

МЕХАНИЗМ ХОЛОДНОЙ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Н.Образцов, А.П.Волков, И.Ю.Павловский

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 мая 1998 г.

Проведено экспериментальное исследование автоэлектронной эмиссии в алмазных и графитоподобных поликристаллических пленках. Показано, что эффективность эмиссии увеличивается с ростом неалмазной углеродной фазы, и для графитоподобных пленок пороговое значение напряженности электрического поля составляет менее 1.5 В/мкм, при напряженности 4 В/мкм эмиссионный ток достигает 1 мА/см², а плотность эмиссионных центров превышает 10⁶ см⁻². Предложен общий механизм, объясняющий явление холодной эмиссии электронов из материалов, содержащих графитоподобный углерод.

PACS: 85.45.Bz

Несмотря на значительный интерес к проблеме автоэлектронной эмиссии из поликристаллических алмазных пленок, механизм этого явления остается невыясненным. С одной стороны общепризнано определяющее влияние отрицательного электронного сродства (ОЭС) на поверхности алмаза [1,2]. С другой стороны эффективность эмиссии существенно возрастает при увеличении доли неалмазного углерода, присутствующего на межкристаллитных границах в поликристаллических пленках [3,4].

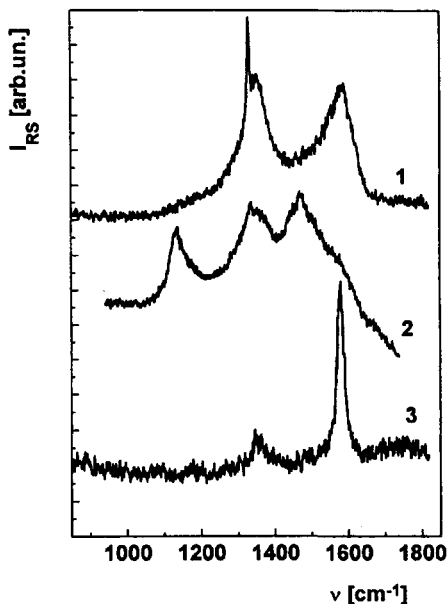


Рис.1 Спектры КРС ($I_{RS}(\nu)$) для типичных поликристаллической (1), нанокристаллической (2) алмазных пленок и для графитоподобной (3) пленки

В данной работе проведено сравнительное исследование полевой эмиссии электронов из углеродных пленок с различной структурой и фазовым составом. Указанные пленки получались с помощью метода газофазного химического осаждения на установке, описанной в работе [5]. При этом в зависимости от выбранных параметров процесса осаждения состав пленок изменялся в широких пределах от поликристаллического алмаза до графитоподобного материала. В качестве иллюстрации на рис.1 приведены спектры комбинационного рассеяния света (КРС), полученные для типичной поликристаллической алмазной пленки, состоящей из фасетированных алмазных кристаллитов микронного размера (1), для алмазной пленки, состоящей из кристаллитов размером в несколько нанометров (2), и для пленки, которая может быть отнесена к графитоподобным, поскольку в ее спектре (3) отсутствуют какие-либо линии, относящиеся к углероду с алмазной структурой, в то время как наиболее сильная линия (около 1575 см^{-1}) совпадает с линией КРС графита [6].

Эффективность эмиссии электронов возрастала с уменьшением размеров алмазных кристаллитов и, соответственно, ростом доли неалмазного углерода, также, как в уже упомянутых ранее исследованиях [3,4]. Однако неожиданным оказался обнаруженный факт, что наилучшие параметры полевой эмиссии имеют место для пленок, состоящих из графитоподобного углерода, в которых, по данным спектроскопии КРС и электронной дифракции на отражение, алмазная фаза полностью отсутствует.

На рис.2 в координатах Фаулера – Нордхейма приведены вольт-амперные зависимости для тех же типичных пленок, спектры которых изображены на рис.1. Как следует из этого рисунка, пороговое значение напряженности электрического поля (E_{th}), вызывающего эмиссию электронов, составляет около 4 В/мкм для поликристаллического алмаза, 2 В/мкм для нанокристаллических пленок и менее 1.5 В/мкм для графитоподобных пленок. Одновременно с уменьшением E_{th} заметно увеличивается эмиссионный ток, который достигает для графитоподобных пленок значения 1 мА/см² уже при поле 4 В/мкм. Происходит также существенное увеличение плотности центров эмиссии – от $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ для алмазных пленок до $10^6 - 10^7 \text{ см}^{-2}$ для графитоподобных.

Каждая из приведенных на рис.1 кривых имеет линейный участок, соответствующий зависимости, выражаемой известной формулой Фаулера-Нордхейма:

$$I = A(\beta E)^2 \exp(-B\varphi^{3/2}/\beta E), \quad (1)$$

где константа $A = 1.4 \cdot 10^{-2}$, а $B = 6.8 \cdot 10^9$ для тока I в А/м², напряженности E в В/м и эффективной работы выхода электрона φ в эВ; параметр β характеризует усиление электрического поля в зависимости от морфологии поверхности эмиттера. Формула (1) позволяет из экспериментальных вольт-амперных зависимостей (рис.2) оценить эффективную величину работы выхода, которая, в предположении идеально плоской поверхности катода ($\beta = 1$), изменяется от 0.08 для поликристаллических алмазных пленок до 0.02 эВ для графитоподобного материала. Обычно столь низкое значение φ для поликристаллических пленок объясняют тем, что эмиссия электронов происходит из области межкристаллитных границ, обладающих повышенной, по сравнению с основной частью материала пленки, проводимостью, вследствие чего происходит локальное изменение напряженности электрического поля и соответствующее увеличение коэффициента β в формуле (1). Однако в отличие от поликристаллического алмаза, графитоподобные пленки представляют собой достаточно однородный по

электропроводности материал и по данным электронной сканирующей микроскопии их поверхность не имеет значительных выступов.

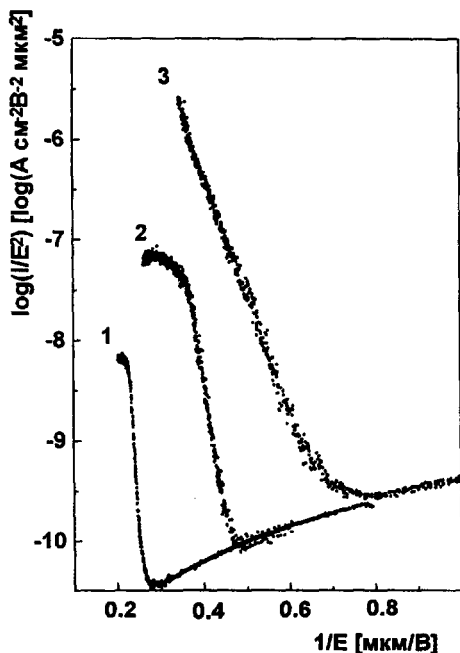


Рис.2 Вольт-амперные характеристики авто-электронной эмиссии для поликристаллической (1), нанокристаллической (2) алмазных пленок и для графитоподобной пленки (3)

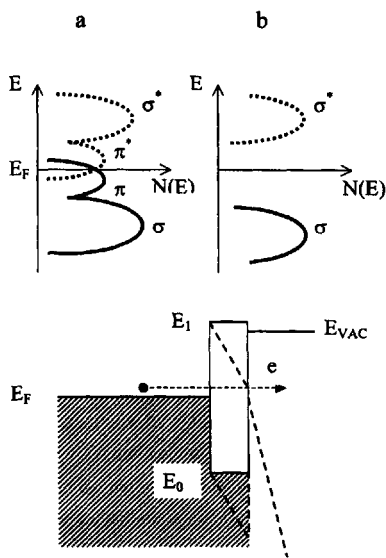


Рис.3 Схематическое изображение распределения плотности электронных состояний $N(E)$ для графитоподобного материала (а) и для слоя атомов с модифицированной электронной конфигурацией (б). Энергетическая диаграмма для эмиттера из графитоподобного материала при отсутствии внешнего электрического поля (сплошные линии) и при наличии поля, вызывающего холодную эмиссию в вакуум (пунктирные линии)

В то же время с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции на отражение было установлено, что эти пленки состоят из плотно упакованных кристаллов графита в виде тонких (1–10 нм) пластин с поперечным размером до 1 мкм, ориентированных преимущественно так, что графитные базисные кристаллографические плоскости (001) перпендикулярны поверхности подложки [7]. Таким образом поверхность пленки образована параллельными (в пределах каждого кристаллита) рядами атомов углерода, расположенных на кромках слоев атомов с типично графитной структурой. Расстояние между рядами совпадает с межплоскостным расстоянием в графите (около 0.34 нм).

Как хорошо известно, графит относится к полуметаллам (концентрация свободных носителей около 10^{18} см^{-3}). Проводимость графита обусловлена частичным перекрытием π электронных орбиталей (по одной от каждого атома углерода), ориентированных перпендикулярно базисной плоскости и формирующих слабые π -связи между соседними атомами. Другие три из четырех валентных электронов углерода,

образуют сильные σ -связи, лежащие в плоскости, совпадающей с базисной плоскостью. Слабые π -связи ответственны за формирование электронных уровней, расположенных вблизи от уровня Ферми, в то время как уровни обусловленные сильными σ -связями отстоят от уровня Ферми, образуя энергетический зазор шириной в несколько электронвольт между заполненными и свободными σ -состояниями. Эта ситуация схематически показана в виде распределения плотности электронных состояний на рис.3а.

Такие рассуждения, очевидно, справедливы только для атомов углерода, окруженных со всех сторон такими же атомами. Если атом находится на кромке базисной плоскости, то некоторые из его валентных связей оказываются оборванными. Это приводит к изменению электронной конфигурации таких атомов, что, в частности, должно сопровождаться отсутствием перекрытия $p\pi$ -электронных орбиталей, исчезновением из энергетического спектра электронов состояний, расположенных рядом с уровнем Ферми и образованием энергетической щели, аналогичной запрещенной зоне в алмазе. Соответствующая плотность электронных состояний схематически показана на рис.3б.

Благодаря плотной упаковке кристаллов графита, составляющих пленку, атомы углерода с модифицированной электронной конфигурацией образуют практически сплошной монокристаллический слой на ее поверхности, который может быть охарактеризован соответствующей энергетической зонной структурой (см. рис.3). Справедливость приведенных соображений косвенно подтверждается тем, что в спектрах катодолюминесценции (КЛ) обсуждаемых графитоподобных пленок обнаруживаются линии, соответствующие энергии квантов около 4 и 2.5 эВ [7], которые могут быть следствием излучательной рекомбинации при переходе электронов с возбужденного верхнего уровня E_1 в основное состояние E_0 или на уровень Ферми (E_F) в немодифицированной графитной части пленки (см. рис.3).

Исходя из общих для широкозонных материалов закономерностей [1,2], можно полагать, что поверхность таких графитоподобных пленок имеет отрицательное сродство к электрону, которое и обуславливает снижение работы выхода. При этом основная часть пленки имеет близкую к металлической электропроводность, что обеспечивает протекание тока с высокой плотностью. Под действием внешнего электрического поля электроны туннелируют через тонкий энергетический барьер на границе раздела двух углеродных фаз и покидают поверхность эмиттера.

Предложенный механизм, очевидно, может иметь место и в поликристаллических алмазных пленках, которые практически всегда содержат на границе раздела алмазных кристаллитов графитоподобный углерод. Более того данный механизм может объяснить недавно опубликованные результаты исследований полевой эмиссии в углеродных нанотрубках, состоящих из атомов с типично графитным типом связей. Как было показано в [8], эмиссия наблюдается только из, так называемых, "открытых" трубок, в состав которых входят атомы углерода, расположенные на кромке цилиндрической поверхности. В работе [9] показано, что электроны испускаются, образуя конический кольцеобразный в сечении пучок, именно теми атомами, которые расположены на кромке графитоподобного слоя, образующего трубку.

Таким образом, в нашей работе была получена автоэлектронная эмиссия из графитоподобных углеродных пленок, осаждавшихся методом газофазного химического осаждения. Предложенный на основе экспериментальных фактов механизм позволя-

ет объяснить холодную эмиссию электронов, наблюдаемую для эмиттеров из различных углеродных материалов, включая поликристаллические и аморфные алмазные пленки, а также углеродные нанотрубки.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Интеграция" - проект K1129.

-
1. C.Bandis and B.V.Pate, *Phys. Rev.* **B52**, 12056 (1995).
 2. А.А.Дадыкин, Письма в ЖЭТФ **65**, 823 (1997).
 3. W.Zhu, G.P.Kochanski, S.Jin, and L.Seibles, *J. Appl. Phys.* **78**, 2707 (1995).
 4. B.S.Satyanaarayana, A.Hart, W.I.Milne, and J.Robertson, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1430 (1997).
 5. И.Ю.Павловский, А.Н.Образцов, ПТЭ **41**, 152 (1998).
 6. R.E.Shroder, R.J.Nemanich, and J.T.Glass, *Phys. Rev.* **B41**, 3738 (1990).
 7. A.N.Obraztsov, I.Yu.Pavlovsky, A.P.Volkov et al., *Abstracts of 2nd Int. Symposium on Diamond Electronics Devices*, Osaka, Japan, March 9,10, 1998, p.10.
 8. A.G.Rinzler, J.H.Hafner, P.Nikolaev et al., *Science* **269**, 1550 (1995).
 9. Y.Saito, K.Hamaguchi, K.Hata et al., *Nature* **389**, 554 (1997).