

# НИЗКОПороГОВЫЙ АВТОЭМИССИОННЫЙ КАТОД НА ОСНОВЕ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННОГО ДЕГИДРОФТОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

*О. А. Стрелецкий, И. А. Завидовский\*, О. Ю. Нищак, А. А. Хайдаров, Н. Ф. Савченко,  
А. В. Павликов*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет  
119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 июня 2022 г.,  
после переработки 8 июля 2022 г.  
Принята к публикации 8 июля 2022 г.

Изучались пленки, полученные путем термической обработки при температуре 600–800 °С материала на основе *sp*-углерода, синтезированного методом дегидрофторирования поливинилиденфторида. Структура образцов исследовалась методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что электронная эмиссия образцов активируется при напряженности поля 0.3–1.5 В/мкм. Рассмотрено влияние структуры полиеновой и графитовой фаз, сформированных в результате отжига, на эмиссионные характеристики материала. Показано, что эмиссия обусловлена автоэлектронным и термоэлектронным механизмами.

DOI: 10.31857/S0044451022120082  
EDN: LDCCNU

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является исследование материалов, которые возможно использовать в качестве эмиссионных источников электронов [1–4]. Данная цель обусловлена как возможностью применения эмиттеров в широком спектре существующих вакуумных устройств, так и перспективами создания эмиссионных катодов для использования в планарной наноэлектронике [5–8]. Особый интерес представляет поиск новых эмиссионных материалов, способных функционировать при атмосферном давлении. Они могут найти свое применение при разработке СВЧ-устройств, более мощных по сравнению с устройствами на основе элементов твердотельной электроники [9–12]. Преимущественным образом описанные задачи решаются при помощи автоэлектронных эмиттеров. Эффективные автоэмиссионные структуры должны иметь электрофизические и структурные параметры, обеспечивающие высокую стабильность и эффектив-

ность работы. Последний аспект связан с тем, что реализация туннельного эффекта возможна лишь при высокой напряженности поля. При полях порядка  $10^3$  В/мкм, при которых имеет место автоэмиссия, катоды могут разрушаться в условиях технического вакуума под действием распыления ионизованным остаточным газом [13, 14]. Для решения этой проблемы необходимо разработать и исследовать материалы, обладающие выраженными эмиссионными свойствами в плоской конфигурации. Такие материалы должны обладать высокой тепловой и механической стабильностью, а также быть устойчивыми к ионному распылению. Подобная стабильность может быть достигнута за счет увеличения эффективной площади эмитирующего участка и низкого порога активации автоэлектронной эмиссии.

К числу перспективных материалов эмиттеров относятся различные углеродные и углеродсодержащие материалы: алмазоподобные и графитовые наноструктуры, пористый углерод, фуллероиды [15], графит-содержащие композиты [16], графен [17], углеродные волокна [18], наноструктурированные композитные материалы [19]. Эмиссионные свойства углеродных наноматериалов чаще всего обусловлены как низким пороговым полем эмиссии, так

\* E-mail: ia.zavidovskii@physics.msu.ru

и высоким коэффициентом усиления поля — соотношением локальной напряженности поля, усиленного за счет локальных неоднородностей структуры, и средним значением поля между катодом и эмиттером [19, 20]. Формирование наноразмерных острий, обеспечивающих локальное усиление поля, нередко является основой высокой эффективности электронной эмиссии для различных структур. Однако в случае углеродных материалов формирование эмиссионных катодов возможно и для структур, не имеющих существенных морфологических особенностей [21], что может способствовать созданию структур с высокостабильными эмиссионными свойствами на основе углерода.

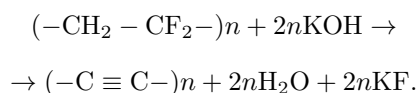
Помимо структурного аспекта, ключевым вопросом разработки эмиттеров на основе наноструктурированного углерода является определение механизма эмиссии, для которого часто используется построение эмиссионной вольт-амперной характеристики (ВАХ) исследуемого эмиттера в различных координатах [22]. При этом нужно учитывать дополнительные факторы, влияющие на эмиссию: так, в работе [22] отмечено, что ВАХ углеродных пленок, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, достаточно хорошо спрямляется в координатах, отвечающих четырем различным механизмам эмиссии. В работе, посвященной исследованию игольчатых углеродных структур, напротив, не было получено приемлемой аппроксимации ни для одной из шести исследованных зависимостей, что позволило авторам сделать вывод о вкладе нескольких механизмов эмиссии в электронный транспорт [23]. Нелинейность (в выбранных координатах, к примеру, Фаулера–Нордгейма ( $U^{-1}; \ln(I/U^2)$ )) может при этом быть интерпретирована не только за счет вклада нескольких механизмов, но и за счет проявления сопутствующих эффектов (взаимной экранировки эмиссионных центров, адсорбционно-десорбционных процессов), учета зависимости коэффициентов, входящих в закон Фаулера–Нордгейма, от напряжения [24]; некорректности применения выбранной формулы для исследуемых систем [25]; вклада шунтирующего сопротивления, обусловленного конструкцией диода [26]. Таким образом, исследование эмиссионных свойств материала невозможно без комплексного подхода, включающего в себя анализ структуры и интерпретации особенностей его ВАХ.

В данной работе представлены результаты исследования структуры и эмиссионных свойств наноструктурированных материалов, полученных путем термической обработки дегидрофторированного по-

ливинилденфторида (ПВДФ). Для исследования структуры использовались методы растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеновской дифракции, инфракрасной фурье-спектроскопии (ИК-спектроскопии) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии).

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материал эмиттеров изготавливался в несколько этапов. В качестве прекурсора для получения наноуглеродного материала использовались пленки на основе пористых мембран из ПВДФ толщиной около 5 мкм. Материал пленки подвергался процедуре дегидрогалогенирования в соответствии с описанием, изложенным в работах [27,28]. Химическая реакция дегидрофторирования, приводящая к формированию *sp*-углерода, может быть записана следующим образом [28]:



Побочные продукты реакции удалялись из синтезированного материала путем его промывания в этаноле и последующей очистки в ультразвуковой ванне, наполненной дистиллированной водой, на протяжении 15 минут. Полученный в результате реакции материал представлял собой пленку толщиной  $\sim 1$  мкм черного цвета, которая аккуратно нарезалась на отдельные квадраты размером  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup>, закреплявшиеся в дальнейшем на подложке из нержавеющей стали.

На следующем этапе образцы подвергались термическому отжигу при различных температурах вплоть до 800 °С в кварцевой трубке, помещенной в высоковакуумную камеру с предварительной откачкой до  $10^{-6}$  торр. Температура контролировалась при помощи хромель-копелевой термопары. Нагрев осуществлялся линейно со скоростью 20 °С в минуту. При достижении требуемой температуры отжиг образцов проводился в течении 30 мин.

Исследование морфологии образцов проводилось на растровом электронном микроскопе Jeol Leo 120. Рентгеноструктурный анализ проводился на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2500 PC с вращающимся анодом. Рентгеновское излучение возбуждалось на длине волны  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). Фазовый состав и структура образцов исследовались при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии. КР-спектры регистрировались при

помощи спектрометра Sunshine GE-Raman, сопряженного с микроскопом Leitz Wetzlar. Длина волны лазера — 532 нм, мощность падающего луча — 1 мВт. ИК-спектры образцов были сняты на спектрометре Bruker FTIR.

Измерения эмиссионных характеристик проводились в условиях высокого вакуума  $10^{-9}$  торр при помощи установки Lass 4000 фирмы «RIBER». Перед началом измерения катод выдерживался при температуре 500 °С в течение 30 мин для обезгаживания материала. Эмиссионные ВАХ измерялись по диодной схеме, в которой в качестве катода выступал исследуемый материал, а в качестве анода устанавливалась плоскопараллельная полированная пластина из нержавеющей стали. Расстояние между катодом и анодом составляло 300 мкм. Анодное напряжение менялось по линейному закону с шагом 10 В/с.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Структурные свойства

##### 3.1.1. РЭМ

На рис. 1 представлено изображение образца после дегидрогалогенирования, полученное с помощью растровой электронной микроскопии. Для образцов, которые подвергались отжигу, изображения РЭМ отличались от приведенного незначительно. Данные РЭМ показывают, что полученная структура имеет поры и неоднородности с характерным размером порядка 1 мкм.

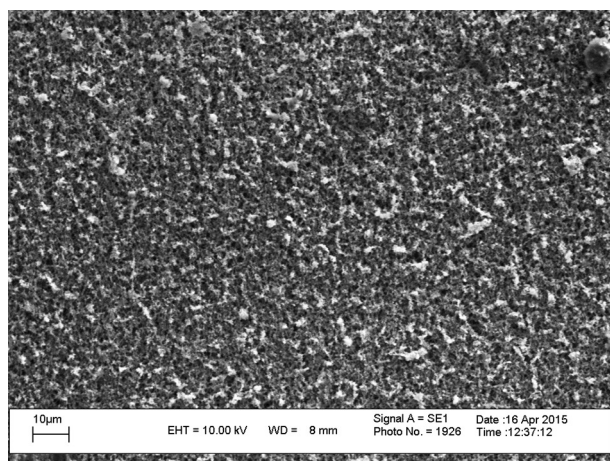


Рис. 1. РЭМ-изображение дегидрогалогенированной пленки

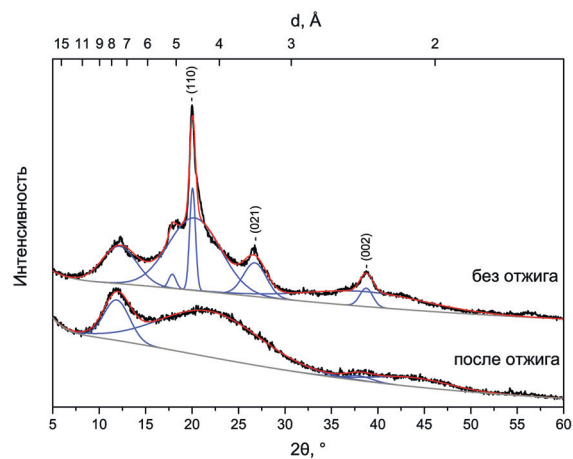


Рис. 2. Диффрактограмма неотожженного и отожженного образцов. Отмечены плоскости, соответствующие структуре кристаллитов ПВДФ. Верхняя шкала соответствует межплоскостным расстояниям

##### 3.1.2. Рентгеноструктурный анализ

С целью определения структуры полученных образцов был проведен рентгеноструктурный анализ. Фиттирование диффрактограмм гауссовыми линиями было выполнено при помощи программы MagicPlot. На рис. 2 представлены диффрактограммы образцов после дегидрогалогенирования и отжига при 700 °С. Для образца после дегидрогалогенирования наблюдается набор узких и широких пиков, обусловленных присутствием двух фаз: отдельных кристаллитов и аморфной (разупорядоченной) субструктуры. Пики при  $2\theta = 17.9^\circ$  (100/020),  $20.1^\circ$  (110),  $26.8^\circ$  (021) и  $38.8^\circ$  (002), согласно литературным данным, соответствуют структуре кристаллов ПВДФ [29] и отвечают межплоскостным расстояниям соответственно 4.9, 4.4, 3.3 и 2.3 Å. Наличие кристаллитов ПВДФ в структуре образца после дегидрогалогенирования связано с остаточным присутствием материала прекурсора. На диффрактограмме неотожженного образца также наблюдаются более широкие пики с максимумами при  $2\theta = 12.2^\circ$ ,  $20.3^\circ$  и  $38.7^\circ$ , что соответствует межплоскостным расстояниям 7.3, 4.4 и 2.3 Å. По своим положениям они соответственно схожи с линиями  $11.9^\circ$ ,  $21.9^\circ$  и  $37.9^\circ$  (7.4, 4.1 и 2.4 Å), наблюдающимися для образца, претерпевшего термическую обработку. Стоит отметить, что наблюдаемые большие межплоскостные расстояния 7.3–7.4 Å не характерны для аморфных  $sp^2/sp^3$ -углеродных структур, которые, как правило, формируются в процессе отжига органических материалов.

По нашему предположению, описанные наборы дифракционных максимумов на 7.3–7.5 Å, 4.4–4.5 Å, 2.3–2.4 Å отвечают полимерной компоненте в структуре материала. Согласно литературным данным, для допированного полиацетилена характерны линии, лежащие в окрестности 7.5–7.8 Å и 4.0–4.2 Å, а также ряд линий в диапазоне 2.0–2.2 Å [30–32]. Разница в положении известных из литературы и наблюдаемых линий позволяет предположить, что структура полимерной фазы отлична от чистого или допированного транс-полиацетилена. Таким образом, набор линий, характерный для дефектного транс-полиацетилена, а также данные о формировании полиеновых фрагментов в процессе дегидрогалогенирования [33] позволяют предположить, что они отвечают полиеновой субструктуре, т.е. структуре полимера, содержащего не менее трех сопряженных одинарных C–C и двойных C=C связей.

Стоит отметить, что для *sp*-углерода, который, согласно [27,28], формируется в процессе дегидрофторирования, характерны межплоскостные расстояния около 4–5 Å. Таким образом, *sp*-гибридизованные цепочки могут также вносить вклад в широкий максимум в диапазоне 17.7–22.2°, однако выделить вклад *sp*-углерода в дифракционный максимум не представляется возможным [34].

Дифрактограмма образца, отожженного при температуре 700 °С, является характерной для всех образцов после термической обработки. Можно видеть, что острые пики, отвечающие кристаллитам ПВДФ, после отжига не наблюдаются. Помимо описанных выше пиков, отвечающих полиеновой фазе, можно видеть также широкую линию с максимумом  $2\theta = 43.6^\circ$ , что соответствует межплоскостному расстоянию 2.1 Å, типичному для ориентации (100) разупорядоченного графита [35]. Для аморфного графита также характерна дифракция от плоскостей (002) с межплоскостным расстоянием 3.5 Å, которая может давать вклад в широкий пик с максимумом  $21.9^\circ$ .

Таким образом, в рентгеновской дифракции дегидрогалогенированного неотожженного образца наблюдаются две фазы: кристаллиты ПВДФ и субструктура, которая предположительно соответствует насыщенному дефектами полимеру с большими межплоскостными расстояниями. Вклад *sp*-углерода, формирующегося в ходе реакции дегидрофторирования, при помощи данной методики выявить не удалось, так как его межплоскостные расстояния схожи с расстояниями наблюдаемых субструктур. В силу этого пик *sp*-углерода не представляется возможным разрешить в широком

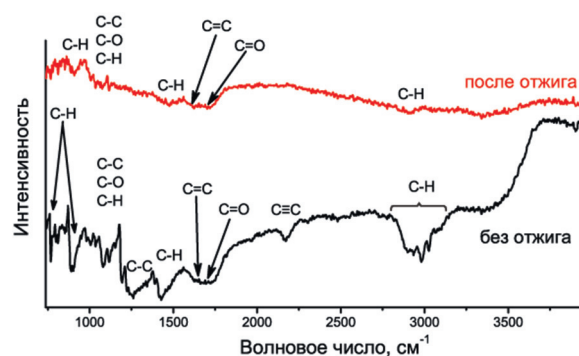


Рис. 3. ИК-спектры отожженной и неотожженной дегидрофторированной пленки

максимуме при  $2\theta = 20.3^\circ$ . При отжиге наблюдается исчезновение пиков, атрибутированных ПВДФ. Положение дифракционных максимумов позволяет предположить, что в отожженных пленках присутствует полимерная и разупорядоченная графитовая фаза.

### 3.1.3. ИК-спектроскопия

На рис. 3 (черная линия) представлены результаты ИК-спектроскопии дегидрогалогенированного ПВДФ. Спектр материала, являющегося продуктом данной химической реакции, описан в работе [28]. Согласно [28], линия  $1600\text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию C=C,  $1720\text{ см}^{-1}$  — карбонильной группе C=O,  $2170\text{ см}^{-1}$  — C≡C. Полосы поглощения на линиях  $770\text{ см}^{-1}$  и  $900\text{ см}^{-1}$  отвечают колебаниям связей C–H на изгиб, а линии в диапазоне  $1100\text{–}1200\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям связей C–C, C–O и C–H [28,36,37]. Полосы поглощения на  $1100\text{–}1200\text{ см}^{-1}$ , как и  $1250\text{ см}^{-1}$  (C–C), а также  $1430\text{ см}^{-1}$  (C–H) типичны для разупорядоченных *sp*<sup>2</sup>/*sp*<sup>3</sup>-гибридизованных углеродных структур [36]. В то же время, в диапазоне  $1100\text{–}1300\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре могут присутствовать пики, обусловленные сложением колебаний, в которые дают вклад осцилляции группы –CF<sub>2</sub> остаточного ПВДФ [38].

Полосы поглощения в диапазоне  $2900\text{–}3040\text{ см}^{-1}$  характерны для колебаний связей C–H в материалах со структурой на основе углеродных и полимерных цепочек [39, 40]. Отличительной особенностью линий в диапазоне  $2920\text{–}3040\text{ см}^{-1}$  является то, что их положения отвечают различным конфигурациям атомов: так, о наличии –CH<sub>2</sub>-групп свидетельствуют линии  $2920\text{–}2930\text{ см}^{-1}$ , положение полосы поглощения в пределах  $2960\text{–}2980\text{ см}^{-1}$  соответствуют связям C(*sp*<sup>3</sup>)–H, а для связей C(*sp*<sup>2</sup>)–H характер-

на наибольшая частота линий ( $3010\text{--}3040\text{ см}^{-1}$ ) [36]. В свою очередь, полосы поглощения, волновое число которых превышает  $3050\text{ см}^{-1}$ , характерны для  $C(sp^3)$  – Н-колебаний фенильных групп в полимерах [40–42]. Их присутствие в спектре может свидетельствовать об ароматической структуре боковых или концевых радикалов цепочки. Это предположение подтверждается данными ИК-спектроскопии химически синтезированных карбиновых цепочек с фенильными концевыми группами [43]. Таким образом, полоса поглощения на линии  $2170\text{ см}^{-1}$  является свидетельством формирования цепочечной карбиноподобной углеродной структуры, а набор узких интенсивных линий в диапазоне  $2900\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  позволяет сделать предположения о наличии как водородной пассивации, так и фенильных групп в боковых и концевых группах углеродных цепочек.

Спектр, представленный красной линией на рис. 3, соответствует образцу, отожженному при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , и является характерным для всех образцов после отжига. При сравнении с ИК-спектром образца после дегидрофторирования можно видеть, что в результате отжига произошли значительные изменения: увеличилась ширина линий, что говорит о разупорядочении структуры образцов, а также произошло изменение положения и интенсивности некоторых линий, что позволяет сделать вывод о существенной структурной перестройке образцов в процессе отжига. Наиболее существенным изменением спектров является исчезновение полосы поглощения на линии  $2170\text{ см}^{-1}$ , а также редукция серии линий в диапазоне  $2900\text{--}3040\text{ см}^{-1}$  до одной, сравнительно широкой линии с минимумом при  $2910\text{ см}^{-1}$ , положение которого характерно для колебания С–Н-связей в аморфном углероде [36]. Также стоит отметить, что линии, отвечающие С–С-связям ( $1100\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ), практически перестали быть различимы, в то время как  $C = C$  ( $1600\text{ см}^{-1}$ ) уменьшилась не столь сильно. Увеличение относительной интенсивности пиков, обусловленных колебаниями  $C = C$ -связей, может свидетельствовать о возрастании доли  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода. При этом формирование  $sp^2$ -компоненты может быть связано как с образованием графитовых кластеров, так и с появлением субструктуры на основе полиенов [44].

### 3.1.4. КР-спектроскопия

Дополнительные исследования изменения структуры образцов в процессе отжига были проведены методом КР-спектроскопии. На рис. 4 представ-

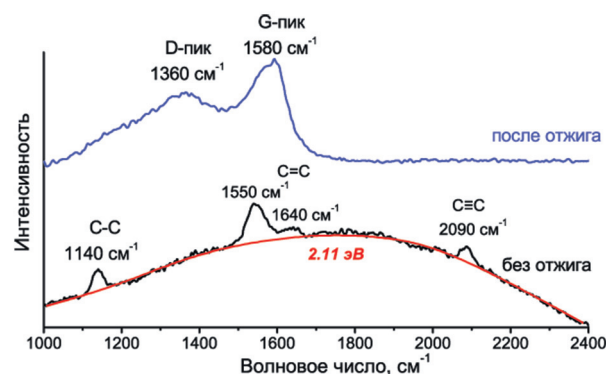


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния отожженных и неотожженных образцов. Для неотожженного образца красным обозначен пик, отвечающий фону люминесценции, а также энергетическое положение максимума люминесценции

лены КР-спектры исходного и отожженного образцов. КР-линии спектра исходного образца являются типичными для карбиноподобных материалов [37]. Два пика на линиях  $1140$  и  $2090\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям связей  $C - C$  и  $C \equiv C$  [45,46]. Мы предполагаем, что пик связей  $C - C$  главным образом связан с колебаниями в полиеновой субструктуре или углеводородных концевых группах цепочечного углерода, содержащих одинарные и двойные связи [37]. О том, что этот пик не может быть связан только с колебанием одинарных связей в  $sp$ -углероде, свидетельствует меньшая интенсивность линий, лежащих в диапазоне  $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , по сравнению с линией, лежащей в окрестности  $2000\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ , характерной для «атомных проволок» углерода с преимущественной  $sp$ -гибридизацией [47]. Линии, расположенные на  $1550$  и  $1640\text{ см}^{-1}$ , в свою очередь, могут быть связаны как с изгибами цепочек, соответствующими хейнмановской модели карбина, так и с  $sp^2$ -гибридизованным углеродом шпик, фенильных концевых групп цепочек или полиеновой субструктуры [44,47–50].

Еще одной особенностью образца, не подвергнутого отжигу, является широкий фон люминесценции, который в пересчете рамановского сдвига на абсолютное значение энергии имеет максимум при  $2.11\text{ эВ}$ . Для карбина эта линия, по-видимому, отвечает переходу возбужденного электрона из зоны проводимости в валентную зону. Её энергетическое положение, таким образом, соответствует ширине запрещенной зоны, отвечающей энергетической структуре углеродных цепочек с  $10\text{--}12$  атомами в линейном фрагменте [45]. Данное предположение подтверждается положением КР-линии, отвеча-

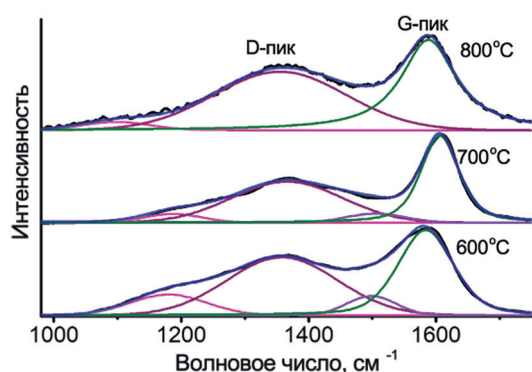


Рис. 5. Разложение КР-спектров образцов, изготовленных при различной температуре отжига

ющей колебанию тройных связей, при  $2090\text{ см}^{-1}$ : как показано в [51], для цепочки из 10–12 атомов углерода наиболее интенсивный максимум лежит в диапазоне  $2089\text{--}2128\text{ см}^{-1}$ . При этом ширина КР-линии, расположенной на  $2090\text{ см}^{-1}$ , превышает ширину пиков, наблюдаемых для идеальных цепочек с фиксированной длиной. По-видимому, причиной этого является разупорядочение структуры, а также формирование цепочек с различными длинами и различными концевыми группами.

Спектры отожженных образцов, в свою очередь, имеют два выраженных пика в диапазонах  $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  и  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . Исчезновение линий с волновыми числами, превышающими  $2000\text{ см}^{-1}$ , подтверждает данные ИК-спектроскопии, свидетельствующие о насыщении тройных связей в процессе отжига. Типичное для аморфных углеродных структур разложение КР-спектра включает в себя два пика: D-пик ( $1330\text{--}1370\text{ см}^{-1}$ ), соответствующий оборванным связям или дефектам, а также G-пик ( $1510\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ), отвечающий графитовой составляющей [52,53]. В качестве особенности спектра исследуемых образцов можно отметить существенную ширину линий, не позволяющую аппроксимировать пики только двумя описанными выше линиями, типичными для аморфных углеродных структур.

Для того чтобы более подробно проанализировать эволюцию структуры при изменении температуры отжига от  $600$  до  $800\text{ °C}$ , при помощи программы MagicPlot было проведено разложение их КР-спектров на гаусс-лоренцевы составляющие (см. рис. 5).

Полученные результаты представлены в таблице и свидетельствуют о том, что в структуре содержится две фазы: субструктура, соответствующая разупорядоченному углероду, которая описывается D- и G-линиями; а также полимерная субструктура, которой отвечают пики в диапазонах  $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  и  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . Положение G-линии указывает на то, что разупорядоченная фаза представляет собой структуру на основе графита [37]. При этом для образца, отожженного при температуре  $700\text{ °C}$ , ширина G-линии значительно меньше, чем для других образцов, что свидетельствует о некотором упорядочении графитовой субструктуры при данной температуре [54,55]. Этот результат находится в соответствии с литературными данными [56], свидетельствующими о снижении ширины G-линии образцов на основе аморфного углерода, отожженных при температуре  $700\text{ °C}$ .

Таблица 1. Характеристики пиков, полученных при разложении КР-спектров образцов: положение максимума  $k_{max}$ , относительная площадь пика  $S$ , полная ширина пика на половине высоты (ПШПВ)

	$k_{max},\text{ см}^{-1}$	$S, \%$	ПШПВ, $\text{см}^{-1}$
600 °C	1180	11	71
	1358	44	102
	1498	7	45
	1584	38	51
700 °C	1187	5	55
	1366	47	102
	1505	6	55
	1606	42	35
800 °C	1098	4	64
	1355	49	122
	1589	47	52

Фазы, соответствующая полимерной субструктуре, оказывается более чувствительной к термической обработке и претерпевает более существенные изменения при вариации температуры отжига. Это подтверждает наше предположение, что данная субструктура образована углеродными цепочками полиенового типа. Схожие выводы были сделаны в результате анализа спектров образцов на основе поликристаллического алмаза, для которых появление нетипичных для структуры линий было связано с формированием транс-

полиацетилена на границах поликристаллитов при изменении условий синтеза [57]. Однако положение КР-линий исследуемой полиеновой субструктуры ( $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ ) существенно отличаются от известных положений для кристаллического транс-полиацетилена ( $1080\text{ см}^{-1}$ ) [58,59]. Для полимерных структур положения пиков в окрестности  $1180\text{ см}^{-1}$  и  $1500\text{ см}^{-1}$  характерны, в частности, для каротина, полипентина и полигептина — полимеров, представляющих собой длинные цепочки атомов углерода с сопряженными двойными связями, в которых  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{C}_5\text{H}_{11}$  присутствуют в качестве боковых радикалов [44, 58, 59]. Вследствие этого структуру полимерной фазы для образцов, полученных при температурах 600 и 700 °С, можно представить в виде разветвленных полиенов, т.е. полимерных фрагментов, содержащих как цепочку чередующихся одиночных и двойных углерод-углеродных связей, так и боковые группы. В совокупности с результатами рентгеновской дифракции эти данные позволяют утверждать, что полиеновая субструктура существует в виде отдельной фазы как в неотожженных, так и в отожженных образцах. Таким образом, отжиг приводит к перестройке структуры на основе *sp*-углерода в аморфную графитоподобную пленку, содержащую включения на основе полиенов. Уменьшение интенсивности пиков при  $1187\text{ см}^{-1}$  и  $1505\text{ см}^{-1}$  для образца, отожженного при температуре 700 °С, свидетельствует об уменьшении доли цепочечной полиеновой субструктуры в его фазовом составе. Помимо этого, для данного образца наблюдается упорядочение графитовой структуры. Для образца, отожженного при температуре 800 °С, происходит дальнейшее уменьшение доли полиеновой фазы. При этом положение КР-линии на  $1100\text{ см}^{-1}$ , наблюдавшееся для данного образца, характерно для полимеров, содержащих значительное число сшивок [60]. Таким образом, при температуре 800 °С наблюдается существенная деградация структуры.

### 3.2. Эмиссионные свойства

Вольтамперограммы, полученные в результате измерения эмиссионных характеристик отожженных образцов, представлены на рис. 6а. Образцы, отожженные при температурах менее 600 °С, а также неотожженный образец не проявили выраженных эмиссионных свойств. Полученные данные позволили определить порог активации эмиссии, соответствующий напряженности поля, при которой ток эмиссии составляет  $0.10 \pm 0.05\text{ мкА/см}^2$ . Для

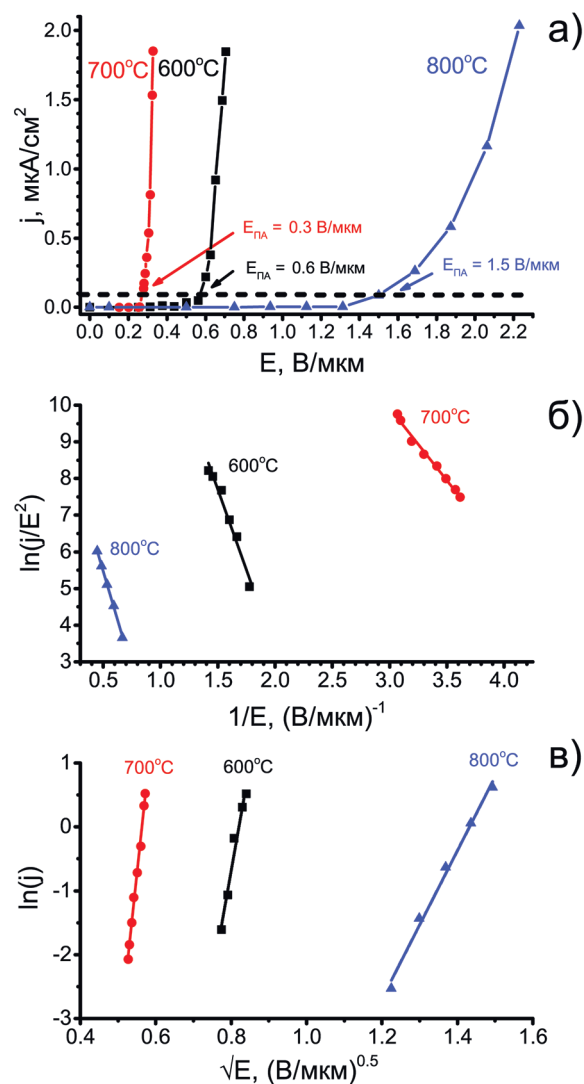


Рис. 6. а) Вольтамперограммы структур, полученных при различных температурах отжига. Представлены значения пороговых полей активации эмиссии  $E_{ПА}$ , измеренные при плотности тока  $0.10 \pm 0.05\text{ мкА/см}^2$ ; б) ВАХ структур, отожженных при различных температурах, в координатах Фаулера–Нордгейма. в) ВАХ структур, отожженных при различных температурах, в координатах Шоттки. На рис. б, в точки, расположенные ниже порога детектирования  $0.1\text{ мкА/см}^2$ , не представлены

структур, отожженных при температурах 600, 700 и 800 °С, пороговое поле включения эмиссии оказалось равно соответственно 0.6, 0.3 и 1.5 В/мкм. Из литературных данных следует, что характерные значения порогового поля включения эмиссии для эмиттеров на основе углеродных волокон составляют 13–30 В/мкм [61], но для nanoострий на

основе аморфного углерода данное значение может снижаться и до 1.6 В/мкм [62]. Для углеродных нанотрубок поле активации эмиссии составляет 0.5–3 В/мкм [63], при этом введение металлических включений может снижать его вплоть до 0.13–0.14 В/мкм [64]. Сравнение полученных нами данных с результатами других работ осложнено тем, что порог эмиссии может наблюдаться при различающихся на порядки значениях плотности тока, а в ряде случаев значения тока не пересчитываются авторами в удельные величины. Однако диапазон характерных полей, приведенный в работе [65], позволяет утверждать, что достигнутое значение полей включения эмиссии ниже 1.0–1.5 В/мкм свидетельствует о том, что порог активации эмиссии термически обработанного дегидрогалогенированного ПВДФ достаточно низок по сравнению со схожими структурами.

Согласно полученным данным, наилучшие эмиссионные характеристики показывает образец, отожженный при температуре 700 °С. Эти данные находятся в соответствии с результатами анализа структуры образцов: согласно результатам КР-спектроскопии, в данном образце содержатся наиболее упорядоченные кристаллиты графитовой компоненты, а также присутствует фаза на основе разветвленных полиенов. По-видимому, хорошие эмиссионные характеристики обусловлены тем, что графитовая фаза обеспечивает транспорт электронов к низкопроводящим полиеновым фрагментам. В свою очередь, полимерная фаза имеет низкий порог эмиссии, что и обеспечивает эффективную эмиссию электронов в вакуум [66]. Схожая модель, подразумевающая, что электронная эмиссия осуществляется благодаря инжекции электронов из проводящей субструктуры и их последующей эмиссии из субструктуры с низкой работой выхода, была описана для композита, сочетающего алмазную и графитовую фазы [67]. Такая модель позволяет описать и то, что для неотожженного образца, а также для образцов, отжиг которых осуществлялся при низких температурах, эмиссия не наблюдалась: по-видимому, высокое электросопротивление *sp*-углерода [68] не позволяет осуществить электронный транспорт и инжектировать электроны в эмитирующую субструктуру. Для исследованных в настоящей работе образцов существенное увеличение порога эмиссии наблюдалось при увеличении температуры отжига до 800 °С. По-видимому, это связано с деградацией полиеновой субструктуры, проявляющейся в образовании сшивок, а также с разупорядочением графитовой субструктуры, обеспечивающей

электронный транспорт.

В работах [61–65], посвященных эмиссии наноструктурированных углеродных материалов, эмиссия описывалась при помощи туннельного механизма. Описание эмиссии с помощью туннельного эффекта показывает, что плотность туннельного тока зависит от напряженности поля по закону Фаулера–Нордгейма. В таком случае ВАХ спрямляется в координатах  $(1/E; \ln(j/E^2))$  [69]. На рис. 6б показано, что в нашем случае зависимость хорошо спрямляется в данных координатах. Однако вычисление работы выхода из коэффициентов линейной аппроксимации данной зависимости дает значение 0.007–0.014 эВ. В свою очередь, оценки соотношения площади эмитирующей поверхности к полной площади катода, проведенные с использованием данных коэффициентов, показывают значения  $10^{-8}$ – $10^{-13}$ . В то же время, известно, что величина работы выхода для углеродных материалов обычно лежит в диапазоне 4.3–5 эВ [17], хотя в рамках данной оценки на ее величину могут оказывать влияние и геометрические параметры структуры [70]. Критика подходов к интерпретации низкой работы выхода образцов на основе аморфного углерода [71], а также наличие эффектов, которые могут быть связаны с композитной структурой образца, приводят к необходимости поиска механизмов эмиссии, не ограничивающихся туннельным эффектом. То, что получаемые в рамках модели Фаулера–Нордгейма значения нереалистичны, отмечено и в работах [72,73]. В обзоре [73] показано, что отсутствие физического смысла значений работы выхода и площади эмитирующей поверхности может быть связано с влиянием дополнительных механизмов на эмиссионные свойства материала. Такие механизмы включают в себя локальный разогрев эмитирующих областей, индуцированный электронным транспортом через них, который может приводить к инициации термоэмиссионного механизма эмиссии. Вклад термоэлектронной эмиссии, позволяющий объяснить результаты аппроксимации ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма, был выявлен для островковых углеродных пленок [74]. В статье [18], в свою очередь, показано, что для углеродных спиралевидных структур, для которых вследствие слабого отвода тепла ярко проявляется резистивный нагрев, эмиссионная характеристика спрямляется в координатах Шоттки. В нашем случае полиеновые фрагменты, плохо проводящие тепло, могут нагреваться схожим образом.

На рис. 6в приведено спрямление ВАХ в координатах Шоттки  $(\sqrt{E}, \ln(j))$ . Как для модели Фаулера–Нордгейма, так и для модели Шоттки



зависимости хорошо спрямляются в соответствующих им координатах. Предположение о вкладе термоэмиссии, индуцированной локальным нагревом полиеновых фрагментов, подтверждается тем, что измерение ВАХ для исследуемых образцов возможно лишь в малом диапазоне плотностей токов: при продолжительном воздействии на образцы полей, вызывающих токи плотностью выше  $2 \text{ мкА/см}^2$ , наблюдается дестабилизация ВАХ, сопряженная с деградацией образцов. В работах [22,23] показано, что на эмиссию углеродных структур также могут оказывать влияние как описанные выше механизмы, так и ограничение тока пространственным зарядом, а также эффект Пула–Френкеля. Таким образом, электронная эмиссия в исследуемых материалах может быть обусловлена совокупностью различных механизмов, однако вклад термоэмиссии для полиеновой эмитирующей субструктуры, по-видимому, приводит к ее деградации и ограничению рабочего диапазона токов эмиссии.

### 3.3. Заключение

В работе были исследованы материалы, изготовленные путем отжига дегидрогалогенированных пористых ПВДФ-мембран при температурах  $600\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Рентгеноструктурный анализ показал, что в неотожженной пленке присутствуют кристаллиты остаточного ПВДФ, а также субструктура, которая соответствует насыщенному дефектами полимеру с большими межплоскостными расстояниями  $7.3\text{--}7.5 \text{ \AA}$ ,  $4.4\text{--}4.5 \text{ \AA}$ . При отжиге наблюдается уширение пиков, а также исчезновение максимумов, соответствующих кристаллитам ПВДФ. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что в структуре образцов присутствуют главным образом углерод-углеродные и углерод-водородные связи. Отжиг образцов привел к графитизации структур, сопряженной с перестройкой тройных углерод-углеродных связей. Согласно данным КР-спектроскопии, образец, синтезированный при температуре отжига  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , состоит из разупорядоченного графита, в котором содержатся включения на основе разветвленных полиенов. Повышение температуры отжига до  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению доли полиеновой фазы и упорядочению графитовой компоненты. При температуре  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в цепочечной фазе образуются шивки, а графитовая фаза снова разупорядочивается.

Отожженные образцы показывают низкое значение поля активации эмиссии, которое составляет  $0.3\text{--}1.5 \text{ В/мкм}$ . Хорошие эмиссионные характери-

стики образцов обусловлены их композитной структурой, в которой транспорт электронов обеспечивается графитовой субструктурой, а эмиссия — субструктурой на основе полиенов с низкой работой выхода. Наилучшие эмиссионные характеристики наблюдались для образца, отожженного при температуре  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Низкий порог активации эмиссии для данного образца обусловлен повышением упорядоченности графитовой субструктуры. Эмиссия изготовленных структур происходит как за счет туннельного механизма, так и за счет термоэлектронного эффекта. При этом термоэлектронная эмиссия инициируется локальным нагревом эмитирующих полиеновых кластеров в процессе электронного транспорта, однако вследствие деградации их свойств максимальный зарегистрированный ток эмиссии ограничен  $2 \text{ мкА/см}^2$ .

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность В. В. Хвостову за плодотворные обсуждения.

**Финансирование.** Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина».

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. M. Trucchi and N. A. Melosh, *MRS Bulletin* **42**, 488 (2017).
2. В. И. Шестеркин, *Радиотехника и Электроника* **65**, 3 (2020).
3. M. Krysztof, *Microsyst. Nanoeng.* **7**, 1 (2021).
4. N. Dwivedi, C. Dhand, J. D. Carey et al., *J. Mater. Chem. C* **9**, 2620 (2021).
5. Q. Zhao, C.-K. Huang, R. Zhu et al., *Solid State Commun.* **151**, 1650 (2011).
6. S. Kumon, N. Shimoi, in *Proceed. of the International Display Workshops (Sendai, Japan, 2017)*, International Display Workshops **2** (2017), p. 1292.
7. M. Turchetti, Y. Yang, M. R. Bionta et al., *34th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC)* (2021), p. 1.
8. R. Bhattacharya, M. Turchetti, P. D. Keathley et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **39**, 053201 (2021).
9. X. Wei, Q. Chen, and L.-M. Peng, *MRS Bull.* **42**, 493 (2017).

10. T. A. J. Loh, Y. J. Ooi, and D. H. C. Chua, *Sci. Rep.* **9**, 3672 (2019).
11. T. Iwamatsu, A. Tsutsui, and H. Yamaji, *Appl. Phys. Lett.* **114**, 053511 (2019).
12. S. Nirantar, T. Ahmed, G. Ren et al., *Nano Lett.* **18**, 7478 (2018).
13. G. S. Bocharov and A. V. Eletsii, *Fuller. Nanotub. Car. N.* **20**, 444 (2012).
14. Y. Mo, Doctor of Philosophy Dissertation, University of North Texas, Denton, Texas, USA (2014), ark:/67531/metadc500202.
15. А. В. Архипов, Н. М. Гнучев, С. И. Крель, *Науч.-техн. вед. СПбГУ. Физ.-мат. науки* **4**, 98 (2012).
16. Г. Ё. Соминский, В. Е. Сезонов, Д. А. Саксеев и др., *ЖТФ* **81**, 104 (2011).
17. Г. Н. Фурсей, М. А. Поляков, Н. Т. Баграев и др., *Поверхность* **9**, 28 (2019).
18. E. Einarsson, D. W. Tuggle, and J. Jiao, *Appl. Phys. A* **79**, 2049 (2004).
19. A. Haque and J. Narayan, *Diam. Rel. Mat.* **86**, 71 (2018).
20. A. L. Musatov, N. A. Kiselev, D. N. Zakharov et al., *App. Surf. Sci.* **183**, 111 (2001).
21. А. В. Архипов, П. Г. Габдуллин, Н. М. Гнучев и др., *Письма в ЖТФ* **40**, 58 (2014).
22. P. W. May, S. Höhn, W. N. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2182 (1998).
23. N. Hu, Y. Wang, J. Li, Q. Wei et al., *Surf. Coat. Technol.* **359**, 459 (2019).
24. Е. О. Попов, А. Г. Колосько, М. А. Чумак и др., *ЖТФ* **89**, 1615 (2019).
25. Б. В. Стеценко, *ЖТФ* **81**, 152 (2011).
26. L. Chen, Z. Ji, Y. Mi et al., *Phys. Scr.* **82**, 035602 (2010).
27. Yu. P. Kudryavtsev, S. E. Evsyukov, V. G. Babaev et al., *Carbon* **30**, 213 (1992).
28. S. E. Evsyukov, in *Carbyne and Carbonyd Structures*, Edited by R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, and L. Kavan, Dordrecht, Springer Netherlands (1999), p. 55.
29. B. A. Newman, C. H. Yoon, K. D. Pae et al., *J. Appl. Phys.* **50**, 6095 (1979).
30. P. Robin, J. P. Pouget, R. Comes et al., *Polymer* **24** 1558 (1983).
31. C. Riekel, H. W. Hässlin, K. Menke et al., *Synth. Met.* **10**, 31 (1984).
32. H. W. Hässlin, C. Riekel, K. Menke et al., *Makromol. Chem.* **185**, 397 (1984).
33. V. E. Zhivulin, L. A. Pesin, E. A. Belenkov et al., *Polym. Degrad. Stab.* **172**, 109059 (2020).
34. И. А. Завидовский, О. А. Стрелецкий, О. Ю. Нищак и др., *ЖТФ* **90**, 149 (2020).
35. I. Bodrikov, E. Y. Titov, A. Vasiliev et al., *Plasma Process. Polym.* , e2200008 (2022).
36. V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, *Crit. rev. anal. chem.* **46**, 502 (2016).
37. О. А. Streletskiy, O. Y. Nishchak, I. A. Zavidovskiy et al., *Thin Solid Films* **739**, 138993 (2021).
38. Y. Peng and P. Wu, *Polymer* **45**, 5295 (2004).
39. X. Wang, G. Shi, and Y. Liang, *J. Electroanal. Chem.* **470**, 95 (1999).
40. D. Olmos, E. V. Martín, and J. González-Benito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 24339 (2014).
41. C. C. Ersanli, G. Kaya Kantar, and S. Şaşmaz, *J. Mol. Struct.* **1143**, 318 (2017).
42. A. Siddekha, A. Nizam, and M. A. Pasha, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc* **81**, 431 (2011).
43. F. Cataldo, *Polym. Int.* **44**, 191 (1997).
44. I. A. Zavidovskiy, O. A. Streletskiy, O. Yu. Nishchak et al., *Thin Solid Films* **738**, 138966 (2021).
45. B. Pan, J. Xiao, J. Li et al., *Sci. Adv.* **1**, e1500857 (2015).
46. M. Rybachuk and J.M. Bell, *Carbon* **47**, 2481 (2009).
47. A. Rabia, F. Tumino, A. Milani et al., *Nanoscale* **11**, 18191 (2019).
48. L. Ravagnan, F. Siviero, C. Lenardi et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 285506 (2002).
49. В. Г. Бабаев, М. Б. Гусева, Н. Ф. Савченко и др., *Поверхность* **6** 100 (2005).
50. A. Milani, M. Tommasini, V. Russo et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 480 (2015).
51. H. Tabata, M. Fujii, S. Hayashi et al., *Carbon* **44**, 3168 (2006).
52. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).

53. И. А. Завидовский, О. А. Стрелецкий, О. Ю. Нищак и др., *ЖТФ* **90**, 489 (2020).
54. X.-M. Tang, J. Weber, Y. Baer et al., *Phys. Rev. B* **48**, 10124 (1993).
55. S. S. Roy, R. McCann, P. Papakonstantinou et al., *Thin Solid Films* **482**, 145 (2005).
56. S. Peter, M. Günther, O. Gordan et al., *Diam. Rel. Mater* **45**, 43 (2014).
57. A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **63**, 121405 (2001).
58. E. Mullazzi, G. P. Brivio, E. Faulques et al., *Solid State Commun.* **46**, 851 (1983).
59. I. Harada, Y. Furukawa, M. Tasumi et al., *J. Chem. Phys.* **73**, 4746 (2008).
60. T. L. Rapp, W. K. Kowalchuk, K. L. Davis et al., *Anal. Chem.* **64**, 2434 (1992).
61. V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, L. R. Baylor et al., *Solid-State Electron.* **45**, 949 (2001).
62. C. J. Huang, Y. K. Chih, J. Hwang et al., *J. Appl. Phys.* **94**, 6796 (2003).
63. D. Varshney, A. V. Sumant, B. R. Weiner et al., *Diam. Rel. Mater.* **30**, 42 (2012).
64. S. Sridhar, C. Tiwary, S. Vinod et al., *ASC Nano* **8**, 7763 (2014).
65. J.-M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli et al., *Ultramicroscopy* **73**, 7 (1998).
66. I. Musa, D. a. I. Munindrasdasa, G. a. J. Amaratunga et al., *Nature* **395**, 362 (1998).
67. V. Ralchenko, A. Karabutov, I. Vlasov et al., *Diamond and Related Materials* **8**, 1496 (1999).
68. O. A. Streletskiy, I. A. Zavidovskiy, O. Yu. Nischak et al., *Thin Solid Films* **671**, 31 (2019).
69. B. S. Satyanarayana, A. Hart, W. I. Milne et al., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1430 (1998).
70. J. Li, W. Zheng, C. Gu et al., *Carbon* **42**, 2309 (2004).
71. R. G. Forbes and J. P. Xanthakis, *Surf. Interface Anal.* **39**, 139 (2007).
72. G. A. J. Amaratunga and S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2529 (1996).
73. Е. Д. Эйдельман, А. В. Архипов, *УФН* **190**, 693 (2020).
74. A. Andronov, E. Budylna, P. Shkitun et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **36**, 02C108 (2018).