

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.311.1 : 538.975

ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛИНЕЙНО-ЦЕПОЧЕЧНОГО УГЛЕРОДА

Ю. Е. Праздников, А. Д. Божко, М. Б. Гусева, Н. Д. Новиков

(кафедра физической электроники)

E-mail: babaev@ph-elec.phys.msu.su

При исследовании эмиссионных свойств пленок линейно-цепочечного углерода на слое диэлектрика обнаружено явление эффективной эмиссии электронов в вакуум. С помощью метода катодоллюминесценции проведены эксперименты, подтвердившие факт эмиссии электронов в вакуум. Вольт-амперные характеристики имеют экспоненциальный характер и в совокупности с температурными зависимостями свидетельствуют о термоактивации. Отсутствие эффекта Шоттки объяснено геометрией барьера, на котором происходит активация; предположительно им является межцепочечный барьер.

Известно, что углеродные материалы могут быть использованы для эффективной эмиссии электронов в вакуум. В частности, нанотрубки используются для создания холодных эмиттеров, поскольку радиус кривизны нанотрубок мал, что приводит к большой локальной напряженности поля, достаточной для того, чтобы вызвать автоэмиссию. Наименьшим радиусом кривизны обладает предельный случай нанотрубки — цепочка атомов углерода. Существование линейно-цепочечной формы углерода (ЛЦУ), имеющей второе название — карбин строго доказано в работе [1]. В отличие от нанотрубок, представляющих собой свернутые sp^2 -гибридизованные плоскости графита, ЛЦУ есть чистая sp^1 -гибридизованная фаза углерода. В настоящей работе установлен факт возможности использования пленок ЛЦУ для термоэмиссии электронов в вакуум. Также здесь мы предлагаем конструкцию катода, в котором эмиссионные свойства проявляются наиболее ярко. Линейно-цепочечный углерод является самой интригующей аллотропной фазой углерода [1–6]. Механизм активации на межцепочечных барьерах представляет теоретический интерес, так как, вероятно, перескоки носителей осуществляются по уровням нелинейных топологических возбуждений — солитонам, которые существуют в ЛЦУ [3]. Эти квазичастицы ответственны за проводимость в сопряженных полимерах (также обладающих цепочечным строением), которые являются квазиодномерными материалами, так же как и ЛЦУ. Свойства солитонов зарядовой плотности известны не в полной мере, несмотря на большое количество теоретических и экспериментальных работ, посвященных этой теме в последнее время [7–9]. До настоящего момента возможности эксперимента ограничивались квазиодномерными системами, в которых превалировала проводимость вдоль цепей, как, например, в транс-полиацетиле [7]. Исследуемый нами ЛЦУ,

получаемый методом [10–12], представляет собой высокоупорядоченную квазиодномерную среду, в которой может быть реализован чисто межцепочечный перенос заряда.

1. Описание эксперимента

Нами исследовалась способность пленок ЛЦУ к холодной эмиссии электронов в вакуум 10^{-6} мм рт. ст. Эмитирующий катод представлял собой образец с пленкой ЛЦУ, выращенной на специальной структуре. Верхний слой структуры — островковая пленка меди толщиной 500 \AA — термически напылялся в вакууме на поверхность SiO_2 (рис. 1). Слой диоксида кремния толщиной 0.1, 0.2 и 0.6 мкм был выращен на базовой кремниевой подложке двумя различными методами: осаждением из газовой фазы (0.1 и 0.2 мкм) и термическим окислением (0.6 мкм). В качестве проводящей базовой подложки использовались кремниевые пластины p -типа толщиной 0.67 мм, площадью порядка 1 см^2 .

Пленка ЛЦУ осаждалась на поверхность структуры из импульсной углеродной плазмы при стимулирующей ионной бомбардировке [10–12]. В пленках, получаемых этим методом, углеродные цепи расположены перпендикулярно поверхности подложки на расстоянии 5 \AA друг от друга и имеют контролируемую длину. Пленка имеет слоистую структуру, и в пределах каждого слоя цепочки сохраняют линейность и обладают уникальной зонной структурой [3, 12]. Из непосредственных измерений известно, что проводимость вдоль цепей высока, а поперек цепей мала и имеет характерную скачкообразную зависимость от толщины, по которой можно оценить качество пленки.

Островковая пленка меди использовалась для инъекции носителей заряда на углеродные цепочки (рис. 1, а). Островки меди играли роль микроконтактов, инжектирующих носители на углеродные

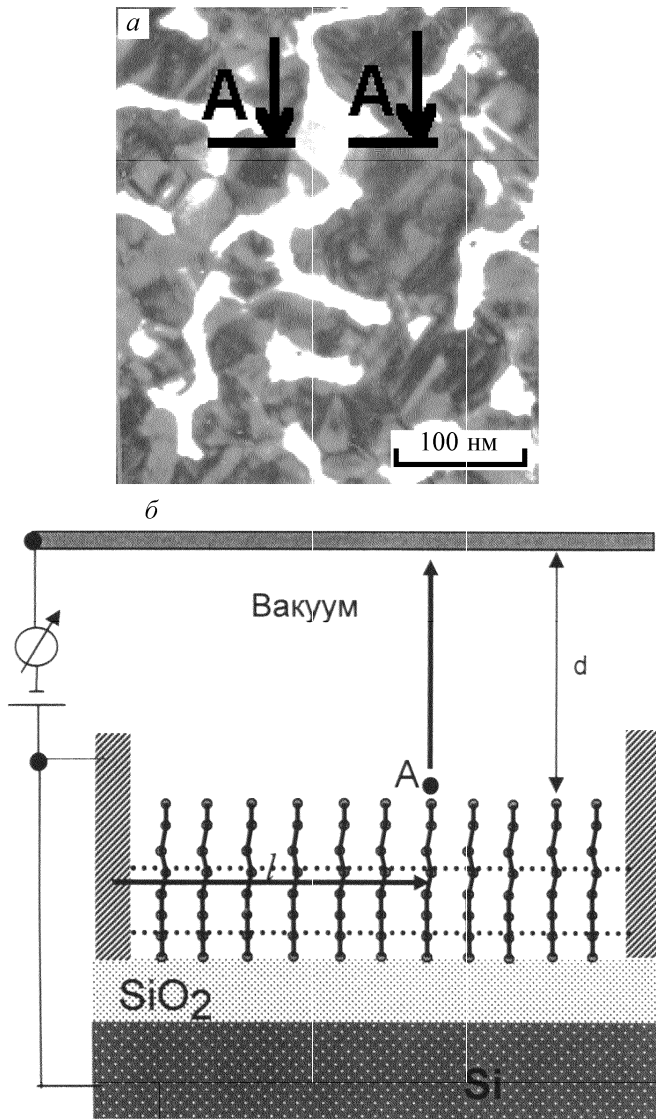


Рис. 1. Схема эксперимента: (а) типичная структура островковой пленки, используемой в образцах в качестве контактов, лежащих на слое SiO_2 . Вид сверху; (б) типичное «окно» в островковой пленке (сечение А–А) и схема эксперимента. В «окне» схематически показаны углеродные цепочки. Точкой А обозначено положение точки выхода электронов в вакуум. Жирными стрелками показан путь электронов. Пунктиром показаны границы слоев ЛЦУ, обладающих уникальной зонной структурой

цепочки, находящиеся в «окнах» островковой пленки (рис. 1, б). Толщина островковой пленки выбиралась в диапазоне от минимальной, обладающей сплошностью $\sim 100 \text{ \AA}$ (чтобы пленка проводила ток), до значения, при котором в пленке запылялись все «окна» $\sim 1000 \text{ \AA}$. Типичное расстояние между островками было порядка нескольких сотен ангстрем (рис. 1, а). В качестве оценочного значения суммарного периметра «окон» на кв. мкм принималось значение 1 мкм (рис. 1, а).

Кремниевая подложка и островковая пленка соединялись проводником и имели одинаковый потенциал. В экспериментах использовался плоский анод, параллельный катоду (рис. 1, б). Эмитирующая площадь катода была порядка 10 мм^2 . Расстояние между катодом и анодом варьировалось в пределах

$0.03\text{--}0.4 \text{ мм}$. Для ограничения тока в схему был последовательно включен постоянный резистор 2 МОм. Напряжение между катодом и анодом вычислялось как разность общего приложенного напряжения и падения напряжения на ограничивающем резисторе. Порог чувствительности амперметра $\sim 1 \text{ мкА}$. С помощью метода катодолуминесценции было доказано, что ток создавали электроны в вакууме, которые разгонялись напряжением между катодом и анодом и бомбардировали металлический экран, покрытый CdS. Экран находился непосредственно за анодом-сеткой и имел такой же потенциал.

2. Результаты

Ток эмиссии электронов в вакуум от образцов без пленки ЛЦУ не превышал порога чувствительности амперметра. На образцах с толщинами пленок ЛЦУ 1000 \AA и SiO_2 0.1 мкм была получена устойчивая эмиссия электронов в вакуум и сняты ВАХ эмиссионного тока (на рис. 2–4 представлены зависимости $\ln(I)$ от U). Эти ВАХ имеют экспоненциальный вид. Как можно видеть из рис. 2, пороговое значение напряжения начала эмиссии (соответствующее порогу чувствительности амперметра) при расстоянии между контактами 0.03 мм равно 480 В . Для межконтактных расстояний 0.08 и 0.4 мм значения пороговых напряжений составляли 1 и 3 кВ соответственно. При расстоянии между контактами 0.4 мм большое значение напряжения привело к деградации катода. Наиболее вероятно это связано с распылением катода ионами, оказавшимися в межконтактном зазоре и ускоренными приложенной разностью потенциалов. Падение тока эмиссии в e раз при межконтактном напряжении 4.5 кВ происходило за 30 мин . В экспериментах с меньшим межконтактным расстоянием и соответственно меньшим порогом эмиссии заметного падения тока эмиссии за время эксперимента (порядка 1 ч) не произошло.

Порог эмиссии для образцов, имеющих слой SiO_2 толщиной 0.2 и 0.6 мкм , был выше. Это уменьшило

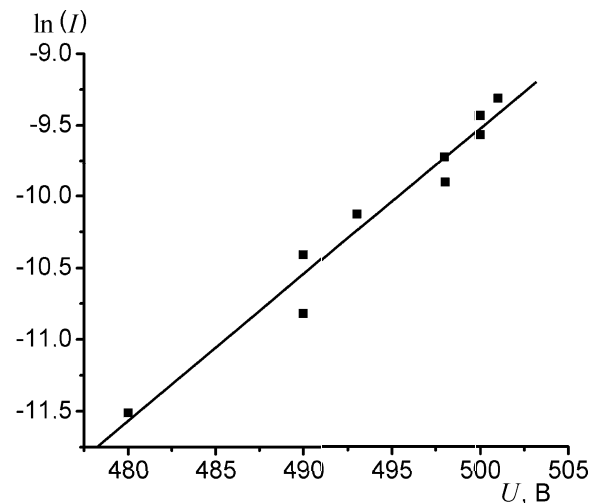


Рис. 2. Зависимости логарифма тока эмиссии электронов в вакуум от приложенного напряжения. Расстояние между катодом и анодом 0.03 мм

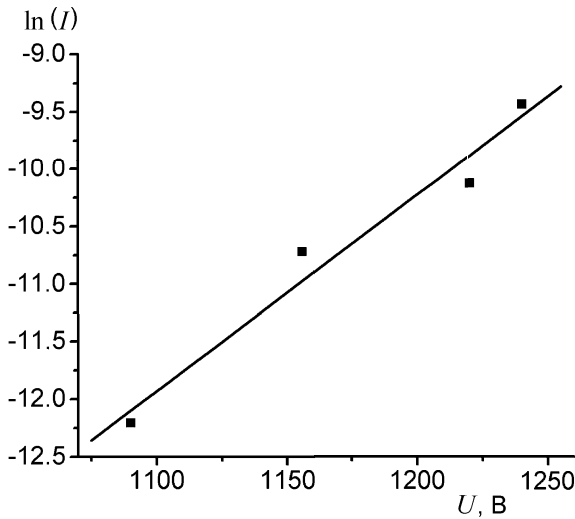


Рис. 3. Зависимости логарифма тока эмиссии электронов в вакуум от приложенного напряжения. Расстояние между катодом и анодом 0.08 мм

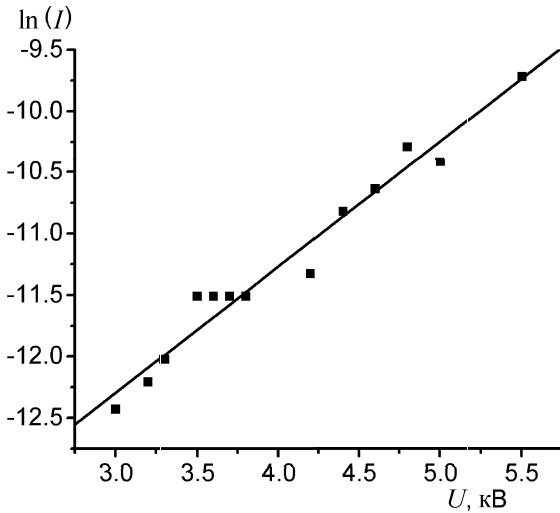


Рис. 4. Зависимости логарифма тока эмиссии электронов в вакуум от приложенного напряжения. Расстояние между катодом и анодом 0.4 мм

время работы катода до значений, не позволивших снять повторяемые ВАХ.

В экспериментах с катодлюминофором наблюдалось яркое свечение, если напряжение между катодом и анодом было не менее 1 кВ.

Предварительные данные по температурным зависимостям тока эмиссии свидетельствуют об активационном механизме эмиссии.

3. Обсуждение результатов

На рис. 2–4 представлены типичные зависимости логарифма тока эмиссии электронов в вакуум от приложенного между катодом и анодом напряжения. Из рисунков видно, что зависимость $\ln(I)$ от U имеет линейный характер, откуда следует, что ВАХ имеет экспоненциальный вид: $I = a \exp bU$. Зависимость тока от приложенного напряжения $I = a \exp bU$, учитывая предварительные данные по температурным зависимостям, можно объяснить

термической активацией. Термически активируемая эмиссия описывается уравнением Ричардсона–Дешмана: $j = A^* t T^2 \exp(-\phi/kT)$, где j — плотность тока при приложенном поле $F = 0$, A^* — постоянная Ричардсона (для случая эмиссии электронов в вакуум $A^* = 1.2 \cdot 10^6 \text{ A}/(\text{m}^2 \text{K}^2)$), t — коэффициент прохождения электронов, ϕ — работа выхода [13]. Работа выхода нанотрубок и аморфного алмаза равна 4–5 [14] и 1–2 эВ [15] соответственно. При приложении внешнего поля $F \neq 0$, «вытягивающего» электроны, в первом случае возникает автоэмиссия (прямое туннелирование), а во втором — термо-полевая эмиссия [15]. Экспоненциальный характер ВАХ нельзя объяснить ни автоэмиссией, ни термо-полевой эмиссией. «Вытягивающее» внешнее поле может вызывать уменьшение высоты энергетического барьера на границе с вакуумом на величину $\Delta\phi$, тогда ток термической активации будет равен $j = AtT^2 \exp\left(-\frac{\phi-\Delta\phi}{kT}\right)$. Для объяснения ВАХ вида $I = a \exp bU$ с помощью механизма термической активации надо принять $\Delta\phi \sim U$. Работа выхода в этом случае не связана с энергетическим барьером, который мог бы понижаться за счет сил зеркального отображения (эффект Шоттки). При понижении барьера за счет эффекта Шоттки геометрическая ширина барьера r , определяемая как расстояние между границей раздела двух сред и максимумом потенциала, зависит от приложенного напряжения. В случае барьера на границе металл–вакуум это приводит к зависимости $\Delta\phi \sim \sqrt{U}$ [16]. Зависимость $\Delta\phi \sim U$ свидетельствует о постоянной ширине барьера (по крайней мере в начальном диапазоне приложенного напряжения). Это может быть барьер, возникающий при движении электронов поперек цепочек. Электроны могут эмитироваться либо из межцепочечного промежутка, либо с цепочек, имеющих нулевую работу выхода. (Существование нулевого и даже отрицательного сродства к электрону в алмазоподобных пленках признается на сегодняшний день многими исследователями [17].) Понижение энергетического барьера при выходе электронов из ЛЦУ в вакуум связано с наличием поля, напряженность которого направлена поперек цепочек и пропорциональна приложенному внешнему полю $E = \frac{U}{d}$, это может быть поле, вызванное поляризацией цепочек. Проводимость вдоль цепочек высока, поэтому при приложении внешнего поля поле внутри цепочки будет равно нулю за счет поляризации цепочки. Упрощенно это можно представить как дополнительный отрицательный заряд на концах цепочек, пропорциональный нормальной компоненте поля вблизи поверхности ЛЦУ: $q \sim E_{\perp} \sim E$. Понижение потенциального барьера за счет потенциала этого заряда в простом приближении можно вычислить по формуле для потенциала точечного заряда: $\Delta\phi \sim \frac{q}{r} \sim q \sim E$.

Линейное относительно U понижение энергетического барьера ϕ_B можно записать так: $\phi_B = \phi - enU$, где n — безразмерный «коэффициент

термической активацией. Термически активируемая эмиссия описывается уравнением Ричардсона–Дешмана: $j = A^* t T^2 \exp(-\phi/kT)$, где j — плотность тока при приложенном поле $F = 0$, A^* — постоянная Ричардсона (для случая эмиссии электронов в вакуум $A^* = 1.2 \cdot 10^6 \text{ A}/(\text{m}^2 \text{K}^2)$), t — коэффициент прохождения электронов, ϕ — работа выхода [13]. Работа выхода нанотрубок и аморфного алмаза равна 4–5 [14] и 1–2 эВ [15] соответственно. При приложении внешнего поля $F \neq 0$, «вытягивающего» электроны, в первом случае возникает автоэмиссия (прямое туннелирование), а во втором — термо-полевая эмиссия [15]. Экспоненциальный характер ВАХ нельзя объяснить ни автоэмиссией, ни термо-полевой эмиссией. «Вытягивающее» внешнее поле может вызывать уменьшение высоты энергетического барьера на границе с вакуумом на величину $\Delta\phi$, тогда ток термической активации будет равен $j = AtT^2 \exp\left(-\frac{\phi-\Delta\phi}{kT}\right)$. Для объяснения ВАХ вида $I = a \exp bU$ с помощью механизма термической активации надо принять $\Delta\phi \sim U$. Работа выхода в этом случае не связана с энергетическим барьером, который мог бы понижаться за счет сил зеркального отображения (эффект Шоттки). При понижении барьера за счет эффекта Шоттки геометрическая ширина барьера r , определяемая как расстояние между границей раздела двух сред и максимумом потенциала, зависит от приложенного напряжения. В случае барьера на границе металл–вакуум это приводит к зависимости $\Delta\phi \sim \sqrt{U}$ [16]. Зависимость $\Delta\phi \sim U$ свидетельствует о постоянной ширине барьера (по крайней мере в начальном диапазоне приложенного напряжения). Это может быть барьер, возникающий при движении электронов поперек цепочек. Электроны могут эмитироваться либо из межцепочечного промежутка, либо с цепочек, имеющих нулевую работу выхода. (Существование нулевого и даже отрицательного сродства к электрону в алмазоподобных пленках признается на сегодняшний день многими исследователями [17].) Понижение энергетического барьера при выходе электронов из ЛЦУ в вакуум связано с наличием поля, напряженность которого направлена поперек цепочек и пропорциональна приложенному внешнему полю $E = \frac{U}{d}$, это может быть поле, вызванное поляризацией цепочек. Проводимость вдоль цепочек высока, поэтому при приложении внешнего поля поле внутри цепочки будет равно нулю за счет поляризации цепочки. Упрощенно это можно представить как дополнительный отрицательный заряд на концах цепочек, пропорциональный нормальной компоненте поля вблизи поверхности ЛЦУ: $q \sim E_{\perp} \sim E$. Понижение потенциального барьера за счет потенциала этого заряда в простом приближении можно вычислить по формуле для потенциала точечного заряда: $\Delta\phi \sim \frac{q}{r} \sim q \sim E$.

Линейное относительно U понижение энергетического барьера ϕ_B можно записать так: $\phi_B = \phi - enU$, где n — безразмерный «коэффициент

управления», имеющий смысл доли общего приложенного напряжения, понижающего барьер. Тогда $I = SA^*tT^2 \exp\left(\frac{enU}{kT}\right) / \exp\left(\frac{\phi}{kT}\right)$, где S — площадь сечения тока инжекции через барьер. Положим далее $t = 1$. Аппроксимируя экспонентой значение тока $I = a$ в точке $U = 0$, можно рассчитать работу выхода: $\phi = kT \ln\left(\frac{SAT^2}{a}\right)$. $S = hl$, где l — измерение этого сечения, связанное с периметром контакта — островковой пленкой (рис. 1, а), h — геометрический параметр барьера. l можно оценить сверху как суммарный периметр «окон» в островковой пленке (рис. 1, а). Для оценки h необходимо знать геометрическое положение барьера. Следуя ранее сделанному предположению об активации при перескоке носителей на цепочку, верхней оценкой h можно принять полную длину цепочки 1000 \AA . В первом приближении примем температуру катода постоянной и равной комнатной $T = 294 \text{ К}$. Расчетные оценки сверху работ выхода ϕ для межэлектродных расстояний 0.03, 0.08 и 0.4 мм соответственно равны: ~ 1.6 , 0.8 и 0.4 эВ. Во всех трех случаях использовался один и тот же катод с пленкой ЛЦУ толщиной 1000 \AA , изменялась только ширина вакуумного промежутка между катодом и анодом.

Согласно общепринятому подходу, локальное «вытягивающее» электроны поле в различных углеродных материалах принято рассчитывать как $E_l = \beta E$, где β — коэффициент усиления локального поля. Из рис. 5 видно спрямление полевых зависимостей тока эмиссии с различными угловыми коэффициентами b аппроксимирующих прямых в полулогарифмических координатах. В рассматриваемой нами модели термической активации $j \sim \exp\left(\frac{erE_l}{kT}\right) = \exp\left(\frac{er\beta E}{kT}\right)$, откуда $b = \frac{er\beta}{kT}$. Принимая r равным межцепочечному расстоянию $\sim 5 \text{ \AA}$ можно вычислить β : 20, 68, 153 для соответствующих d : 0.4, 0.08, 0.03 мм. Зависимость β от величины вакуумного зазора также наблюдалась при исследовании эмиссии из нанотрубок [18]. Существование зависимости $\beta(d)$, вероятно, свидетельствует о непостоянстве напряженности электрического поля в вакуумном зазоре. Возникновения такого поля при типичных значениях $d \sim 0.1$ мм может быть связано с объемным зарядом электронов в вакууме. Объемный заряд электронов уменьшает напряженность поля у катода в сферическом или плоском вакуумном диоде: $E' = \gamma E$, где $\gamma < 1$ есть неявная функция d и U [19]. Расчет функции $\gamma = f(d, U)$ зависит от геометрии электродов и в данном случае требует специального рассмотрения, так как, во-первых, эффективное уменьшение потенциального барьера на границе с вакуумом $\sim U$ происходит быстрее, чем в обычных металлических термокатадах $\sim \sqrt{U}$, а во-вторых, необходимо учитывать компоненту поля объемного заряда вдоль поверхности из-за того, что электроны эмитируются

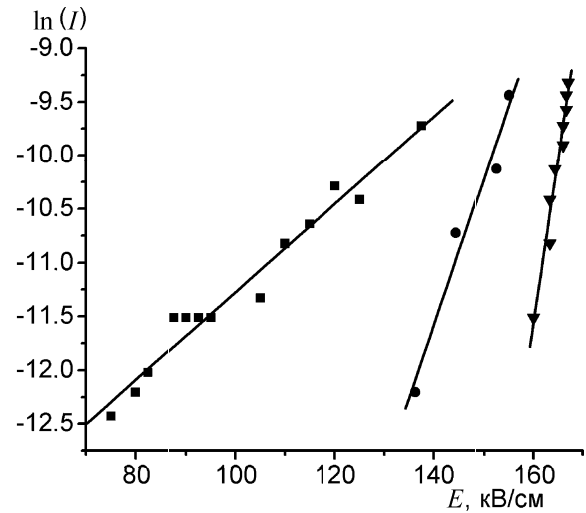


Рис. 5. Зависимости логарифма тока эмиссии электронов в вакуум от вытягивающего поля $E = U/d$. Расстояние между катодом и анодом d : квадратики — 0.4 мм, кружочки — 0.08 мм, треугольники — 0.03 мм

с «точечных» центров. Качественно из теории вакуумных диодов следует вывод, что при уменьшении межэлектродного расстояния d влияние объемного заряда должно уменьшаться, а γ должно стремиться к единице снизу [20]. Последнее означает, что при уменьшении d в нашей системе будет увеличиваться β и стремиться к некоторому значению.

Возможно, различным значениям β в пленках ЛЦУ соответствует эмиссия с различных центров — цепочек, отстоящих от металлического контакта на разных расстояниях. Различные центры эмиссии характеризуются различными значениями β и ϕ . Эмиссия может экранироваться центрами с большими значениями β . Подобный эффект экранировки наблюдался в аморфных углеродных пленках [21]. Авторами предполагается, что центр эмиссии включает в себя некоторую латеральную часть пленки. Фактором, ограничивающим β сверху, в нашем случае может являться объемный заряд в вакууме. Его величина зависит от плотности тока эмиссии (определяемой работой выхода) и величины вакуумного зазора.

Литература

1. Ravagnan L., Siviero F., Lenardi C. et al. // Phys. Rev. Letter. 2002. **89**. P. 28.
2. Kudryavtsev Y.P., Evsyukov S.E., Babaev V.G. et al. // Carbon. 1992. **30(2)**. P. 213.
3. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Kavan L. Carbyne and carbynoid structures. Dordrecht, 1999.
4. Sladkov A.M., Kasatochkin V.I., Korshak V.V., Kudryavtsev Y.P. // Inventor's Certification. N 107 (7 December 1971). Priority date 4 November 1960.
5. Goresy E.A., Donnay G. // Science. 1968. **161**. P. 363.
6. Kudryavtsev Y.P., Evsyukov S., Guseva M. et al. // Chemistry and Physics of Carbon. 1997. **25**. P. 5.
7. Криничный В.И. // Успехи химии. 1996. **65**, № 1. P. 84.

8. *Kivelson S.* // Phys. Rev. B. Condens. Mater. 1982. **25**. P. 3798.
9. *Johansson A., Stafstorm S.* // Phys. Rev. B. 2002. **65**. P. 045207.
10. Patent US 6,355 350 B1, Tetracarbon, 2002.
11. Patent US 6,454 797 B2, Tetracarbon, 2002.
12. *Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Савченко Н.Ф.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. **3**. С. 16.
13. *Marshall A.C.* // Surf. Sci. 2002. **517**. P. 186.
14. *Zhu W., Bower C., Kochanski G.P., Jin S.* // Solid-State Electron. 2001. **45**. P. 921.
15. *Ming-Chi Kan, Jow-Lay Huang, James C. Sung et al.* // Carbon. 2003. **41**. P. 2839.
16. *Као К., Хуанг В.* Перенос электронов в твердых телах. М., 1984.
17. *Robertson J.* // Proc. IVMC'98. The Grove Park Inn. Asheville, NC, USA. 19–24 July 1998. P. 162.
18. *Fursey G.N., Novikov D.V., Dyuzhev G.A. et al.* // Applied Surface Science. 2003. **215**. P. 135.
19. *Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. М., 1966.
20. *Царев Б.М.* Расчет и конструирование электронных ламп. М., 1961.
21. *Obraztsov A.N., Volkov A.P., Zakhidovet Al.A. et al.* // Applied Surface Science. 2003. **215**. P. 214.

Поступила в редакцию
13.01.04