноленты интересны тем, что обладают нелинейным законом дисперсии и полупроводниковыми свойствами из-за наличия запрещённой зоны, которая зависит от ширины ленты и расположения атомов на границах. Графеновые наноленты благодаря этому рассматриваются как важный шаг в создании транзистора на основе графена, который будет работать при комнатной температуре. Считается, что на основе графена можно сконструировать баллистический транзистор. В 2006 году группа исследователей из технологического института штата Джорджии заявила, что ими был получен полевой транзистор на графене, а также квантово-интерференционный прибор. Исследователи полагают, что благодаря их достижениям в скором времени появится новый класс графеновой нанoeлектроники с базовой толщиной транзисторов до 10 нм. Другая область применения заключается в использовании графена в качестве очень чувствительного сенсора для обнаружения отдельных молекул химических веществ, присоединённых к поверхности плёнки. Ещё одна перспективная область применения графена – его использование для изготовления электродов в ионисторах (суперконденсаторах) для использования их в качестве перезаряжаемых источников тока. Однако автоэмиссионные свойства графена пока не изучены.

2.2. Углеродные волокна

В зависимости от исходного сырьевого материала углеродные волокна подразделяются на углеродные волокна на основе ПАН, углеродные волокна на основе пеков и пироуглеродные волокна.

Волокна первых двух типов выпускаются в промышленных масштабах и их механические свойства перекрывают широкий диапазон значений модуля упругости (20–70 ГПа) и прочности (2000–4000 МПа).

Пироуглеродные волокна (пироусы) не нашли широкого распространения в промышленности и точных данных по ним нет.

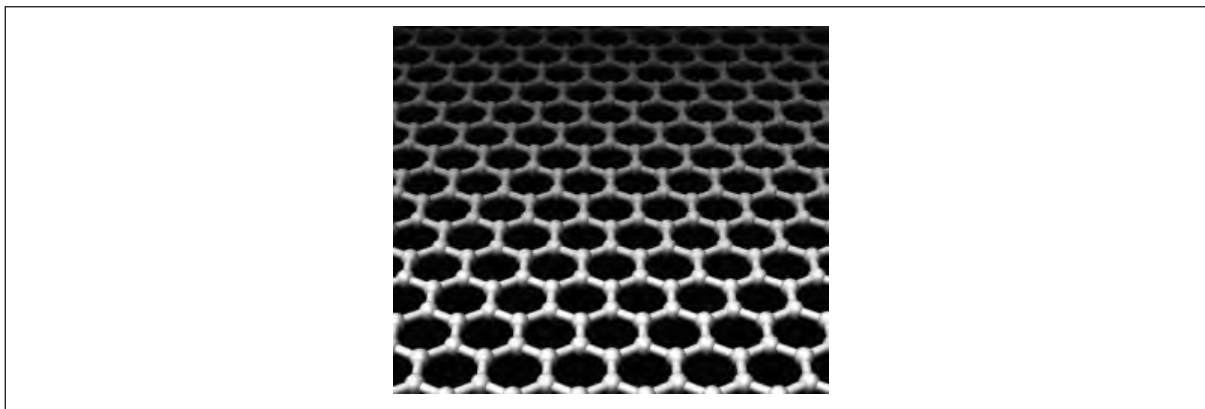


Рис. 2.1

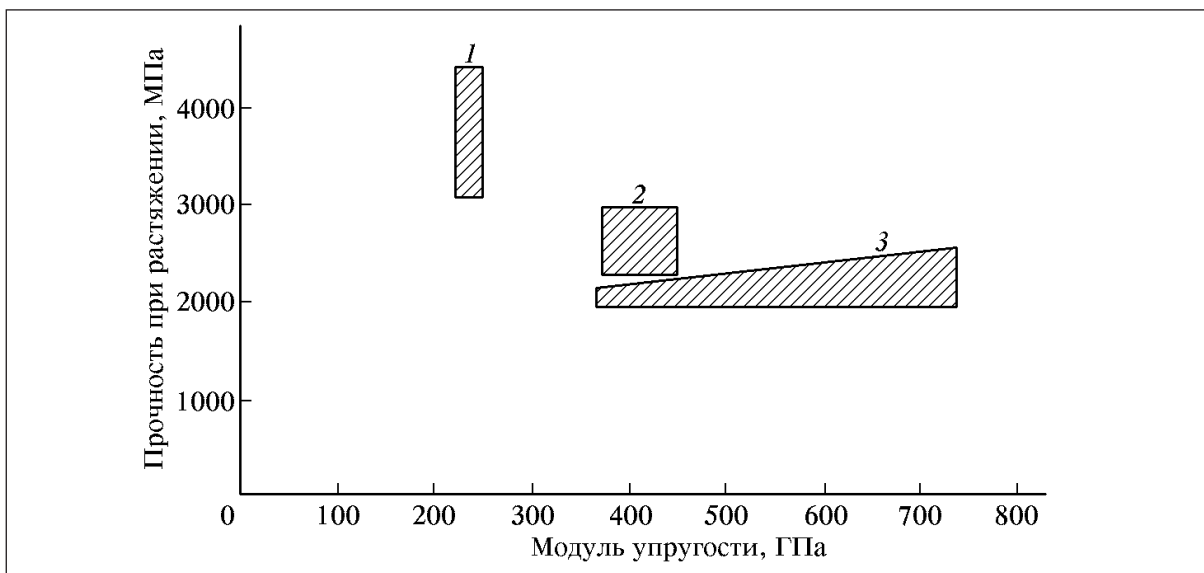


Рис. 2.2

По своим механическим характеристикам семейство углеродных волокон на основе ПАН делится на «высокопрочные» (НТ) и «высокомодульные» (НМ). Высокопрочные углеродные волокна получают при температурах ниже 1400°C , а высокомодульные – при высокой температуре $1800\text{--}3200^{\circ}\text{C}$.

Диапазоны значений прочности и модуля упругости углеродных волокон на основе ПАН и пеков представлены на рис. 2.2.[1]

Свойства углеродных волокон так же, как и других материалов на основе графита, определяются их структурой. Модуль упругости материала связан с силами межатомного взаимодействия. Возможность получения углеродных волокон с высокими значениями модуля упругости связана с чрезвычайно высокой энергией взаимодействия атомов углерода в базисных плоскостях. Прочность графита в базисной плоскости обусловлена взаимодействием атомов углерода, в перпендикулярном направлении прочность графита при растяжении существенно ниже из-за слабого взаимодействия между атомами соседних слоев. Высокие тепло- и электропроводность графита в плоскости атомных слоев обусловлены делокализацией валентных π -электронов между слоями. При этом необходимо учитывать, что монокристалл графита не может быть описан как металлический проводник, а только как полупроводник с перекрывающимися орбитами.

Наибольшие жесткость и прочность углеродных волокон достигаются только при полной ориентации слоев кристаллических решеток параллельно оси волокна.

Модули упругости для монокристалла графита измерены с довольно высокой степенью точности [2]. На рис. 2.3 приведены три основных модуля упругости: модуль Юнга при растяжении в плоскости углеродных слоев C_{11} , модуль Юнга при растяжении в ортогональном направлении C_{33} и модуль сдвига C_{44} . Максимальное значение модуля Юнга (1060 ГПа) может быть получено лишь в случае бездефектной структуры кристалла и ориентации атомных плоскостей строго вдоль оси волокон. Модуль упругости волокон в ортогональном направлении на порядок ниже. Наименьшее значение (4,5 ГПа) имеет модуль сдвига. Прочность волокон пропорциональна доле атомных слоев, ориентированных вдоль оси волокна. Разориентация атомных плоскостей приводит к снижению прочности, а также и к снижению реального значения модуля упругости. Теоретическая прочность высокопрочных и высокомодульных волокон равна соответственно 70 и 25 ГПа. В высокомодульных волокнах прочность 2,1 ГПа удается реализовать лишь на 3%, а в лучших высокопрочных (5 ГПа) – на 2 % от теоретического значения. На рис. 2.2 приведены данные, демонстрирующие зависимость между экспериментальными значениями модуля упругости волокон и степенью ориентации слоев атомов углерода. В лучших промышленных образцах волокон модуль упругости достигает 70 % теоретически возможного.

Несмотря на высокую прочность в плоскости атомных слоев, кристалл может быть легко изогнут вследствие низкого модуля сдвига. Межслоевой сдвиг затрудняется при введении в кристаллическую решетку дефектов. Дефекты внутри слоев типа вакансий, внедрений, дисклинаций и дефекты упаковки соседних слоев приводят к возрастанию межслоевого расстояния. Внутрислоевые и межслоевые дефекты часто взаимосвязаны, поскольку дефекты внутри слоя могут приводить к неправильной упаковке соседних слоев, а вследствие того и к возрастанию межслоевого расстояния, что вызывает неполную делокализацию электронов и затрудняет межслоевой сдвиг. Дисклинации также препятствуют сдвигу и приводят к появлению вакансий и неправильной упаковке соседних слоев.

Наличие дисклинаций и степень ориентации углеродных слоев определяются, главным образом, структурой исходного волокна. Эти характеристики углеродных волокон существенно зависят и от степени вытяжки на начальной стадии получения углеродного волокна. Внутрислоевые дефекты и дефекты упаковки слоев в значительной мере устраняются в процессе термообработки.

Модуль упругости промышленных волокон является стабильной характеристикой, так как он определяется конечной температурой обработки и степенью вытяжки, а эти технологические параметры хорошо воспроизводятся. Получение волокон со стабильной прочностью является гораздо более трудной задачей, поскольку прочность зависит от наличия трещин и других макродефектов, что в большой степени определяется свойствами сырьевых волокон. Применение химически чистых ПАН-волокон дает возможность получения химически чистых углеродных волокон гомогенной структуры.

Для автоэлектронной эмиссии наиболее важны свойства поверхности углеродных волокон, полное описание которых включает в себя:

- 1) состав поверхностного слоя, то есть типы функциональных групп и их концентрацию, а также наличие примесных атомов;
- 2) поверхностную энергию и ее изменения при адсорбции газообразных веществ;
- 3) удельную поверхность, шероховатость, микропористость;
- 4) количество поверхностных трещин и их распределение по размерам;
- 5) форму и размер филамента (элементарного волокна), структуру и анизотропию свойств поверхности.

Из-за огромной анизотропии свойств волокон автоэлектронная эмиссия наиболее существенна с торцевой поверхности волокна. Торцевая поверхность волокон, являясь эмигрирующей поверхностью автокатода, представляет собой совокупность хаотично

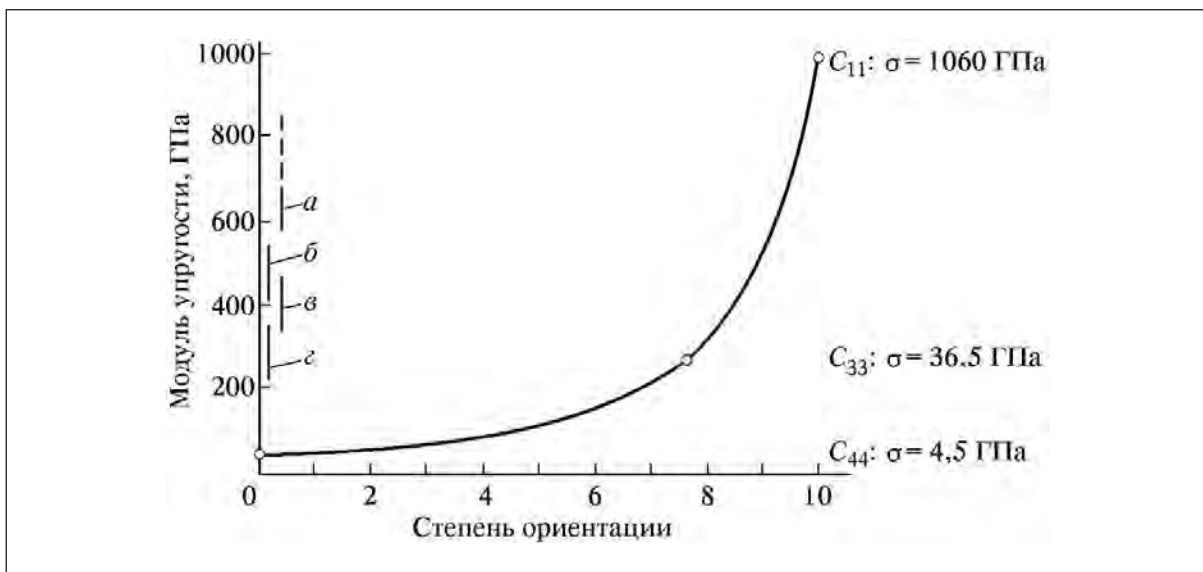


Рис. 2.3

расположенных микровыступов, имеющих разные радиусы закругления, высоты и конфигурации. При приложении электрического напряжения среди множества микровыступов всегда найдется несколько таких, у вершин которых напряженность электрического поля будет максимальной. Эти микровыступы и являются первоначальными центрами эмиссии. При дальнейшем увеличении напряжения напряженность электрического поля будет достаточной для эмиссии и с других, менее заостренных микровыступов.

Начальное распределение эмитирующих центров по торцевой поверхности волокна совершенно произвольное и не совпадает даже для достаточно близко расположенных участков одного и того же филамента из-за разброса механических свойств вдоль оси волокна.

Углеродные волокна на основе ПАН

Углеродные волокна на основе ПАН – это продукты пиролиза полимерных полиакрилонитрильных волокон и их последующей высокотемпературной обработки. Углеродные волокна имеют диаметр филамента 6–10 мкм и представляют собой химически чистое вещество (99,9% углерода).

Технология получения углеродного волокна из синтетического ПАН-волокна состоит из следующих операций [3-5]:

1. Окисление ПАН-волокна кислородом воздуха в течение нескольких часов в интервале температур 200–300 °С в натянутом состоянии для предотвращения усадки и вытяжки волокна. При этом полимерные молекулы преобразуются в ориентированные вдоль оси волокон шестизвенные циклы, содержащие углерод и азот. Такая операция повышает модуль упругости и прочность волокна.

2. Карбонизация окисленного волокна без натяжения при температуре до 1000 °С в инертной атмосфере.

3. Графитация в инертной среде при температурах до 3200 °С.

Волокно промежуточного типа (карбонизованное) получают при температуре обработки 1000-1700 °С. Для автоэмиссии наиболее интересен тип волокна с температурой обработки до 3200° С (графитированное волокно). На рис. 2.4 представлена зависимость модуля Юнга от конечной температуры обработки. Обращает на себя внимание линейный характер этой зависимости. Модуль упругости волокна возрастает с повы-

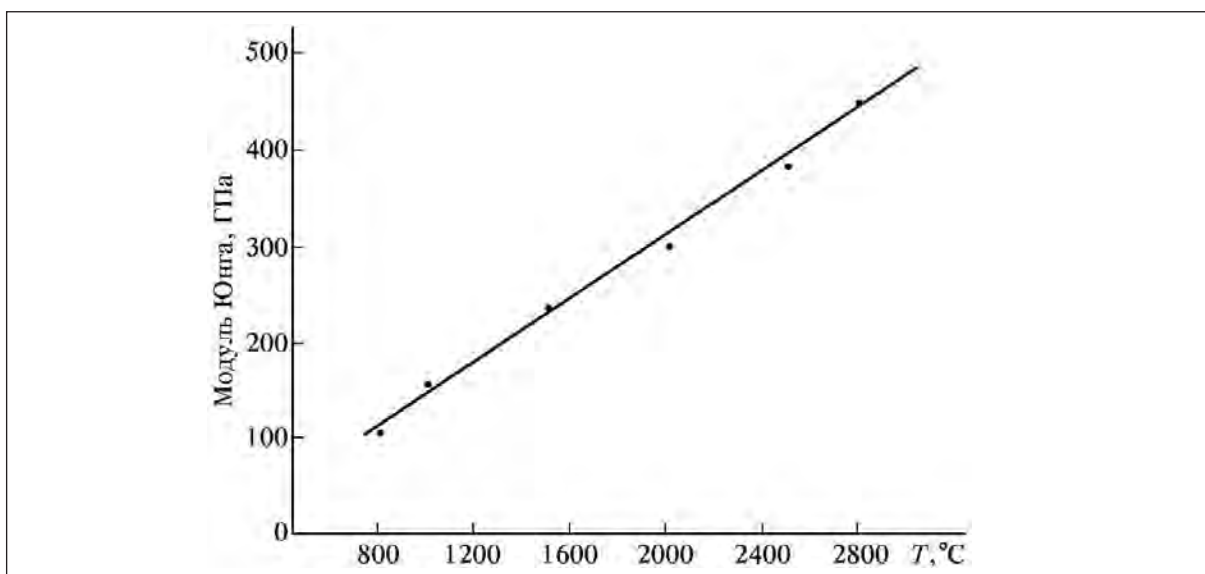


Рис. 2.4

шением степени ориентации структуры, в то же время удельное электросопротивление волокна падает (см. рис. 2.4). Из анализа рис.2.5 следует, что микрофибриллы — структурные составляющие углеродных волокон — в зависимости от условий и температуры получения имеют характерные размеры L_a от 10 до 50 нм и L_c от 2 до 5 нм. Однако следует отметить, что кривые на этом рисунке отражают основные качественные тенденции, так как каждая марка углеродного волокна в зависимости от структуры исходного ПАН-волокна и технологии получения углеродного волокна имеет свои значения указанных параметров. На рис.2.6 представлены идентифицированные в настоящее время три типа структуры волокон [6], которые отличаются ориентацией графитовых кристаллитов в поперечном сечении волокна.

Структуры (а) и (б) являются двухзонными, в то время как структура (в) — однозонная. Структура (а) имеет преимущественную ориентацию по окружности поверхностных кристаллитов волокна, во внутренней части имеет место хаотическая ориентация. Она создается, в основном, аморфным углеродом.

Во втором типе структуры (б) поверхностные слои кристаллитов преимущественно ориентированы по окружности волокна, в нейтральной зоне наблюдается радиальная ориентация.

Третий тип структуры характеризуется цилиндрической ориентацией с-осей кристаллитов по всему поперечному сечению волокна. Следует заметить, что надмолекулярная структура исходного волокна наследуется углеродным волокном и почти не зависит от конечной температуры обработки.

Для оценки влияния факторов, сопровождающих автоэлектронную эмиссию, необходимо ясно представлять себе структуру углеродного волокна и особенности его рабочей поверхности.

Наиболее ранние модели представляли волокно как конгломерат взаимосвязанных высокоориентированных фибрилл субмикронного размера. Установлено, что высокомодульное углеродное волокно после термообработки при температуре 2000 °C содержит по крайней мере две фазы, причем обе состоят из фибрилл с включениями графита. Одна из фаз состоит из более широких и толстых лент с повышенной степенью продольной ориентации, другая — из более узких, менее ориентированных и сильно переплетенных лент-фибрилл. Обе фазы содержат большое количество пор, микротрещин и других дефектов. В центральной части волокна ориентация фибрилл обычно менее вы-

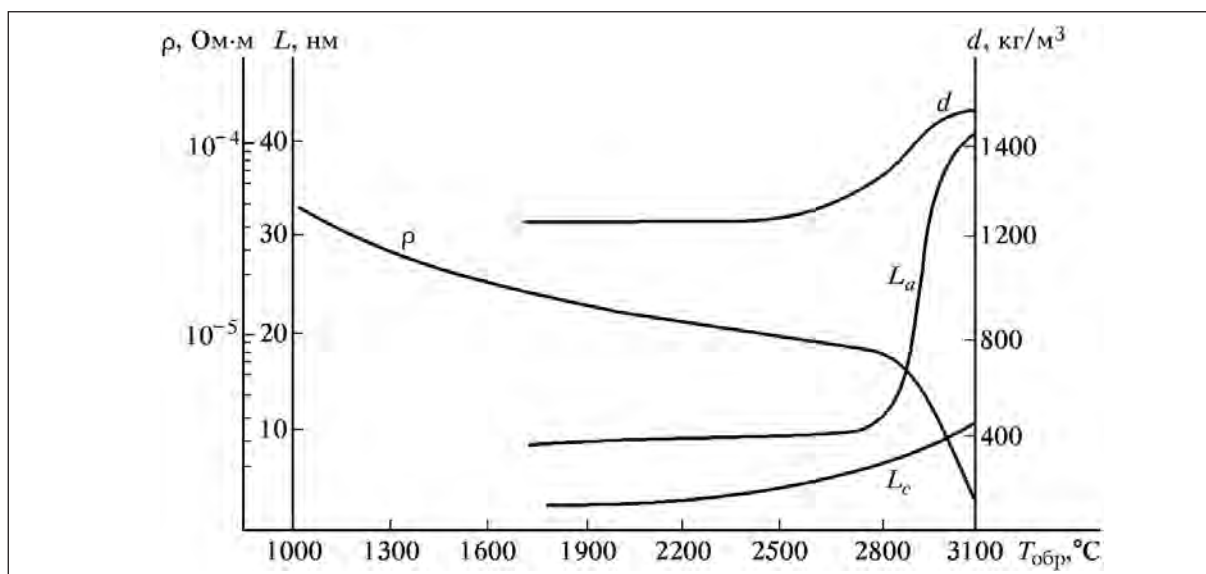


Рис. 2.5

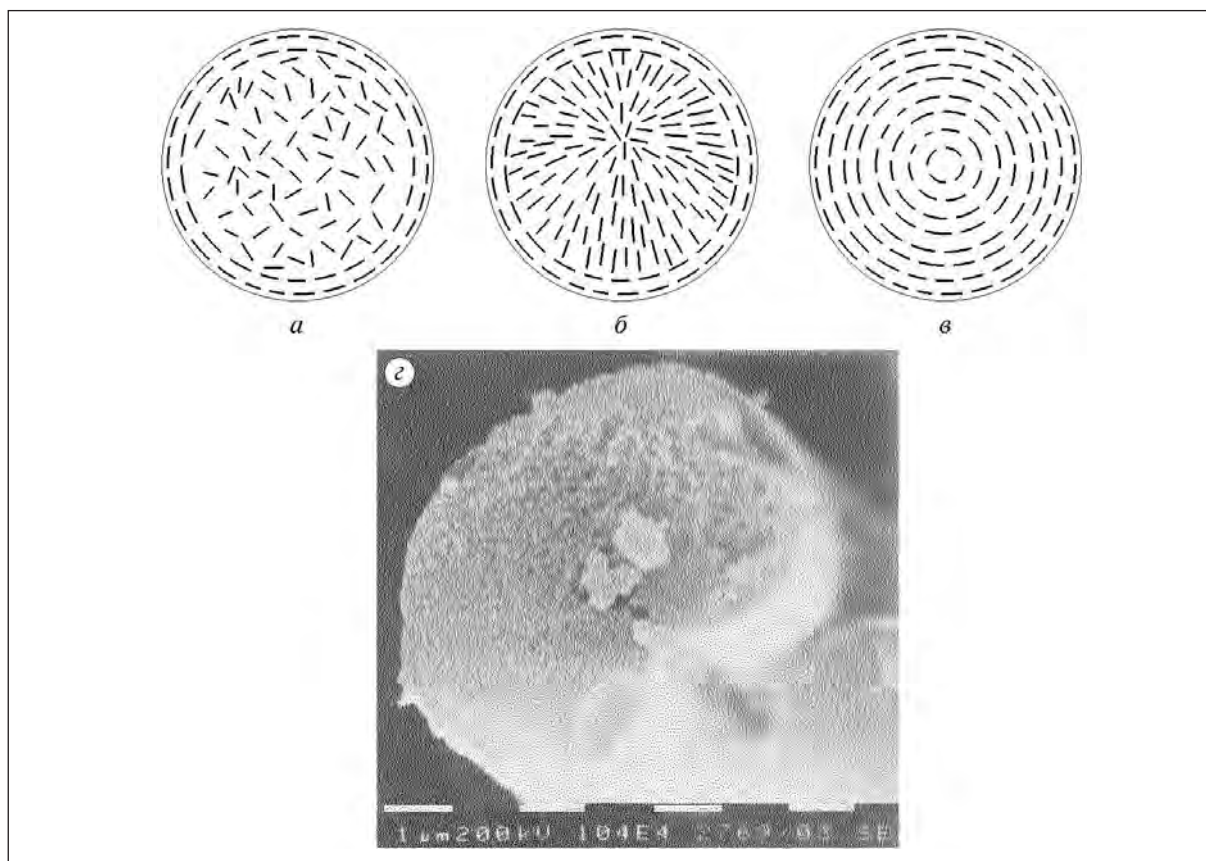


Рис. 2.6

ражена, более совершенные располагаются с внешней стороны. Между этими двумя областями расположен промежуточный слой, содержащий ленты обоих типов. Современная модель микротрещины волокна (для структуры рис. 2.6б) показана на рис. 2.7. Поверхность волокна является наиболее ориентированной его частью.

Она содержит как выходящие на поверхность края кристаллитов, так и бездефектные основные атомные плоскости. Высокоэнергетичные краевые атомы связаны между собой sp^2 -связями и могут активно хемосорбировать кислород. Поверхностные атомы

базисных плоскостей, образующие структуру идеальной решетки графита, взаимодействуют за счет наиболее слабых σ -связей и обладают значительно меньшей поверхностной активностью. Кроме этого, на поверхности волокна могут быть обнаружены фибриллярная микроструктура, микропоры, границы кристаллитов, посторонние включения, трещины, являющиеся зародышами разрушения.

Для получения высококачественного углеродного волокна необходимо выполнение трех условий:

- 1) Уменьшение диаметра волокна для снижения вероятности возникновения крупных структурных дефектов;
- 2) Применение высококачественного, химически чистого полимерного сырья;
- 3) Высокая стабильность технологических режимов, особенно на стадии окисления.

На сегодняшний день с точки зрения автоэмиссионных свойств углеродные волокна на основе ПАН наиболее изучены. Автокатоды из таких волокон являются перспективными для некоторых практических применений.

Углеродные волокна на основе пеков

Общая технологическая схема получения углеродных волокон из пеков состоит из пяти основных этапов:

- 1) подготовка пека;
- 2) прядение (формование) волокон;
- 3) окислительная стабилизация;
- 4) карбонизация;
- 5) графитация (для получения высокомодульных углеродных волокон).

Для получения пека требуемого качества, как исходного продукта углеродных волокон, необходимо повышение степени ароматизации, молекулярной массы и температуры размягчения. Дополнительная подготовка пека осуществляется с целью перехода его в так называемый мезофазный пек, характеризующийся способностью к прядению.

Пек, имеющий определенные значения перечисленных выше качеств, нагревают при температуре 350–500⁰С в течение длительного времени в защитной атмосфере. В процессе нагрева происходит ряд превращений, в результате которых образуются многокольчатые большие молекулы, которые собираются в жидкокристаллическую фазу – мезофазу. Эта фаза имеет большее поверхностное натяжение, чем изотропная фаза с малой молекулярной массой, из которой она (мезофаза) вырастает. Мезофаза формируется из больших плоских ориентированных параллельно друг другу молекул, образующих кристаллы сферической формы (сфероиды), которые растут, коагулируют в большие сферы, что приводит к образованию объемной мезофазы. В конечном счете, мезофазный пек имеет гетерогенную структуру, состоящую из анизотропной мезофазы и изотропных областей.

Существует множество методов получения мезофазных пеков. Точная технология является в подавляющем большинстве закрытой информацией фирм-разработчиков.

Получение волокон из приготовленного пека осуществляется вытяжкой через фильеры. При использовании мокрого процесса используют специальную коагуляционную ванну, в которой формируется жгут, состоящий из большого числа элементарных волокон (до 320 000 штук). При сухом способе количество полученных элементарных волокон меньше, однако, скорость процесса волокнообразования выше.

Вытяжка может осуществляться с помощью центрифугирования, структурных процессов или соответствующего плавления пека.

Формы отверстий фильер отличаются большим разнообразием, что в совокупности с варьированием режимов вытяжки приводит к получению волокон с различной структурой. Например, радиальный тип структуры углеродных волокон формируется при ламинарном потоке мезофазного пека через фильеры.

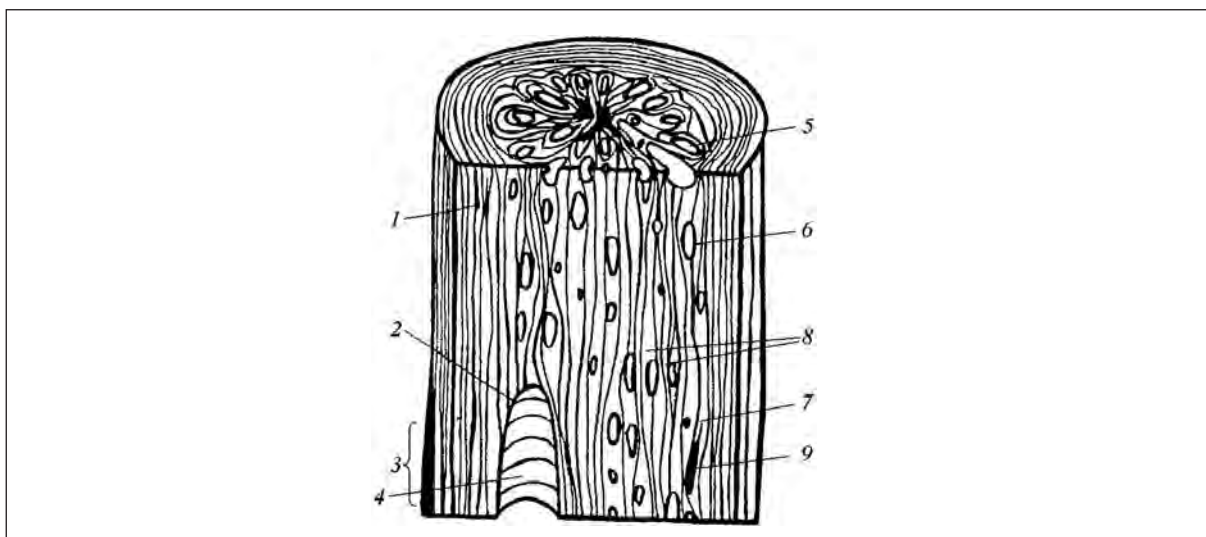


Рис. 2.7

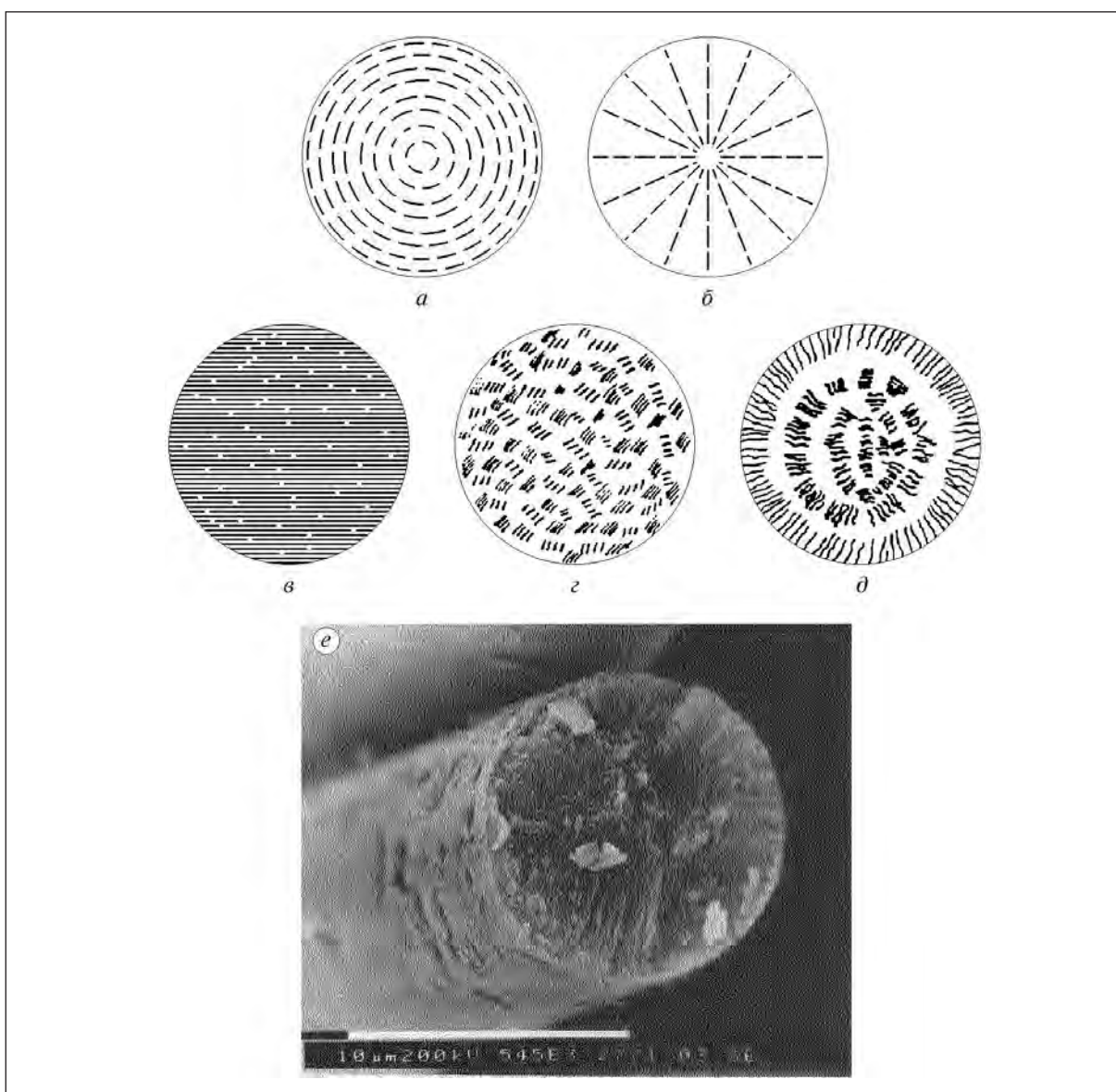


Рис. 2.8

Таблица 2

Марка углеродного волокна	Структура	L_a , нм	L_c , нм	d_{002} , нм	Характеристика углеродного волокна
J	изотропная	2,62	1,07	0,41	Изотропное волокно
JG	изотропная (графитированная)	9,65	3,7	0,34	Изотропное волокно с температурой обработки 2700 °C
MP	мезофазная	6,46	2,05	0,35	Углеродное волокно на основе мезофазного пека для общих применений
TP	—	19,05	11,9	0,34	Высокомодульное углеродное волокно на основе мезофазного пека
P-25	—	18,6	11,3	0,34	Углеродное волокно на основе мезофазного пека
P-75	—	20,9	14,6	0,34	Высокомодульное углеродное волокно на основе мезофазного пека
P-100	—	21,2	19,7	0,34	Высокомодульное углеродное волокно на основе мезофазного пека
P-120	—	21,8	21,5	0,34	Высокомодульное углеродное волокно на основе мезофазного пека

Модели поперечных сечений основных видов углеродных волокон на основе пека представлены на рис. 2.8. Таблица 2.

Параметры структуры некоторых типов углеродных волокон на основе пека, полученные методом рентгеновской дифракции, приведены в таблице 2. Из анализа данных таблицы следует, что углеродные волокна, полученные из изотропного пека, имеют меньшие значения L_a , L_c и большие d_{002} , чем углеродные волокна, полученные из мезофазных пеков. В процессе графитации изотропных волокон на основе пека увеличиваются размеры кристаллитов и уменьшается межслоевое расстояние d_{002} .

Пиролитические углеродные волокна

Нитевидные образования углерода – пиролитические углеродные волокна – одна из разновидностей твердых продуктов пиролиза газообразных углеводородов. По своему внешнему виду пиролитические углеродные волокна сходны с графитовыми усами [7].

Пиролитические углеродные волокна выращивают на графитовых подложках на предварительно нанесенных затравках солей железа, никеля, кобальта. Рост таких волокон происходит за счет пиролиза метана при температуре 1100—1400 °C и давлении остаточных газов 20—80 мм рт. ст. в направлении, перпендикулярном поверхности осаждения. Линейная скорость роста составляет ≈ 10 мм/мин, полная длина выращенных волокон достигает 30 мм, а диаметр — до 70 мкм.

Пироуглеродные волокна образуются только при определенной концентрации углеводорода (метана). При этом часть пироуглерода осаждается в виде сплошного покрытия, другая часть формирует углеродные волокна. Эти волокна являются поликристаллическими и состоят в основном из углерода турбостратной структуры с размерами

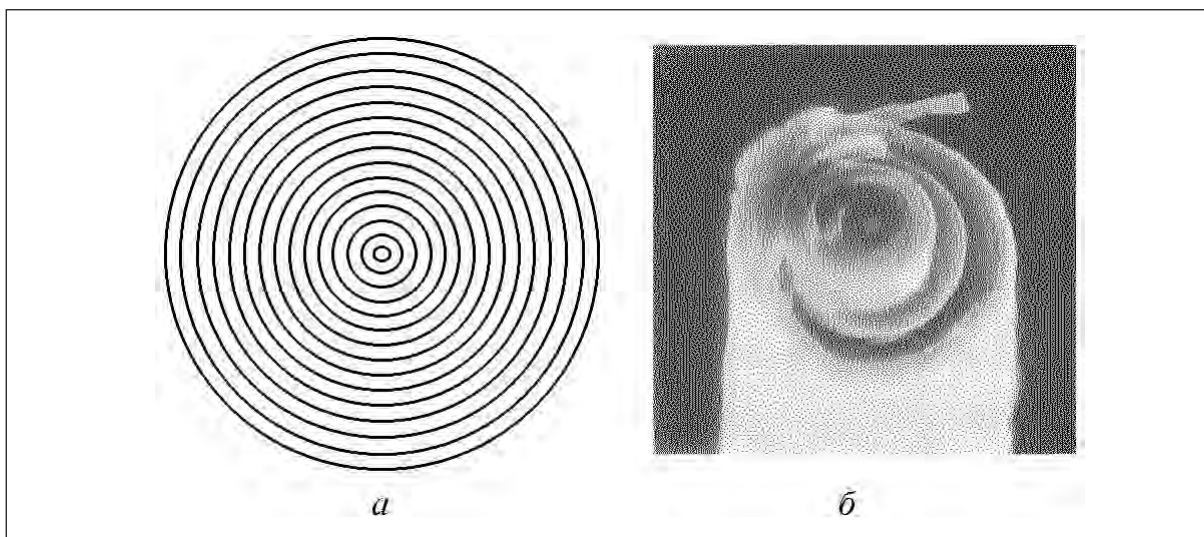


Рис. 2.9

кристаллитов ~ 40 Å и высокой степенью ориентации гексагональных слоев относительно оси волокна (рис. 2.9).

Процесс образования пироуглеродных волокон можно разделить на несколько стадий [8]:

1. Разложение нанесенного на поверхность образца катализатора при нагревании в атмосфере метана с образованием на поверхности частиц восстановленного металла.

2. Образование над поверхностью объемного электрического заряда за счет испарения калия (имеется в составе катализатора) с поверхности образца в виде ионов. При этом создается электрический заряд противоположного знака, локализованный на неровностях поверхности.

3. Интенсификация реакций в газовой фазе при повышении температуры – ионы калия испаряются, атомы железа являются центрами гомогенной кристаллизации углерода. Повышение температуры приводит также к нарушению равновесия между объемным и поверхностным электрическими зарядами.

4. Возникновение нитевидных образований углерода в результате кулоновского взаимодействия объемных электрических зарядов, несущих углерод, и локализованных электрических зарядов, находящихся на неровностях поверхности, а затем на вершинах растущих нитевидных образований.

5. Рост тонких нитевидных образований при подъеме температуры.

6. Рост волокон в толщину за счет послойного осаждения пироуглерода.

Структура получаемых волокон зависит от конкретных условий роста пироуглерода (давление метана и его градиент по длине волокна, температуре подложки и т. д.).

Величина удельного электросопротивления пироуглеродных волокон 5–10 Ом·м/мм². Прочность пироуглеродных волокон существенно зависит от их диаметра (рис. 2.10а). Базовая длина образца в этих испытаниях составляла 3 мм. Из рис. 2.10а видно, что наибольшей прочностью обладают волокна диаметром менее 10 мкм. С увеличением диаметра до 30 мкм прочность волокон резко снижается, составляя 60–80 кг/мм². Наряду с зависимостью прочности пироуглеродных волокон от диаметра была обнаружена зависимость прочности от другого геометрического фактора – длины волокна. Эта зависимость представлена на рис. 2.10б (диаметр волокон при этом составлял 8–10 мкм). Из анализа зависимости следует, что при десятикратном увеличении базовой длины прочность волокна уменьшается всего на 40%. Помимо масштабного фактора пироуглеродным волокнам присущ и значительный разброс прочности по длине волокна, что объясняется присутствием в образцах различного рода структурных дефектов.

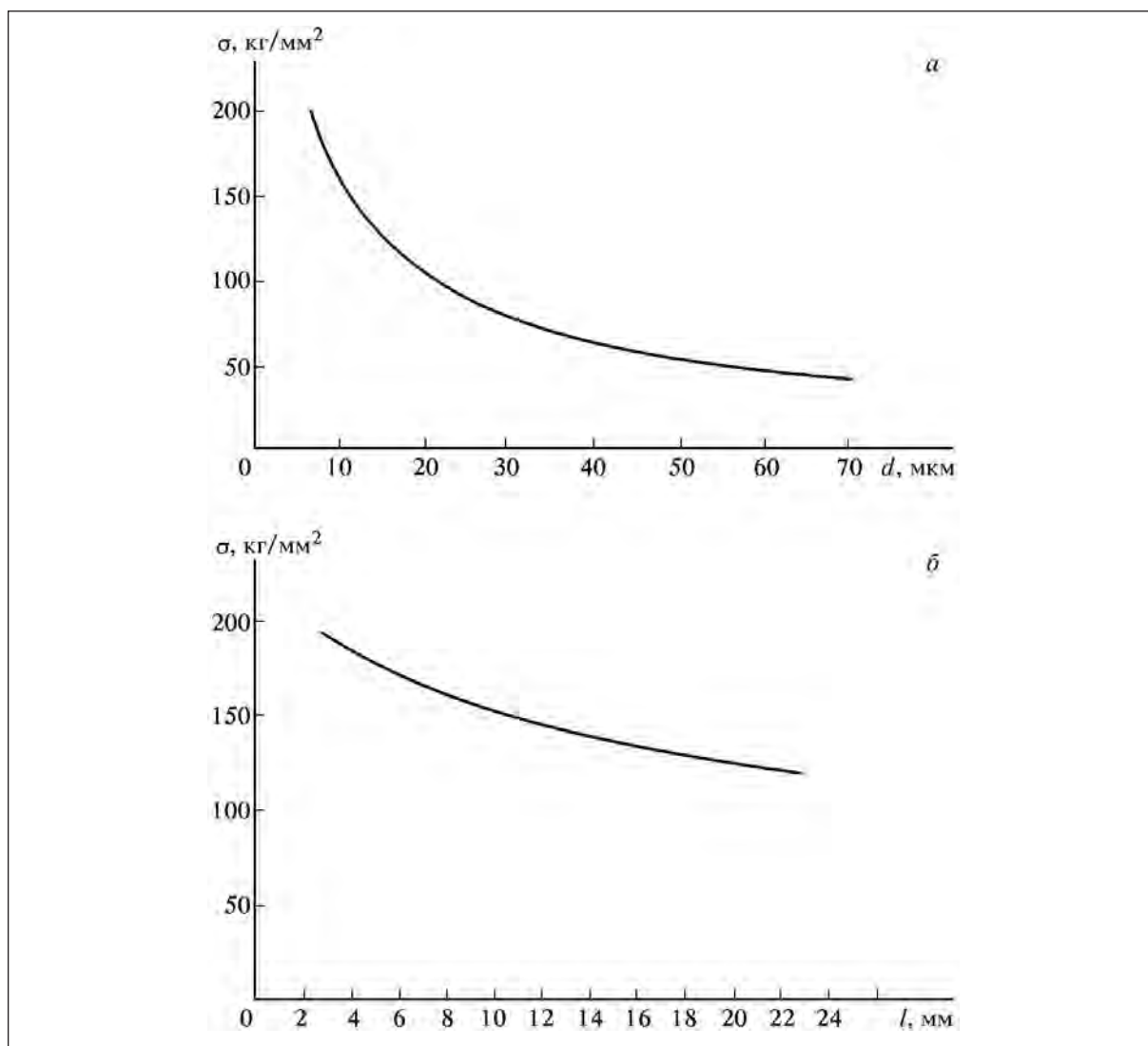


Рис. 2.10

В зависимости от роли поверхностных и объемных дефектов в снижении прочности ее значение определяется объемом или поверхностью исследуемого образца. Прочность образца волокна описывается уравнением вида где d – диаметр волокна, мм; l – длина волокна, мм; A , m , n – постоянные.

При $m/n = 1$ снижение прочности определяется действиями поверхностных дефектов, в то время как при $m/n = 2$ определяющими являются объемные дефекты.

Также для изготовления автоэмиссионных катодов в большинстве случаев используются искусственные углеродные материалы. Такие материалы получают из органических веществ, которые в процессе деструкции способны давать коксовый остаток – твёрдый углеродный продукт.

2.3. Пирографит

Пирографит [9, 10] получают разложением углеродосодержащих газов (пропан, метан, ацетилен и т. д.) на поверхностях, нагретых до 1000–2500 °С. В случае, если пиролиз протекает в конденсированной фазе, образуется низкотемпературный пирографит – пироуглерод (800–1400 °С)[11], при разложении газообразных углеводородов при более высоких температурах (выше 2000 °С) получается, собственно, пирографит.

Пирографит – полукристаллический материал, отличающийся высокой степенью предпочтительной ориентации кристаллитов вдоль поверхности осаждения. По данным рентгеноструктурных исследований, отдельные кристаллиты имеют хорошо выраженную текстуру плоскости (002), параллельной поверхности отложения. Упорядоченность возрастает с ростом температуры синтеза пирографита, причем при температурах выше 2300 °С развивается трехмерная упорядоченность;

Плотность пирографита более 98,5% теоретической (2,1–2,2 г/см³), он отличается низкой пористостью и повышенной коррозионной стойкостью.

Температура получения пирографита – один из основных параметров, определяющих его структуру и свойства. Однако имеющиеся данные о влиянии температуры нуждаются в практической оценке, так как измеряемая температура вследствие больших температурных градиентов может сильно отличаться от действительной. Отклонения же в температуре процесса осаждения даже в пределах ±20 °С, обуславливают значительные изменения в структуре пирографита.

В связи с этим наблюдаются весьма существенные различия в свойствах пирографита по длине поверхности осаждения. Это объясняется тем, что при движении газа вдоль поверхности одновременно с изменением температуры меняется состав транспортируемых газов, а в некоторых случаях и время их реагирования. В совокупности это может привести к изменению скорости осаждения и структуры пирографита в зависимости от расстояния от места поступления газа. Кроме того, следует отметить, что изучение микроструктуры пирографита показало скачкообразность процесса отложения пирографита, а это приводит к появлению дополнительных межграницных областей.

Характерный вид рабочей поверхности образца пирографита, пригодного для изготовления автокатада, представлен на рис. 2.11. Хорошо видны слои пирографита, выходящие на рабочую поверхность.

2.4. Стеклоуглерод

Стеклоуглерод – продукт термической деструкции сетчатых термореактивных полимеров, претерпевающих необратимое отверждение при нагревании и при этом способных к карбонизации. В качестве исходных термореактивных полимеров наиболее часто используют фенолоформальдегидные и фурафуrolьные смолы [12–13].

Характерное отличие практически всех веществ, используемых в качестве сырья для производства стеклоуглерода, заключается в отсутствии четкой зависимости физических и химических свойств от условий их синтеза (температуры, давления, молекулярных соотношений исходных компонентов). В связи с этим выбор исходного сырья связан с подобранными опытным путем условиями процесса получения стеклоуглерода. К характерным свойствам стеклоуглерода следует отнести высокую прочность ($\sigma_{сж}$ = 200–300 МПа) при малой плотности (1,45–1,55 г/см³), низкую проницаемость для жидкостей и газов, химическую инертность к большинству агрессивных сред, высокую термостойкость и высокую чистоту поверхности. Кроме изделий различной конфигурации, из стеклоуглерода изготавливают волокно диаметром 6–30 мкм, отличающееся повышенной прочностью при растяжении.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в структуре стеклоуглерода не наблюдается трехмерного упорядочения. Это подтверждается и характером рентгеновских фотоэмиссионных спектров. В низкотемпературных марках стеклоуглерода предполагается существование кислородных мостиков. Все это позволяет предполагать наличие в стеклоуглероде разнообразных типов связей углерод–углерод, по-видимому, неравномерно распределенных в объеме материала.

Вплоть до температуры 3200 °С стеклоуглерод не графитируется.

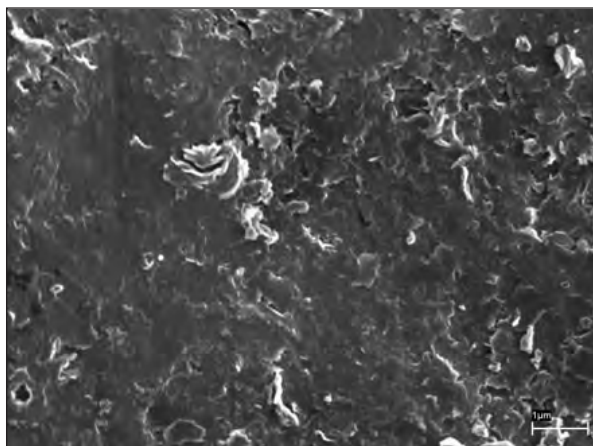


Рис. 2.11

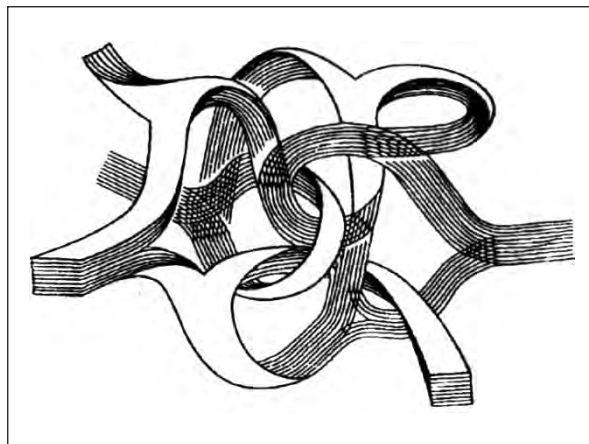


Рис. 2.12

Углеродные атомы образуют малые двумерные графитоподобные слои, которые соединены в трехмерную полимерную структуру, углеродными атомами с тетраэдрической связью длиной $1,55\text{\AA}$. На рис. 2.12 представлена молекулярно-ленточная модель стеклоуглерода, учитывающая образование микрофибрилл, наличие которых определяет необычные свойства стеклоуглерода.

В стеклоуглероде имеются микро- и переходные поры. Средний диаметр пор в зависимости от температуры обработки составляет 24-62 нм, в стенках могут располагаться микропоры диаметром менее 3 нм. Основной объём составляют замкнутые поры, что позволяет получать изделия, практически лишённые сквозной пористости.

Существует ещё одна интересная структурная разновидность стеклоуглерода: вспененный стеклоуглерод (рис. 2.13). Это название отчасти объясняется структурой материала. Вспененный стеклоуглерод имеет чрезвычайно большой объём открытых пор (96%), что существенно отличает его от других видов стеклоуглерода, где большая часть пор – закрытые. Вследствие этого вспененный стеклоуглерод характеризуется крайне низкой плотностью ($0,05\text{ г/см}^3$) и высокой проницаемостью для газов и жидкостей. Вместе с тем он сохраняет все свойства углерода.

Из анализа пористой структуры вспененного стеклоуглерода следует, что площадь его поверхности увеличивается с уменьшением размера пор и роста их количества.

Помимо вышеописанных материалов, в качестве основы автокатодов используются углеродные плёнки. Важно отметить, что одним и тем же способом можно получать углеродные плёнки разной структуры, поскольку это зависит от исходного состава и условий получения образцов.

2.5. Нанотрубки

Углеродные нанотрубки (рис. 2.14) представляют собой протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрометров. Они состоят из одного или нескольких гексагональных слоёв, свёрнутых в трубку. В 1991 году Ииджима с помощью электронной микроскопии высокого разрешения идентифицировал углеродные нанотрубки [14]. Трубки, которые получали в первых экспериментах, представляли собой многостенные структуры, которые отличались числом слоёв, формой краёв и другими характеристиками. Различие химической активности цилиндрической нанотрубки и её сферической головки позволило создать методы управления параметрами нанотрубок, основанными на её частичном окислении.

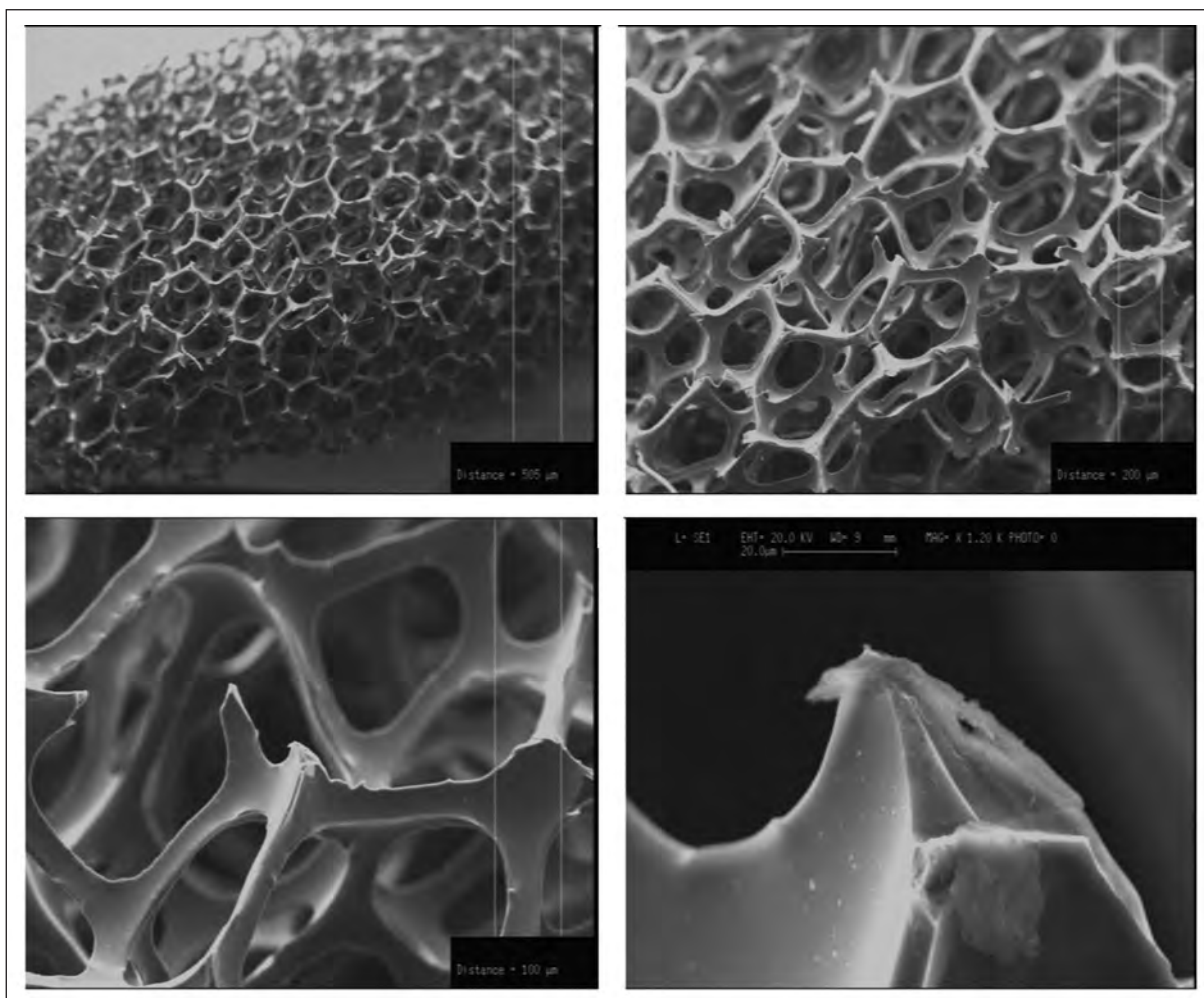


Рис. 2.13

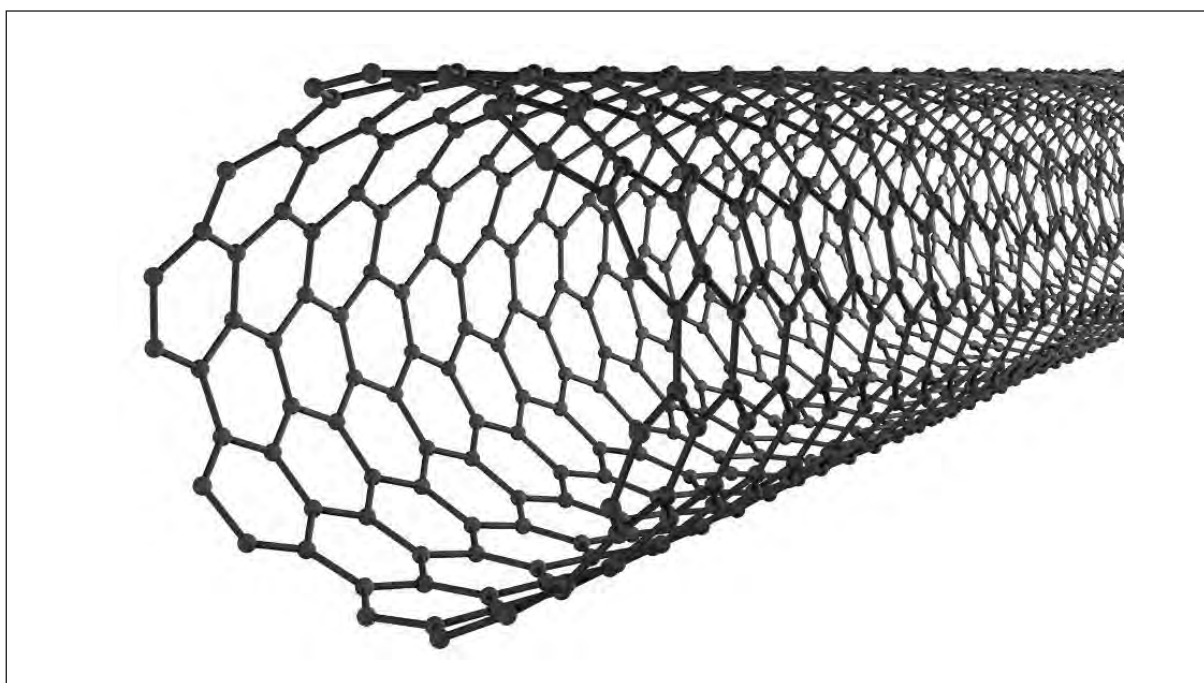


Рис. 2.14

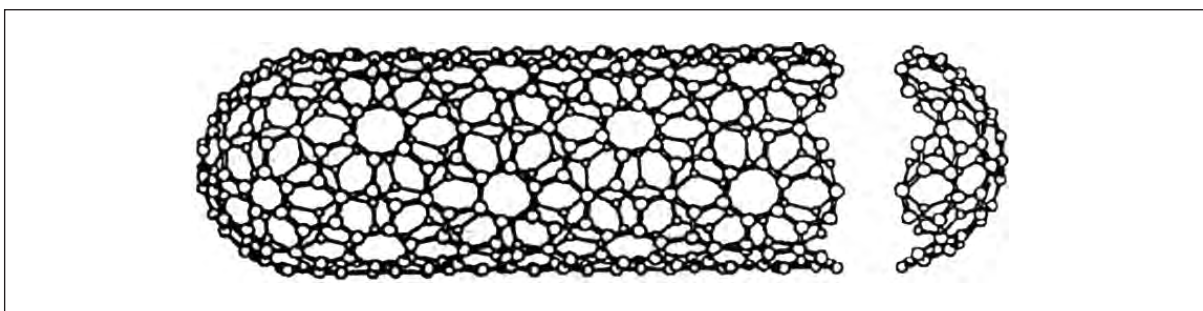


Рис. 2.15

Идеальная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр графитовую плоскость, т.е. поверхность выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Идеализированная модель однослойной нанотрубки представлена на рис. 2.15. Такая трубка не имеет швов на образующей и заканчивается полусферическими вершинами, содержащими, наряду с правильными шестиугольниками, также по шесть правильных пятиугольников. Наличие пятиугольников на концах трубок позволяет рассматривать их как предельный случай молекул фуллеренов, длина продольной оси которых значительно превышает диаметр.

Структура реальных нанотрубок существенно отличается от идеальной. Прежде всего, это касается вершин нанотрубок.

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций (как в продольном, так и в поперечном направлении). Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок представлены на рис. 2.16. Первые две разновидности представляют совокупность вложенных друг в друга однослойных цилиндрических трубок (рис. 2.16а) или коаксиальных призм (рис. 2.16б). Последняя из приведенных структур (рис. 2.16в) напоминает свиток.

Реализация той или иной структуры зависит от конкретных условий синтеза нанотрубок, при этом для всех структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к 0,34 нм, которое характерно для расстояния между соседними базисными плоскостями кристаллического графита.

В настоящее время нет прямых экспериментальных данных, указывающих на преобладание той или иной конкретной структуры. Это связано с недостаточной высокой разрешающей способностью существующих аналитических приборов.

В последнее время большое внимание уделяется возможности заполнения нанотрубок различными веществами, что имеет большое практическое значение, например, для снижения работы выхода, электронов. Это, в первую очередь, связано с эффектом капиллярного втягивания расплавленного металла или раствора внутрь нанотрубок. Особый интерес вызывают данные о заполнении нанотрубок Cs.

Удельное электросопротивление отдельных нанотрубок близко к удельному электросопротивлению графита. Для пленок и жгутов из нанотрубок эта величина может существенно меняться.

2.6. Алмазоподобные плёнки

Твёрдыеуглеродные плёнки многие авторы называют алмазоподобными в связи со сходством некоторых свойств со свойствами алмаза. Анализ связей в углеродных пленках показал, что их структура не является ни алмазной, ни графитовой, а представляет собой сложную систему, в которой одновременно возможны оба типа связей и аморфная составляющая (рис. 2.17).

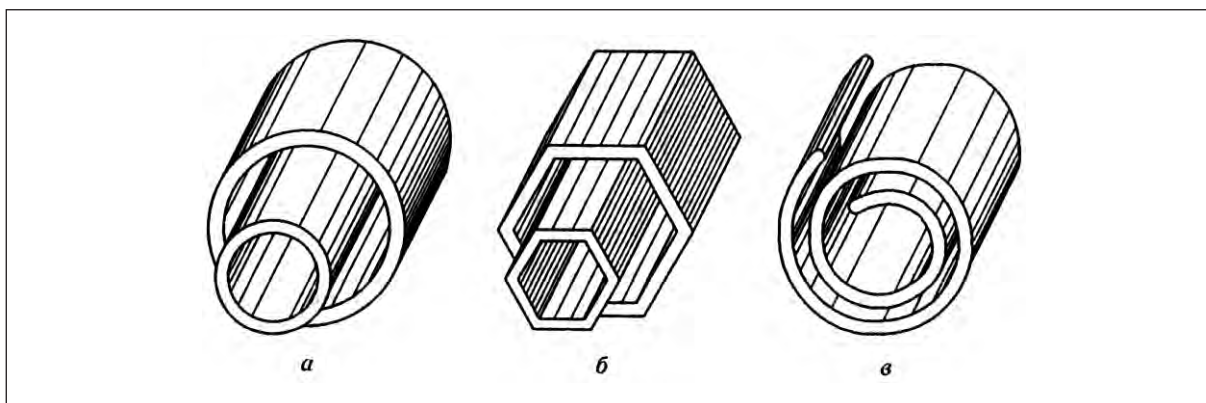


Рис. 2.16

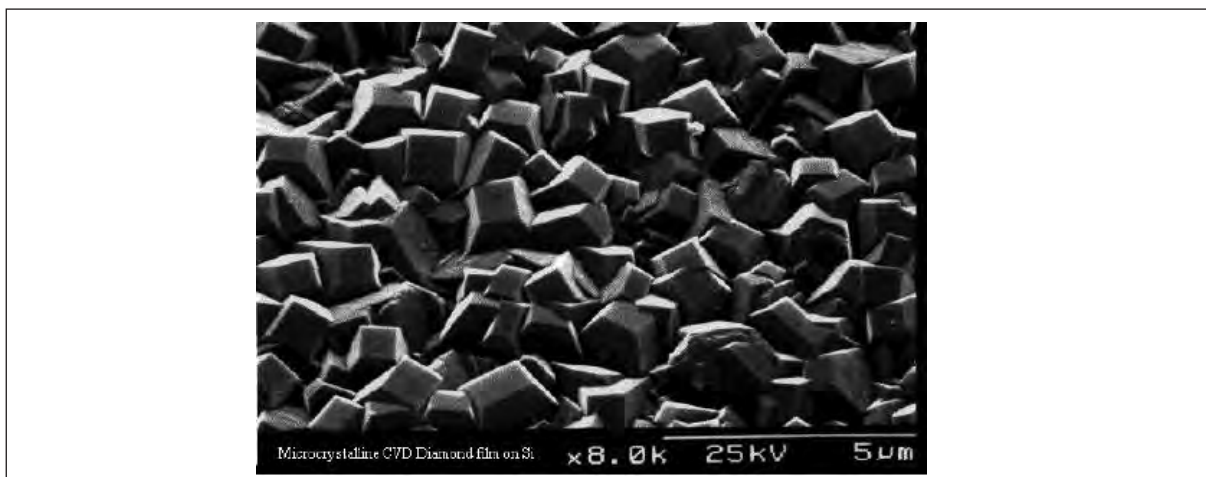


Рис. 2.17

Существует огромное многообразие способов получения алмазоподобных пленок. Наиболее распространенным методом получения алмазоподобных пленок является химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [15]. При использовании метода СЧР в получаемой пленке наблюдается наиболее низкое содержание графитовой фазы. Углеродная пленка на поверхности подложки образуется при падении ионов углерода из газообразного углеводорода (обычно метана). При достаточно высокой температуре подложки ($>1000^{\circ}\text{C}$) возможен эпитаксиальный рост пленки. В случае высокой концентрации атомов углерода наблюдается предпочтительный рост аморфной углеродной плёнки. Чтобы этого не произошло, в процессе роста пленок применяется травливание неалмазных фаз углерода атомарным водородом. Для этих целей в рабочий газ добавляется до 99% водорода. При этом считается, что химически чистый атомарный водород, присутствующий в плазме, вытравливает и переводит в газовую фазу неалмазные структуры в растущей пленке.[15]

Сейчас ведётся поиск новых углеродных материалов, пригодных для использования в качестве автоэмиссионных катодов. И на сегодняшний день, пожалуй, одними из самых интересных являются фуллерены и луковичные углеродные структуры.

2.7. Фуллерены

Понятие «фуллерены» применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода C_n , представляющих собой устойчивые многоатомные кластеры углерода с числом атомов от нескольких десятков и выше (рис. 2.18). Своим названием эти соедине-

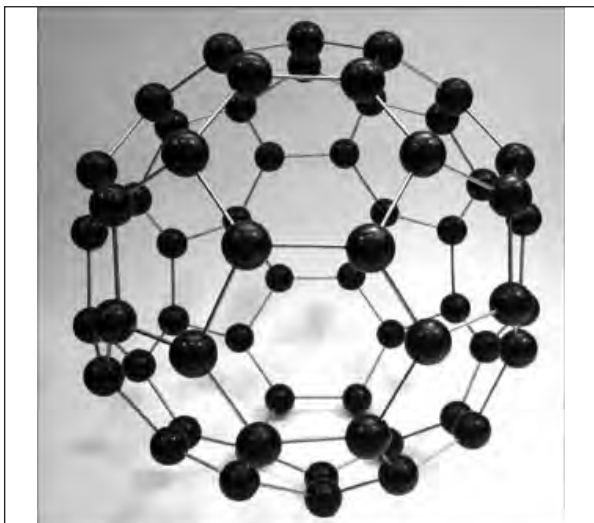


Рис. 2.18

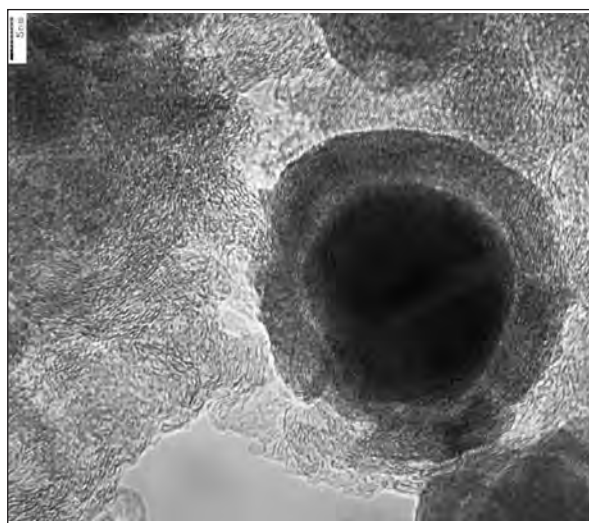


Рис. 2.19

ния обязаны инженеру и дизайнеру Ричарду Бакминстеру Фуллеру, чьи геодезические конструкции построены по этому принципу. Число атомов углерода в таком кластере не произвольно, а подчиняется определенной закономерности. Форма фуллеренов – сфероид, грани которого образуют пяти- и шестиугольники. Как видно из рисунка, атомы углерода располагаются на поверхности сферы вершинах пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов). Открытие фуллерена C_{60} состоялось в результате опытов Крото [16], которые задумывались, как попытка моделирования межзвёздной среды. Облучая лучом мощного лазера поверхность графитной мишени и используя масс-спектрометр, он обнаружил большой пик, который соответствовал массе в 60 атомов углерода. Структура была идентифицирована, как усечённый икосаэдр и названа бакминстерфуллереном (фуллереном) в честь известного архитектора. Было отмечено, что кривизна достигается введением пятиугольных колец. Далее был идентифицирован маленький пик, соответствующий ячейке из 70 атомов углерода. Позднее научились производить C_{60} в макроскопических количествах в виде кристаллов. В дальнейшем стало понятно, что из графита может быть получено семейство таких структур, которые стали называть фуллеренами. Согласно геометрическому расчету, проведенному еще Эйлером, для построения такого многогранника необходимо, чтобы число пятиугольных граней было равно двенадцати, число же шестиугольных граней может быть произвольно. Такому условию отвечают кластеры с числом атомов $N = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82, 84$ и т.д. Наибольший интерес экспериментальных исследований представляет фуллерен C_{60} ввиду его наибольшей стабильности и высокой симметрии.

2.8. Луковичные углеродные структуры

Наноразмерные частицы, представляющие собой углеродные луковичные оболочки, обволакивающие неуглеродное ядро, представляют значительный интерес для будущих практических применений [17]. Углеродные слои защищают наноразмерное физически и химически активное ядро от внешних неблагоприятных воздействий, например, от окисления и сорбции посторонних веществ. Наноразмерное ядро может иметь физические свойства, значительно отличающиеся от массивного (объемного) материала. Материал оболочек (графитоподобные слои) экологически более безопасен и часто более «биологически совместим», чем многие другие материалы. Материалы со структурой, состоящей из частиц «луковичная оболочка/ядро» (ЛОЯ частиц) могут использоваться в магнитных жидкостях [18], как контрастные вещества для ЯМР анализа [19], как вещества для сверхплотной магнитной записи информации [20].

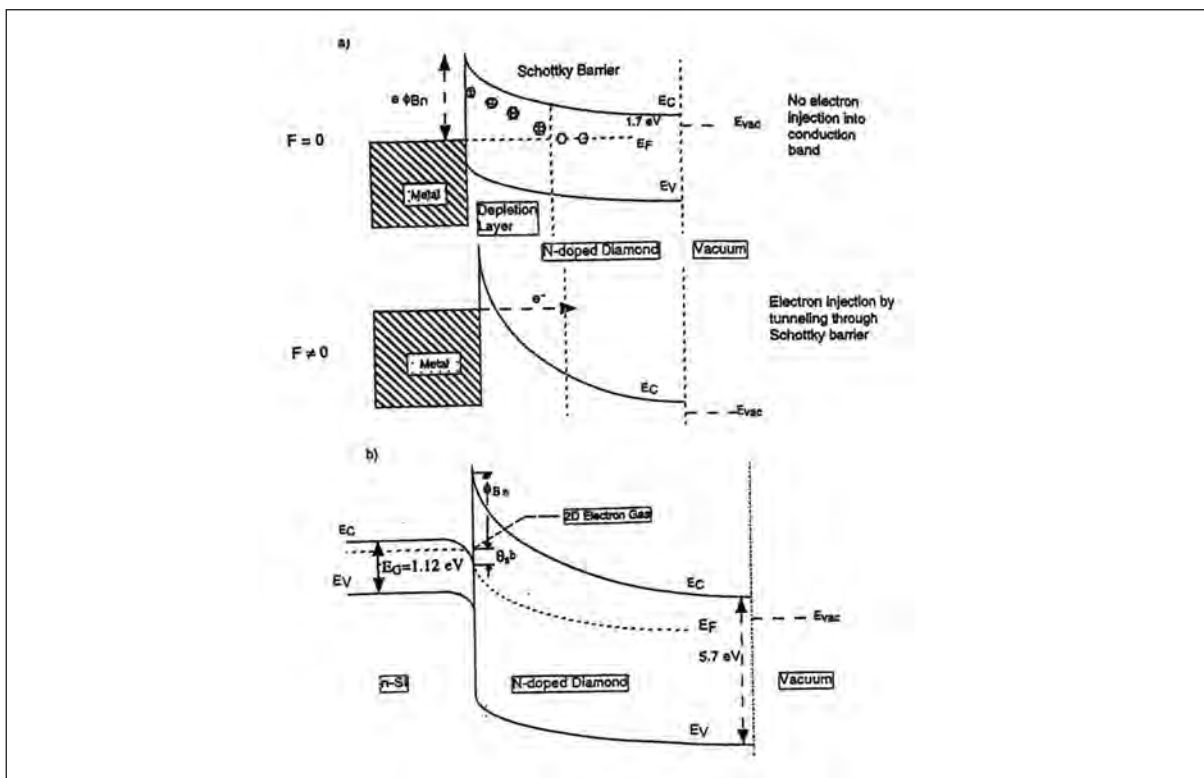


Рис. 3.1

Материалы типа «луковичная оболочка/ядро» (ЛОЯ) могут быть получены «высокоэнергетическими» методами, например, методом дугового разряда между электродами, содержащими металлы [21, 22], методом лазерной абляции, включая абляцию металлоценовых порошков [23]. Одно из перспективных направлений получения материалов типа «луковичная оболочка/ядро» – использование замкнутых контейнеров и повышенных давлений [17].

Следует обратить внимание, что такую частицу следует рассматривать не просто как «смесь» компонентов, а как единую физико-химическую систему, в которой фазы обеспечивают взаимное влияние, приводящее к достижению положительного результата.

3. Модельные представления

На сегодняшний день, к сожалению, не существует единой теории автоэлектронной эмиссии. Поэтому для каждого вида автокатодов составляется некая модель, описывающая работу данного катода. В этой статье будет описано лишь несколько моделей из всего их многообразия.

3.1. Модель Гейса-Твитчелла-Лискзарца (ГТЛ)

Модель названа в честь учёных, которые разработали прототип устройства с такой моделью поведения катода. Модель ГТЛ [24] (рис. 3.1.а) (для сокращения будем обозначать её так) предполагает инжекцию электронов из металлического катода через переход прямо в алмазную плёнку. Однако при нелегированном алмазе на границе раздела металл-алмаз уровень Ферми металла лежит в середине запрещённой зоны алмаза, которая лежит ниже зоны проводимости на 2 эВ. Чтобы туннелирование электронов в зону проводимости алмаза было возможным, в данной модели было предложено сформировать барьер Шоттки между металлом и легированным донорской примесью алмазом. Наличие большой концентрации замещающего азота, валентность которого отличается от валентности углерода, является источником отрицательного заряда, перете-

кающего в металл. А это, в свою очередь, приводит к стабилизации уровней Ферми и образованию обеднённой области. Из-за положительно заряженных ионов азота в обеднённой области появляется резкая разность потенциалов, которая способствует формированию барьера Шоттки. В этой модели используется нулевое приближение для образования барьера Шоттки [25]. В довершение ко всему, было замечено, что в отличие от обычного легирования донорными примесями, замещающая примесь азота не поставляет носители заряда прямо в зону проводимости. Автоэлектронная эмиссия такого устройства может усиливаться даже не смотря на то большое значение диэлектрической постоянной ($\epsilon_0=5,7$), которая, в свою очередь, уменьшает поле в приповерхностном слое алмазной плёнки. Для увеличения поля около поверхности металла, где происходит инжекция электронов, данная модель предлагает обработать особым образом поверхность так, чтобы на ней появились неровности. В результате такой обработки на поверхности металла появляются неровности, которые выпирают в сторону алмазной плёнки. В итоге концентрация силовых линий около таких вершущек увеличивает туннелирование с поверхности металла в зону проводимости алмаза, уменьшая потенциальный барьер.

3.2. Модель Окано

Похожей моделью автоэлектронной эмиссии обладает и так называемый прибор Окано (рис. 3.1б), который был разработан примерно в одно и то же время с моделью ГТЛ. Однако, помимо того, что в этом приборе используются полупроводники (чаще всего кремний), существует так же несколько существенных различий [26-28]. Во-первых, в отличие от случая с металлом, поле в случае с полупроводником может проникать довольно глубоко в сам полупроводник. Во-вторых, помимо туннелирования из зоны проводимости, так же есть возможность туннелирования из валентной зоны кремния через границу раздела. И, в-третьих, в приборе Окано предполагается, что поверхность кремния на границе раздела будет неровной на наноразмерном уровне, с вершущками кремния, которые врастают в поверхность алмаза. Такие вершущки ведут к увеличению поля так же, как и в модели ГТЛ.

3.3. Гиперболическая модель эмиттера

Так же была рассмотрена гиперболическая модель эмиттера для автоэлектронной эмиссии, показанная на рис. 3.2. Конструкция этой модели состоит, собственно, из гиперболического металлического эмиттера и планарного коллектора. Предполагается, что работа выхода эмиттера будет одинаковой на всей поверхности. В обычной теории Фаулера-Нордгейма [29-32] неявно предполагается, что эмитирующая область на поверхности эмиттера, с которого, собственно, и «слетают» электроны, ограничена очень маленькой областью пиков эмиттера, и может рассматриваться как планарная. Таким образом, поверхность эмиттера представляется плоской, и рассматривается туннелирование электронов через одномерный потенциальный барьер. В этой же модели принимается во внимание форма эмиттера и рассматривается без упрощений.

Во множестве других работ рассмотрены различные модели, упрощения и предположения, касающиеся автоэлектронной эмиссии. Однако, к сожалению, на сегодняшний день не удалось создать единой теории автоэлектронной эмиссии.

4. Автоэмиссионные свойства

4.1. Краткая теория автоэмиссии

Автоэлектронная эмиссия принадлежит к классу эмиссии, не требующей возбуждения электронов. Суть явления состоит в туннелировании электронов сквозь потенци-

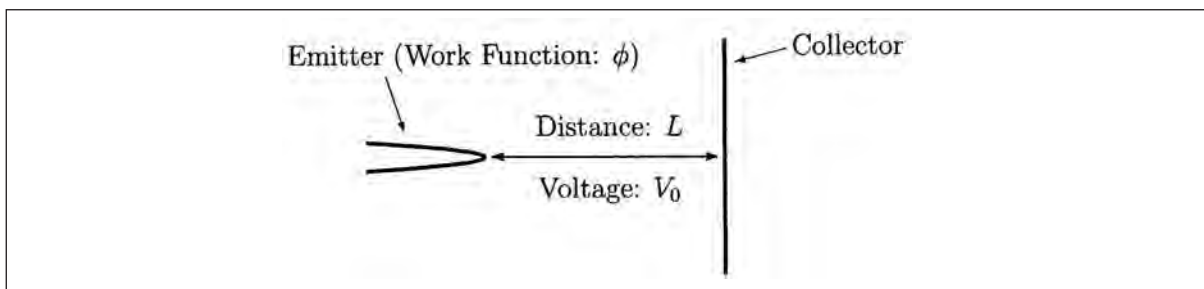


Рис. 3.2

альный барьер на поверхности тела [33]. Такое туннелирование становится возможным за счет искривления потенциального барьера при приложении внешнего поля.

При этом появляется область пространства вне тела, в которой электрон может существовать с той же полной энергией, которой он обладает, находясь в теле. Таким образом, автоэлектронная эмиссия обусловлена волновыми свойствами электронов.

Впервые такое объяснение автоэмиссии было предложено в 1928 году Фаулером и Нордгеймом. Ими впервые была получена формула, описывающая взаимосвязь плотности автоэлектронного тока j с напряженностью электрического поля E [29, 30]:

$$j = \frac{AE^2}{\phi} \exp\left(-\frac{B\phi^{3/2}}{E}\right), \quad (0.1)$$

где ϕ – работа выхода, а коэффициенты A и B постоянные, представляющие собой совокупность мировых констант:

$$A = \frac{e^3}{8\pi h} = 1.541 \cdot 10^{-6} \frac{A \cdot B}{B^2} \quad B = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_e}}{e\hbar} = 6.831 \cdot 10^9 \frac{B}{\phi^{3/2} \cdot m}$$

Строго говоря, теория Фаулера-Нордгейма [34] применима только при температуре $T = 0K$. Однако, так как незначительное увеличение температуры мало меняет распределение электронов в металле, лишь размывая его на величину порядка kT вблизи уровня Ферми, то выводы теории остаются качественно верны при температурах, определяемых условием $kT \ll \phi$. При комнатной температуре, например $kT \cong 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$, в то время как характерное значение работы выхода для соединений углерода $\phi = 4..6 \text{ эВ}$.

Автоэмиссионные свойства материалов

Многие углеродные материалы были исследованы на автоэмиссионные свойства: углеродные нанотрубки, волокна, фольги, фуллерены, алмазоподобные пленки, графен и др. В настоящее время ведётся поиск новых углеродных материалов со стабильной автоэмиссией. В данной статье приводятся наиболее изученные материалы, а так же наиболее актуальные на данный момент. Итак, ниже приведены автоэмиссионные свойства материалов, описанных выше.

4.2. Фуллерены

Изначально, образец фуллерена представлял собой «шайбу», диаметром порядка 3 мм. Поскольку для улучшения автоэмиссионных свойств необходимо, чтобы поверхность имела неровности. Но даже после обработки поверхности «шайбы» (рис. 4.1а, б) при подаче довольно высоких напряжений (порядка 8кВ) автоэмиссионная картина не была получена. Ток, соответственно, так же отсутствовал. В связи с этим было решено взять осколок фуллерена C_{60} , так как острие должно эмитировать. И на этот раз удалось получить довольно яркие автоэмиссионные картины (рис. 4.2) и была снята вольт-амперная характеристика (рис. 4.3). Поскольку были проведены лишь предварительные эксперименты по автоэмиссионным свойствам фуллеренов, на данном этапе работы

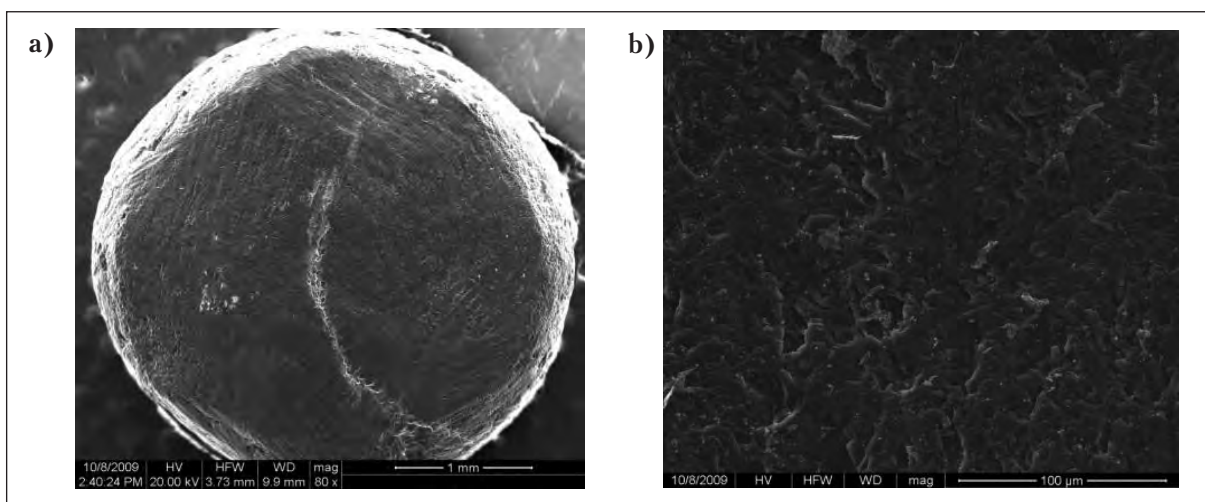


Рис. 4.1

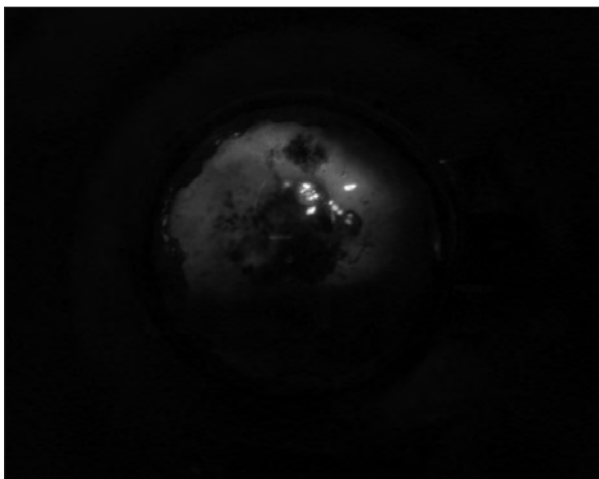


Рис. 4.2

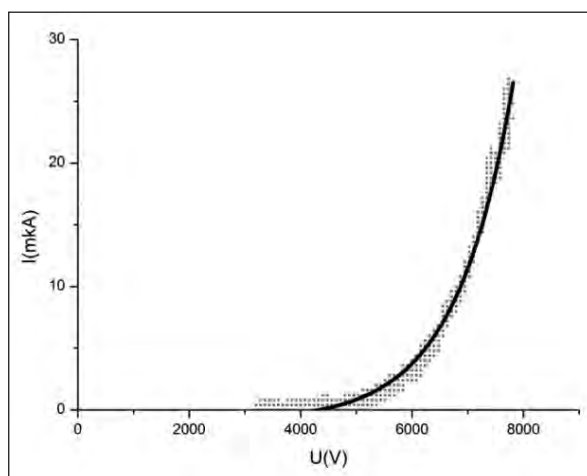


Рис. 4.3

можно сделать вывод, что, а качестве автокатода этот материал можно использовать. Однако, как основа для планарных автокатодов, фуллерены несильно подходят, поскольку большие площади поверхности у них не эмитируют.

4.3. Нанотрубки

Поперечные размеры нанотрубок крайне малы, поэтому около ее вершины существует значительное увеличение напряженности электрического поля по отношению к значению, усредненному по всему межэлектродному промежутку. Результаты измерения автоэмиссионных характеристик нанотрубок, ориентированных перпендикулярно плоскости подложки представлены на рис. 4.4.

С площади около 1 мм^2 при напряжении около 500В получен ток эмиссии порядка 0,5 мА. Поскольку эта точка находится вблизи заостренной вершины нанотрубки, указанное значение напряженности электрического поля существенно превышает среднее значение этого параметра E . Тем самым имеет место известный эффект усиления поля, величина которого E^*/E равна примерно 1000, если принять работу выхода электрона близкой к величине $\phi = 5 \text{ эВ}$, характеризующей поверхность графита. Этот результат делает пленки нанотрубок весьма привлекательным объектом для применения в электронике в качестве холодных эмиттеров.

Измерения функции распределения эмитируемых электронов по энергиям показали, что при низких токах эмиссии она состоит из отдельных пиков шириной около 0,12

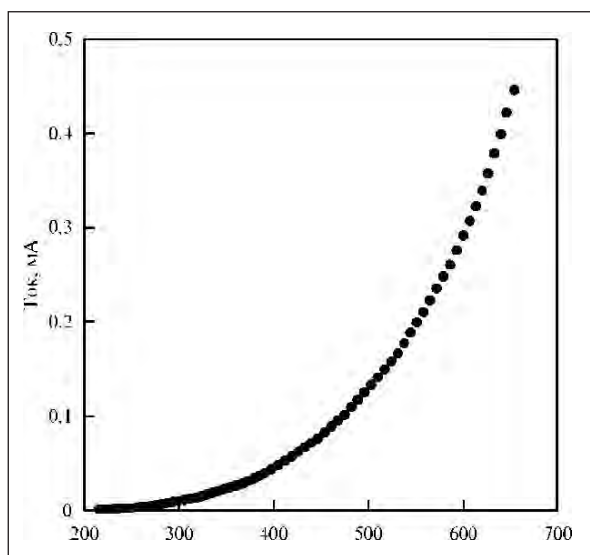


Рис. 4.4

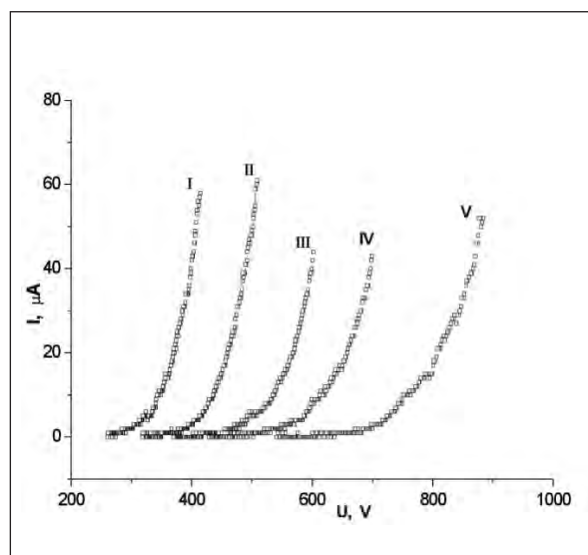


Рис. 4.5

эВ, которые приписываются эмиссии из отдельных нанотрубок. При повышении тока эмиссии эти пики перекрываются, причем расстояние между ними остается на уровне 0,1–0,2 эВ. Такой результат указывает на различия в положениях дискретных электронных уровней индивидуальных нанотрубок относительно уровня Ферми.

Так же исследовалось различие автоэмиссионных свойств однослойных и многослойных нанотрубок. Автоэлектронная эмиссия однослойных нанотрубок наблюдалась при напряженности поля 16 В мкм^{-1} ; при этом плотность тока эмиссии составляла $0,03 \text{ А см}^{-2}$. Вольт-амперная характеристика процесса хорошо описывается известным выражением Фаулера-Нордгейма, что подтверждает автоэлектронную природу эмиссии. Максимально достижимое значение плотности тока автоэлектронной эмиссии составляет 3 А см^{-2} . Автоэлектронная эмиссия многослойных нанотрубок возможна и при более высоких значениях напряженности поля, однако при этом достигаются примерно такие же значения плотности тока, как и в случае однослойных нанотрубок. Обработка вольт-амперных характеристик автоэлектронной эмиссии позволила оценить работу выхода электрона с поверхности пленок. Эта величина оказалась равной 1 эВ, что позволяет отнести нанотрубки к лучшим материалам, используемым в качестве холодного катода.

4.4. Пирографит

Автоэлектронная эмиссия с пирографита крайне анизотропна. Максимальное её значение можно получить с торцов пирографитовых пластин, в то время как с плоскости она крайне мала. Поэтому в качестве рабочей поверхности автокатодов используют торцы пластин пирографита различной длины и толщины.

Предварительные эксперименты показали, что пирографит довольно перспективен в качестве автоэлектронных эмиттеров. После этого важной задачей стало определение оптимальной температуры термической обработки и толщины пластин пирографита. А для этого исследовались эмиссионные характеристики автокатодов, изготовленных из пластин пирографита толщиной 30 мкм, обработанных при температурах 1400°C , 2000°C , 2500°C , а также из пластин толщинами 5 и 150 мкм, обработанных при температурах соответственно 2000°C и 1700°C .

С увеличением температуры термической обработки материала возрастал и предельный ток. Скорее всего, это связано с повышением прочности материала с ростом температуры обработки. Уровень нестабильности автоэмиссионного тока для всех об-

разцов был постоянен при малых токах (до 1–10 мкА) и уменьшался с ростом тока при его больших (более 1 мА) значениях. Самое меньшее значение нестабильности при токах менее 1 мкА имели автокатоде из пирографита толщиной 30 мкм при $T_{\text{обр}} = 2000^\circ\text{C}$, а самое большое – той же толщиной при $T_{\text{обр}} = 2500^\circ\text{C}$. При токах 3–6 мА нестабильность для всех образцов составляла 1–2 %.

Анализ флуктуаций автоэмиссионного тока даст возможность получить более количественные сведения о состоянии поверхности. Используя методики определения показателя (σ) в выражении дисперсии флуктуаций эмиссионного тока $\sigma \sim 1/f^\alpha$, а также связь дисперсии флуктуаций с количеством эмитирующих центров, удалось сделать вывод о том, что большим количеством эмитирующих центров (при прочих равных условиях) обладает автокатод из пирографита толщиной 30 мкм и температурой термической обработки 2000°C . Так как максимальный токоотбор, долговечность и равномерность автоэмиссии по поверхности катода непосредственным образом зависят от количества эмитирующих центров, то пирографит с данными параметрами наиболее предпочтителен для использования в электронных приборах.

4.5. Стеклоуглерод

Уже первые эксперименты показали некоторую специфику поведения этих материалов в сильных электрических полях при действии ионной бомбардировки. Наиболее легки в изготовлении лезвийные конструкции, которые достаточно просто изготавливаются механическим способом. При длине рабочей поверхности 10 мм (площадь при этом составляет 10^{-4} – 10^{-2} см²) процесс формовки наиболее эффективен при токах более 1 мА, когда происходит интенсивное формирование эмитирующей поверхности. При этом, если формовка произведена полностью, может происходить увеличение эмиссионного тока, т. е. автокатод как бы доформовывается сам. Правильно проделанная формовка приводит к очень стабильным вольт-амперным характеристикам как при многочасовой работе в условиях высокого технического вакуума, так и после многодневной выдержке автокатаода при атмосферном давлении.

При всей своей эффективности лезвийные стеклоуглеродные катоды не могут быть использованы для многих приложений, где необходимы автокатоде достаточно большой площади. При этом следует отметить, что плоская полированная поверхность стеклоуглерода автокатодом практически быть не может.

Другая модификация автокатаода большой площади из стеклоуглерода начала развиваться в последнее время. Это вспененный стеклоуглерод, из которого легко вырезаются заготовки катодов требуемой площади и конфигурации. Плотность микровыступов, потенциально являющихся центрами эмиссии, регулируется выбором плотности материала, т. е. удельным количеством пор.

Как показали эксперименты, основной проблемой катодов из стеклоуглерода (собственно, как и у катодов из других углеродных материалов) является получение равномерной эмиссии с рабочей поверхности автокатаода, а так же длительного срока службы. На рис. 4.5 показана динамика изменений вольт-амперных характеристик автокатаода из вспененного стеклоуглерода.

4.6. Луковичные углеродные структуры

В настоящее время активно ведутся поиски новых материалов для автоэмиссионных катодов. И одним из новых и довольно перспективных материалов являются луковичные углеродные структуры. Пока описано не слишком много экспериментов по исследованию свойства этого материала, но имеющие на данный момент опыты показывают, что луковичные углеродные структуры показывают весьма неплохие автоэмиссионные свойства. Существуют различные виды луковичных структур, которые

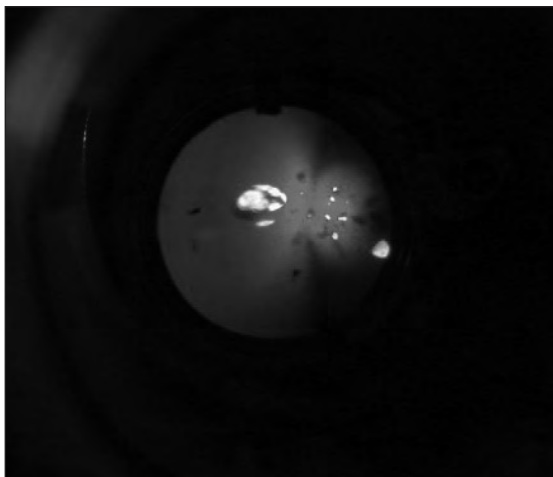


Рис. 4.6

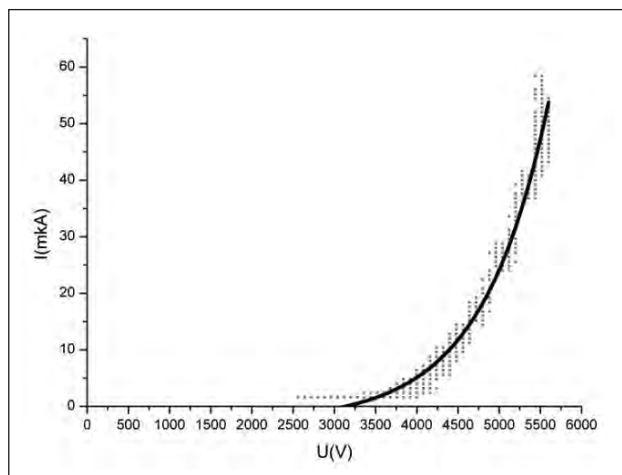


Рис. 4.7

проявляют по-разному автоэмиссионные свойства. Пороговое напряжение у таких порошков меньше, чем, скажем, у фуллеренов $U_{\text{пор}} \approx 3\text{--}4\text{ кВ}$, в то время как у некоторых порошков пороговое напряжение бывает порядка $0,9\text{ кВ}$). Однако на данный момент получены лишь первоначальные данные по автоэмиссионным свойствам данного порошка: автоэмиссионная картина (рис. 4.6) и вольтамперная характеристика (рис. 4.7).

4.7. Углеродные волокна

Проведенные исследования показали большую долговечность при работе в техническом вакууме по сравнению с острийными автокатадами. Наиболее перспективными для изготовления автокатодов являются ПАН волокна. В зависимости от структуры, которая определяется исходным волокном и режимом температурной обработки, волокна на основе ПАН волокна превосходят по токоотдаче и долговечности волокна на основе пеков и пиролитические углеродные волокна.

При изучении эмиссионных свойств ПАН волокон было обнаружено, что вольтамперная характеристика, построенная в координатах Фаулера–Нордгейма, имеет излом. Анализ автоэмиссионных изображений, сделанных при различных величинах эмиссионного тока, показал нерегулярный характер эмитирующей поверхности углеродного волокна. Кроме этого было установлено, что при повышении напряжения происходит значительная перестройка эмиссионной поверхности под действием ионной бомбардировки и пондеромоторных нагрузок. Однако после некоторой наработки характеристика автокатада выпрямляется. Автоэмиссионные изображения показали стабилизацию эмиссионной поверхности автокатада, т.е. при значительном увеличении отбираемого тока не происходило сильных изменений структуры эмитирующей поверхности. Из этих экспериментов был сделан вывод о том, что для получения эффективного автокатада из углеродного волокна со стабильной вольтамперной характеристикой необходима его предварительная формовка, т.е. некоторая наработка автокатада при токах меньших, чем рабочий, что приводит к созданию наиболее оптимальной эмиссионной поверхности.

Одним из важных моментов является численное определение площади эмитирующей поверхности волокна. Была предложена линейная зависимость площади эмитирующей поверхности от величины отбираемого тока. Также оценивалось общее число эмитирующих фибрилл. Если считать, что каждая фибрилла имеет диаметр $50\text{ \AA}$, а её торец эмитирует равномерно, то для получения эмиссионного тока величиной $5,22 \times 10^{-5}\text{ А}$ требуется равномерная эмиссия с 4000 фибрилл. Однако такая оценка является не совсем корректной. Площадь автоэмиссионной поверхности

можно восстановить из вольтамперной характеристики. Ещё было установлено, что площадь эмитирующей поверхности во всем диапазоне отбираемого тока сохраняется примерно одинаковой и равной $3,5 \times 10^{-12}$ см. Поскольку площадь торца каждой фибриллы приблизительно равна 2×10^{-13} см, то легко оценить, что в стабильном состоянии автокатода работает 10–15 фибрилл, каждая из которых обеспечивает максимальную плотность тока на уровне 10^7 А/см². На площади торца одиночного волокна находится приблизительно 10^6 фибрилл, обеспечивающих высокую стабильность эмиссионного тока автокатода. При работе автокатода в условиях технического вакуума под действием ионной бомбардировки разрушаются одни фибриллы и заменяются идентичными новыми, и в целом достигается как кратковременная, так и долговременная стабильность эмиссионного тока.

Большой разброс значений эмиссионного тока, полученного в работах различных авторов, объясняется в основном тем, что параметры полиакрилонитрильных углеродных волокон, определяющих их эмиссионные свойства, зависят от термической обработки волокна. При исследовании предельных автоэмиссионных токов с одиночных ПАН волокон в зависимости от температуры было обнаружено, что с увеличением температуры предельный ток увеличивается. Отбираемый автоэмиссионный ток с единичного волокна, подвергнутого температурной обработке 2600°С, достигает 190 мкА.

4.8. Алмазоподобные плёнки

В ходе многих экспериментов было установлено, что малейшие изменения в режимах осаждения приводят к существенным изменениям структуры получаемых плёнок, что влияет на их автоэмиссионные свойства. Так же стоит отметить, что при анализе получаемых плёнок было установлено, что они содержат большой набор структурных составляющих, поэтому часто алмазоподобные плёнки описываются вместе с фуллеренами и нанотрубками. Но для алмазоподобных плёнок точно установлено, что автоэмиссионные свойства обратно пропорциональны величине зерна кристалла. Так, например, при уменьшении размера зерна с 1,3 мкм до 0,3 мкм происходит уменьшение порогового напряжения автоэмиссии и соответственно смещение вольтамперных характеристик (рис. 4.8а). При одних и тех же размерах зерна ток автоэмиссии существенно зависит от микрошероховатости поверхности. Так, изменение ориентации зерна с (100) на (110) и (111) ведёт к смещению вольтамперных характеристик (рис. 4.8б), что объясняется увеличением фактора усиления поля в формуле Фаулера-Нордгейма. Так же для плёночных углеродных структур одним из самых распространённых параметров является пороговое напряжение (или же напряжённость электрического поля). Эта величина довольно произвольна для каждого эксперимента, и определяется она, как величина напряжения (напряжённости электрического поля), при котором электрический ток (плотность тока соответственно) достигает определённого уровня.

5. Приборы и устройства на основе автокатодов из углеродных материалов

За последние годы предложено огромное количество технических решений, предполагающих использование преимуществ автоэлектронной эмиссии наноструктурированных углеродных материалов в приборах и устройствах электронной техники.

Все эти устройства можно разделить на шесть основных групп:

- источники света;
- плоские дисплейные экраны;
- рентгеновские трубки;
- электронные пушки;

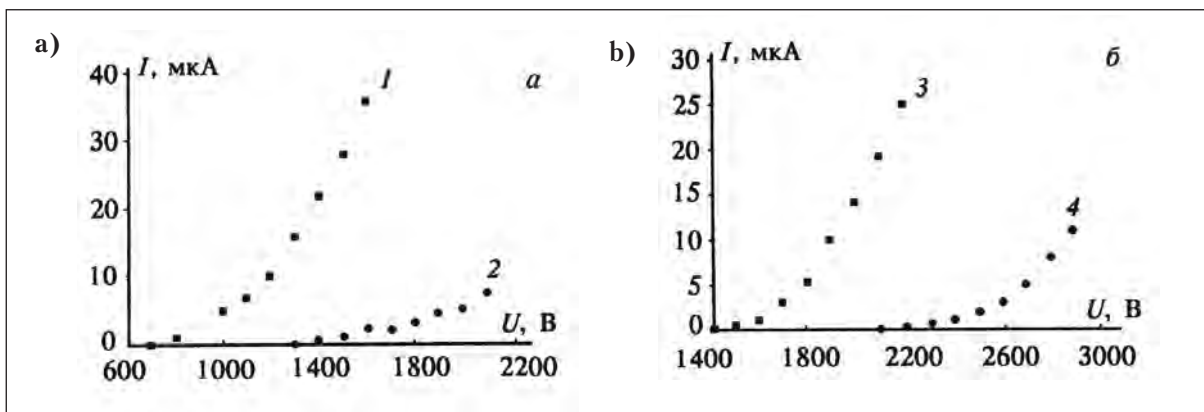


Рис. 4.8

- приборы СВИ;
- другие типы приборов (ионизаторы, подогреватели, сенсоры и т.д.)

5.1. Источники света

Существующие варианты конструкций источников света принципиально можно разделить на два основных класса рис. 5.1 [35] на просвет и на отражение. Основная, классическая конструкция, принципиально напоминает обычный автоэлектронный микроскоп. Она состоит (рис. 5.1а) из автоэлектронного катода стержневого типа (1). Таким катодом может быть любая конфигурация: стержень из графита, пучок углеродных волокон или наноструктуры на торце соответствующего стержня. Для вытягивания электронов используется металлическая диафрагма с отверстием. Конфигурация катодно-модуляторного угла подбирается так, чтобы оптимизировать три взаимоисключающих фактора: максимальное токопрохождение через модулятор; минимальное напряжение управления; максимальное равномерность потока электронов по поверхности экрана.

Наиболее просто последняя задача решается применением перекрытия автоэлектронных потоков достаточного количества центров эмиссии. Этого можно достичь использованием нескольких стержневых автокатодов и, соответственно, модуляторных отверстий, которые располагаются равномерно по окружности для получения источника света круглого сечения.

В таких «классических» источниках света яркость люминофора используется не в полной мере (30%) из-за того, что часть фотонов летит назад в колбу. Большую величину яркости можно получить, если поменять местами люминофор и проводящее покрытие, причем в качестве последнего использовать алюминий (рис. 5.1б). Алюминированное покрытие увеличивает яркость до 70% от максимально возможной.

Наилучшие результаты по увеличению к.п.д. можно получить, если сделать источник света на отражение [36] рис. 5.1в. В этом случае электроны (3) летят к люминесцентному слою (4), который нанесен на алюминиевое зеркало (8). Потери света в данном случае определяется только незначительным (единицы процентов) поглощением света в выходном стекле (6) и прозрачностью катодной матрицы (10). Последнюю можно увеличить до уровня менее 10%.

В зависимости от конкретных технологических требований практического применения может быть использован один из указанных принципов или их модификация.

Ниже рассмотрены примеры различных варианты конструкций источников света. Пальчиковая катодолуминесцентная лампа по своей конструкции является наиболее ярким источником света. В этой конструкции можно осуществить высоковольтный поток электронов (до 10-15 кВ) с током до 1 мА. Яркость таких ламп может достигать 100000 кд/м² и более.

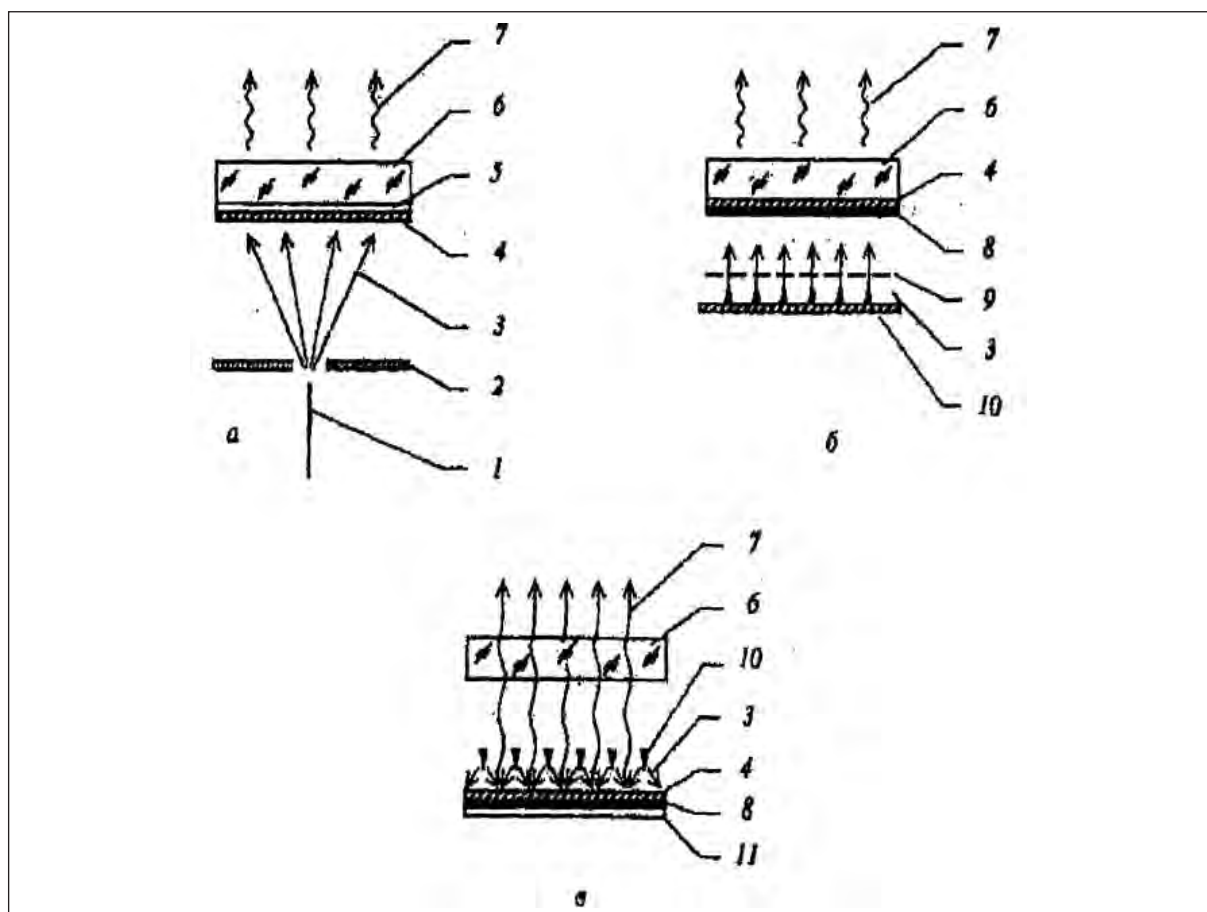


Рис. 5.1. Принципы конструкций источников света: а, б – на просвет; в – на отражение.
1 – стержневой автокатод; 2 – модулятор; 3 – поток электронов; 4 – люминофор; 5 – прозрачное проводящее покрытие; 6 – выходное стекло; 7 – видимый свет; 8 – алюминиевое покрытие; 9 – сетка; 10 – катодная матрица; 11 – подложка.

Схема конструкции такой лампы представлена на рис. 5.2.

Электроны, эмитированные автокатодом 1 под воздействием суммарного электрического поля управляющего электрода 2 и анода 3, достигают люминесцентного экрана, вызывая его свечение. Одна из конкретных конструкций такого источника представлена на рис. 5.3 [37, 38, 39].

Источник света содержит вакуумную колбу 1, анод 3, 4 модулятор 5, контактные выводы 12, автокатод 9, выполненный из пучка углеродных волокон, заключенных по длине в диэлектрическую оболочку, преимущественно из стекла. Автокатод размещен в отверстиях юстировочных дисков 8, 10 имеющих пазы по периметру, в которых жестко установлены штабики 6, выполненные преимущественно из стекла, и ориентирующие диски таким образом, чтобы центры их отверстий были соосны с отверстием модулятора, что обеспечивается в процессе сборки катодно-модуляторного узла. Контактный узел 11 автокатада, выполнен из электропроводного вещества, в частности аквадага, нанесенного на свободный от оболочки пучок волокон и контактирующей с ним по боковой поверхности обечайки, с которой жестко соединен контактный вывод автокатада.

Автокатод представляет собой сложную многоострийную систему, состоящую из порядка 300 ПАН волокон стянутых вместе в один пучок и подвергнутых обработке в разряде.

Для повышения мощности светового излучения необходимо увеличение эмиссионного тока автокатада. Так как ток с одного пучка углеродных волокон ограничен

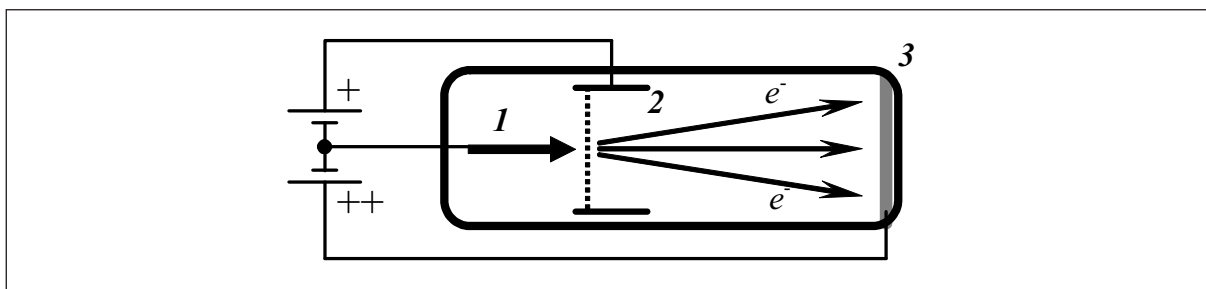


Рис. 5.2. Схематическая конструкция катодолумinesцентной пальчиковой лампы:
1 – катод; 2 – управляющий электрод; 3 – люминесцентный анод.

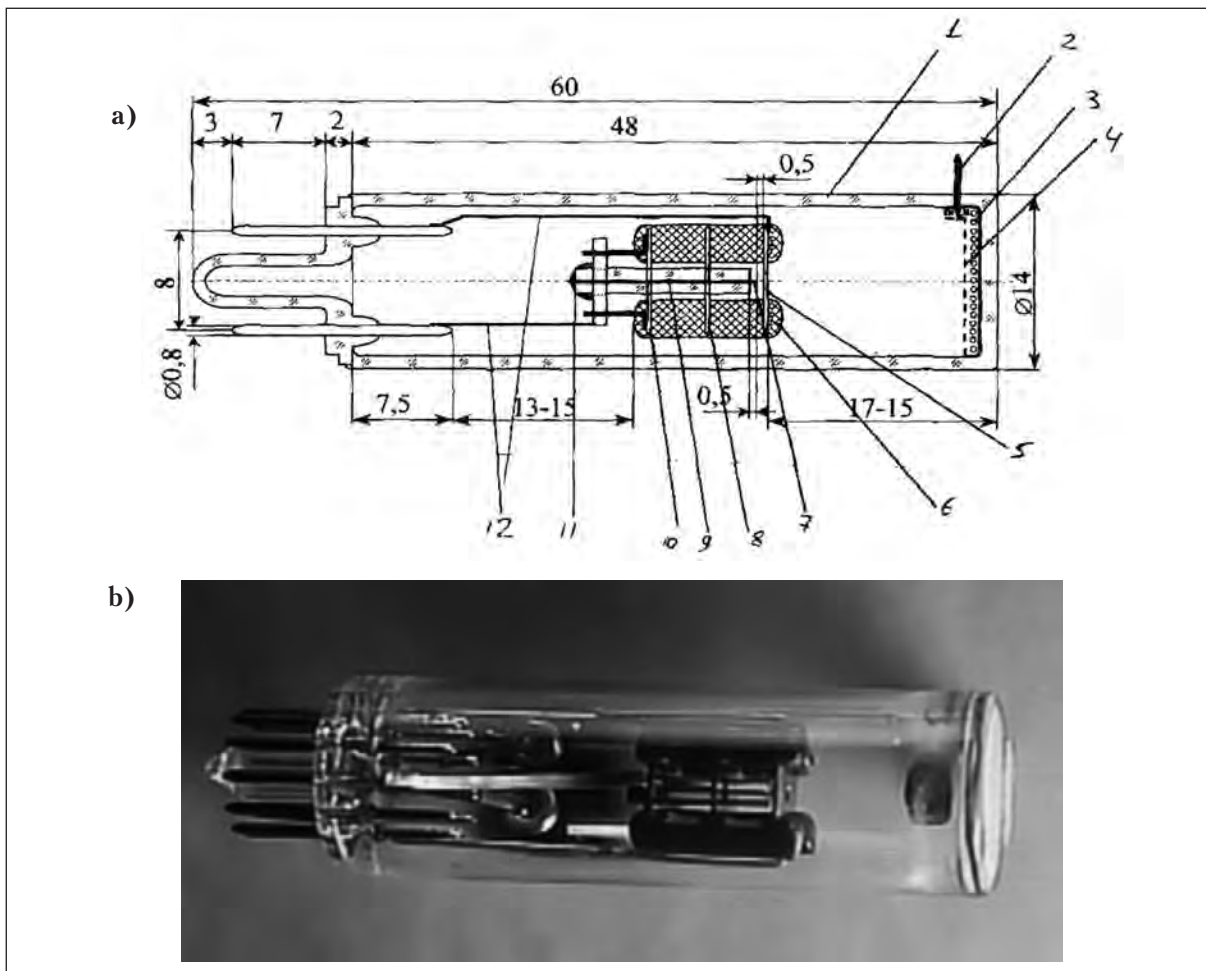


Рис. 5.3. а) Конструкция источника света с автокатодом из пучка углеродных волокон:
1 – колба лампы; 2 – высоковольтный ввод; 3 – люминофор; 4 – слой алюминия; 5 – модулятор с диафрагмой; 6 – штабики; 7 – эмиттирующая часть пучка углеродных волокон; 8 – юстировочные диски; 9 – остеклованное углеродное волокно; 10 – юстировочные диски; 11 – контактный узел автокатада; 12 – контактные выводы; б) внешний вид лампы.

для длительной работы в непрерывном режиме величиной порядка 100-150 мкА, то увеличение тока предполагает, что автокатод должен содержать несколько пучков углеродных волокон. Так в [40, 41] автокатод состоит из 10 пучков углеродных волокон, расположенных по окружности. При этом размеры лампы остаются практически такими же, как и в случае автокатада из одного волокна. Наличие большого числа пучков волокон в автокатоде позволяет увеличить эмиссионный ток вплоть до 10 мА. Однако такой большой ток может вызвать перегрев анода. Дополнительный эффект

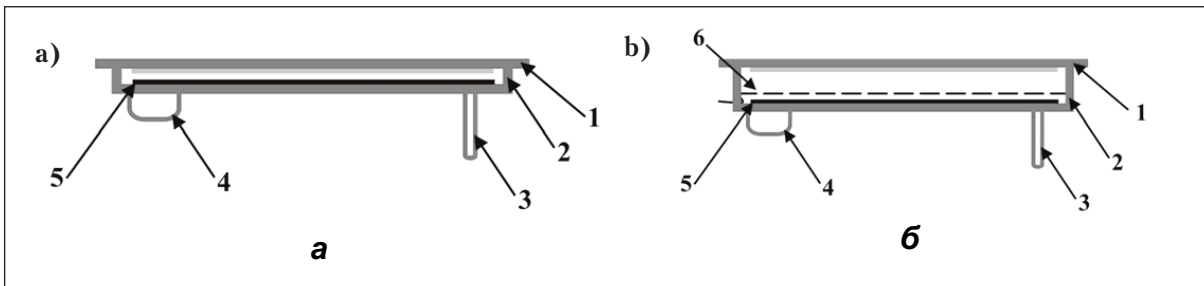


Рис. 5.4. Плоские источники света: а – диодная конструкция прибора; б – триодная конструкция прибора. 1 – анод, покрытый слоем люминофора; 2 – стеклянный спейсер; 3 – штенгель; 4 – геттерный объем; 5 – плоский автокатод; 6 – модулятор

применения многопучкового автокатаода состоит в увеличении равномерности свечения экрана.

Наряду с углеродными волокнами в качестве автокатодов в источниках света используются и другие материалы, в частности углеродные нанотрубки. Конструкция таких ламп принципиально такая же, как и изображенная на рис. 5.3. Нанотрубки наносятся на плоские основания размером несколько мм^2 либо методом CVD [42], либо методом печати [43]. При расстоянии катод-управляющая сетка 0,2 мм управляющее напряжение составляло 300 В. При анодном напряжении 10 кВ анодный ток составлял 60% от общего эмиссионного тока автокатаода. Яркость такого источника, составляла $6.3 \cdot 10^4$ кД/м^2 для зеленого люминофора (ZnS:Cu) при анодном токе 200 мкА (Анод алюминирован). Эффективность такого источника составляло 70 лм/Вт.

Основным конструктивным отличием плоских источников света является большая площадь анода (катада) и малое расстояние между катодом и анодом по сравнению с линейными размерами катодной подложки. Плоский источник света состоит из следующих составных частей (рис. 5.4): 1 – анод, покрытый слоем люминофора; 2 – стеклянный спейсер, толщина которого может лежать в широких пределах от десятков микрон до единиц миллиметров; 3 – штенгель; 4 – геттерный объем; 5 – плоский автокатод; 6 – модулятор, который обычно представляет собой металлическую сетку.

При соответствующей технологии производства плоских электровакуумных приборов можно разработать источник света площадью более 500 см^2 . Прибор такой площади можно реализовать, используя диодную и триодную конструкции, что определяется конечными характеристиками прибора. Для создания сверх ярких источников света предпочтительнее является триодная конструкция. А для плоских источников света небольшой яркости ($1000\text{--}5000 \text{ кД/м}^2$) применяется диодная конструкция, что значительно упрощает производство вакуумного прибора. Такие приборы могут быть использованы, например, в подсветке жидкокристаллических экранов.

Одна из ранних конструкций приведена на рис. 5.5 и основана на применении пучков углеродных волокон [44–48].

Пучки углеродных волокон (1) закреплены на металлической матрице (4). Параллельно эмитирующей плоскости пучков углеродных волокон на расстоянии от нее в несколько десятых долей мм расположен модуляторный электрод (2).

Отверстия модуляторного электрода выполнены соосно с эмитирующими концами пучков волокон. Катодная (4) и модуляторная (2) пластина разделены изолятором, находящимся внутри вакуумного объема, образованного стеклянными пластиками (5) и (7). На верхнюю пластину (7) нанесен слой проводящего прозрачного покрытия (ITO) (8) и люминофор (6).

Внешние подсоединения анода, модулятора и катода осуществляется через электрические выводы А, В, С, соответственно.

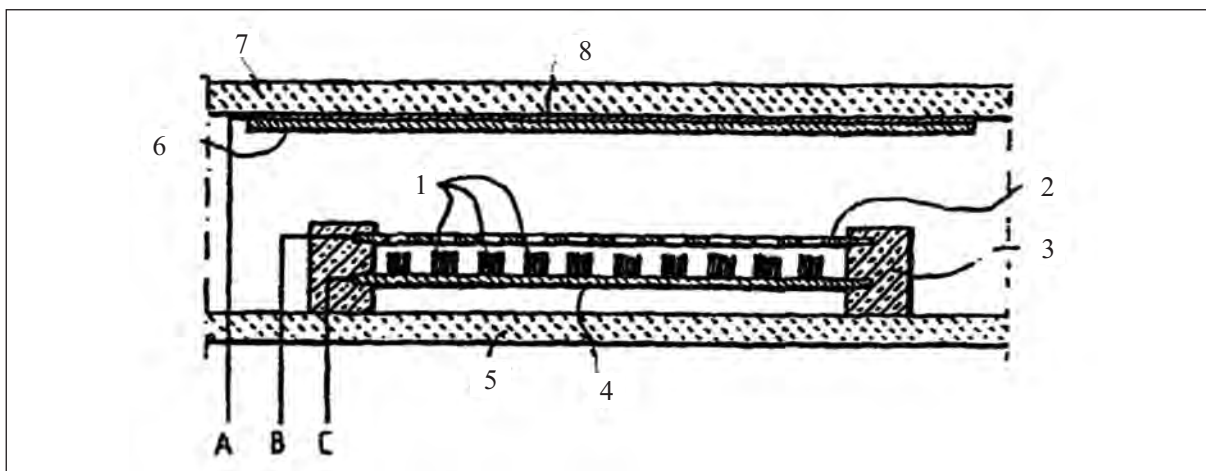


Рис. 5.5. Плоский источник света с автокатадами из пучков углеродных волокон.

1 – пучки углеродных волокон; 2 – модулятор; 3 – изолирующая опора; 4 – проводящее основание автокатада; 5 – нижнее стеклянное основание; 6 – люминофор; 7 – верхнее стекло; 8 – проводящее прозрачное покрытие.

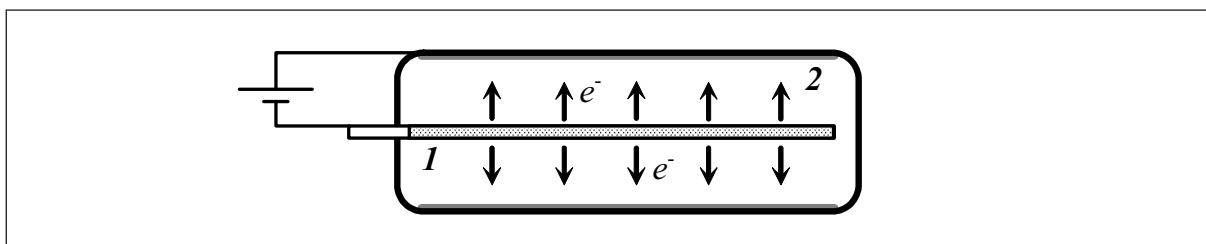


Рис. 5.6. Конструкция аксиального источника света: 1 – центральная часть с катодной структурой, 2 – цилиндрический анод с люминесцентным покрытием

Принципиальная конструкция с аксиальным расположением элементов показана на рис. 5.6. В этой конструкции в качестве катода может использоваться катод на основе волокон, нанотрубок или других автоэмиссионных материалов.

Важное преимущество цилиндрической конструкции по сравнению с планарной состоит в том, что при таком же приложенном напряжении и, величине микроскопического электрического поля составляет $F = U/r \ln(R/r)$, а это больше чем при планарной конструкции где R и r – радиусы анода и конструкции и катода соответственно. Следовательно, возможно использование диодной конструкции источника света, что значительно дешевле в изготовлении, чем триодная конструкция.

Цилиндрический источник света триодной конструкции с автокатадами из пучков углеродных волокон представлен на рис. 5.7 [49-51].

Такой источник света имеет обычную конфигурацию анода (1) – стеклянное основание цилиндрической формы с нанесенным на него проводящим покрытием со слоем люминофора. Модулятор (2) представляет собой цилиндр, выполненный из металлической сетки, либо травлением из металлической фольги. Автокатод (3) изготавливается из углеродных волокон. Разработаны два варианта цилиндрических автокатодов. В первом варианте углеродные волокна (4) закрепляются между витками проволоками (5), количество которых может быть два или три. Получается конструкция типа «ёршик». Такая конструкция очень проста в изготовлении, однако из-за деформации углеродных волокон может происходить их поломка и, соответственно, вытягивание их из катода электрическим полем. Кроме того очень трудно выдерживать одинаковую высоту волокон автокатада и, как следствие, эквидистантность расстояния катод-модулятор. Во втором варианте конструкции автокатада (рис. 5.7 г) углеродные волокна закрепляются, например, приклеиваются проводящим клеем или припаиваются между двумя дис-

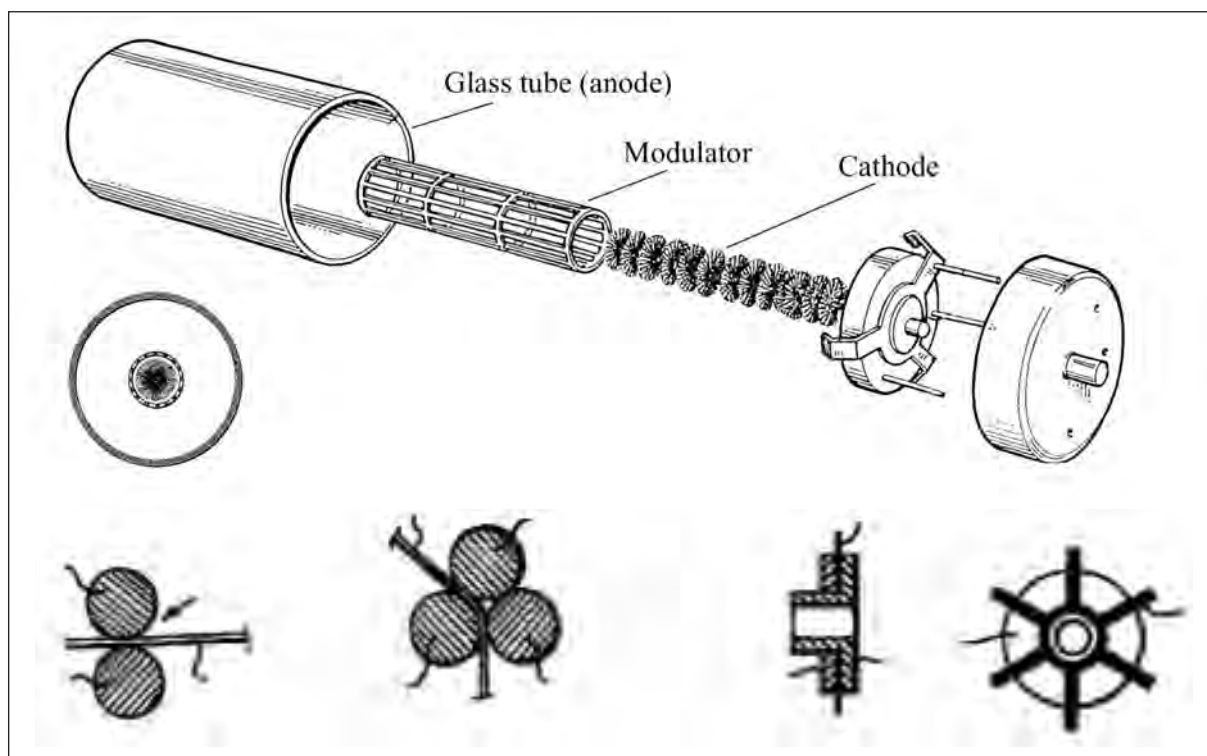


Рис. 5.7. Цилиндрический источник света с автокатадами из пучков углеродных волокон.

а) конструкция цилиндрического источника света; б) разрез источника света; в) схема автокатада типа «ёршик»; г) автокатод с радиальным расположением пучков углеродных волокон
 1 – анодный цилиндр с нанесенными проводящими и люминесцентными слоями;
 2 – модулятор; 3 – автокатод из углеродных волокон; 4 – пучки углеродных волокон; 5 – проволока основания автокатада; 6 – прижимной диск; 7 – несущий диск.

ками (6) и (7) выполненные из проводящего материала. Собранные модули насаживаются на несущий стержень необходимой длины. Такая конструкция обеспечивает более точное обеспечение соосности автокатада и модулятора, а также, большую механическую прочность конструкции. Все это улучшает равномерность автоэмиссионного тока по поверхности автокатада и уменьшает вероятность закорачивания промежутка катод-модулятор.

Большое количество работ [52-56] посвящено разработкам классической диодной конструкции, в которой в качестве автокатада используется либо вольфрамовая проволока, либо металлический стержень диаметром до 2мм, поверхность которых покрыта углеродными нанотрубками. Во всех работах длина составляла несколько сантиметров (от 3 до 10), а диаметр 15-30 мм. Осаждение нанотрубок проводилась в трубчатых реакторах, изготовленных из кварцевых трубок при температуре 680-850⁰С в течение 10-30 минут. Достижимые яркости свечения составляли около 10000 кД/м² при напряжении на аноде 5,4 кВ [52].

Эффективность таких ламп зависит в основном от природы люминофора и приложенного напряжения и составляют 21 лм/Вт для белого люминофора, а для зеленого – 37 лм/Вт [55].

Некоторое увеличение эффективности можно достичь за счет изменения конструкции анода [57, 58].

Другой подход к созданию цилиндрических источников света предложен в [59, 60]. Схема такого источника и фотография его рабочего макета представлены на рис. 5.8.

Источник света представляет собой стеклянную трубку диаметром 15-20 мм и длиной 20-30 см, изнутри покрытую катодом люминофором. С торцов трубки вварены ножки

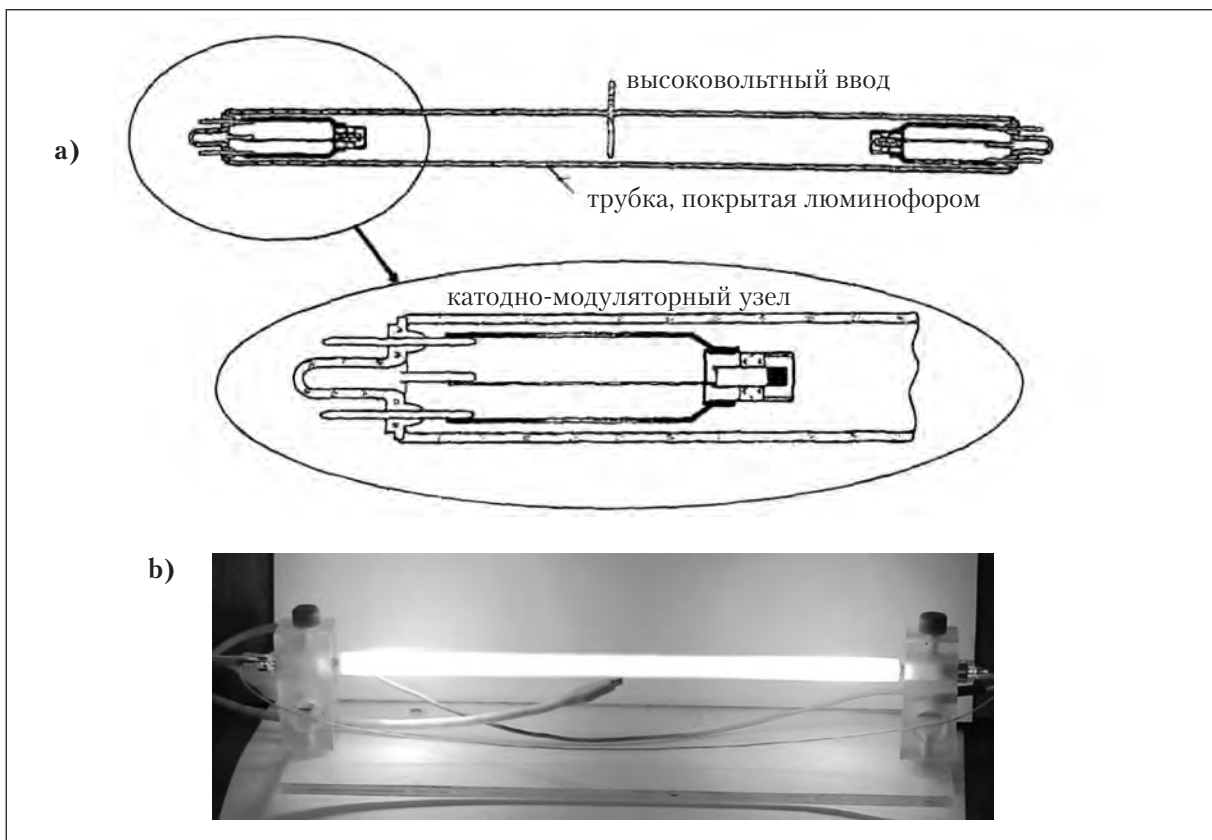


Рис. 5.8. Цилиндрический источник света с торцевым расположением автокатодов
а – схема источника; б – фотография работающего макета

со смонтированными на них катодно-модуляторными узлами. Катодно-модуляторные узлы такие же, как в пальчиковых лампах. В середину трубки впаян электрический ввод – анод, на который подается ускоряющее напряжение 10-15 кВ. Электроны, эмитированные автокатадами на своем пути к аноду, выбивают вторичные электроны. Таким образом, значительно повышается равномерность свечения лампы и повышается ее эффективность.

В экспериментальных образцах получения эффективность более 20 лм/Вт, время включения – менее 0,1 мсек.

В качестве примера, мы приведем модель полноцветного видео экрана (рис. 5.9), предназначенного для коллективного пользования. Этот модуль имеет собственную систему питания и управления, поэтому к такому модулю подводится только сетевое питание и провода управления от компьютера [61-63].

Конструктивно модуль представляет законченное знакоместо, содержащее $8 \times 8 = 64$ полноцветных цветных пикселя. Каждый пиксель состоит из трех ламп красного, синего и зеленого цветов. Смешение цветов осуществляется за счет широтно-импульсной модуляции эмиссионного тока. Общее количество ламп – 192. Конструкция блока такова, что из них можно составлять табло любого размера без потери разрешения экрана. Номинальная мощность блока при одновременной работе всех ламп составляет около 200 Вт.

При проектировании и изготовлении данного модуля решена основная задача автоэмиссионных источников электронов – идентичность их эмиссионных характеристик [64] при их серийном производстве.

5.2. Плоские дисплейные экраны

В современном мире высока потребность в средствах отображения разной видеoinформации. Требования, предъявляемые к подобным устройствам, также становятся

все жестче: дисплеи должны быть компактными, надежными, дешевыми, экономичными и при этом обеспечивать хорошую цветопередачу и четкость изображения в широком угле. На данный момент в мире доминируют три типа дисплеев: жидкокристаллические, плазменные и электронно-лучевые. Электронно-лучевые эргономичны, обладают лучшей цветопередачей, четкостью изображения, но громоздки и неэкономичны. Жидкокристаллические мониторы компактны и экономичны, но имеют ряд проблем с качеством изображения и быстро дорожают при увеличении размера.

Плазменные панели дороги и, по сравнению с другими дисплеями, недолговечны. Ни одна из трех технологий не отвечает всем необходимым требованиям. С 1986 года ведутся разработки дисплеев с автоэмиссионными источниками света или автоэмиссионных дисплеев. В иностранной литературе используется термин FieldEmissionDisplay (FED). Как уже указывалось, принцип получения изображения в таких дисплеях частично похож на принцип электронно-лучевых дисплеев – люминофор возбуждается высокоэнергетичными электронами, которые получают за счет эффекта автоэмиссии – туннелирования электронов через потенциальный барьер на поверхности материала под действием электрического поля. Эффект автоэмиссии – чисто квантовый, а значит, в пределе КПД подробного процесса может быть близок к 100%, то есть он может быть весьма экономичен. Пиксель автоэмиссионного дисплея представляет собой совокупность трех подпикселей – автоэмиссионных диодов, триодов или тетродов, анодные пластины которых прозрачны и покрыты люминофорами трех основных цветов – красным, синим и зеленым. Принципиальное отличие автоэмиссионных дисплеев от электронно-лучевых в том, что у последних электронная пушка общая для всех пикселей, а у дисплейных экранов с автокатадами для каждого подпикселя своя. Такой подход не требует громоздких фокусирующих систем, как в электронно-лучевых дисплеях, и позволяет сделать дисплей компактным, сравнимым по толщине с жидкокристаллическими дисплеями. Таким образом, технология плоских дисплейных экранов на основе автоэмиссионных катодов выглядит весьма перспективной для создания совершенного плоского экрана.[65]

Однако, сейчас лишь компании Futaba и Pixteh производят FED для коммерческого применения, их конкурентоспособные дисплеи дороги и выпускаются небольшими партиями для специальных целей.

Основная причина подобного состояния дел – в недостатках имеющихся материалов и конструктивных решений таких дисплеев. Современные достижения в электронике позволяют создавать управляющие схемы для массивов автоэмиссионных катодов, так что основная работа ведется над самими АЭК и используемыми в них материалами. Развитие материалов для автоэмиссионных дисплеев идет по двум основным направлениям: разработка новых люминофоров, с лучшей светимостью и долговечностью и поиск новых эмиссионных материалов.

По внутреннему устройству автоэмиссионные дисплеи можно разделить на несколько типов, их классификация представлена на рис. 5.10 [65].

Каждая из этих конструкций решает часть проблем, но ни одна не решает всех. Далее мы рассмотрим типы конструкций с конкретными примерами.

Диодные конструкции являются наиболее простыми и дешевыми плоскими дисплейными экранами. Поэтому их созданию уделялось и уделяется сейчас большое внимание. Особенно активно попытки разработки таких экранов начались с применения для изготовления автокатодов методов трафаретной печати и электрофореза. Методом трафаретной печати были созданы монохромные [66, 67] и цветные [68, 69] дисплейные диодные экраны размером от 4 до 9 дюймов.

Несмотря на простоту, диодные экраны имеют, как правило, низкую яркость свечения экрана, вследствие необходимости уменьшения управляющего напряжения. Поэтому наибольшие усилия предприняты в разработке триодных дисплейных экранов. В

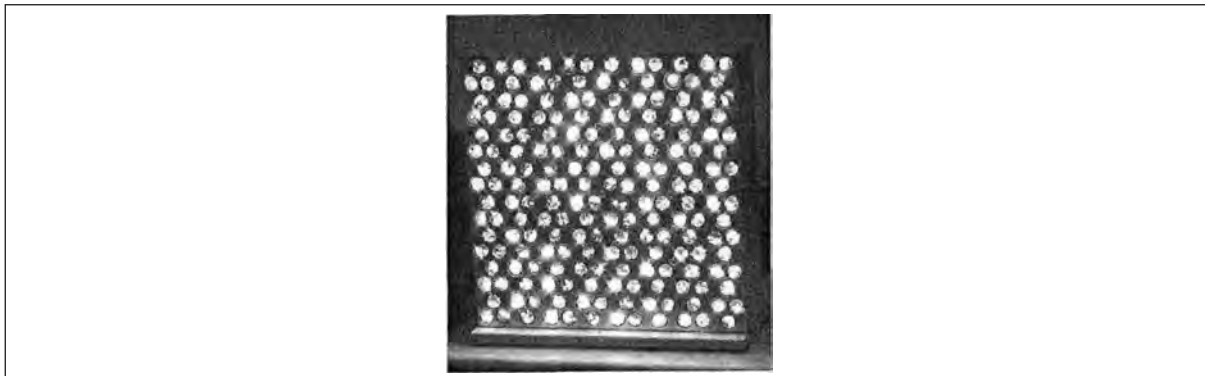


Рис. 5.9. Внешний модуль полноцветного видео модуля: 8*8 пикселей (192) лампы

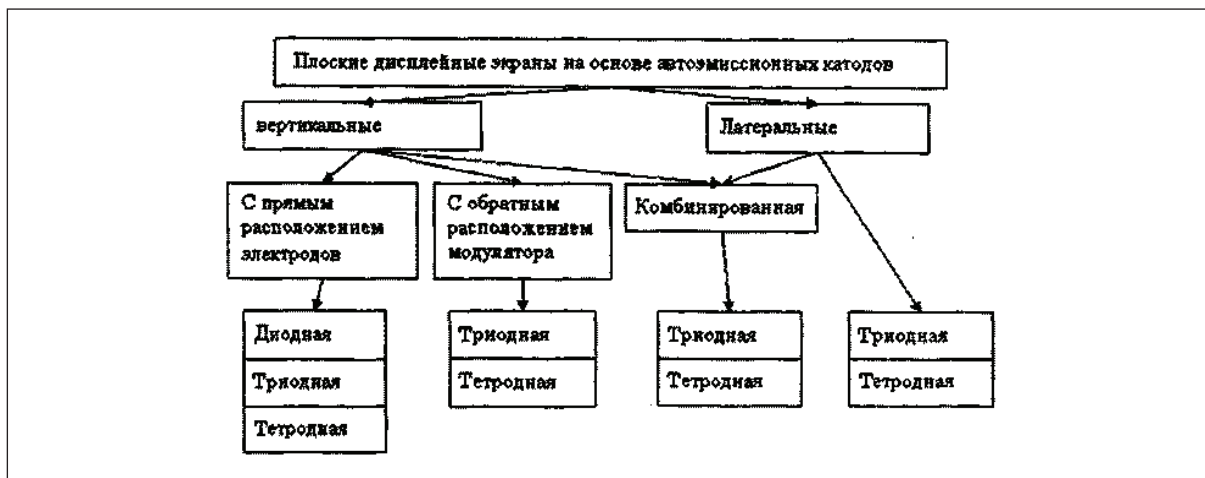


Рис. 5.10. Классификация плоских дисплейных экранов на основе автоэлектронных катодов

рамках одного раздела невозможно охватить все многообразие предложенных конструкций. Поэтому мы ограничимся рассмотрением отдельных конструкций, иллюстрирующих разные подходы к решению проблемы плоского дисплейного экрана.

Плоский автокатод для дисплейного экрана на основе графитовых автокатодов при относительно небольших (100 В) вытягивающих напряжениях реализован на основе графитового порошка [70].

Графитовый порошок с размерами частиц около 10 мкм смешивался с органическим биндером до пастообразного состояния. Затем паста механически запрессовывалась в отверстия в стеклянной пластине.

Отверстия изготавливаются в светочувствительном стекле методом ультрафиолетовой фотолитографии. При этом шаг отверстий составлял 0,6-1,5 мм для стекла толщиной ~ 1,5 мм при диаметре 200-250 мкм на внешних краях отверстия и 100 мкм внутри. После высыхания пасты структура отжигалась при температуре, близкой к температуре размягчения для удаления органического биндера. Излишки графитового материала удалялись механической шлифовкой и полировкой. Модулятор в данном случае формировался напылением на полученную структуру молибдена с последующим взрывным травлением. При этом получалась самосогласованная юстировка автокатодов и отверстий модулятора. Расстояние между краями графитового катода и модулятора составляет около 3-5 мкм. Конструкция элемента плоского дисплея на основе данной конструкции показана на рис. 5.11. Для уменьшения токов утечек между катодом и модулятором вытравливается полость в стекле глубиной 3-5 мкм. Использовался анод обычной конструкции (со слоями ИТО и люминофора). Далее использовалась обычная технология для образования обратных контактов.

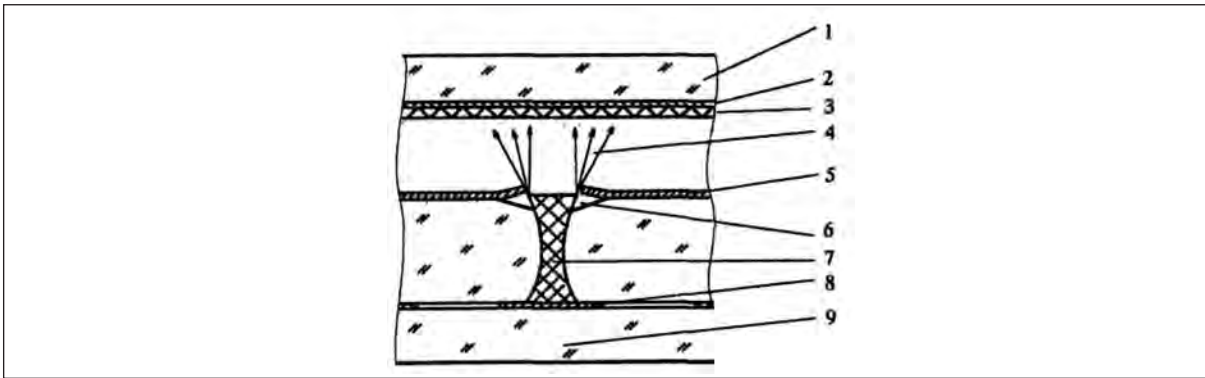


Рис. 5.11. Конструкция элемента плоского дисплея на основе графитового порошка.
1 – выходное окно; 2 – слой ИТО; 3 – люминофор; 4 – поток электронов; 5 – молибденовый модулятор; 6 – полость в стекле; 7 – графитовый катод; 8 – катодный контакт; 9 – задняя стенка.

Напряжение на модуляторе составляло 20-50 В, анодное напряжение ~ 1000-1500 В.

Особенность данной конструкции в том, что автоэлектронная эмиссия идет с углов катода, где напряженность электрического поля выше.

Поэтому светящиеся пятна на аноде представляют собой концентрические кольца. Кроме того, угол расхождения пучка электронов составлял 60-90. Поэтому во избежание перекрытия электронных пучков соседних катодов расстояние катод-анод выбиралось не больше, чем расстояние между катодами.

Введение каждого дополнительного электрода в конструкцию экрана естественно увеличивает его стоимость. Однако получаемое (или желание получить) дополнительное улучшение качества чистота яркость и контрастность изображения с лихвой компенсирует эти усилия и затраты. В большей части конструкций используется параллельно второй электрод с соосными отверстиями управляющему электроду. Он служит для фокусировки электронного пучка, поскольку хорошо известно о большом угле расходимости эмитированных автоэлектронов. Отверстия в модуляторе обычно повторяют форму отверстий управляющего электрода и автокатода [71, 72].

Лучшие результаты можно получить, используя для фокусировки тетродную систему [73]. Она включает в себя три апертуры, образованные конструктивными элементами катодной платы. Фокусирующий электрод может использоваться не только в своем прямом назначении – фокусировке, но и для защиты автокатода от разрядов [74]. В этом случае апертура фокусирующего электрода имеет меньшую величину, чем апертура управляющего электрода. В этом случае возможна не только фокусировка, но и перехват части электронов фокусирующим электродом.

Расположение управляющего электрода позади автокатода под слоем изолятора выгодно отличает эту конструкцию от других. Прежде всего, это исключает электрический разряд между автокатодом и управляющим электродом через вакуумный промежуток.

Одна из первых схем такого экрана была представлена в работах [75-77]. На рис. 5.12 а показана схема конструкции катодной части экрана, а на рис. 5.12б распределение электрического потенциала и траектории электронов такого катодно-модуляторного узла.

На стеклянную подложку (1) напыляется слой алюминия толщиной 1500Å, а затем стандартным фотолитографическим процессом получаем управляющие электроды (2) шириной 400 мкм. Затем наносится слой изолятора (3). В данном случае он представляет собой слой полиимида толщиной 13 мкм. На него электронно-лучевым испарением наносится катодный слой алюминия (4), который затем формируется в катодные шины шириной 390 мкм. На катодные шины наносится паста с одностенными углеродными

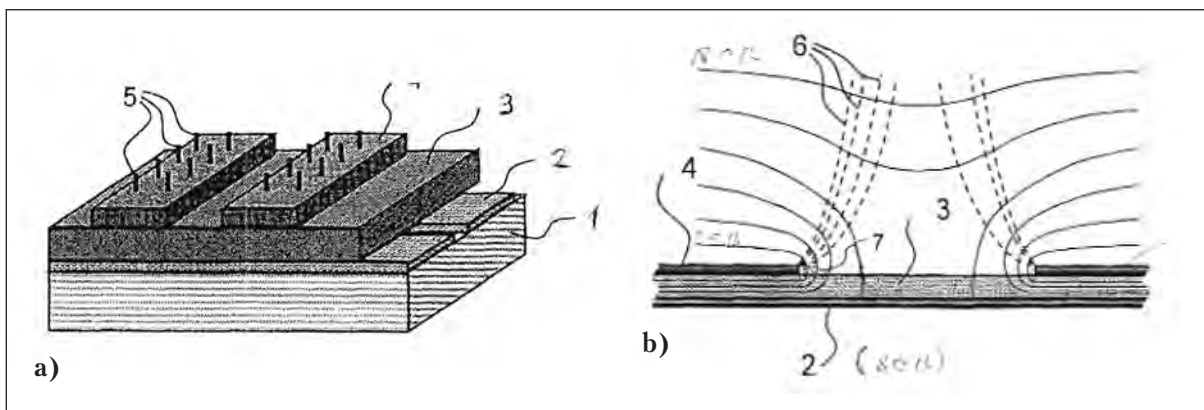


Рис. 5.12. Схема экрана с обратным расположением управляющего электрода а) и распределение электрического потенциала и траекторий эмитированных электронов б). 1 – стеклянная подложка; 2 – управляющий электрод; 3 – изолирующий электрод; 4 – катодный электрод; 5 – углеродные нанотрубки; 6 – траектории электронов; 7 – распределение электрического поля.

нанотрубками через металлическую сетку с ячейкой 20 мкм. Дальнейшая термообработка при 350°C позволяет нанотрубкам выступать над поверхностью автокатодного покрытия (вследствие выжигания биндера).

На рис. 5.12 б представлены расчетные данные электрического потенциала и траекторий электронов для различных напряжений на управляющем электроде. Из рисунка видно, что электрическое поле концентрируется на углах катодного электрода. Поэтому электроны эмитируют в основном с углов катода, а не с центральной его части. Минимизация этого эффекта может быть осуществлена за счет уменьшения ширины катодных узлов [78].

5.3. Приборы СВЧ

Задача повышения экономичности приборов СВЧ является не менее острой, чем задача повышения их быстродействия. Мощность «по каналу» приборов СВЧ примерно одинакова или даже превышает их мощность «по высокому напряжению». Кроме того, вес и габариты источников накала также сравнимы или даже превышают вес и габариты источников высокого напряжения. Уменьшение этих параметров особенно важно для автономных и переносных радиопередатчиков. При использовании автокатодов снимаются все проблемы, связанные с источниками питания «по накалу».

В качестве примера рассмотрим запуск магнетронов.

Запуск магнетронов может быть осуществлен путем «впрыскивания» в пространство взаимодействия начального электронного тока, много меньшего, чем ток магнетрона в рабочем режиме. До настоящего времени с этой целью используются только термоэлектронные катоды, обеспечивающие необходимый начальный ток в несколько миллиампер. Обычно – это эффективные термокатоды, плотность эмиссионного тока которых составляет $(10^1 - 10^2) \text{ A/cm}^2$.

Для запуска магнетрона от автокатода на место одного из отражателей магнетрона помещается дисковый автокатод. При включении анодного напряжения на торце автокатода возникает сильное электрическое поле, которое вызывает ток автоэлектронной эмиссии.

Эти первичные автоэлектроны под действием магнитного поля бомбардируют основной катод магнетрона и вызывают вторичную электронную эмиссию, обеспечивающую необходимый ток магнетрона в рабочем режиме.

Запуск магнетрона проходит практически «мгновенно». Время запуска определяется временем формирования импульса и составляет величину порядка долей микросе-

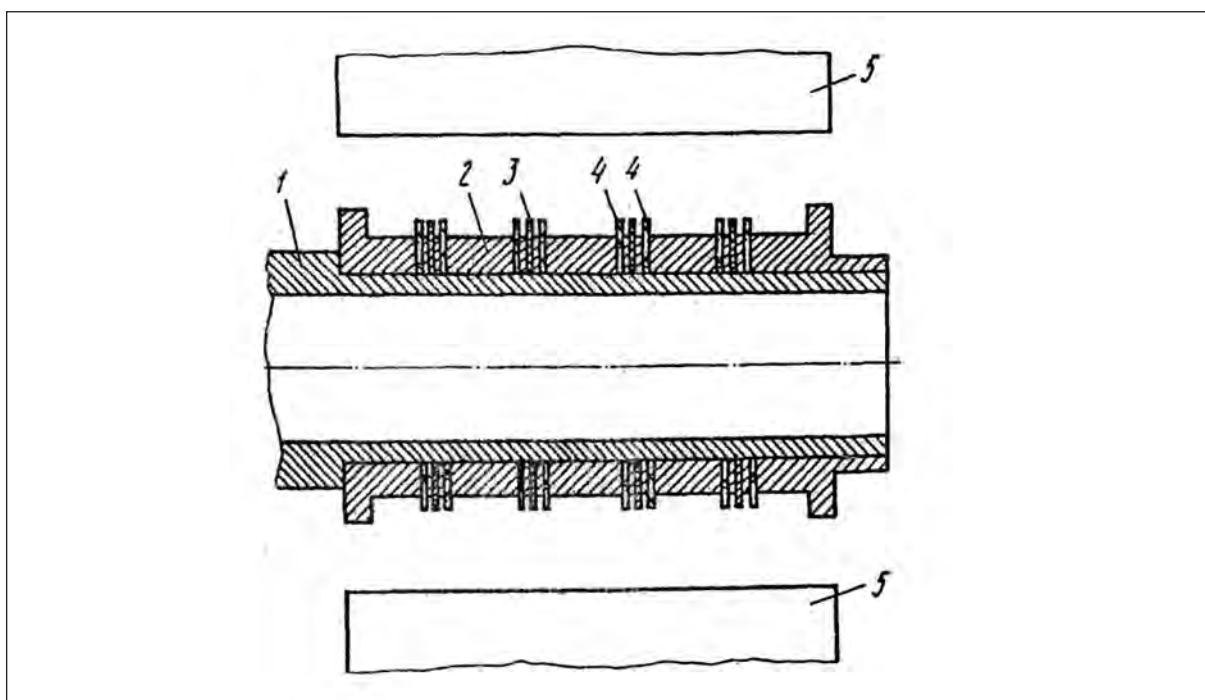


Рис. 5.13. Схема магнетрона с дисковыми пленочными автокатадами.

1 – направляющий керн; 2 – вторично-электронный эмиттер; 3 – автоэлектронный катод;
4 – диэлектрические пленки; 5 – цилиндрический анод

кунды. При использовании же термокатодов время выхода этого же типа магнетронов на режим с момента включения накала катода составляет (150-180) сек. Автокатады естественно, не требуют расхода мощности «по накалу», тогда как мощность накала термокатада, достаточная для запуска магнетрона, составляет десятки Вт.

Первые конструкции магнетронов были с дисковыми лезвийными автокатадами. Однако более современные конструкции магнетронов используют дисковые пленочные автокатады [79].

Схема такого магнетрона представлена на рис. 5.13.

На направляющем керне 1 размещены элементы с вторичной электронной эмиссией (вторично-электронные эмиттеры 2) в качестве которых могут служить импрегнированные на основе металлов платиновой группы (платина, палладий, иридий, осмий), которые имеют присадки одного из материалов щелочноземельных, щелочных или редкоземельных (Ba, Ir, Ca, La) элементов. Между эмиттерами 2 расположены на керне автоэлектронные эмиттеры 3, выступающие над ними на 5-20% межэлектродного зазора, выполненные в виде шайбы, состоящей из проводящей пленки и окружающей ее с боковых сторон диэлектрической пленки 4.

Диэлектрическая пленка защищает боковую поверхность автоэлектронного эмиттера не только механически, но и электрически: при попадании на нее положительных ионов заряжается одноименным потенциалом, который создает поле, отталкивающее подлетающие ионы.

5.4. Рентгеновские трубки

Рентгеновские трубки, требующие для своей работы высокого напряжения являются удобными объектами для использования автокатодов. Такие попытки осуществляются достаточно давно [80]. Причем автокатод выполняется в виде отрезков графитовой ткани различной конфигурации.

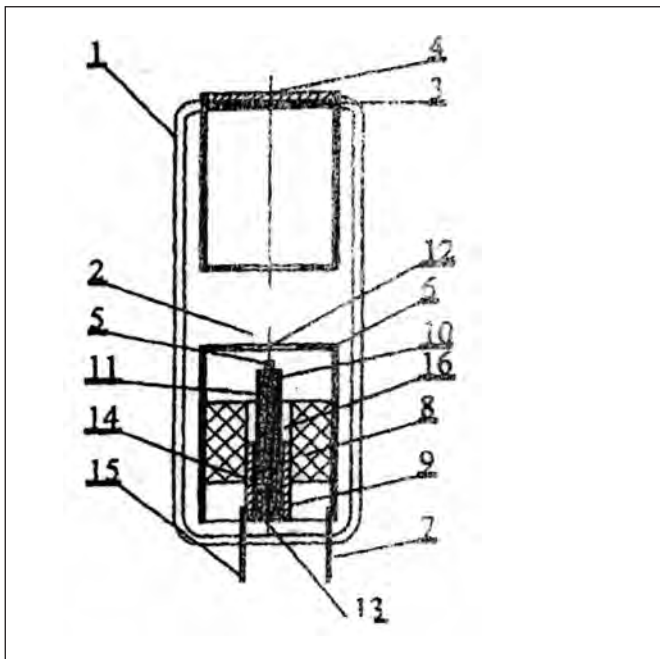


Рис. 5.14. Миниатюрная рентгеновская трубка с прострельным анодом и автокатодом из углеродных волокон

1 – стеклянная колба; 2 – автоэлектронная пушка; 3 – анод; 4 – окно; 5 – автокатод; 6 – модулятор; 7, 15 – электрические выводы; 8 – диэлектрическая шайба; 9 – контактный узел автокатада; 10 – пучок углеродных волокон; 11 – оболочка пучка волокон; 12 – отверстие в модуляторе; 13 – электропроводящая паста; 14 – металлическая обечайка; 16 – защитная полость

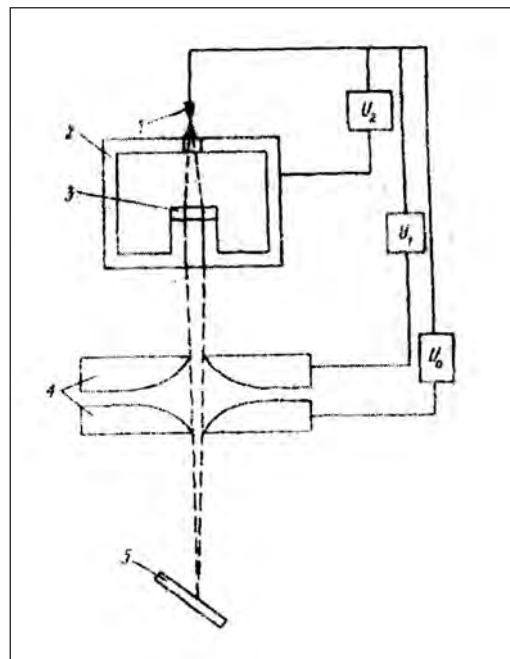


Рис. 5.15. Схема автоэлектронной пушки из [181]:

1 – острие; 2 – ионная ловушка; 3 – апертурная диафрагма; 4 – ускоряющий промежуток Батлера; 5 – образец;

В последнее время интенсивно развивается направление создания миниатюрных рентгеновских трубок с прострельным анодом. Один из вариантов такой трубки с автокатодом из пучка углеродных волокон предложен в [81] (рис. 5.14).

Рентгеновская трубка (рис. 5.14) содержит размещенные в вакуумной колбе 1 автоэлектронную пушку 2, анод 3, выполненный, в частности, камерным, окно для вывода рентгеновского излучения. 4. Что касается автоэлектронной пушки 2, то она содержит автокатод 5, колпачок 6 с электрическим выводом 7, диэлектрическую шайбу 8, контактный узел автокатада 9.

Пучок углеродных волокон 10 заключен в оболочку 11 для обеспечения ориентации углеродных волокон, их механического крепления и обеспечения вибростойкости. Оболочка 11 выполнена из проводящего или полупроводящего материала, например, из проводника, полупроводящего стекла или металлизированного по поверхности диэлектрика, т.е. материала, исключающего случайное изменение потенциала оболочки относительно пучка углеродных волокон при работе рентгеновской трубки. Пучок углеродных волокон 10 со стороны эмиттера выступает из оболочки 11. Для пролета автоэлектронов от катода к аноду в торцевой стенке колпачка 6, выполняющего функцию управляющего электрода трубки, выполнена диафрагма в виде отверстия 12.

Рентгеновская трубка работает следующим образом. При подаче на анод 3 высокоположительного потенциала относительно катода 5 и напряжения между автокатодом 5 и управляющим электродом 6 с торцов углеродных волокон, выступающих из оболочки 11, возникает автоэлектронная эмиссия. На поверхность торцов углеродных

волокон выходят многочисленные фибриллы – вытянутые вдоль оси волокон тетрагональные кристаллические образования углерода длиной 250-1000Å и диаметром 20-50Å. Они являются центрами автоэлектронной эмиссии углеродных волокон. Автоэлектроны с катода 5 вылетают через отверстие 12 выполненное в торцевой стенке колпачка 6, и попадают в сильное ускоряющее электрическое поле между анодом 3 и колпачком 6. Диафрагмирующее отверстие 12 в колпачке 6 позволяет автоэлектронам летать только на анод 3, предотвращая попадание автоэлектронов с катода на диэлектрическую часть оболочки 1 рентгеновской трубки. Размещение катодного узла, состоящего из автокатода 5, диэлектрической шайбы 8 и контактного узла автокатода 9, в полости колпачка 6 исключает возможность попадания электронов с автокатода 5 на внутреннюю поверхность диэлектрической вакуумной колбы.

В результате бомбардировки анода электронами высокой энергии возникает рентгеновское излучение, лучи которого выходят из трубки через окно 4. При изменении потенциала на колпачке 6, выполняющего функцию управляющего электрода, меняется величина напряженности электрического поля у торцевой поверхности эмитирующих углеродных волокон автокатода 5 и, таким образом осуществляется регулировка тока рентгеновской трубки и интенсивности рентгеновского излучения.

5.5. Электронные пушки

В электронных приборах, в основном используется узкий направленный пучок электронов – электронный луч. В большинстве приборов используется луч круглого сечения, однако в некоторых случаях находят применение лучи прямоугольного (ленточные лучи), овального и других сечений.

Одним из основных узлов электронно-лучевого прибора является устройство, создающее электронный луч–сфокусированный пучок электронов с необходимыми для данного прибора энергией и плотностью тока. Такое устройство называется электронной пушкой.

Требования, предъявляемые к электронной пушке в зависимости от типа прибора могут меняться в широких пределах. Например, энергия электронов луча может составлять несколько килоэлектронвольт в небольших осциллографических трубках и несколько десятков и даже сотен килоэлектронвольт в электронных микроскопах.

Точно так же ток луча в некоторых передающих телевизионных трубках составляет несколько десятых микроампера, а в литографах может достигать нескольких миллиампер. Однако, несмотря на весьма большой диапазон изменения энергии и тока, в большинстве случаев сечение луча в определенной плоскости (обычно в плоскости приемника-экрана или мишени) должно быть, возможно, меньшим. Обычно сечение луча оценивается диаметром пятна, причем под пятном понимается след электронного луча на поверхности приемника. Во многих типах современных приборов диаметр пятна составляет всего несколько десятых миллиметра и меньше.

В большинстве приборов необходимо иметь возможность управлять величиной тока луча в широких пределах – от нуля («запирания» пушки) до максимального значения, определяемого назначением прибора.

Маломощные электронные пушки находят очень широкое применение в электронно-зондовых приборах, таких как растровые и просвечивающие электронные микроскопы [82, 83].

Впервые электронная пушка с автокатодом была разработана Крю [84] и рассчитана Батлером [85] (рис. 5.15).

Напряжение U_1 , прикладываемое между острием и первым анодом, определяет полный эмиссионный ток. Напряжение U_0 определяет энергию электронов. Образую-

щаяся между анодами электрическая линза фиксирует электронный пучок и формирует действительное изображение автоэммиттера в плоскости образца. Дальнейшее развитие эта конструкция получила в [86].

Входное отверстие камеры-ловушки находится на расстоянии 1-2 мм от острия автоэммиттера и на нее подается напряжение по отношению к эмиттеру 5-8 кВ. В результате пушка работает с формированием мнимого изображения фиктивного источника электронов. В [87] предлагается обращать мнимое изображение фиктивного источника, формируемое электронной пушкой, в действительное, используя для этого дополнительную магнитную конденсорную линзу.

Поскольку ток с одного автоэлектронного эмиттера очень мал, то для получения больших токов, требуется одновременная работа многих сотен и тысяч автоэммиттеров. Основная часть этой проблемы до сих пор не решена. Однако попытки её преодоления ведутся непрерывно.

Классическим примером, сильноточных автокатодов являются массивы острых молибденовых автокатодов. В таких массивах используются более 100000 острий при рабочем давлении лучше, чем 10^{-9} мм.рт. ст.

Как уже указывалось, для уменьшения рабочего давления, для изготовления автокатодов используются углеродные материалы.

Так в [88] для этих целей используется массив острых автокатодов из стеклографита, изготовленный методами фотолитографии и термохимического травления. Параметры эмиттеров: высота 14 мкм, радиус закругления вершины около 1-3 мкм, плотность эмиттеров $2,5 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$. При диаметре катодной пластины 3 мм эмиссионный ток составляет ~100 мА. Также используются автокатоды большой площади (более 1 см^2) из пучков углеродных волокон [89] или высокопрочного графита типа МПГ-6 с [90] расположенной вблизи плоскости катода управляющей сетки с большой прозрачностью. Такая конструкция электронной пушки позволяет получить электронный пучок любой конфигурации, которая определяется формой и размером рабочей поверхности автокатада.

Пример такой конструкции представлен на рис. 5.16.

Автоэлектронная пушка представляет собой автоэлектронный катод 1, в торцевой поверхности 2 которого выполнены канавки. В непосредственной близости от рабочей поверхности автокатада располагается вытягивающий электрод 3, изготовленный в виде сетки из тугоплавкого материала. При приложении электрического поля к вытягивающему электроду с микровыступов на рабочей поверхности автокатада возникает автоэлектронная эмиссия.

Электронный пучок, конфигурация которого определяется конфигурацией катода, проходит вытягивающий электрод и попадает на анод 5, который, является коллектором электронов.

Торцевая поверхность автоэлектронного катода из наноструктурированного углеродного материала состоит из большого числа микровыступов, статистически равномерно распределенных по рабочей поверхности. В процессе эмиссии при бомбардировке поверхности ионами остаточных газов происходит разрушение эмиссионных центров и одновременное обнажение новых микровыступов, являющихся новыми эмиссионными центрами. После тренировки рабочей поверхности катода происходит стабилизация во времени этого процесса, что обеспечивает высокую временную стабильность отбираемого эмиссионного тока с такого катода. Увеличение рабочей площади катода (больше $4-6 \text{ мм}^2$) для повышения поперечного сечения эмитируемого пучка приводит к пространственной неустойчивости пучка из-за неоднородности поверхности катода таких размеров. Пучок большого сечения может быть сформирован из совокупности от-

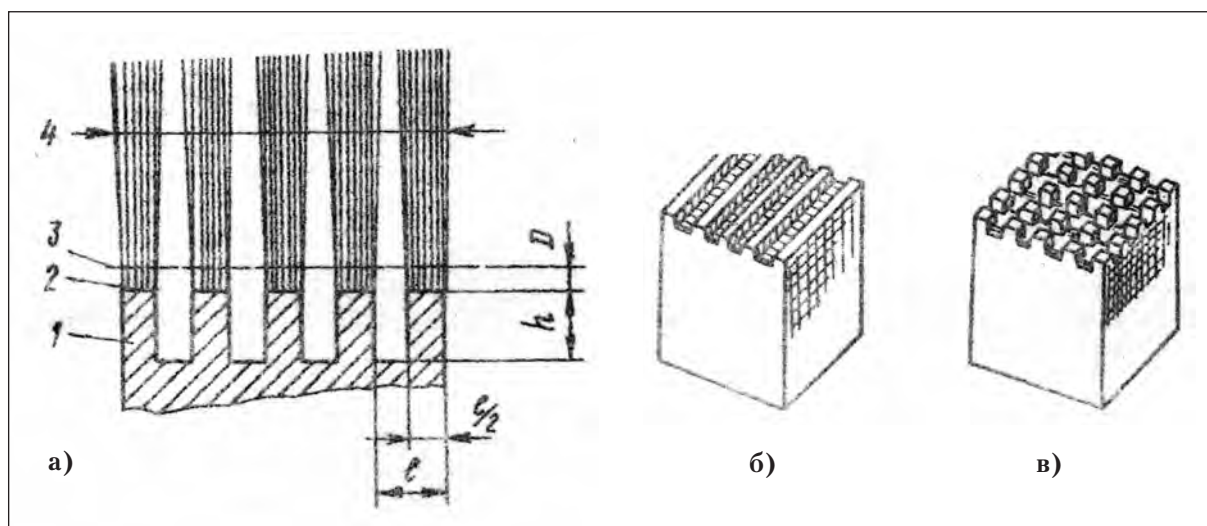


Рис. 5.16. Электронная пушка с автокатодом из графита.

а) основная схема пушки: 1 – автокатод из графита МПГ-6; 2 – рабочая поверхность катода; 3 – вытягивающий электрод (сетка из вольфрамовой проволоки диаметром 0,01 мм и прозрачностью 80%); 4 – граница электронного пучка; 5 – анод.

б, в) соответственно, ленточная и матричная форма автокатодов.

дельных стабильных электронных пучков, эмитируемых структурными элементами торцевой поверхности катода небольшого размера, соизмеримого с расстоянием катод, вытягивающий электрод.

Сенсорные устройства, т.е. устройства, реагирующие на малое изменение какого-либо физического параметра, могут существенно увеличить свою чувствительность при использовании автокатодов.

Заключение

В данной статье были рассмотрены различные углеродные материалы: от давно известных и изученных до новых, которые являются довольно перспективными для использования в автокатадах и приборах на их основе. Автоэлектронная эмиссия на протяжении многих лет не теряет своей актуальности. Активно ведётся поиск новых углеродных материалов, продолжаются исследования уже известных при различных условиях. Дальнейшее изучение автоэмиссионных свойств новых углеродных материалов позволят найти оптимальный вариант для создания различных электронных приборов с хорошими характеристиками.

Литература

1. под ред. Э. Фитцера Углеродные волокна и композиты // 1988, Москва, Мир.
2. Kelly B.T. Present understanding of thermal properties of graphite // High Temp. – High Pressures, 1973, 5(2), 133-134.
3. Vohler O., Sperk E. Kohlenstoff Berichte der deutschen Keramischen Gesellschaft // Fasermaterial, 1966, 43, 199-258.
4. Watt W. Production and properties of high modulus carbon fibres // Proceedings of the Royal Society, 1970, A319 (1536), 5-15.
5. Кокнин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы // Химия, Москва, 1974.
6. Donnet I.B., Bansal R.C. Carbon fibres // Marcel Dekker Inc., New- York, 1990.
7. Baker R.T.K., Harris P.S. The formation of filamentous carbon // Chemistry and physics of carbon, 1978, 14, 83-165.

8. Фиалков А.С., Сидоров Н.М., Смирнов Б.Н., Дюжиков Б.И. Особенности строения и роста нитевидных образований пироуглерода // ДАН СССР, 1973, **211** (1), 158-160.
9. Kostka H., Birkle S., Kusebauch N. Pyrographite - Eigenschaften und Anwendung // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 1989, **22** (3), 92-99.
10. Фиалков А.С., Бавер А.И., Сидоров Н.М. Пирографит. Получение, структура, свойства // Успехи химии, 1965, **34** (1), 132-153.
11. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. // Химия, Москва, 1972.
12. Чеканова В.Д., Фиалков А.С., Юрковский И.М. Исследование структурных изменений при термообработке фурфурол-фенолоформальдегидного связующего // Химия твердого топлива, 1970, **5**, 1037-1040.
13. Сигарев А.М., Битюгин В.К., Журавлева Т.А. и др. Свойства и структура стеклоуглерода // Конструкционные материалы на основе графита, 1971, **6**, 132-137.
14. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature, 1991, **354**, 56-58.
15. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. // Наука, Москва, 1997.
16. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Kurl R.F., Smalley R.E. C₆₀- Buckminsterfullerene // Nature, 1985, **318**, 162-163
17. Vilas G. Pol, Swati V. Pol, Aharon Gedanken. Semiconducting, Magnetic or Superconducting Nanoparticles Encapsulated in Carbon Shells by RAPET Method // Carbon – Science and Technology, 2008, **1**, 46-56.
18. Chikazumi S., Taketomi S., Ukita M., Mizukami M., Miyajima H., Setogawa M., Kurihara Y. Physics of magnetic fluids // Magnetism and Magnetic Materials, 1987, **65**, 245.
19. Mornet S., Vasseur S., Grasset F., Verveka P., Goglio G., Demourgues A., Portier J., Pollert E., Duguet E. // Progress in Solid State Chemistry, 2006, **34**, 237.
20. Leonowicz M., Wozniak M., Shulga Y.M., Muradyan V.E., Liu Z., Davies H.A., Kaszuwara W., Grabski J. Structure and magnetic properties of nanoparticles encapsulated in carbon shells // Magnetism and Magnetic Materials, 2005, **294**, 57-62.
21. Huh S. H., Nakajima A. Laser synthesis and magnetism of amorphous iron and cobalt carbide nanoparticles with carbon onion // Journal of applied physics. 2006, **99**.
22. Shoji F., Feng Z., Kono A., Nagai T. Spherical carbon particle growth in a methane plasma. // Applied physics letters, 2006, **89**.
23. Hyeon T. // Chemical Communications ,2003, 927.
24. Geis M.W., Twichell J.W., Lyszczar T.M. // Vacuum Science & Technology, 1996, **14**, 2060.
25. Sze S.M. Physics of Semiconductor devices // Wiley, New-York, 1981.
26. Stratton R. Diffusion of hot and cold electrons in semiconductor barriers // Physical Review, 1962, **67**, 125.
27. Stratton R. Energy Distributions of Field Emitted Electrons // Physical Review, 1964, **135**, A794.
28. Modinos. A. Field Theormetic and secondary electron emission spectroscopy // Plenum, New York, 1983
29. Fowler, R.H., Nordheim L. // Proceedings of the Royal Society, London, 1928, **A 119**, 173.
30. Nordheim L. // Proceedings of the Royal Society, London, 1928, **A 121**, 626.
31. Good Jr R.H., Muller E.W. Flugge S. // in book: Handbuch der Physik, 1956, Springer, Berlin, **21**, 176-231 pp.
32. Young R.D. // Physical Review, 1959, **113**, 110.
33. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов // Издательство МФТИ, Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов Москва, 2001, 288 стр.
34. Бондаренко Б. В. Электронно-эмиссионные явления // МФТИ, 1979.
35. Шешин Е. П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов // Издательство МФТИ, Москва, 2001.
36. Sheshin E. P., Suvorov A. L., Bobkov A.F., Dolin D. E. Light source on the basis of carbon field electron cathodes: design and parameter // Abstracts of 7th International Vacuum Microelectronics Conference, Grenoble, France, 1994, 423-426.
37. Батулин А.С., Кафтанов В.С., Кузьменко С.Г., Шешин Е.П. Автоэмиссионное устройство //патент РФ № 2180145, кл. H01J/28, 2000.
38. Leshukov M. Yu., Baturin A. S., Chadaev N. N., Sheshin E.P. Characterizations of light sources with carbon fiber cathodes // Applied Surface Science, 2003, **215**, 260-264.
39. Лешуков М.Ю., Чадаев Н.Н., Батулин А.С., Шешин Е.П. Вакуумные катодолуминесцентные лампы для систем отображения информации // труды конференции «Современное телевидение», Москва, 2004, 36-38.
40. Knapp W., Kieler O.F., Schleussner D., Sheshin E. P., Yeskin I. N. Feldemission von kohlenstoff-fasern und derenanwendung in einem CRT-lightelement // Konferenzband Electronic displays, Berlin, 2000, 92-98.

41. *Knapp W., Schleussner D., Baturin A. S., Yeskin I. N. Sheshin E. P.* CRT lighting element with carbon field emitters // *Vacuum*, 2003, **69**, 339-344.
42. *Murakami H., Hirakawa M., Tanaka C., Yamakawa H.* Field emission from well-aligned, patterned, carbon nanotube emitters // *Applied Physics Letters*, 2000, **76** (13), 1776-1778.
43. *Saito Y., Hamaguchi K., Mizushima R., Uemura S., Nagasako T., Yotani J Shimojo T.* Field emission from carbon nanotubes and its appication to cathode ray tube lighting elements // *Applied Surface Science*, 1999, **146**, 305-311.
44. *Kaftanov V. S., Suvorov A. L., Sheshin E.P.* Field emission cathode and methods in the production thereof // патент США. №5588893 кл.445/6(H01J 9/02), 1995.
45. *Kaftanov V. S., Suvorov A. L. , Sheshin E. P.* A field emission cathode and methods in the production thereof // патент PCT № WO 96/25753, 1995.
46. *Kaftanov V. S., Suvorov A. L., Sheshin E. P.* Metod vid tillverknigav en faltemissionskatodsamtaltemissionskatod // патент Швеции №504603 кл. H01J /306 1995.
47. *Kaftanov V. S., Suvorov A. L., Sheshin E. P.* Field emission cathode and methods in the production thereof // патент США №5973446 кл.313/310 (H01J 1/05), 1999.
48. *Forsberg G., Andersson C-H.* Method of producing a field emission cathode and a light source // патент PCT WO00/77813 A1, 1999.
49. *Kaftanov V.S. , Suvorov A.L. , Sheshin E. P. , Olsfors J.* Field emission cathode and a light source including a field emission cathode // патент США № 5877588 кл 313/491 (H01J 1/30), 1999
50. *Kaftanov V.S. , Suvorov A.L. , Sheshin E.P. , Olsfors J.* Light source including a field emission cathode and a field emission cathode //патент США 6008575 кл 313/484 (Ho1J 1/30), 1999.
51. *Sheshin E.P., Suvorov A.L., Kaftanov V.S. , Olstors J.* Field emission cathode and a light source including a field emission cathode // патент Канады CA 2293269 кл, H01J 001/30, 1998.
52. *Blyablin A.A. ,Kandidov A.V. , Rakhimov A.T. , Samorodov V.A. u др.* Divergence of electrons emitted from a carbon cold cathode // *Technical Digest of International Vacuum Microelectronics Conference, Darmstadt , Germany*, 1999, 346-347.
53. *Bonard J.-M. , Stockli T., Noury O., Chatelain A.* Field emission from cylindrical carbon nanotube cathodes: possibilities for luminescent tubes // *Applied Physics Letters*, 2001, **78** (18), 2775-2777.
54. *Zhang X.X., Zhu C.C., Li X., Cui W.Z.* The fabrication of novel structure of field emitting light tube with carbon nanotubes as cathode // *Technical Digest of International Vacuum Microelectronics Conference, Oxford, UK*, 2005, 342-343.
55. *Huang J.X. , Chen J. , Deng S.Z. , She J.C. , Xu N.S.* Optimization of carbon nanotube cathode for a fluorescent lamp // *Technical Digest of International Vacuum Nanoelectronics Conference, Oxford , UK*, 2005, 284-285.
56. *Kjellman J., Lindmark M.* Light source and a field emission cathode // патент США 6873095, 313.336 (H01J 1/16), 2005.
57. *Obratsov A.N., Volkov A.P., ZakhidovAl.A., Lyashenko D.A., Petrushenko Y.V., Satanovskaya O.P.* Field emission characteristics of nanostructured thin film carbon materials // *Applied Surface Science*, 2003, **215**, 214-221.
58. *Obratsov A.N.* Cathodoluminescent light source // патент США US 005/0174059 кл. 313/634 (H01J 63/04), 2005.
59. *Leychenko A.S., Leshukov M.Y., Chadaev N.N., Sheshin E.P.* Effective lamp for LCD-backlighting with the field emission cathode // *Techncal Digest of IVNC, IFEC , Guilin , China*, 2006, 383-384.
60. *Лейченко А.С., Лешуков М.Ю., Чадаев Н.Н., Шешин Е.П.* Автоэмиссионная лампа подсветки для жидкокристаллических дисплеев // *труды конференции “ Современное телевидение “*, Москва, 2006, 30-31 .
61. *Liu P., Wei Y., Sheng L.M., Qian L., Tang J., Liu l. , Guo C.L., Du B.C. , Fan S.S.* Field emission luminescent light source // Патент США US 2006/0091782, кл.313-496 (H01J 63/04), 2006.
62. *Труфанов А.И., Батулин А.С., Лешуков М.Ю., Чадаев Н.Н., Шешин Е.П.* Эмиссионные характеристики источника света с автокатадами на основе пучка углеродных волокон // *Микросистемная техника*, 2004, **3**, 32-35.
63. *Лейченко А.С., Лешуков М.Ю., Лупарев Н.В., Стариков П.А., Чадаев Н.Н., Шешин Е.П.* Элемент большого видеозэрана с автоэлектродными катодолюминесцентными источниками света в качестве пикселей // *труды конференции “ Современное телевидение “*, Москва, 2007, 45-46.
64. *Kudryashov A.V., Sheshin E.P., Chadaev N.N., Kustikov M.M.* The element of a big size screen based on light emitters with field emission cathodes // *Abstracts Of International Vacuum Electron Sources conference, London*, 2008.
65. *Грознов С. Лейченко А. Шешин Е. Щука А.* Плоские дисплейные экраны на основе автоэмиссионных катодов// *Chip news*, **7**, 2008, 21-25.

66. *Choi K.S., Lee S.J., Kim J.M. at all.* FED devices containing a novel graphite cathode prepared by a screen printing process // Technical Digest of 12th JVMC, Darmstadt, Germany, 1999, 32-33.
67. *Choi K.S., Lee S.J., Kim J.M. at all.* Field emission display devices containing a novel graphite cathode prepared by a screen printing process. // Digest SID 00, 2000, 671-673.
68. *Choi W.B., Chung D.S., Kang J.H., Kim H.Y. and others.* Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field emission display // Applied Physics Letters, **75** (20), 1999, 3129-3131.
69. *Kim J.M., Choi W.B., Lee N.S., Jung J.E.* Field emission from carbon nanotubes for displays //Diamond and related materials, **9**, 2000, 1184-1189.
70. *Tcherepanov A.Y., Chakhovskoi A. G., Sharov V.B.* Flat panel display prototype using low-voltage carbon field emitters // Vacuum Science and Technology, 1995, **B 13**(2), 482-486.
71. *Xu N.S., Wu Z. S., Deng S. Z., Chen J* High-voltage triode flat panel display using field emission nanotube-based thin films // Vacuum Science and Technology, **B 19** (4), 2001, 1370-1372
72. *Yaguchi T., Muneyoshi T., Okai M., Hayashi N., Nakamura T.* Flat panel display device // Патент США US 2005/0057178 кл. 315/169.4(G 09 G 3/10), 2005.
73. *Oh T.* Field emission display // Европатент EP 1542258 кл. H01j 31/12, 2005.
74. *Oono K.* Field emission display device and method of manufacturing same// Патент США US 2004/0239235 кл 313/497 (H01j 1/62), 2004.
75. *Kang J.H., Choi Y.S., Choi W.B., Lee N.S. and others.* Under-gate triode type field emission displays with carbon nanotube emitters // mat. Res. Soc. Symp. Proc., **621**, 2000, R 5.2.1. –R 5.2.5.
76. *Choi Y. S., Kang J. H., Park Y. J., Choi W. B. and others.* An under-gate structure field emission display with carbon nanotube emitters // Diamond and related materials, 2001, **10**, 1705-1708.
77. *Choi Y.S., Kang J.H., Kim H. Y., Lee B, G. and others* A simple structure and fabrication of carbon-nanotube field emission display // Applied Surface Science, 2004, **221**, 370-374.
78. *Mammana V.P., McGuire G.E., Shenderova O.A.* Back-gated field emission electron source // Патент США, US 2005/0116214 кл. 257/10 (H01 L 29/06), 2005.
79. *Махов В.И., Бондаренко Б. В. Копылов М. Ф.* СВЧ- прибор М-типа // патент РФ №2040821 кл. H01j 1/30, 1995.
80. *Cunningham T.C.* Field emission x-ray tube having a graphite fabric cathode //Патент США №3883760, 313/55 (H01J 35/06), 1971.
81. *Шешин Е.П., Чадаев Н.Н. Батулин А.С. Труфанов А.И.* Рентгеновская трубка с автокатодом // Патент РФ N 8248643, кл. H01J 35/02, 2005.
82. *Jeol J.* Electron Micro scope
83. <http://www.hitachi-hitec.com>
84. *Crewe A.V.* Scanning Electron Microscope // Патент N 3191028, США
85. *Butler J.W.* Digital Computer techniques in Electron Microscopy // the 6th Int. Congr. Electron Microscopy, Kyoto, 1966, 191.
86. *Okai M., Hidaka K., Hayashibara M., Watanabe S.* Field emission electron gun and electron beam applied device using the same // Патент США US 2008/0029700, 250/310 (H01J 37/073), 2008.
87. *Swan D.I., Kynastou D.* The development of a field Emission SEM // Proceedings of the 6th annual Scanning Electron Microscope Symposium, 1973, **1**, 57.
88. *Grigoriev Y.A. Petrosyan A.I., Penzyakov V.V. Pimenov V.G., Rogovin V.I. Shesterkin V.I. Kudryashov V.P., Semyonov V.C.* Experimental study of matrix carbon field-emission cathodes and computer aided design of electron guns for microwave power devices, exploring these cathodes// Vacuum Science and Technology. B, **15** (2), 1997, 503-506.
89. *Baturin A.S., Yeskin I.N., Trufanov A.I., Chadaev N.N., Sheshin E.P., Tchesov R.G.* Electron gun with field emission cathode of carbon fiber bundle // Vacuum Science and Technology B, **21** (1), 2003, 1-4.
90. *Бондаренко Б.В., Макуха В.И., Шешин Е.П., Кудряшов Ю.В., Уласюк В.Н., Петрушенко Ю.В.* Авто-электронная пушка // 1294188 СССР, кл. H01J 1/30 1985.

FIELD EMISSION OF NANOSTRUCTURED CARBON MATERIALS

E.P. Sheshin, A.L. Shornikova

Moscow Institute of Physics and Technology

a.shornikova@gmail.com

Received 27.12.10

This review is devoted to the modern research works and problems of field emission, which is one of the most advanced trend of electronics. The review consists of several parts. In the first part there are described general data about carbon materials including their structures, methods of production and their main features. Also there are shown the examples of field emission models, which are described in other works. Hereafter are considered field emission properties of each material, which are illustrated with volt-ampere characteristics, field emission images. Also these materials are estimated as the material for the field emission cathode. In the last part are listed devices on the ground of field cathodes, constructions of these equipments, areas of their use and how their future may unfold.