

РОЛЬ КРИВИЗНЫ АТОМНЫХ СЛОЕВ В ПОЛЕВОЙ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ГРАФИТОПОДОБНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

А.Н.Образцов, А.П.Волков, И.Ю.Павловский, А.Л.Чувилин⁺, Н.А.Рудина⁺,
В.Л.Кузнецов⁺

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия

⁺ Институт катализа им.Г.К.Борескова РАН
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 3 февраля 1999 г.

Получены слои ориентированных углеродных нанотрубок и пластинчатых кристаллитов графита нанометрового размера методом газозаимного химического осаждения в плазме тлеющего разряда. Проведено структурно-морфологическое исследование состоящего из нанотрубок и нанокристаллитов углеродного материала, а также исследование его автоэмиссионных свойств. Показано, что полевая эмиссия электронов наблюдается под действием электрического поля со средней напряженностью, равной или превышающей 1,5 В/мкм. Низкие значения полей, вызывающих эмиссию электронов, объясняются снижением работы выхода электрона, которое происходит в результате искривления атомных слоев графитоподобного углерода.

PACS: 85.45.Bz

Углерод известен своей способностью существовать в различных полиморфных модификациях (алмаз, графит, карбин), отличающихся типом межатомных связей [1]. Другой замечательной особенностью углерода является возможность образования из атомов, связанных между собой преимущественно графитоподобным типом связей, кластеров нанометрового размера, отличающихся исключительным разнообразием геометрических форм [2]. К числу таких наноструктурированных кластеров относятся, в частности, фуллерены и углеродные нанотрубки, получившие в последнее время широкую известность благодаря целому ряду уникальных свойств. Одним из таких свойств, проявляемых углеродными нанотрубками, является экспериментально обнаруживаемое чрезвычайно низкое значение напряженности электрического поля (E), при котором наблюдается автоэлектронная эмиссия [3–6]. Это значение для нанотрубок оказывается более чем на четыре порядка ниже по сравнению с напряженностями полей $E = 10^6 - 10^7$ В/см, при которых полевая эмиссия электронов наблюдается в типичных металлах и полупроводниках [7].

Обычно столь существенное снижение средней напряженности поля E объясняют его локальным усилением на поверхности острий, в качестве которых могут рассматриваться отдельные нанотрубки. Простая оценка показывает, что размер эмиттирующей области не превышает долей нанометра, что существенно меньше минимального диаметра нанотрубок (около 1 нм). Для объяснения указанного противоречия предлагаются различные модели, учитывающие, в той или иной степени, возможность уменьшения размеров эмиттирующей области и увеличения длины эмиттера. Характерным примером может служить работа [4], в которой предполагается возможным образование на конце эмиттирующей углеродной нанотрубки цепочки

атомов углерода. Последний атом в цепочке, как предполагают авторы, и является источником автоэлектронов. При этом плотность эмиссионного тока оказывается больше предельно возможной для полевой эмиссии величины $10^{10} - 10^{11}$ А/см², при незначительном превышении которой должно наблюдаться взрывное разрушение эмиттера [8].

В данной работе на основе анализа экспериментальных данных, полученных при исследовании полевой эмиссии из углеродных пленок, осаждавшихся с использованием оригинальной методики, представлено альтернативное объяснение эффекта снижения напряженности поля, требуемого для полевой эмиссии электронов из углеродных нанотрубок и других кластеров графитоподобного углерода.

Условия проведения экспериментов. Исследовавшиеся образцы углеродных пленок были получены с помощью газофазного осаждения углерода из смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока. Использовавшееся для этого оборудование подробно описано в работе [9]. Осаждение пленок осуществлялось на кремниевые подложки КЭФ 4,5 (100) размером 25 × 25 мм. Концентрация метана при этом составляла около 10%, а температура подложки – около 1050 °С.

Фазовый состав полученных пленок исследовался с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и дифракции электронов. Структурно-морфологические особенности пленок анализировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения JEM-4000EX. Для того, чтобы получить изображение структуры приповерхностных слоев углеродных пленок с высоким разрешением, были подготовлены образцы в виде клинообразных сколов кремниевой подложки с пленкой. При размещении такого образца так, чтобы ось электронного пучка микроскопа была параллельна плоскости подложки, остававшиеся на остром конце фрагменты пленки имели достаточно небольшую толщину, чтобы можно было получить изображение их структуры "на просвет".

Исследование полевой эмиссии заключалось в измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ) эмиттера в режиме вакуумного диода. Минимальный регистрируемый ток эмиттированных электронов составлял несколько пикоампер. Измерения проводились в вакууме при давлении около 10^{-6} торр. Для определения плотности распределения эмиттирующих центров по поверхности пленки использовался анод в виде стеклянной пластинки с электропроводящим прозрачным слоем из оксида олова и нанесенным на него катодолюминофором.

Результаты и их обсуждение. В КРС-спектрах исследованных углеродных пленок были обнаружены две линии – относительно интенсивная и узкая на частоте около 1580 см^{-1} и значительно более слабая на частоте около 1350 см^{-1} . Такие спектры характерны для различных графитоподобных материалов, включая собственно поликристаллический графит [10] или, например, многостенные углеродные трубки [11, 12]. Эти данные КРС-спектроскопии, уже обсуждавшиеся в наших недавних публикациях, так же как и результаты электронографических исследований [13, 14], позволяют сделать заключение только о том, что полученные пленки состоят из кластеров графитоподобного углерода нанометрового размера.

Более полная информация о структурных особенностях углеродных пленок, изготовленных по описанной выше методике, была получена с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. На рис.1а представлено одно из типичных изображений приповерхностного слоя пленки, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Из этого изображения видно, что на поверхности пленки присутствуют направленные преимущественно перпендикулярно к подложке игло-

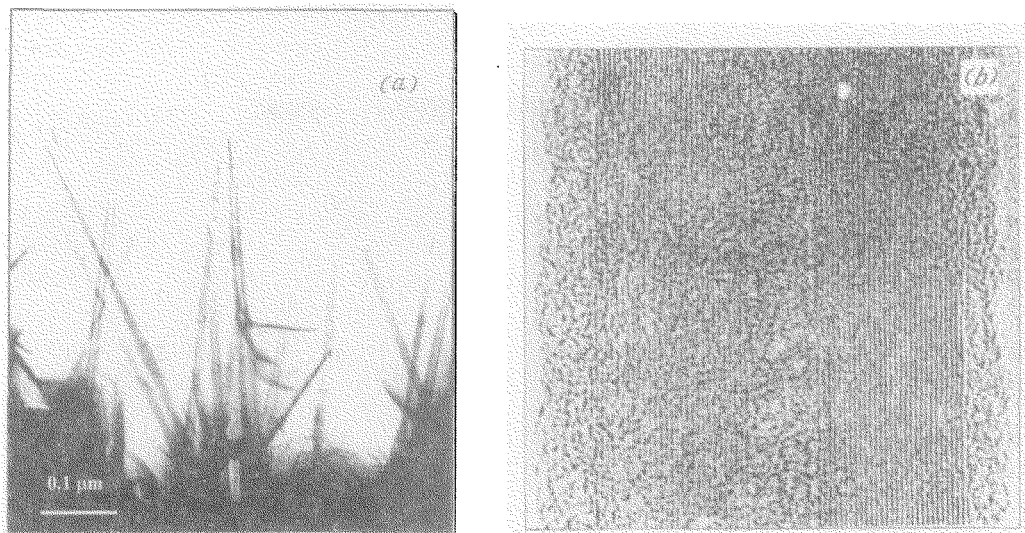


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение участка поверхности пленки, состоящей из ориентированных углеродных нанотрубок (а) и полученное с большим увеличением изображение фрагмента одной из нанотрубок (b)

подобные образования диаметром у основания от нескольких единиц до сотен нанометров и длиной до нескольких единиц микрометров. Увеличенное изображение фрагмента одного из этих образований показано на рис. 1b, из которого следует, что этот фрагмент представляет собой несколько коаксиальных цилиндрических слоев атомов с расстоянием между слоями около 0.34 нм, совпадающим с межплоскостным расстоянием в кристаллическом графите и углеродных нанотрубках.

Из рис.1а также видно, что, кроме углеродных нанотрубок, поверхность пленки содержит большое количество пластинчатых образований, представляющих собой, по данным электронографических исследований [13, 14], кристаллиты графита толщиной в несколько нанометров. В некоторых случаях такие пластинчатые кристаллиты образуют структуры, подобные той, что изображена на рис.2. Характерной особенностью указанных кристаллитов является наличие большого количества участков с изогнутой поверхностью.

Результаты, полученные при исследовании полевой эмиссии электронов из рассматриваемых углеродных пленок, представлены на рис.3 в виде ВАХ для вакуумного диода, в котором в качестве катода использовалась углеродная пленка на кремниевой подложке, а в качестве анода – вольфрамовый диск диаметром 20 мм. Расстояние между катодом и анодом составляло 150 мкм. Представленная на рис.3 ВАХ изображена в координатах Фаулера – Нордхейма, и ее линейный характер отражает соответствие наблюдаемой зависимости известному соотношению для автоэлектронной эмиссии (см., например, [4, 7]):

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

где $A = 1.4 \cdot 10^{-2}$, $B = 6.8 \cdot 10^9$ для плотности тока I в A/m^2 и эффективной величины энергетического барьера для электронов на границе эмиттер – вакуум (эффективная работа выхода) φ в электрон-вольтах; V – приложенное между анодом и катодом

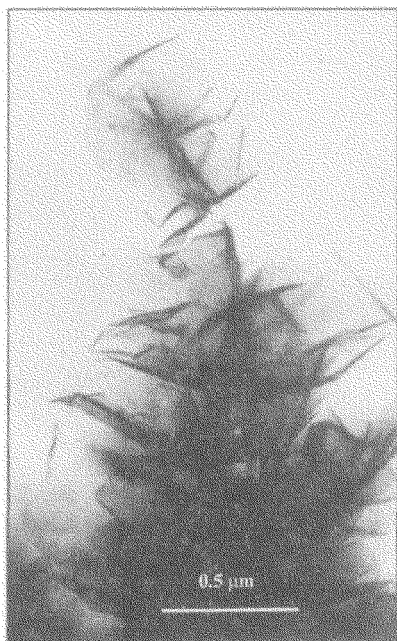


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение участка поверхности пленки, состоящей из пластинчатых нанокристаллитов графита

напряжение в вольтах. Величина $\beta = \beta^* d$, где d – расстояние между анодом и катодом в метрах, а β^* характеризует локальное усиление электрического поля из-за геометрической формы поверхности эмиттера. Для плоского катода $\beta^* = 1$, а для катода в виде острия высотой h и радиусом кривизны на конце r с хорошим приближением можно полагать $\beta^* = h/r$ [4].

Используя электронно-микроскопические изображения (см. рис.1), геометрический фактор усиления поля для нанотрубок мы оценили как $100 < \beta^* < 1000$. Подстановка этого значения в формулу (1) позволяет сделать из наклона ВАХ на рис.3 оценку для эффективной работы выхода φ , которая оказывается заключенной в интервале от 0.5 до 2 эВ, что существенно ниже характерной для графита величины работы выхода в 5 эВ [5, 15]. Как мы уже указывали в работе [13], уменьшение работы выхода может быть обусловлено модификацией электронной конфигурации атомов углерода, находящихся на краю атомного слоя в графитоподобных кластерах. Однако приведенные выше результаты исследований с помощью электронной микроскопии высокого разрешения показывают, что более существенным может оказаться наличие в таких кластерах изгибов атомных слоев.

Для атомов, находящихся в области изгиба слоя, также должна происходить модификация электронной конфигурации вследствие изменения степени перекрытия sp^2 электронных орбиталей, ориентированных перпендикулярно плоскости слоя. Схематически это показано на рис.4а. Более того, из термодинамических соображений [16] наличие на краю атомного слоя атомов углерода с оборванными связями [13] представляется менее выгодным по сравнению с формированием дугообразных структур, замыкающих края расположенных параллельно слоев графитоподобного углерода (рис.4б). Аналогичное поведение графитоподобного углерода наблюдалось нами при исследовании графитизации поликристаллического алмаза [17].

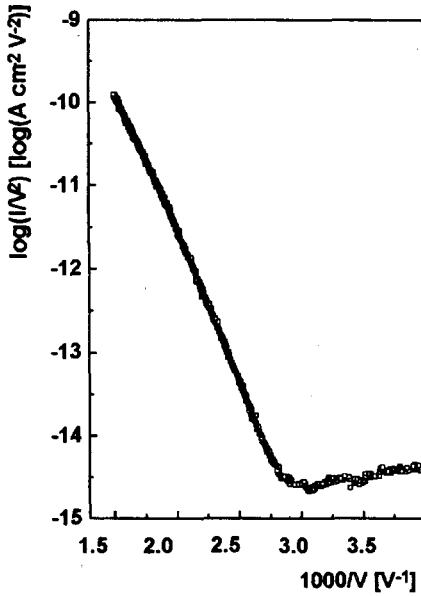


Рис.3. Типичная вольт-амперная характеристика в координатах Фаулера – Нордхейма для вакуумного диода с полевым катодом из углеродной пленки

Изменение степени перекрытия sp электронных орбиталей атомов в области изгиба может сопровождаться изменением типа гибридизации электронных связей от графитоподобного – sp^2 к алмазоподобному – sp^3 [16]. Спектр электронных состояний таких атомов углерода будет определяться π -электронами аналогично тому, как это имеет место в другом углеродном материале – алмазе. Степень делокализации соответствующих энергетических уровней может быть достаточно высокой из-за того, что атомы с модифицированной вследствие изгиба электронной конфигурацией образуют макроскопически большие области на поверхности кластеров. Электронные свойства этих атомов более подобны алмазу, чем графиту. В частности, их спектр электронных состояний должен содержать уровни, разделенные энергетическим зазором, близким по величине к ширине запрещенной зоны алмаза (5.5 эВ), как это показано в зонной диаграмме на рис.5. Так же, как и в случае алмаза (или других широкозонных материалов), можно ожидать, что дно "зоны проводимости" (уровень E_1 на рис.5) модифицированного углеродного материала в области изгиба будет расположено достаточно близко к уровню электронов в вакууме (E_{vac}). Очевидно, что толщина слоя таких атомов, равная 1–2 межплоскостным расстояниям в графите (0.34 нм), туннельно прозрачна для электронов, которые будут инжектироваться в "зону проводимости" под действием соответствующего электрического поля. Высота барьера для эмиттируемых в вакуум электронов ($E_{vac} - E_1$, см. рис.5) будет значительно меньше, чем для графита.

Все перечисленные соображения могут быть применены не только к области изгиба атомных слоев на краях графитоподобного кластера, но и для изгибов, образованных другим образом, например при формировании нанотрубок или складок на поверхности пластинчатых нанокристаллитов (см. рис.1 и 2). Радиус кривизны этих областей, при котором может наблюдаться описанный эффект снижения энергетического барьера для эмиттируемых электронов, может изменяться в широких пределах. Общая площадь таких областей на поверхности углеродных пленок может

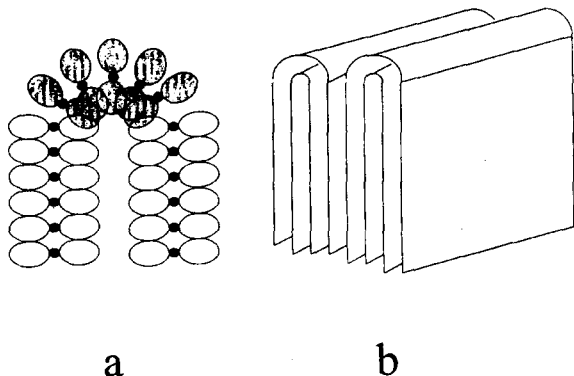


Рис.4. Схематическое представление изогнутого слоя атомов углерода (а) и изогнутых слоев на краях кристаллитов графита (б)

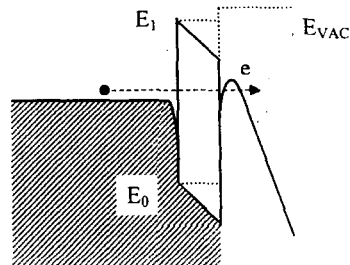


Рис.5. Энергетическая зонная диаграмма для приповерхностной области пленки графитоподобного материала

быть достаточно большой, однако в полевой эмиссии электронов будет принимать участие только та их часть, которая расположена на выступающих над поверхностью пленки кластерах.

Таким образом, значительное снижение величины электрического поля, требуемого для эмиссии электронов из пленок наноструктурированного графитоподобного углерода, может быть следствием совместного действия двух факторов: (i) локального усиления электрического поля на геометрических особенностях пленок, состоящих из наноструктурированного графитоподобного углерода, и (ii) снижения эффективной высоты энергетического барьера для электронов, покидающих поверхность пленки в области изгиба составляющих ее атомных слоев.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект #K1129) и программы INTAS (грант #1997-1700).

1. Л.И.Ман, Ю.А.Малиновский, С.А.Семилетов, Кристаллография **35**, 1029 (1990).
2. M. Terrones, W.K.Hsu, J.P.Hare et al., Phil. Trans. R. Soc. Lond. **A354**, 2025 (1996).
3. З.Я.Косаковская, Л.А.Чернозатонский, Е.А.Федоров, Письма в ЖЭТФ **56**, 26 (1992).
4. A.G.Rinzler, J.H.Hafner, P.Nikolaev et al., Science **269**, 1550 (1995).
5. W.A.de Heer, A.Châtelain, and D.Ugarte, Science **270**, 1179 (1995).
6. Y.Saito, K.Hamaguchi, K.Hata et al., Nature **389**, 555 (1997).
7. *Ненакаливаемые катоды*, под. ред. М.И. Елинсона, М.: Сов. радио, 1974.
8. Г.Н.Фурсей, Д.В.Глазнов, Л.М.Баскин и др., Микроэлектроника **26**, 89 (1997).
9. И.Ю.Павловский, А.Н.Образцов, ПТЭ №1, 152 (1998).
10. R.E.Shroder, R.J.Nemanich, and J.T.Glass, Phys. Rev. **B41**, 3738 (1990).
11. J.M.Holden, P.Zhou, X.-X.Bi et al., Chem. Phys. Lett. **220**, 186 (1994).
12. Н.В.Хохряков, С.С.Савинский, Дж. М. Молина, Письма в ЖЭТФ **62**, 595 (1995).
13. А.Н.Образцов, А.П.Волков, И.Ю.Павловский, Письма в ЖЭТФ **68**, 56 (1998).
14. A.N.Obraztsov, I.Yu.Pavlovsky, A.P.Volkov et al., in: Proc. of 9-th European Conf. DIAMOND'98, Abstr. #15.514 (full paper accepted for publication in Diamond and Related Mat.).
15. J.-M.Bonard, T.Stöckli, F.Maier et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1441(1998).
16. H.Hiura, T.W.Ebbeesen, J.Fujita et al., Nature **367**, 148 (1994).
17. V.L.Kuznetsov, A.L.Chuvilin, Yu.V.Butenko et al., Chem. Phys. Lett. **289**, 353 (1998).