

11

Автоэлектронная эмиссия из наноалмаза

© С.А. Ляшенко, А.П. Волков, Р.Р. Исмагилов, А.Н. Образцов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: sergey.lyashenko@gmail.com

Поступило в Редакцию 24 сентября 2008 г.

Исследованы образцы наноалмазных пленок на кремнии, синтезированные методом плазмохимического осаждения (ПХО). При минимальных морфологических и структурных различиях, полученных при варьировании параметров ПХО процесса, их автоэмиссионные (АЭ) токи отличаются на несколько порядков. На поверхности образцов наноалмазных пленок, демонстрирующих наиболее высокие АЭ токи, обнаружены углеродные иглоподобные структуры. На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о том, что АЭ из наноалмаза определяется наличием неалмазных углеродных включений.

PACS: 73.63.Bd, 79.70.+q.

Пленочные алмазные и наноалмазные материалы давно привлекают значительный интерес в связи с их уникальными физическими свойствами и перспективами практического использования. В частности, большое внимание в литературе уделяется исследованиям возможности использования алмазных материалов в качестве автоэмиссионных (АЭ) катодов [1–5]. При этом, как правило, в качестве основного свойства, определяющего эмиссионные характеристики алмазных материалов, указывается наличие отрицательного сродства к электрону (ОЭС) [6,7]. ОЭС алмаза проявляется при наблюдении фотоэлектронной эмиссии, когда под действием квантов света с достаточно большой энергией в зоне проводимости алмаза появляются свободные носители заряда — электроны. Низкая проводимость нелегированного алмаза не позволяет

создать необходимый уровень концентрации свободных электронов у его поверхности за счет инжекции носителей под действием электрического поля. Проводимость алмаза может возрасти при его легировании, однако в этом случае его поверхность должна терять свойство ОЭС. С учетом указанных обстоятельств для объяснения экспериментально наблюдаемой АЭ из поли- и нанокристаллических алмазных пленок были предложены модели, предполагающие наличие проводящих каналов, сформированных из неалмазного углерода на межкристаллитных границах [3,8]. При этом предполагается, что проводящие каналы обеспечивают транспорт электронов к поверхности, которые затем эмиттируют в вакуум из алмаза, прилегающего к проводящему каналу, за счет ОЭС. Однако такие модели не позволяют объяснить тот факт, что плотность эмиссионных центров на поверхности алмазных пленок существенно ниже, чем плотность межкристаллитных границ: так для наноалмазных пленок плотность межкристаллитных границ составляет по порядку величины 10^{12} см^{-2} , в то время как типичная плотность эмиссионных центров около 10^4 см^{-2} [1].

В данной работе с целью выяснения возможных механизмов АЭ проводилось сравнительное исследование наноалмазных пленок, свойства которых варьировались изменением условий в процессе их синтеза. Образцы пленок изготавливались методом плазмохимического осаждения (ПХО) из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока. Соотношение метана и водорода в смеси было равно 1:20. В качестве подложек использовались стандартные кремниевые пластины. Осаждение проводилось при одинаковом токе разряда и свойства пленок варьировались изменением температуры подложки [9,10].

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) для пленочных наноалмазных АЭ катодов проводилось в конфигурации вакуумного диода с плоскими электродами. Исследуемая наноалмазная пленка (катод) размещалась на подвижном держателе, расстояние катод—анод в данной серии экспериментов устанавливалось равным 700 мкм . Неподвижный анод представлял собой стеклянную пластину с электропроводящим прозрачным слоем смеси оксидов олова и индия, покрытую слоем катодолуминофора. Катодолуминофор излучал свет под действием бомбардирующих его электронов, эмитированных из катода, что позволяло визуализировать распределение АЭ центров по поверхности катода. Измерения производились в вакууме не хуже 10^{-6} Торр при комнатной температуре.

Структурные характеристики и состав пленок анализировались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO SUPRA 50 PV и спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) U1000 фирмы Jobin Yvon при возбуждении аргоновым лазером на длине волны 514 nm.

Всего было исследовано более 30 образцов наноалмазных пленок. Для детального сравнения далее будут рассмотрены результаты, полученные для пленок, осаждавшихся при температуре кремниевой подложки 950 и 1030°C (образец 1 и образец 2 соответственно). Результаты, полученные для других образцов, качественно и количественно совпадают с полученными для этих образцов 1 и 2. Спектры КРС всех исследованных образцов (рис. 1, *a*) содержат набор линий, типичный для наноалмазного углерода: линии 1330 cm^{-1} и 1580 cm^{-1} свидетельствуют о наличии алмазной и графитовой фаз соответственно; линия 1350 cm^{-1} является следствием наличия разупорядоченного графита; линии 1140 cm^{-1} и 1470 cm^{-1} соответствуют наноалмазной фазе, состоящей из алмазных кристаллитов размером около 2 nm [10,11]. На рис. 1, *b* представлены РЭМ изображения поверхности пленок, которые состоят из образований сферической формы с характерным размером около 1–2 μm . Никаких существенных различий в фазовом составе и морфологии поверхности исследованных образцов по данным КРС и РЭМ выявлено не было.

В то же время эмиссионные свойства этих образцов имеют значительные отличия. На графике (рис. 2, *a*) приведены ВАХ, полученные для образцов пленок, а на рис. 2, *b, c* представлены фотографии люминофорного экрана анода, показывающие распределение эмиссионных центров на их поверхности. Полученные результаты показывают, что эти наноалмазные пленки имеют сходную структуру и морфологию, однако сильно различны по АЭ свойствам. Пороговая напряженность электрического поля ($E = U/d$, где U — напряжение между электродами, а d — межэлектродное расстояние), в качестве которой бралась величина, соответствующая току 1 mA, была оценена как 8.1 V/ μm для образца 1 и как 2.1 V/ μm для образца 2. При межэлектродном напряжении $U = 6$ kV эмиссионный ток для образца 1 примерно в 200 раз меньше по сравнению с образцом 2. Кроме этого для образца 1 при одинаковом напряжении наблюдается заметно меньшая плотность эмиссионных центров, по сравнению с образцом 2 (см. рис. 2, *b, c*).

Более тщательное исследование алмазных пленок показало, что на поверхности образца 2 располагаются иглоподобные образования (см.

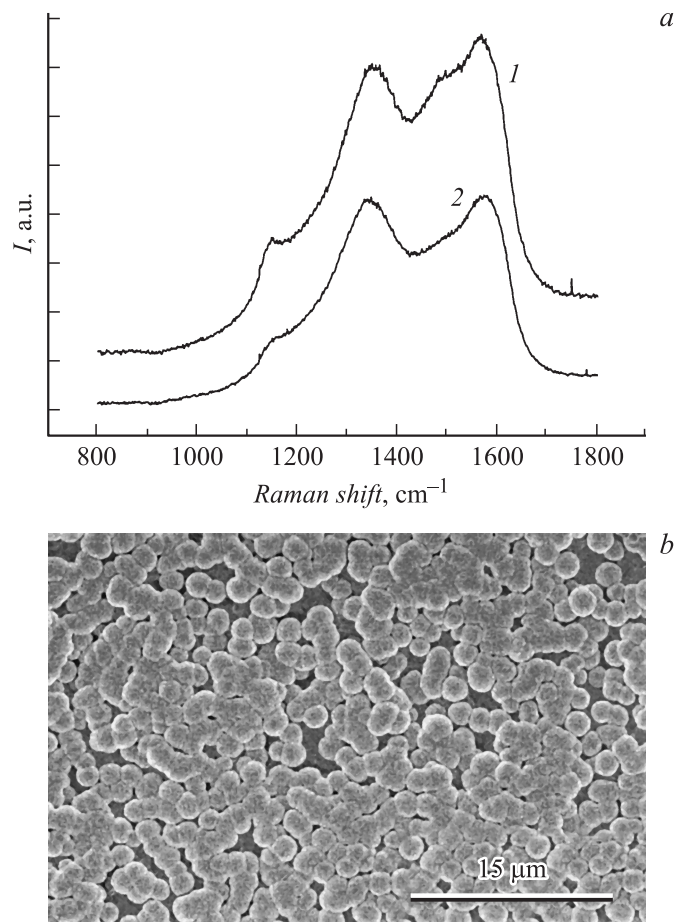


Рис. 1. *a* — спектры комбинационного рассеяния света для образцов: 1 — осажденного при температуре 950°C, 2 — осажденного при температуре 1030°C. *b* — характерная электронная микрофотография эмитирующей поверхности пленки.

рис. 3). Учитывая условия осаждения пленок и данные КРС, можно утверждать, что эти образования представляют собой углеродные волокна. Этот вывод подтверждается проведенным с помощью РЭМ анализом состава поверхности пленок, на которых не было обнаружено

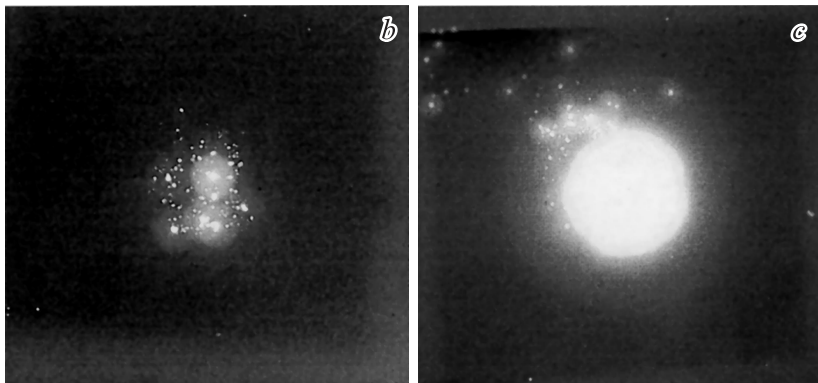
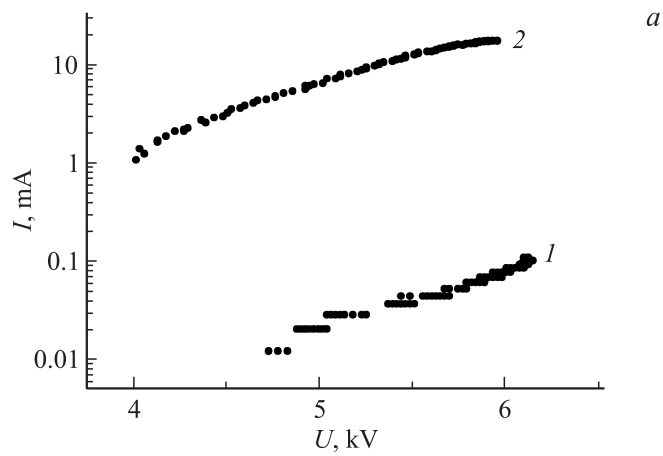


Рис. 2. *a* — ВАХ вакуумных диодов с исследуемыми образцами в качестве катодов. *b, c* — фотографии люминофорного экрана анода, отражающие распределение эмиссионных центров на поверхности катодов (отображаемая область $20 \times 20 \text{ mm}^2$, напряжения на вакуумном диоде $U = 4.5 \text{ kV}$): *b* — образец № 1, *c* — образец № 2.

никаких других элементов, кроме углерода. Обнаруженные углеродные волокна имеют длину в несколько микрон и радиус закругления у вершины — десятки нанометров. Несмотря на то что выявить атомную структуру волокон с помощью РЭМ невозможно, можно утверждать,

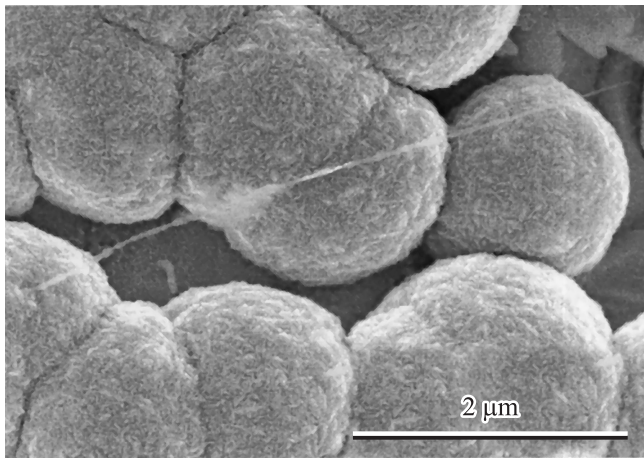


Рис. 3. Электронная микрофотография эмитирующей поверхности образца, осажденного при 1030°C с большим увеличением.

что они состоят из неалмазного углерода и имеют поэтому достаточно хорошую электропроводность. С учетом большого аспектного отношения это означает, что такие волокна могут служить центрами эмиссии электронов. Необходимо отметить, что обнаружение углеродных волокон потребовало тщательного исследования РЭМ изображений, которое осложнялось зарядением алмазной пленки из-за типичной для алмаза низкой проводимости. При этом аналогичное исследование образца 1 не выявило ничего похожего на такие углеродные игольчатые образования.

Отличия в условиях осаждения образцов 1 и 2 состояли в относительно небольшом изменении температуры подложки: для образца 1 она составляла 950°C, а для образца 2 — 1030°C. Естественно предположить, что за эмиссионные свойства образца 2, осаждавшегося при 1030°C, отвечают именно эти образования. Из РЭМ фотографий их плотность можно оценить как $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$.

Плотность эмиссионных центров можно оценить из фотографии распределения светящихся точек на люминофоре (рис. 2, *b, c*). Количество наблюдаемых эмиссионных центров (светящихся точек) при неизменном расстоянии катод–анод увеличивается с ростом напряжения. При значительном напряжении отдельные эмиссионные центры

становятся неразличимы из-за конечного размера зерна катодолюминофора, составляющего около $5\ \mu\text{m}$. Полученное в результате значение плотности эмиссионных центров для образца 1 составило порядка $10\text{--}100\ \text{cm}^{-2}$, а для образца 2 — порядка $10^5\ \text{cm}^{-2}$. Полученное для образца 2 значение плотности эмиссионных центров по порядку величины близко к определенному нами с помощью РЭМ плотности распределения иглоподобных образований на его поверхности. Это совпадение может служить косвенным подтверждением предположения о том, что за эмиссионные свойства наноалмаза могут отвечать иглоподобные углеродные образования его поверхности. Возможно, что в случае образца 1 эмиссионными центрами также являются аналогичные иглоподобные углеродные структуры. Однако их не удается обнаружить из-за существенно меньшего количества или размера.

Таким образом, нами показано, что при определенных условиях синтеза, на поверхности наноалмазных пленок могут появляться углеродные игольчатые образования, имеющие нанометровые размеры в поперечном сечении и длину порядка $1\text{--}2\ \mu\text{m}$. Плотность расположения таких углеродных иглоподобных структур совпадает по порядку величины с плотностью эмиссионных центров. Это позволяет сделать вывод о том, что эмиссионные свойства наноалмазных пленок, получаемых плазмохимическим осаждением, определяются наличием на их поверхности неалмазных углеродных структур указанного типа.

Список литературы

- [1] *Subramanian K., Kang W.P., Davidson J.L., Choi B.K.* // *Diamond & Related Materials*. 2008. V. 17. P. 1808–1811.
- [2] *Рейх К.В., Эйдельман Е.Д., Дидейкин А.Т., Вуль А.Я.* // *ЖТФ*. 2008. Т. 78. В. 2. С. 119–122.
- [3] *Lu X., Yang Q., Xiao C., Hirose A.* // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. P. 4217–4221.
- [4] *Yamada T., Nebel C.E., Somu K., Shikata S.* // *Applied Surface Science*. 2008. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.03.156.
- [5] *Zhirnov V.V., Shenderova O.A., Jaeger D.L., Tyler T., Areshkin D.A., Brenner D.W., Hren J.J.* // *ФТТ*. 2004. Т. 46. В. 4. С. 641–645.
- [6] *Himpsel F.J., Knapp J.A., VanVechen J.A., Eastman D.E.* // *Phys. Rev. B*. 1979. V. 20. P. 624–627.
- [7] *Pate B.B.* // *Surface Science*. 1986. V. 165. P. 83–142.

- [8] *Karabutov A.V., Frolov V.D., Konov V.I.* // *Diamond and Related Materials*. 2001. V. 10. P. 840–846.
- [9] *Золотухин А.А., Образцов А.Н., Устинов А.О., Волков А.П.* // *ЖЭТФ*. 2003. Т. 124. С. 1291–1297.
- [10] *Тюрнина А.В., Золотухин А.А., Образцов А.Н.* // *Письма в ЖТФ*. 2006. Т. 32. В. 17. С. 1–6.
- [11] *Образцов А.Н., Образцова Е.А., Золотухин А.А., Тюрнина А.В.* // *ЖЭТФ*. 2008. Т. 133. С. 654–662.