

**Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций**

На правах рукописи

Журкин Алексей Михайлович

**Эмиссионные и фотоэлектрические свойства наноструктурированных
углеродных пленок**

Направление подготовки 03.06.01 - Физика и астрономия

Направленность 03.06.01_04 – Физическая электроника

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Журкин Алексей Михайлович

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н.,
Архипов Александр Викторович

Санкт Петербург – 2020

Научно-квалификационная работа выполнена в Высшей инженерно-физической школе Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Директор ВИФШ

Журихина Валентина Владимировна
доктор физико-математических наук, доцент

Научный руководитель:

Архипов Александр Викторович
доктор физико-математических наук, доцент

Рецензент:

Домашевская Эвелина Павловна
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»,
заведующая кафедрой физики твердого
тела и наноструктур

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Развитие технологий, связанных с получением и использованием наноматериалов, приводит к кардинальным изменениям во многих направлениях человеческой деятельности – электронике, информатике, материаловедении, энергетике, космических технологиях, биологии и медицине, и многих других. К ним относят и синтезированные начиная с конца XX столетия и по настоящее время новые аллотропные формы углерода: фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна, графен, наноалмазы, их соединения и композиты. Необычные и легко перестраиваемые морфологические, электронные, физико-химические, оптические, механические свойства углеродных наноматериалов привлекают внимание исследователей по всему миру, которые видят в них потенциал для новых революционных преобразований в различных областях прикладной и фундаментальной науки.

К настоящему моменту, в наибольшей (хотя отнюдь еще не в полной) степени этот потенциал реализован для УНТ [1–5]. Их используют в аккумуляторах и суперконденсаторах, в солнечных батареях – на красителях, а также на гетеропереходах, где кремниевый π -слой замещен однослойными нанотрубками. На основе нанотрубок изготавливают различные газовые и оптические сенсоры, используют в качестве прозрачных электродов и элементов транзисторов. Столь широкий спектр применения нанотрубок определяется уникальностью и разнообразием их физических характеристик. Однослойные УНТ могут обладать как металлическими свойствами, так и свойствами полупроводника – в зависимости от значения т.н. индекса хиральности. (Заметим, вместе с тем, что ни один из существующих методов производства нанотрубок не позволяет селективно синтезировать УНТ с определенной хиральностью.) Электропроводность «металлических» УНТ может быть выше, чем у меди и серебра, и на расстояниях до нескольких микрометров иметь баллистический характер. С другой стороны, нанотрубки с проводимостью полупроводникового типа по своим характеристикам могут превосходить традиционный кремний: с использованием однослойных УНТ изготавливаются транзисторы, подвижность носителей заряда в которых значительно превышает их подвижность в кремниевых транзисторах. Кроме того, УНТ транзисторы могут быть интегрированы в гибких и прозрачных подложках. По тепловым свойствам однослойные УНТ потенциально превосходят алмаз: их тепловая проводимость может быть приблизительно вдвое более высокой. Добавки углеродных нанотрубок в полимеры позволяют получить композиты с варьируемыми механическими свойствами и электрической проводимостью. Покрытия из УНТ могут экранировать объекты от действия электромагнитных полей.

Другие углеродные материалы также находят практическое применение [1]. Углеродные пленки, в том числе, пленки аморфного, наноструктурированного и алмазоподобного углерода, используются в качестве износостойких покрытий для жестких дисков, оптических устройств, а также в полупроводниковых технологиях и электрохимических приложениях. Известна высокая коррозионная стойкость углеродных покрытий. Активно обсуждаются перспективы углеродных квантовых точек [6–10]. Говоря о материалах нового поколения, можно упомянуть также т.н. «Q-углерод», получаемый из тонких пленок аморфного углерода путем наносекундного импульсного лазерного плавления с последующей закалкой. Подтвержденные экспериментальные значения модуля Юнга для Q-углерода составляют 1702 ± 138 GPa, в то время как для алмаза этот показатель равен 1015 ± 107 GPa [11, 12]. Кроме того Q-углерод, способен светиться под действием излучения низких энергий и, в отличие от других углеродных материалов высокой твердости, обладает ферромагнитными свойствами.

Универсальность углеродных материалов определяется характером межатомных связей, в частности, способностью углерода образовывать формы с sp^3 или sp^2 гибридизацией атомных орбиталей (в чистом виде характерных для алмаза и графита соответственно), а также их смеси и комбинации. Этим задается сильная зависимость свойств углеродных материалов от технологии их создания. Наиболее популярным является метод химического осаждения из паровой (или газовой) фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) [2, 4, 9, 13], позволяющий получать разнообразные по свойствам углеродные материалы и структуры как с использованием катализаторов, так и без них [14]. В тоже время, широко распространены плазмохимический, электродуговой, лазерная абляция, гидротермальный, аэрозольный и другие методы. Например, аэрозольный метод синтеза углеродных нанотрубок и осаждения их на фильтр дает возможность изготовления компонентов для гибкой и прозрачной электроники. Осаждение происходит при комнатной температуре, технология не требует вакуума, что делает ее достаточно быстрой и дешевой. Перспективным при приготовлении углеродных покрытий считается метод ионнолучевой обработки [15]. В частности, воздействие потоком высокоэнергетичных ионов на нанослой углерода, предварительно нанесенные магнетронным способом на поверхность мишени, позволяет формировать наноразмерные покрытия с высокой адгезией к подложке. Ионная бомбардировка существенно влияет на характер межатомного взаимодействия и структуру углеродных пленок, определяя их свойства.

Одно их применений наноуглеродных материалов связано с возможностью их использования при создании эффективных и долговечных «холодных» (полевых) эмиттеров электронов. Перспективы углерода в этой области связывают с высокой температурой испарения, химической инертностью и устойчивостью к ионной

бомбардировке. Как и для большинства других приложений, в разработанных и применяемых к настоящему моменту полевых наноуглеродных эмиттерах чаще всего используются УНТ и подобные им углеродные волокна [2, 16–19]. Их высокая эмиссионная эффективность определяется, прежде всего, присущим нанотрубкам высоким геометрическим аспектным отношением, позволяющим концентрировать приложенное электрическое поле на их торцах. Опыт практического использования УНТ полевых катодов продемонстрировал как их возможности, так и наличие определенных ограничений, прежде всего, связанных с разрушением структуры углерода на участках экстремальной концентрации электрического поля и связанных с ним деструктивных факторов: пондеромоторных сил, ионной бомбардировки и тепловыделения. В связи с этим, представляют особый интерес наноуглеродные структуры, способные к низкопороговой холодной эмиссии электронов, несмотря на отсутствие в их составе высокоаспектных морфологических элементов, способных обеспечивать значительное локальное усиление электрического поля. За последние десятилетия было обнаружено значительное число таких материалов и покрытий, показывающих способность к эмиссии в полях с макроскопической напряженностью порядка менее 10 В/мкм [16, 20–30]. Как правило, они существенно разупорядочены, неоднородны и составлены наноразмерными доменами sp^2 и sp^3 углерода с контрастными свойствами. К их числу относится и вышеупомянутый Q-углерод [31]. Однако практическое использование явления холодной низкопороговой эмиссии электронов такими материалами оказалось отсутствием адекватной его модели – даже на качественном уровне, несмотря на многолетние усилия [16, 21, 30]. Это прискорбное обстоятельство связывают, в частности, с разнообразием локальных свойств углерода и его производных в сложных наноуглеродных материалах, что зачастую не позволяет установить и «заложить в модель» структуру эмиссионного центра на основании имеющихся у экспериментаторов опытных данных.

В предыдущих работах представляемой мною лаборатории способность к низкопороговой холодной эмиссии была обнаружена у одного из простейших видов наноуглеродных структур – наноуглеродных nanoостровковых пленок на кремниевых подложках [32–35]. Хорошая изученность монокристаллического кремния и его поверхности и простота структуры покрытия делают его практически идеальным объектом для выбора релевантной эмиссионной модели, которую можно было бы отнести ко всему классу наноуглеродных эмиттеров с относительно гладкой поверхностью. Такая модель была предложена в весьма обобщенном виде в работах [34, 36], она сочетает в себе элементы моделей «горячих электронов», «полей пятен» и термоэлектрической модели [30].

Представляемая работа была нацелена на получение дополнительных экспериментальных данных, относящихся к свойствам и структуре островковых углеродных пленок на кремнии, способных к низкопороговой холодной эмиссии, а

также на использование этих данных для конкретизации эмиссионной модели, требующейся для совершенствования холодных наноуглеродных эмиттеров нового поколения. В свете вышеизложенного, такая работа представляется актуальной.

Цель и задачи исследования

Цель настоящей работы состояла в определении механизма явления низковольтной «холодной» эмиссии электронов тонкими углеродными пленками, наиболее ярко проявляющегося для пленок на кремниевых подложках со слоем естественного окисла.

Продвижение к указанной цели осуществлялось через последовательное решение ряда практических задач, многие из которых могли быть поставлены лишь в ходе самой представляемой работы, после получения на первых ее этапах необходимой экспериментальной информации. К примеру, для разработки модели низкопороговой полевой эмиссией электронов углеродными покрытиями на поверхности окисленного кремния требовались данные об их структуре и фазовом составе. Применение непрямых методов (например, рентгеноструктурного дифракционного анализа и др.), оказалось затруднено вследствие малой эффективной толщины покрытия, низкой рассеивающей способности атомов углерода и значительной степени разупорядоченности составляющих покрытие углеродных наноточек. Исследования их структуры с помощью АСМ и СТМ дало представление о морфологических особенностях и локальной поверхностной проводимости, и лишь частично позволили ответить на вопрос о химической структуре углеродных точек вследствие недостаточной разрешающей способности. Построение гипотетической углеродной квантовой точки начинается с предположения о расположении атомов, химических связей в молекуле и её пространственной структуры атомов в ней. При анализе сканов, полученных методами АСМ и СТМ, установлено, что поверхность углеродной квантовой точки имеет форму «приплюснутой полусферы» с соответствующими размерами ($d=5-30$ нм и $h=3-5$ нм). Применение методов математического моделирования, в частности, теории функционала плотности и статистического моделирования Монте-Карло, для анализа структурных свойств и механизма роста углеродных доменов в процессе формирования покрытия позволило сделать обоснованные предположения о химической структуре получающихся типичной углеродной наноточки, что необходимо для расчета ее электронной структуры.

В результате, для достижения цели работы решались следующие основные задачи:

1. Экспериментальное определение степени, характера и механизма влияния подложки на эмиссионную способность тонких углеродных пленок;

2. Экспериментальное установление закономерностей фотоэлектрических явлений для тонких углеродных пленок на окисленном кремнии, выявление корреляции между эмиссионными и фотоэлектрическими свойствами; определение параметров переходного слоя между углеродным покрытием и подложкой для эмитирующих углеродных пленок на основании их фотоэлектрических характеристик;
3. Определение локальной электронной структуры различных участков тонких углеродных пленок на кремнии, способных к низкопороговой полевой эмиссии электронов, методом туннельной спектроскопии; установление их топографии и химического состава зондовыми и оптическими методами;
4. Построение элементов модели роста тонких островковых углеродных пленок на кремниевых подложках на основе полученных экспериментальных данных, а расчёта также энергетической структуры углеродной квантовой точки.
5. Построение элементов модели низкопороговой холодной эмиссии электронов островковыми углеродными пленками на кремнии.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

Научная новизна настоящей работы заключается в том, что в ней впервые проведены исследования эмиссионных свойств островковых углеродных пленок в зависимости от разновидностей кремниевых подложек, легированных различными элементами (бором или фосфором) в разных концентрациях. Исследована электронная структура островковых углеродных пленок на кремнии, демонстрирующих способность к низковольтной полевой электронной эмиссии — при макроскопической напряженности электрического поля порядка от единиц В/мкм. Методом туннельной спектроскопии показано, что островки таких покрытий характеризуются сплошным спектром разрешенных делокализованных состояний вблизи уровня Ферми, т.е. содержат углерод в sp^2 -состоянии. Обнаружено явление фотопроводимости изучаемых покрытий. На основании исследования его токовых и спектральных характеристик показано, что островки отделены друг от друга туннельными барьерами, а от подложки — барьером Шоттки. Теоретически получена химическая структура углеродной наноточки и рассчитана её электронная структура. Разработана методика статистико-геометрического анализа тонких островковых пленок углерода по СТМ-изображениям и компьютерная программа для моделирования роста тонкой пленки углерода на основе метода математического моделирования Монте-Карло, позволяющая воспроизвести островковую, перколяционную и сплошные типы пленки в зависимости от технологических параметров: температуры, давления инертного газа, представляющая теоретическую значимость работы.

Теоретическая значимость работы определяется достигнутым прогрессом в построении модели низкопороговой холодной эмиссии электронов пленками данного

типа, основанной на учете специфических особенностей термоэлектрических процессов в наноразмерных структурах. Практическая значимость работы связана с возможностью практического использования явления низкопороговой полевой эмиссии при создании энергоэффективных холодных катодов для электронных приборов.

Апробация работы

Результаты настоящей работы были доложены на научном форуме с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (Санкт-Петербург, 01-06 декабря 2014 г., 30 ноября-05 декабря 2015 г.), международной конференции «13th International Conference “Advanced Carbon Nanostructures” (ACNS’2017, Saint-Petersburg, July 3-7, 2017)», X ежегодной очной научно-технической конференции молодых специалистов «Техника и технология современной фотоэлектроники», ЦНИИ «Электрон» (Санкт-Петербург, 16-18 апреля 2019 г.), международной конференции «International youth conference on electronics, telecommunications and information technologies» (YEТИ-2019, Санкт-Петербург, 11-12 июля 2019), международной конференции «14th International Conference “Advanced Carbon Nanostructures” (ACNS’2019, Saint-Petersburg, July 1-5, 2019)».

Публикации

Основные полученные результаты настоящей работы опубликованы в 5 научных статьях [A1–A5], список которых приведен в конце научного доклада.

Представление научного доклада: основные положения

1. Эмиссионная способность тонких углеродных пленок островковой структуры, нанесенных на плоские естественно окисленные легированные кремниевые подложки высока (пороговое значение макроскопического поля может иметь порядок единиц В/мкм) и не имеет ярко выраженной прямой корреляции с видом и степенью легирования подложки. При этом пленки аналогичной структуры на металлических (проводящих) и нелегированных (плохопроводящих) подложках столь высокой эмиссионной способности не демонстрируют.
2. Островковые углеродные пленки на кремниевых подложках, обнаруживающие способность к низкопороговой холодной эмиссии электронов, обладают также и выраженными фотоэлектрическими свойствами: поверхностной и объемной фотостимулированной проводимостью и способностью к формированию фотоЭДС между разными участками покрытия и объемом. Вольт-амперные и спектральные характеристики фотоэлектрических явлений соответствуют формированию барьера Шоттки высотой 0.2-0.3 В между отдельными участками покрытия и объемом образца.

3. Электронные свойства углеродных пленок на кремниевых подложках, обладающих способностью к низкопороговой холодной эмиссии электронов, существенно неоднородны: отражающие их локальные туннельные ВАХ, которые могут быть измерены при помощи туннельного микроскопа, качественно различны для различных участков поверхности. ВАХ для выступов топографии, отождествляемых с углеродными островками, соответствуют материалу со сплошным спектром делокализованных электронных состояний вблизи уровня Ферми. Для некоторых из выступов топографии измерение туннельных ВАХ оказывается возможным только при освещении образца. Впадинам топографии соответствуют спектры состояний, близкие к спектрам для чистой подложки. Наиболее простая интерпретация этих данных состоит в следующем: покрытие состоит из отдельных наноразмерных островков углерода в состоянии sp^2 гибридизации, разделенных участками чистой подложки, причем некоторые из островков электрически изолированы от окружения и способны заряжаться.
4. Получена химическая структура и энергетический спектр наноразмерных островков углерода.
5. Методика статистико-геометрического анализа и анализа ближнего порядка тонких островковых углеродных пленок. Модель роста тонких островковых углеродных пленок на основе статистического метода Монте-Карло.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты и методы исследования

Образцы тонких углеродных наноструктурированных пленок на пластинах естественно окисленного кристаллического кремния, являющиеся основными объектами исследования, были изготовлены группой С.К. Гордеева (ЦНИИ Материалов) методом химического осаждения из газовой фазы (CVD).

Эмиссионные характеристики образцов покрытий измерялись в условиях вакуума ($\sim 10^{-5}$ Па) путем приложения статического напряжения к планарному полевому зазору шириной около 0.5 мм. Эмиссионный ток выводился на металлический анод с плоской вершиной площадью ~ 30 мм². Конструкция экспериментального прибора и процедура термополевого активирования углеродных эмиттеров описаны в статье сотрудников лаборатории [25].

Для изучения топографии поверхности использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) Pacific Nanotechnology NanoDST. При исследованиях методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исходная информация представляет собой профили силового поля между чувствительным элементом микроскопа и поверхностью образца. При этом для исследования оптимальным является полуконтактный режим сканирования, поскольку использование контактного режима зачастую приводило к повреждению объекта. АСМ исследования позволили

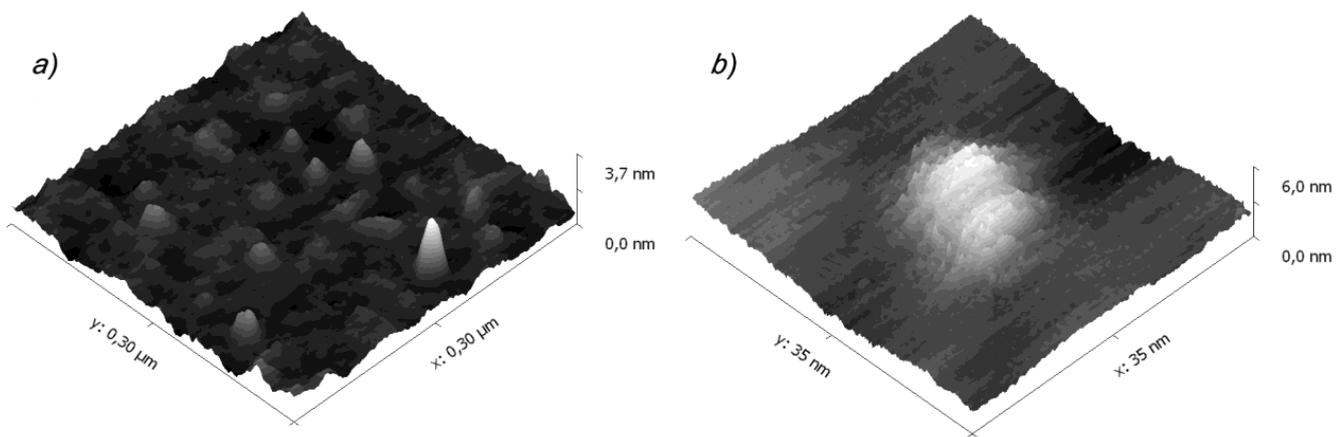


Рис. 1. АСМ изображения топографии участка поверхности одного из образцов углеродного покрытия (а) и отдельного островка (б).

охарактеризовать топографию поверхности образцов, а для островковых пленок – измерить плотность расположения, высоту и латеральные размеры островков (рис. 1).

Мелкомасштабные детали топографии образцов изучались с помощью вакуумного сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) Proton-МІЕТ SM-2000-Vac, работающего в режиме $I = \text{const}$. Перед началом измерений вакуумный объем откачивался до давления остаточных газов не менее 10^{-5} Па. Далее регистрировалось туннельное изображение поверхности, для нескольких точек которого измерялись ВАХ туннельного тока $I(U)$ при отключении обратной связи микроскопа. Этот прибор также использовался в спектроскопическом режиме для исследования локальной поверхностной проводимости и локальной плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми в выбранных точках. Для этого были записаны зависимости туннельного тока от смещения «зонд-образец» $I(U)$ для ряда фиксированных расстояний между зондом и поверхностью. Для малых расстояний сопротивление туннельного зазора можно считать пренебрежимо малым по сравнению с эффективным сопротивлением образца. Принято считать, что дифференциальное сопротивление dI/dU в этом случае отражает локальную плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми. Поскольку свойства многих образцов покрытий оказались светочувствительными, определение топографии поверхности при помощи туннельного микроскопа, как правило, проводилось в темноте, чтобы исключить влияние фототоков.

При измерении характеристик поверхностной проводимости использовался стандартный четырехзондовый метод. Контактные площадки на поверхности образцов формировались с использованием проводящего клея на основе серебра (Heraeus PC3231 или Контактол). При измерениях проводимости сквозь подложку омический контакт на ее задней поверхности создавался путем нанесения капель In–Ga эвтектики с механическим удалением оксидного слоя.

Для фотоэлектрических измерений в качестве источников оптического излучения применялись инфракрасные светодиоды с длиной волны излучения 880, 940 и 953 нм, а также лабораторные источники с излучением в видимом и УФ диапазонах. Для измерения ИК-Фурье спектров использовался спектрометр Bruker Optics VERTEX70, обладающий широким спектральным диапазоном от 5 см^{-1} в дальней ИК-области до 50.000 см^{-1} в УФ-области и спектральным разрешением до 0.0008 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

1. Корреляции между эмиссионной способностью образцов нанокуглеродных пленок, деталями их морфологии и свойствами подложек

Поскольку объектами описываемого исследования являются тонкие пленки, нельзя исключить, что их свойства в целом и эмиссионная способность в частности могут в значительной степени определяться подложкой. Для проверки этого предположения предназначенные для тестирования эмиссионных свойств пленки аналогичного состава и эффективной толщины наносились на подложки различной природы, в том числе, металлические и плохопроводящие. Однако в большинстве случаев использовались подложки из легированного кремния, поскольку именно такие образцы показывали наилучшую эмиссионную способность.

Результаты эмиссионных испытаний углеродных пленок на кремниевых подложках, легированных бором и фосфором в разных концентрациях, представлены на рис. 2а; на рис. 2б приведены эмиссионные зависимости для образцов на подложках с разной ориентацией поверхности, измеренный при комнатной температуре. Отложенная по горизонтальной оси макроскопическая напряженность поля F определялось делением напряжения на ширину полевого зазора. Основная часть рис. 2а содержит

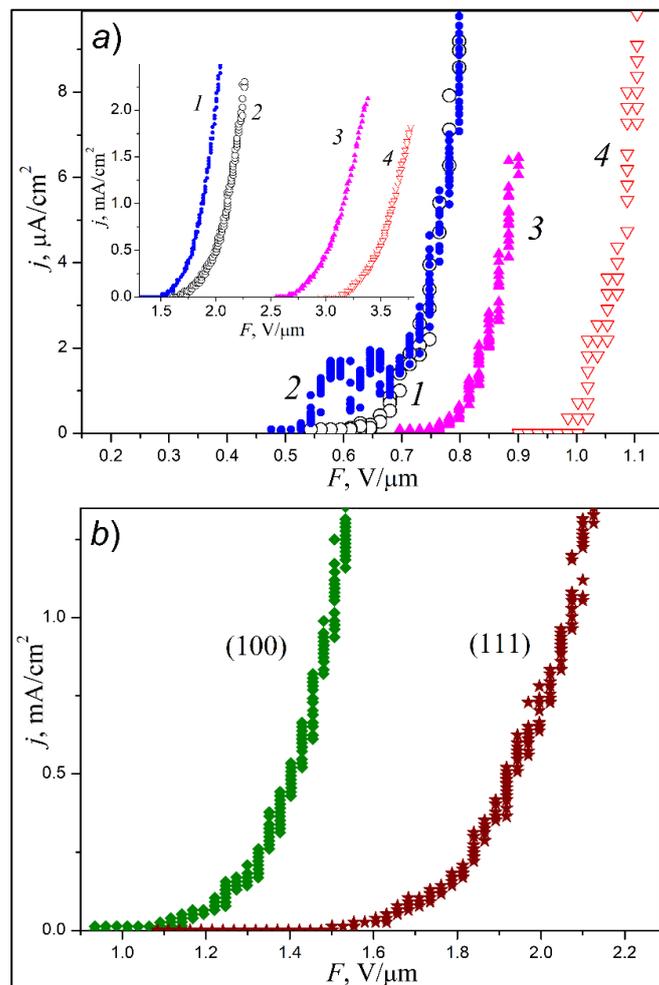


Рис. 2. Эмиссионные характеристики углеродных пленок на Si подложках различного типа: а) 1 – n^+ , КЭФ-4,5 (легирована P, 4.5 Ом·см); 2 – n , КЭФ-7,5 (P, 7.5 Ом·см); 3 – p , КДБ-12 (B, 12 Ом·см); 4 – p^+ , КДБ-1 (B, 1 Ом·см); б) подложки КДБ-10 (B, 10 Ом·см) с ориентацией поверхности (111) и (100).

начальные участки характеристик вблизи эмиссионного порога, где они характеризовались значительной нестабильностью. Вероятно, активными при таких измерениях были лишь несколько локальных эмиссионных центров. После нескольких циклов измерений ВАХ эмиссионный ток распределялся более равномерно, а токовые характеристики становились более плавными и стабильными (на врезке рис. 2а и на рис. 2б). Вид зависимостей в координатах Фаулера-Нордгейма ($\ln(I/U^2)$ от $1/U$) приближался к линейному, что типично для полевой эмиссии.

Все образцы, представляемых ВАХ рис. 2 (включая образцы покрытий на поверхностях подложек с разной кристаллографической ориентацией рис. 2б), показали способность к низковольтной холодной эмиссии электронов: поля $F=3.2$ В/мкм было достаточно для получения измеримого тока. В то же время, можно отметить и определенную тенденцию: «порог включения» для образца на сильнолегированной подложке с проводимостью n -типа оказался приблизительно вдвое меньшим, чем для образца на подложке из сильнолегированного p -Si, в то время как покрытия на подложках с меньшей степенью легирования обладали промежуточными эмиссионными свойствами. Поскольку все эти образцы были изготовлены одновременно в одном CVD процессе, отмеченная разница в эмиссионной способности могла бы быть отнесена на счет прямого влияния подложки. Однако сравнение АСМ изображений поверхности образцов свидетельствует в пользу косвенного действия подложки на эмиссионную способность пленок – опосредованную ее влиянием на морфологию получаемых покрытий. Образец, имеющий самый низкий порог эмиссии (рис. 3а), состоит из самых крупных и четко разделенных островков углерода. Покрытие с наихудшей (в данном наборе)

эмиссионными свойствами (рис. 3д) состоит из практически сливающихся углеродных островков меньшего размера. Такое наблюдение соответствует ранее полученным в лаборатории экспериментальным данным [32–35] и предложенной в [34, 36] эмиссионной модели, согласно которой эмиссионной способностью могут обладать лишь образцы с несплошными покрытиями, поверхность которых может

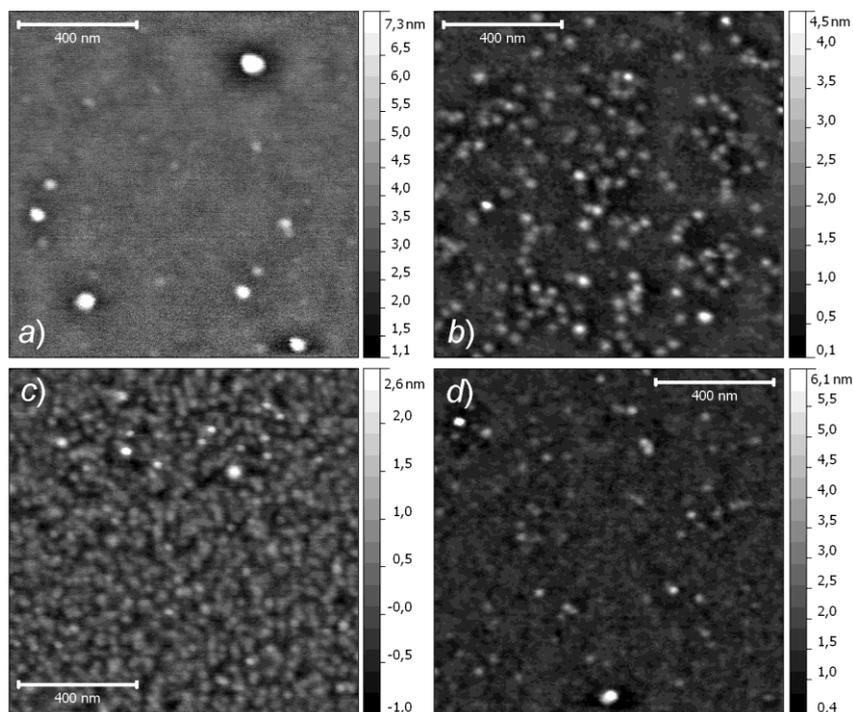


Рис. 3. АСМ изображения углеродных покрытий на Si подложках разного типа проводимости: а) n^+ -Si (КЭФ-4.5); б) n -Si (КЭФ-7.5); в) p -Si (КДБ-12); д) p^+ -Si (КДБ-1).

быть существенно неэквивалентной.

Это предположение было подтверждено испытаниями углеродной пленки, имеющей островковую структуру (аналогичную показанной на рис. 3), на проводящей подложке – танталовой фольге. Такой образец не проявил эмиссионной способности в поле с макроскопической напряженностью до 10 В/мкм. С другой стороны, пленки на пластинах нелегированного кремния также показали плохие эмиссионные параметры. Таким образом, полученные данные вполне согласуются с механизмом эмиссии горячих электронов, требующим: 1) проникновения электрического поля в структуру эмиттера, и 2) возможности транспорта электронов к поверхностным центрам эмиссии.

2. Фотопроводимость углеродных покрытий на кремнии

Углеродные пленки, способные к низкороговой полевой эмиссии, демонстрировали также и фотоэлектрические свойства. При освещении образцов дневным светом с помощью обычного мультиметра регистрировалось появление фотоЭДС величиной до 30–40 мВ или фототоков до 1 мкА.

Более подробные исследования обнаружили наличие фотостимулированной проводимости у покрытий на Si подложках всех видов – с электронной, дырочной и собственной проводимостью. При этом что сами нелегированные подложки при комнатной температуре были практически непроводящими, образцы сформированных на них углеродных пленок обладали наибольшей поверхностной проводимостью как в темноте, так и при освещении (рис. 4а). Протекание тока по покрытиям на легированных подложках приводило к формированию значительно больших разностей потенциалов. Их отличительными особенностями были также нестабильность и худшая воспроизводимость при многократных измерениях.

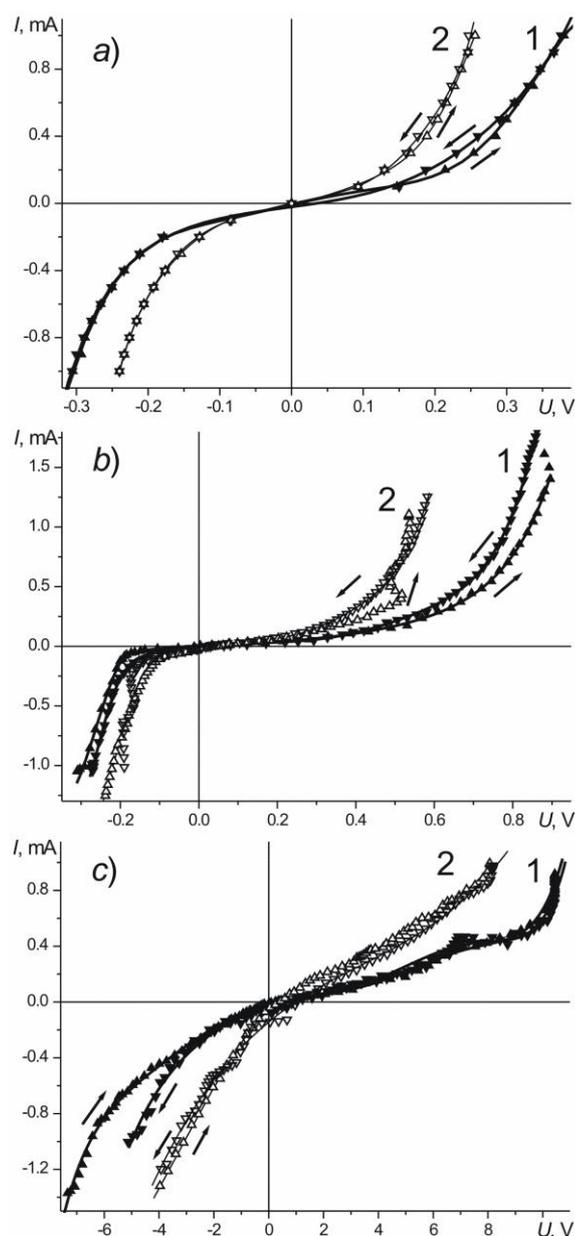


Рис. 4. Характеристики поверхностной проводимости углеродных покрытий в темноте (1) и при освещении (2). Покрытия сформированы на кремниевых подложках с собственной (а), дырочной (б) и электронной (с) проводимостью.

Результаты измерений при помощи системы контактов, размещенных на одной стороне образца, не позволяют однозначно судить о проводимости собственно покрытия, поскольку ток может протекать как вдоль покрытия, так и через объем подложки. Для оценки вклада объемной проводимости, были проведены дополнительные измерения с использованием омического контакта на противоположной стороне подложки. Соответствующие ВАХ для образца покрытия на *n*-Si подложке (типа КЭФ 4.5) представлены на рис. 5. Зависимости хорошо воспроизводились при многократных измерениях. При освещении образца со стороны углеродной пленки вид токовой зависимости существенно изменялся. В целом, приведенную совокупность характеристик можно интерпретировать с помощью электрической схемы (на врезке рис. 5), состоящей из фотодиода и двух сопротивлений. Величину генерируемой фото-ЭДС можно оценить как 0.2–0.3 В. Полярность «фотодиода» (перехода между покрытием и подложкой) соответствовала *p*-области со стороны углеродного покрытия.

С помощью ИК Фурье-спектрометра были измерены спектральные зависимости фотоЭДС и фотопроводимости («сквозь образец») при интенсивности излучения много ниже уровня насыщения фотоЭДС. Измерения проводились для нескольких контактных площадок на образце углеродной пленки на подложке КЭФ-4.5, а также на аналогичной естественно окисленной подложке без углеродного покрытия. На рис. 6а представлены спектральные характеристики фотоЭДС. Длинноволновый край области поглощения во всех случаях расположен вблизи величины энергии кванта

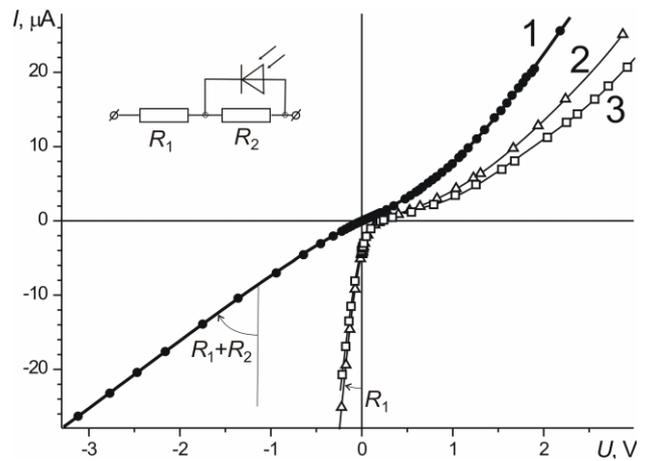


Рисунок 5. Характеристики проводимости «сквозь образец» с углеродным покрытием на подложке КЭФ-4.5 в темноте (1) и при освещении излучением ИК (2) и видимого (3) диапазонов.

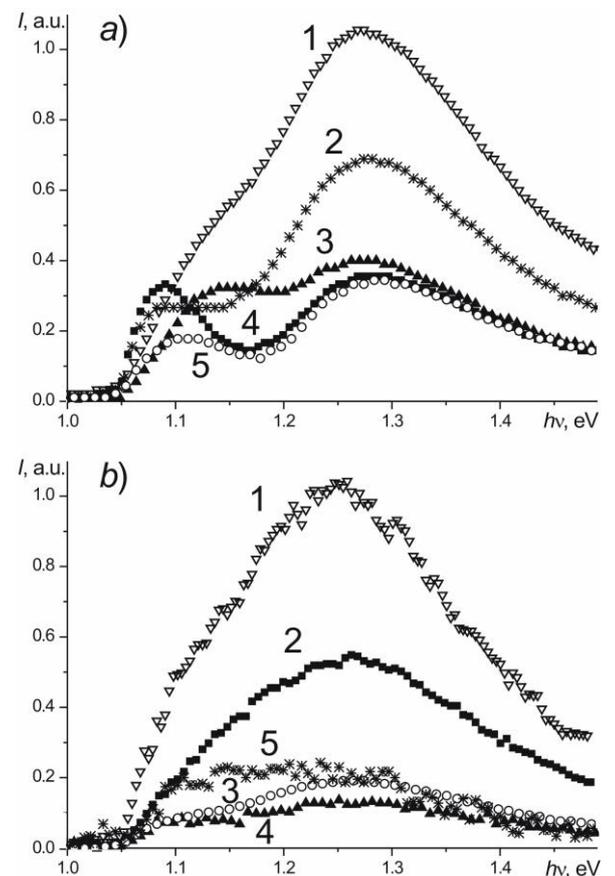


Рис. 6. Спектральные характеристики фотоЭДС (а) и фотопроводимости (б) для разных контактных площадок, образца покрытия на подложке КЭФ-4.5. Кривая 5 части б) – спектр фотопроводимости для подложки без покрытия.

1.05 эВ, что приблизительно соответствует положению примесных уровней фосфора относительно потолка зоны проводимости. В каждом из спектров можно выделить две составляющие, максимум одной из которых расположен вблизи значения, определяемого шириной запрещенной зоны кремния 1.12 эВ, а другой – около 1.25–1.3 эВ.

Полученные результаты – в частности, наблюдение явления фотоЭДС (участки с противоположными знаками напряжения и тока на характеристиках рис. 5) – прямо говорят о существовании барьера Шоттки между покрытием и подложкой. Его высоту можно оценить как по наибольшей наблюдаемой величине фотоЭДС, так и из ее спектральной зависимости (рис. 6а) – по сдвигу в положении высокоэнергетического пика относительно края поглощения. Получаемая в обоих случаях оценка (0.2-0.3 эВ) хорошо коррелирует с разностью табличных значений работ выхода углерода (~4.7 эВ) и *n*-кремния (~4.4 эВ).

В условиях, когда одни и те же покрытия обладали двумя примечательными способностями – к низковольтной эмиссии электронов и к фотоэлектрической активности – естественным является предположение о возможном влиянии освещения образцов на эмиссионные токи. Оно было проверено, однако для ИК, видимого и ближнего УФ диапазонов излучения такого влияния не было обнаружено («истинная» фотоэлектронная эмиссия при УФ освещении, естественно, наблюдалась). Этот результат также позволяет сделать определенные выводы о реализующемся для исследованных покрытий эмиссионном механизме. По-видимому, транспорт электронов к эмиссионным центрам (облегчаемый при освещении) не является здесь ограничивающим эмиссию фактором. Отсутствие токов фотоэмиссии под действием излучения с малой энергией кванта противоречит моделям, объясняющим низковольтную эмиссию локальным уменьшением работы выхода до значений ниже 1 эВ [30]. В то же время, его можно интерпретировать в пользу модели горячих электронов – ведь если эмиссия определяется электронами, имеющими значительную избыточную энергию, сравнимую с работой выхода углерода (~4.7 эВ), появление дополнительной термодинамически неравновесной популяции фотоэлектронов с заметно меньшей избыточной энергией не должно дополнительно стимулировать выход электронов в вакуум.

3. Изучение локальной электронной структуры островковых углеродных пленок методом туннельной спектроскопии

Типичное СТМ-изображение образца углеродного покрытия на подложке p^+ -Si типа КДБ-1 показано на рис. 7; сравнение с АСМ-изображением такого же образца на рис. 3d подтверждает их общее сходство. Для других образцов, на подложках с меньшей степенью легирования, СТМ-исследования оказались затруднены зарядовыми эффектами. По этой причине представляемые в данном разделе результаты относятся именно к образцу на подложке с наивысшей проводимостью, и относительно высоким эмиссионным порогом (рис. 2а).

Туннельные ВАХ (отражающие спектры электронных состояний), измеренные в различных точках поверхности данного образца, оказались принципиально различными. Можно выделить три основных их типа (рис. 8). ВАХ первого типа были измерены в понижениях топографии и соответствовали зонной структуре p^+ -Si подложки (рис. 8а): "полка" соответствует запрещенной зоне шириной около 1 эВ с асимметричным положением уровня Ферми. Валентная зона и зона проводимости представлены наклонными участками ВАХ при отрицательном и положительном потенциале зонда. Освещение образца не оказывало существенного влияния на туннельные ВАХ для таких точек его поверхности.

Приблизительно симметричные туннельные спектры, относимые ко второму типу (рис. 8b) были зафиксированы в приподнятых частях СТМ изображений, то есть на вершинах углеродных островков. Соответствующие им спектры состояний были непрерывны или содержали лишь узкую запрещенную зону – не более 300–400 мэВ. Следовательно, углеродные островки можно классифицировать как относительно "крупные" графеновые квантовые точки (GQD) [1, 7, 37], что хорошо согласуется с их микроскопическими изображениями и имеющимися данными об их фазовом (sp^2/sp^3) составе [34]. Воздействие на образцы оптического излучения приводило к заметному увеличению наклона ВАХ вблизи нулевой точки, что можно объяснить генерацией фотовозбужденных носителей заряда.

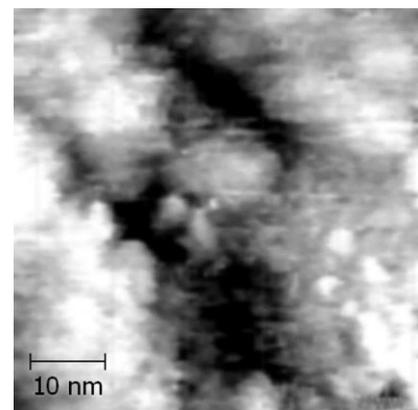


Рис. 7. СТМ изображение образца покрытия на p^+ -Si подложке типа КДБ-1.

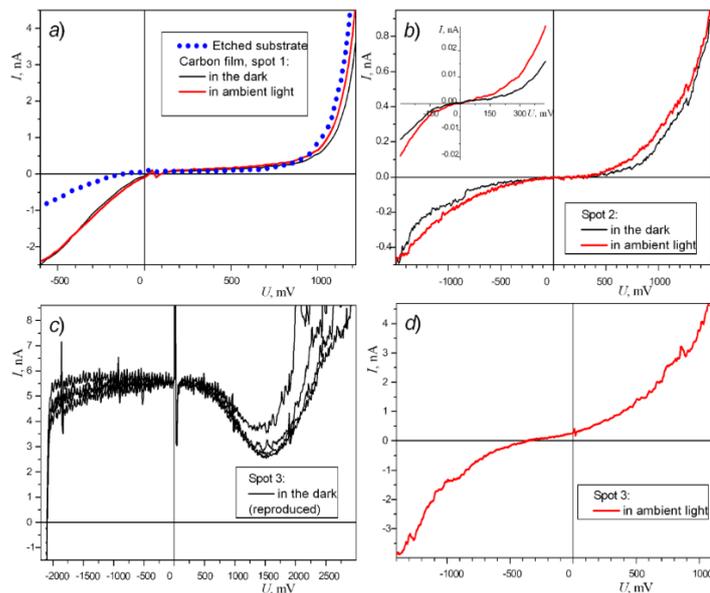


Рис. 8. Туннельные ВАХ (интегрированная плотность состояний), измеренные для трех точек поверхности образца покрытия на подложке p^+ -Si типа КДБ-1, представленного на рис. 7. Черные кривые – измерены в темноте, красные – на свету (обычное освещение в лаборатории).

- a) Точка 1 – в промежутке между островками; для сравнения (пунктиром) приведена аналогичная ВАХ для чистой подложки типа КДБ-1 с удаленным оксидным слоем;
 b) Точка 2 – один из островков; на врезке увеличено: участки тех же зависимостей вблизи нуля;
 c) Точка 3 – другой островок; показаны 4 темновые ВАХ, измеренные последовательно;
 d) ВАХ для точки 3, измеренная при включенном освещении.

К третьему типу можно отнести туннельные ВАХ, измеренные в точках, соответствующих вершинам некоторых углеродных островков, и отличавшиеся от ВАХ второго типа по форме и свойствам. В темновых условиях они несли высокочастотную шумовую составляющую, были нестабильными и содержали большие участки, где знаки сигналов тока и потенциала зонда были противоположными (рис. 8с). Воздействие света на ВАХ этого типа было наиболее сильным – их форма стабилизировалась и становилась сходной с формой ВАХ второго типа, однако кривые оставались заметно смещенными относительно нулевой точки (рис. 8d). Туннельные ВАХ третьего типа можно отнести к «электрически изолированным» островкам, имеющим собственную, отделенную от других частей образца, электронную подсистему. Нерегулярный вид темновых туннельных ВАХ может быть результатом зарядки во время измерений. Воздействие света нарушает их изоляцию и одновременно индуцирует фотоэлектрический эффект. Примечательно, что приведенная на рис. 8d туннельная ВАХ пересекает горизонтальную ось при потенциале зонда ~ 0.3 В, что совпадает с определенным ранее значением фотоЭДС (для образца на подложке с электронной проводимостью) и с типичной величиной амплитуды потенциалов «полей пятен», определенной в работе [34] методом Андерсена.

Таким образом, результаты описанных экспериментов дают представление о структуре легко эмитирующих электроны углеродных покрытий на кремнии как о несплошных пленках, состоящих из отдельных, разделенных участками чистой подложки, островков углерода в проводящем sp^2 -состоянии.

4. Изучение спектров поглощения ИК излучения

Прозрачность кремния для ИК излучения позволяет проводить исследование молекулярной структуры тонких пленок, нанесенных на кремниевые подложки, на основании спектров поглощения ими ИК излучения. Полученные этим методом результаты представлены на рис. 9. Спектр поглощения образца покрытия сопоставляется со спектром поглощения чистой кремниевой подложки со слоем естественного диоксида кремния. Можно видеть, что подложка с нанесённым углеродным материалом ослабляет излучение в значительно большей степени: приблизительно в 6 раз для диапазона от 1000 до 2400 см^{-1} (рис. 9а).

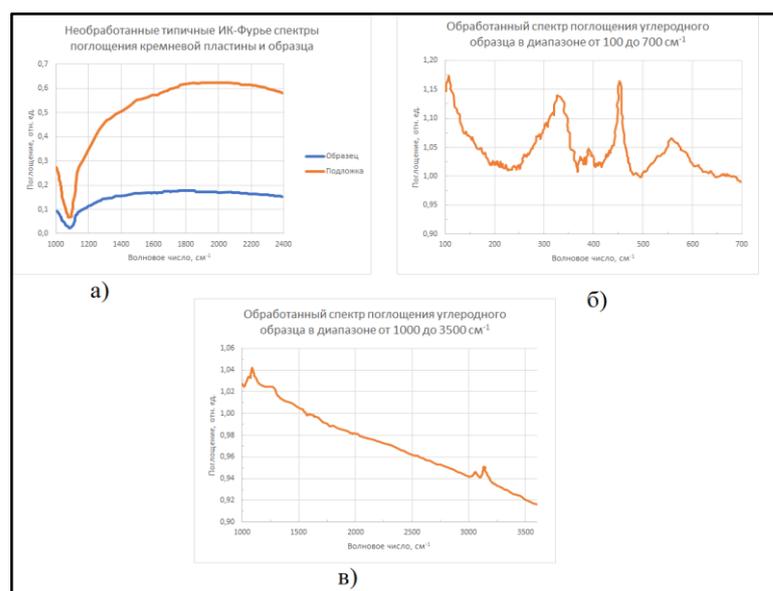


Рис. 9. а) Необработанные типичные ИК-Фурье спектры поглощения кремниевой пластины и образца. б) обработанный спектр поглощения углеродного образца в диапазоне от 100–700 см^{-1} . в) обработанный спектр поглощения углеродного образца в диапазоне волнового числа от 1000–3500 см^{-1} .

При анализе спектров определены частоты поглощения для двух диапазонов 2853–2850 см^{-1} и 2928–2920 см^{-1} , характерные для $-\text{CH}_2-$ связи [12] (см. рис. 9в). Эти диапазоны характеризуют асимметричные и симметрические валентные колебания соответственно. В области 1100–1000 см^{-1} (см. рис. 9а) наблюдается характерный широкий пик поглощения, связанный с присутствием диоксида кремния (SiO_2) на поверхности подложки. Отмечается, что полученный экспериментальный ИК-спектр также ожидаемо содержит пики, характерные для колебаний $\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$, что свидетельствует о некотором загрязнении образца побочными продуктами пиролитического разложения ацетилена (примеси метана, этана и бензола). Эти данные должны приниматься во внимание при моделировании электронных свойств покрытий.

5. Модель низковольтной полевой эмиссии электронов островковыми углеродными пленками и относящиеся к ней оценки

Для объяснения явления низковольтной эмиссии электронов островковыми углеродными пленками сотрудниками лаборатории была предложена модель [34, 36], сочетающая в себе элементы широко известных моделей эмиссии «горячих» электронов, эмиссии под

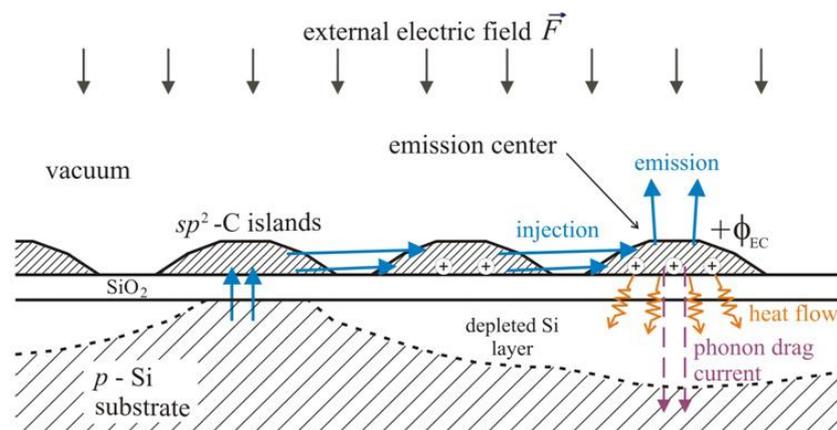


Рис. 10. К модели низковольтной эмиссии электронов островковыми углеродными пленками.

действием «полей пятен» и «термоэлектрической» эмиссионной модели [30]. На качественном уровне она может быть описана следующим образом (см. рис. 10). Эмиссионный центр (ЭЦ или ЕС) ассоциируется с одним из островков покрытия, электронная система которого слабо связана с остальной частью эмиттера. Этот островок приобретает положительный электрический заряд (причина этого поясняется ниже) и в силу этого – положительный электрический потенциал $+φ_{EC}$ относительно объема подложки, близкий по величине к значению работы выхода углерода. В этот островок могут туннельно инжектироваться электроны из другой части покрытия, омически связанной с объемом. Из-за наличия разности потенциалов $+φ_{EC}$ инжектированные в ЭЦ электроны имеют там энергию, близкую к вакуумному уровню, и поэтому большинство из них может далее быть эмитировано в вакуум. Роль поля, прилагаемого извне, состоит в выведении эмитированных электронов к аноду. При взаимодействии инжектированных электронов с островком ЭЦ некоторая часть их энергии может передаваться решетке, создавая концентрированный (из-за малого размера ЭЦ) поток фононов в подложку. Увлечение носителей заряда этим потоком, согласно модели [34, 36], может поддерживать положительный заряд ЭЦ, который в противном случае мог бы уменьшаться из-за «захвата» ЭЦ части инжектированных в него электронов.

Качественно, описанная модель соответствует представленным выше экспериментальным данным – а именно, корреляции между способностью углеродных покрытий к низковольтной эмиссии и присутствием в его составе углеродных островков нанометровых размеров, не имеющих омической связи с подложкой и с остальной частью покрытия. В количественном виде модель оставалась незавершенной. При этом очевидно, что важнейшими условиями ее реализации являются 1) высокая эффективность фононного увлечения носителей в

подложке (этой теме посвящена работа [А4]) и 2) увеличенное (в сравнении с объемными материалами) время релаксации энергии электронов в наноразмерных островках (квантовых точках) за счет подавления в них электрон-фононного взаимодействия – это явление известно под названием «эффекта бутылочного горла» [38–40]. Оно наблюдается в условиях, когда энергетические зазоры в спектре разрешенных энергий электронов, связанные с размерными квантовыми эффектами, превосходят максимальную энергию оптического фонона. В рамках представляемой работы были проведены начальные, грубые численные оценки условий реализации данного эффекта в рассматриваемых структурах.

Энергию оптического фонона материала можно оценить исходя из температуры Дебая. Для алмаза (sp^3 -углерода) в таблицах приводится значение температуры Дебая 1860 К. Из-за анизотропии графита (sp^2 -углерода) температура Дебая оказывается различной для разных ориентаций, ее максимальное значение составляет 2280 К. Соответствующие этим значениям энергии близки к 0.2 эВ.

Для получения порядковых оценок был проведен расчет спектра электронных состояний в островке графитоподобного углерода в простейшем (и очевидно не вполне корректном) приближении эффективной массы, предполагающем параболический закон дисперсии для электрона. Островок задавался в виде трехмерной потенциальной ямы «с вертикальными стенками» в форме линзы диаметром 20 нм и высотой 4 нм, что соответствует реальной форме и размерам островков покрытий (рис. 1, 3, 7). Для эффективной массы было взято табличное значение для графита $0.043 m_e$. Результат расчета приведен на рис. 11. Далее в работе был проведен расчёт электронной структуры из химической структуры углеродной квантовой точки, который подтверждает примерный энергетический зазор между уровнями.

Можно видеть, что величина 0.2 эВ является хорошей оценкой типичной величины зазора между разрешенными значениями энергии, что позволяет ожидать подавления электрон-фононного взаимодействия в островках таких размеров. Вследствие этого, если иные каналы релаксации энергии горячих электронов также окажутся малоэффективными, можно ожидать увеличения времени релаксации τ в таких островках. По литературным данным (к сожалению, имеющих лишь для условий, существенно отличных от рассматриваемых [38–40]), можно ожидать

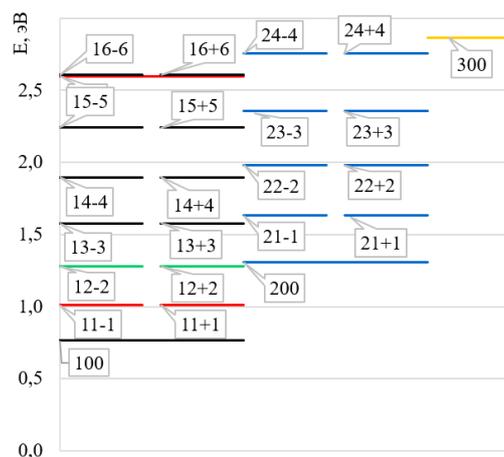


Рис. 11. Результаты оценочного расчета спектра энергий электронных состояний в углеродном островке. Энергетические уровни помечены квантовыми числами состояний.

значений τ в диапазоне от ~ 10 пс до ~ 1 нс. Эти значения можно использовать в дальнейших порядковых оценках.

Можно, в частности, оценить электронную температуру эмиссионного центра известного состава (sp^2 углерод), размеров и геометрии (известны из экспериментов), предположив, что дополнительное тепло приходит в электронную подсистему с инжектируемыми электронами ($e\phi_{EC}$ на каждый такой электрон, ток которых I). Будем считать, что термализация электронов происходит достаточно быстро, что позволяет характеризовать электронную подсистему величиной электронной температуры T_e . При этом релаксация (передача тепла решетке) может быть медленной и характеризоваться временем τ . Особенностью sp^2 углерода в сравнении с металлами является резкий рост концентрации свободных носителей заряда, а следовательно, и электронной теплоемкости, с температурой. С учетом этого обстоятельства, зависимость электронной температуры ЭЦ от параметров задачи оказывается весьма слабой, что позволяет получить достаточно определенную ее оценку даже при значительной неопределенности условий.

Результирующая формула имеет вид:

$$T_e = \left(\frac{8I\phi_{EC}\tau b\hbar^2 v_F^2}{\pi g_v g_s V k_B^3} \right)^{1/3}$$

где V – объем островка, b – межплоскостное расстояние для решетки графита, v_F – скорость Ферми, g_v , g_s – долинный и спиновый факторы вырождения, k_B – постоянная Больцмана. Подстановка значений для потенциала островка $\phi_{EC}=4$ В, типичного тока ЭЦ $I=1$ мкА и максимально-ожидаемого времени релаксации $\tau=1$ нс приводит к получению явно нереалистичного значения электронной температуры порядка единиц $\cdot 10^4$ К. Экспериментальные данные (например, в [30, 41]) дают оценку температуры ЭЦ порядка единиц тысяч К, которая в соответствии с приведенной формулой получается уже при $\tau \sim 10$ пс.

Отметим, что в приведенной оценке фигурировал фактор возможного уноса энергии из ЭЦ по ноттингамовскому механизму – учет того, что эмитируемые из ЭЦ электроны могут и должны обладать энергией выше равновесной. Едва ли этот механизм может быть отражен в оценочных расчетах простым образом – особенно с учетом возможности формирования неравновесных энергетических распределений в электронной подсистеме ЭЦ. Корректное решение этой задачи явно выходит за пределы возможности простых численных оценок. Однако уже проведенные оценки свидетельствуют возможности того, что наномасштабная специфика тепловых и термоэлектрических явлений может оказаться ключевой частью механизма низковольтной «холодной» (для макроуровня) эмиссии электронов островковыми (нанокластерными) углеродными пленками.

б. Расчёт химической структуры и энергетического спектра углеродной квантовой точки.

Построение гипотетической углеродной квантовой точки начинается с предположения о её пространственной атомной структуре и химических связях. Спектроскопия комбинационного рассеяния позволила установить, что в изучаемых углеродных наноструктурах наблюдаются два вида гибридизации углеродных атомов – sp^2 и sp^3 . Причём, количество sp^3 -гибридизированных углеродных атомов не превышает 10 %. Значит, преимущественное количество углеродных атомов в этой гипотетической молекуле (около 90 %) имеет sp^2 -гибридизацию.

При анализе сканов, полученных методами АСМ и СТМ, установлено, что поверхность углеродной квантовой точки имеет форму «приплюснутой полусферы» с соответствующими размерами ($d = 5-30$ нм и $h = 3-5$ нм). На основе полученной информации, можно предположить, что в углеродной квантовой точке атомы углерода связаны между собой ковалентными связями, образуя гексагональную двумерную кристаллическую решётку, и расположены в несколько слоёв разного диаметра, связанные между собой нековалентными взаимодействиями (так называемые стэкинг-взаимодействия и Ван-Дер-Вальсовы взаимодействия). Именно такая структура может придавать поверхности углеродной квантовой точки форму полусферы.

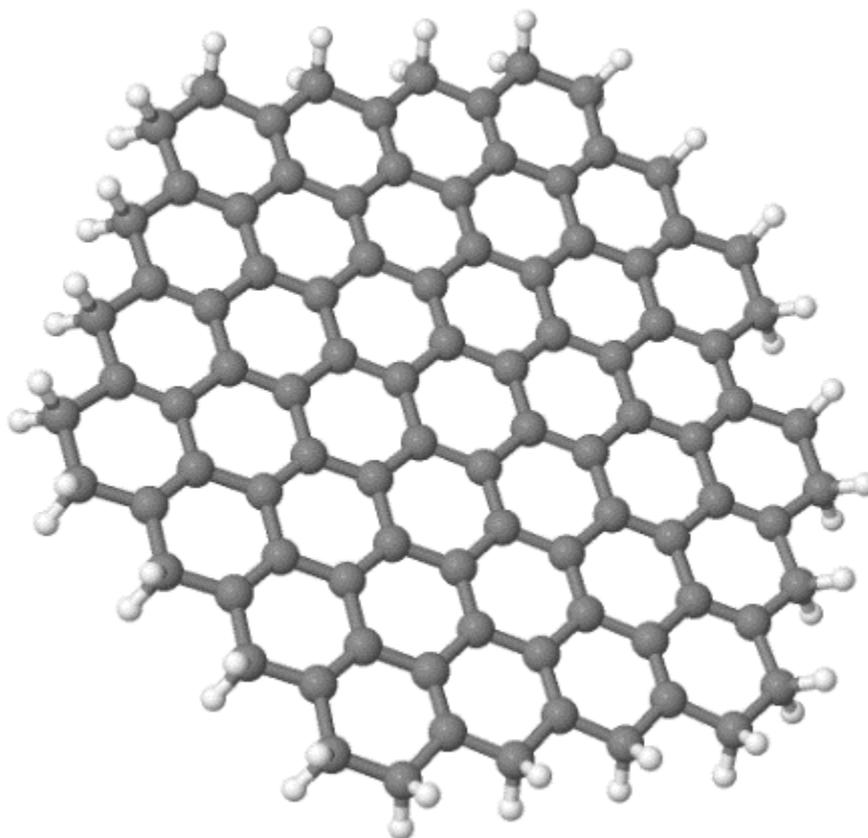


Рис.12. Оптимизированная геометрия углеродной квантовой точки в базисе 6-31G**

Для расчёта электронной структуры молекул использовалась теория функционала плотности с использованием базисных функций вида 6-31G, 6-31G**, SDD, CAM-B3LYP [42] в программном пакете Gaussian 09 [43]. Моделирование проводилось на СКЦ «Политехнический». Использовалось приближение ограниченного спина для замкнутой электронной оболочки. На основе моделирования получена оптимизированная геометрия углеродной квантовой точки (рис. 13) в базисе 6-31G** (базис дважды расщепленной валентной орбитали с учетом поляризующих функций). Оптимизация проводилась по методу Х. Бернарда Шлегеля с аналитическим вычислением градиентов энергии. Для поиска глобального минимума энергии системы итерационно вычисляется приближенная матрица силовых постоянных, которые уточняются на каждом шаге.

Для оптимизированной структуры модельной углеродной квантовой точки получены энергии молекулярных орбиталей (рис. 13). Ширина энергетической щели между высшей занятой молекулярной орбиталью (HOMO) и низшей свободной молекулярной орбиталью (LUMO), составившая 2.6 эВ. По теореме Купманса энергия ионизации (работа выхода) молекулярной системы равна отрицательной энергии орбитальной энергии наивысшей занятой молекулярной орбитали (HOMO). Вычисленная работа выхода равна 4.29 эВ, что коррелирует с работой выхода чистого углерода (~4.47 эВ). В среднем, разность энергии между свободными уровнями составляет ~0.2 эВ, что подтверждает приближённый расчёт, выполненный ранее в данной работе.

В модели «горячих носителей» (электроны с энергией намного выше стационарных уровней), рассмотренной выше, феноменологически описывающей явление низкопороговой полевой эмиссии, важной частью является замедленная релаксация этих «горячих носителей». Замедленная релаксация возможна, если зазор между электронными энергетическими уровнями превышает расстояние между колебательными уровнями. В таком случае возникает явление «бутылочного горлышка». Теоретическое вычисление электронной структуры позволяет определить расстояние между электронными энергетическими уровнями в углеродной квантовой точке.

Разработана процедура вычисления декартовых координат атомов углерода в молекуле по минимальному набору геометрических параметров. В таком случае атомы водорода, соединённые с атомами углерода, могут находиться только на

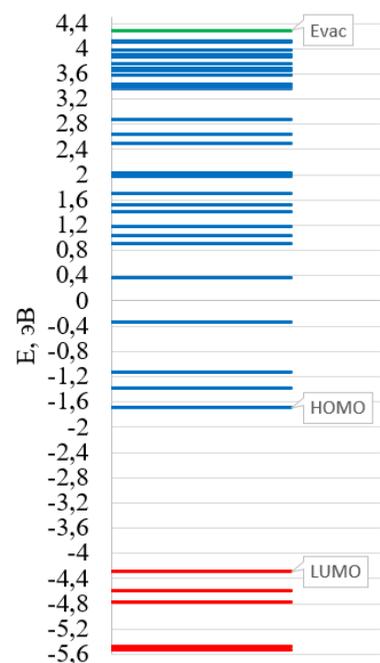


Рис. 13. Энергетические уровни углеродной квантовой точки.

границе каждого слоя углеродной квантовой точки (там, где имеются две свободные ковалентные связи). Такая структура может объяснить полученное экспериментально соотношение sp^2 - и sp^3 -гибридизаций атомов углерода в углеродной квантовой точке.

7. Методика статистико-геометрического анализа и анализа ближнего порядка тонких островковых углеродных пленок. Моделирование роста тонких островковых углеродных пленок на основе статистического метода Монте-Карло.

7.1. Методика статистико-геометрического анализа и анализа ближнего порядка тонких островковых углеродных пленок.

Для реализации математического аппарата распознавания островков на СТМ-изображении тонкой пленки и расчета их координат с последующим их анализом формы и взаимного расположения разработана программа на языке Python 3. В программе предусмотрена возможность выбора основных параметров алгоритма распознавания (общее количество итераций, шаг сужения диапазонов). Программа применима для широкого набора типов и оптических свойств фонового изображения и надежно распознает островки в различных их пространственных комбинациях (рис.14б в, г). Разработана методика статистико-геометрического анализа тонких островковых пленок углерода по СТМ-изображениям. Для тонких островковых пленок углерода получены функции распределения по размерам островков и радиальная функция распределения центров островков (рис. 14 д, е).

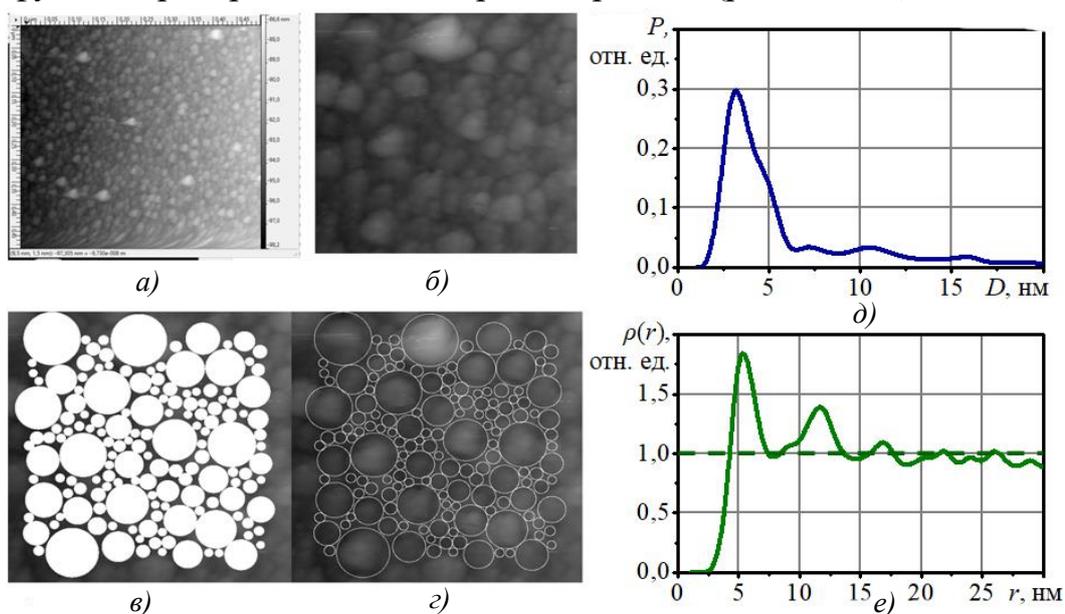


Рис. 14. СТМ-изображение углеродной пленки (а) и увеличенный фрагмент изображения для иллюстрации метода поиска островков (б), (в) – (г) – результаты поиска островков на СТМ-изображениях тонких углеродных пленок, (д) – распределение островков по размерам $P(D)$ и (е) - радиальная функция распределения островков $\rho(r)$.

7.2. Моделирование роста тонких островковых углеродных пленок на основе статистического метода Монте-Карло.

В рамках применения статистического метода математического моделирования Монте-Карло [44-46] воспроизводятся многократные случайные переходы атомов между узлами кубической сетки с вероятностями перехода, зависящими от типа атома, его окружения, близости его к подложке, температуры системы. Вместе с тем, разработанный алгоритм поиска островков на СТМ-скане и его компьютерная реализация для моделирования роста тонкой пленки углерода на основе метода Монте-Карло позволяют смоделировать этапы роста различных типов пленок (островковая, перколяционная и сплошная) с учетом вариаций технологических параметров синтеза: температуры, давления инертного газа.

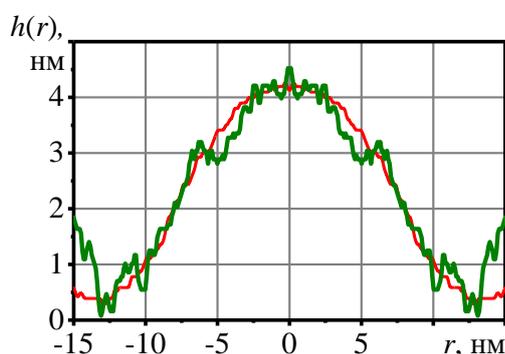
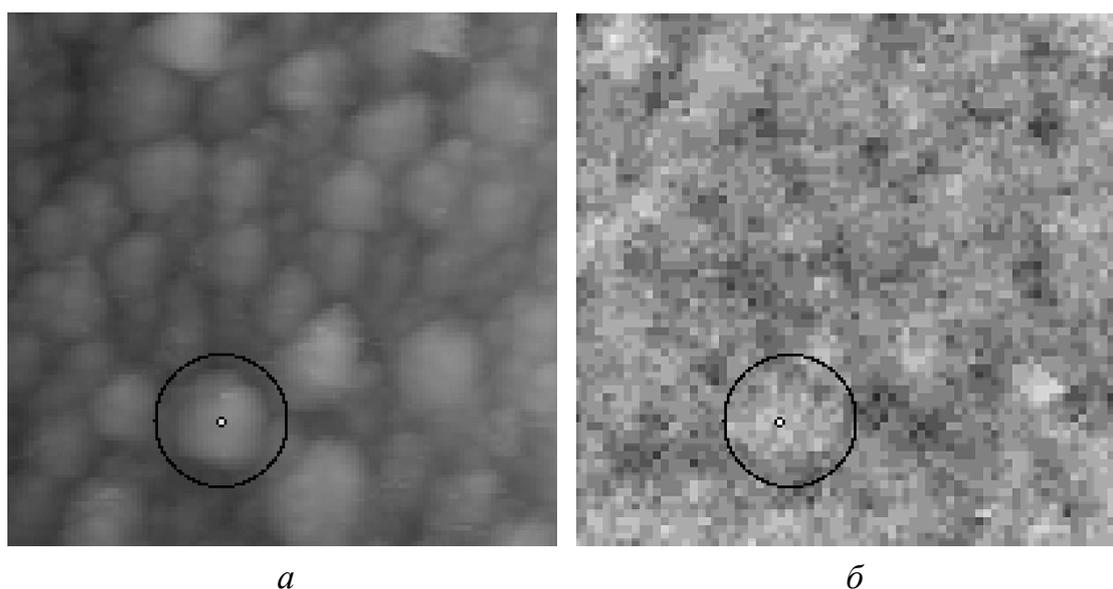


Рис. 15. Определение формы островка пленки на СТМ-изображении (а), в МК-модели (б), (в) - сравнение функций формы островка $h(r)$, полученных по СТМ-изображению (тонкая линия) и МК-модели (толстая линия).

Получена функция формы островка для СТМ-изображения (рис.15) близкая к гауссовой форме. Максимальное отличие функции формы островка, разработанной МК-модели от СТМ-скана не превышает 15 % в диапазоне 4...7 нм от центра островка и связано с незначительно выраженной угловатостью островков.

Заключение

В работе проведены исследования эмиссионных и фотоэлектрических свойств углеродных плёнок, нанесенных на поверхность окисленного кремния методом химического осаждения. Проведенные эксперименты позволили получить новые экспериментальные данные о морфологии пленок, обладающих способностью к низкопороговой холодной электронной эмиссии. Проведенные сравнительные эмиссионные испытания показали, что степень и тип легирования подложки практически не влияют на эмиссионную способность осажденных пленок при условии, что проводимость подложки была достаточной для переноса заряда в излучающие области. Это приводит к выводу, что подложка играет лишь ограниченную роль в механизме эмиссии.

Исследования методами АСМ, СТМ/СТС и спектроскопии ИК поглощения показали, что хорошо эмитирующие пленки состоят из наноразмерных (порядка 10 нм в поперечных размерах, 1-5 нм в высоту) островков sp^2 -гибридизированного углерода, электронные свойства которым подвержены воздействию размерных ограничений, что предполагает увеличенные времена релаксации энергии носителей заряда. Следовательно, механизм низкопороговой эмиссии электронов такими пленками может быть связан с появлением в них при определенных условиях неравновесной популяции «горячих электронов». Приводятся количественные оценки, относящиеся к предлагаемой эмиссионной модели.

Разработана методика статистико-геометрического анализа тонких островковых пленок углерода по СТМ-скану. Для тонких островковых пленок углерода получены функции распределения по размерам островков и радиальная функция распределения центров островков. На основе статистического моделирования Монте-Карло была проведена оценка латеральных размеров, количества и взаимного расположения островков, хорошо согласующаяся с формой типичных островков СТМ-скана. Проведен расчёт электронной структуры молекул с использованием теории функционала плотности, а также получена оптимизированная геометрия углеродной квантовой точки в базисе $6-31G^{**}$, объясняющая полученное экспериментально соотношение sp^2 - и sp^3 -гибридизаций атомов углерода в углеродной квантовой точке.

Список работ, опубликованных по теме научно-квалификационной работы (диссертации) в изданиях, рецензируемых ВАК

- [A1] Архипов А.В., Фотостимуляция проводимости и электронные свойства автоэмиссионных наноуглеродных покрытий на кремнии / А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин, С.К. Гордеев, А.М. Журкин, О.Е. Квашенкина // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86, Вып. 12. – С.135-144. (Arkhipov A.V., Photostimulation of conductivity and electronic properties of field-emission nanocarbon coatings on silicon / Gabdullin P.G., Zhurkin A.M., Gordeev S.K., Kvashenkina O.E. // Technical Physics. – 2017. – Vol. 62, No. 12. – P.127-136.)
- [A2] Arkhipov A.V. Electron overheating during field emission from carbon island films due to phonon bottleneck effect / Arkhipov A.V., Zhurkin A.M., Kvashenkina O.E., Osipov V.S., Gabdullin P.G. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2018. – Vol. 9, No. 1. – P.110-113.
- [A3] Zhurkin A.M., STS study of nanocarbon films on oxidized silicon // A.M. Zhurkin, P.G. Gabdullin // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1326. – 012004.
- [A4] Arkhipov A.V., Low-field electron emission from carbon cluster films: combined thermoelectric/hot-electron model of the phenomenon / A.V. Arkhipov, E.D. Eidelman, A.M. Zhurkin, V.S. Osipov, P.G. Gabdullin // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2020. – Vol. 28(4). – P. 286-294.
- [A5] Gabdullin P., Thin carbon films: Correlation between morphology and field-emission capability / P. Gabdullin, A. Zhurkin, V. Osipov, N. Besedina, O. Kvashenkina, A. Arkhipov // Diamond and Related Materials. – 2020. – Vol.105. – 107805.

Список литературы

- [1] Georgakilas V., Broad family of carbon nanoallotropes: Classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures / V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zboril // Chem. Rev. – 2015. – Vol. 115. – P. 4744-4822.
- [2] Елецкий А.В., Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // УФН. – 2002. – Т. 172, №4. – С. 401-438.
- [3] Liao Y., Direct synthesis of colorful single-walled carbon nanotube thin films / Y. Liao, H. Jiang, N. Wei, P. Laiho, Q. Zhang, S.A. Khan, E.I. Kauppinen // J. Am. Chem. Soc. – 2018. – Vol.140(31). – P. 9797-9800.
- [4] Ahmad S., Systematic investigation of the catalyst composition effects on singlewalled carbon nanotubes synthesis in floating-catalyst CVD / S. Ahmad, Y. Liao, A. Hussain, Q. Zhang, E.-X. Ding, H. Jiang, E.I. Kauppinen // Carbon. – 2019. – Vol. 149. – P. 318-327.
- [5] Ding E.-X., High-performance transparent conducting films of long single-walled carbon nanotubes synthesized from toluene alone / E.-X. Ding, A. Hussain, S. Ahmad, Q. Zhang, Y. Liao, H. Jiang, E.I. Kauppinen // Nano Res. – 2020. – Vol. 13(1). – P.112-120.
- [6] Li H., Carbon nanodots: synthesis, properties and applications / H. Li, Z. Kang, Y. Liu, S.-T.

- Lee // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol.22(46). – P. 24230-24253.
- [7] Tian H., Graphene quantum dots from chemistry to applications / P. Tian, L. Tang, K.S. Teng, S.P. Lau // *Mater. Today Chem.* – 2018. – Vol. 10. – P. 221-258.
- [8] Xu B., Application advances of carbon quantum dots in optoelectronic devices / B. Xu, J. Xu, J. Zheng, Y. Yang, X. Liu // *Chin. Sci. Bull.* – 2019. – Vol. 64(14). – P. 1441-1455.
- [9] Yan L., Synthesis of carbon quantum dots by chemical vapor deposition approach for use in polymer solar cell as the electrode buffer layer / L. Yan, Y. Yang, C.-Q. Ma, X. Liu, H. Wang, B. Xu // *Carbon.* – 2016 – Vol. 109. – P. 598-607.
- [10] Nie H., Carbon dots with continuously tunable full-color emission and their application in ratiometric pH sensing / H. Nie, M. Li, Q. Li, S. Liang, Y. Tan, L. Sheng, W. Shi, S.X.-A. Zhang // *Chem. Mater.* – 2014. – Vol. 26 (10). – P. 3104-3112.
- [11] Narayan J., Novel phase of carbon, ferromagnetism, and conversion into diamond / J. Narayan, A. Bhaumik // *J. Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 118. – P. 215303.
- [12] Narayan J., Progress in Q-carbon and related materials with extraordinary properties/ J. Narayan, A. Bhaumik, S. Gupta, A. Haque, R. Sachan // *Mater. Res. Lett.* – 2018. – Vol.6(7). – P. 353-364.
- [13] Hussain A., Floating catalyst CVD synthesis of single walled carbon nanotubes from ethylene for high performance transparent electrodes / A. Hussain, Y. Liao, Q. Zhang, E.X. Ding, P. Laiho, S. Ahmad, N. Wei, Y. Tian, H. Jiang, E.I. Kauppinen // *Nanoscale.* – 2018. – Vol.10. – P. 9752-9759.
- [14] Исмагилов Р.Р., Безкаталитический синтез углеродных нанотрубок плазмохимическим методом / Р.Р. Исмагилов, П.В. Швец, А.Ю. Харин, А.Н. Образцов // *Кристаллография.* – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 336–341.
- [15] Картапова Т.С., Характеризация тонких углеродных пленок на поверхности железа, сформированных магнетронным напылением с ионно-лучевым перемешиванием / Т.С. Картапова, О.Р. Бакиева, В.Л. Воробьев, А.А. Колотов, О.М. Немцова, Д.В. Сурнин, Г.М. Михеев, Ф.З. Гильмутдинов, В.Я. Баянкин // *ФТТ.* – 2017. – Т.59, №3. – С.594-600.
- [16] Xu N.S., Novel cold cathode materials and applications / N.S. Xu, S. Ejaz Huq // *Mater. Sci. Eng. R Rep.* – 2005.– Vol. 48(2–5). – P.47-189.
- [17] Fursey G.N. *Field emission in vacuum microelectronics.* NY: Kluwer Academic–Plenum Publishers, 2005, 205 p.
- [18] Елецкий А.В., Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок / А.В. Елецкий // *УФН.* – 2010. – Т. 180, №9. – С. 897–930.
- [19] Egorov N.V., Sheshin E.P. *Field emission electronics,* Springer, 2017, 568 p.
- [20] Robertson J, Mechanisms of electron field emission from diamond, diamond-like carbon, and nanostructured carbon / J. Robertson // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 1999. – Vol. 17(2). – P. 659-665.
- [21] Forbes R.G., Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism / R.G Forbes // *Sol. St. Electron.* – 2001. – Vol. 45(6). – P.779-808.
- [22] Karabutov A.V., Diamond/sp²-bonded carbon structures: quantum well field electron emission? / A.V. Karabutov, V.D. Frolov, V.I. Konov, // *Diam. Relat. Mater.* – 2001. – Vol. 10. – P. 840-846.
- [23] Образцов А.В., Автоэлектронная эмиссия в графитоподобных пленках / А.Н. Образцов, И.Ю. Павловский, А.П. Волков // *ЖТФ.* – 2001. – Т. 71, Вып. 11. – С. 89-95.
- [24] Okotrub A.V, Field emission from products of nanodiamond annealing / A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, A.V. Gusel'nikov, V.L. Kuznetsov, Yu.V. Butenko // *Carbon.* – 2004. – Vol. 42(5-6). – P. 1099-1102.

- [25] Бондаренко В.Б. Эмиссионные характеристики порошков из нанопористого углерода / В.Б. Бондаренко, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев, С.Н. Давыдов, В.В. Кораблёв, А.Е. Кравчик, В.В. Соколов // *ЖТФ*. – 2004. – Т. 74, Вып.10. – С.113-116.
- [26] Bandurin D.A., Field emission spectroscopy evidence for dual-barrier electron tunnelling in nanographite / D.A. Bandurin, S. Mingels, V.I. Kleshch, D. Luetzenkirchen-Hecht, G. Mueller, A.N. Obraztsov // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – 233112.
- [27] Федоров И.А., Исследование зависимости термо- и автоэмиссионных свойств катодов из интеркалированного пирографита от условий прессования и состава порошка / И.А. Федоров, С.В. Лобанов, Е.П. Шешин // *Вакуумная техника и технология*. – 2015. – Т. 25, № 2. – С. 143-144.
- [28] Фурсей Г.Н., Низкопороговая полевая эмиссия из углеродных структур / Г.Н. Фурсей, М.А. Поляков, Н.Т. Баграев, И.И. Закиров, А.В. Нащекин, В.Н. Бочаров // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* – 2019. – Вып. 9. – С. 28-39.
- [29] Давидович М.В., Импульсные и статические автоэмиссионные ВАХ-углеродных нанокластерных структур: эксперимент и его интерпретация / М.В. Давидович, Р.К. Яфаров // *ЖТФ*. – 2019. – Т.89, Вып. 8. – С. 1282-1293.
- [30] Эйдельман Е.Д., Полевая эмиссия из углеродных наноструктур: модели и эксперимент / Е.Д. Эйдельман, А.В. Архипов // *УФН*. – 2020. – Т. 190(7). – С. 693-714.
- [31] Haque A., Electron field emission from Q-carbon / A. Haque, J. Narayan // *Diam. Relat. Mater.* – 2018. – Vol. 86. – P. 71-78.
- [32] Arkhipov A.V., Field-induced electron emission from graphitic nano-island films at silicon substrates / A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, S.I. Krel, M.V. Mishin, A.L. Shakhmin, S.K. Gordeev, S.B. Korchagina // *Fuller. Nanotub. Car. N.* – 2012. – Vol. 20(4-7). – P. 468-472.
- [33] Архипов А.В., Низковольтная автоэлектронная эмиссия из углеродных пленок, полученных методом магнетронного распыления / А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев, А.Ю. Емельянов, С.И. Крель // *Письма в ЖТФ*. – 2014. – Т. 40, Вып. 23. – С. 58-66.
- [34] Andronov A., Characterization of thin carbon films capable of low-field electron emission / A. Andronov, E. Budylyna, P. Shkitun, P. Gabdullin, N. Gnuchev, O. Kvashenkina, A. Arkhipov // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2018. – Vol. 36, No. 2. – 02C108.
- [35] Osipov V.S., Study of nanocarbon thin film field-electron emitters by Raman spectroscopy / V.S. Osipov, N.A. Besedina, P.G. Gabdullin, O.E. Kvashenkina, A.V. Arhipov // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2019. – Vol. 1236. – 012005.
- [36] A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, O.E. Kvashenkina, V.S. Osipov, Nanoscale Phonon Drag as a Part of Low-Field Electron Emission Mechanism for Nanocarbons // *Tech. Digest 30th Int. Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC'2017), Regensburg, Germany, July 10-14, 2017*, pp. 28-29.
- [37] Zhu S., The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective / S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang // *Nano Res.* – 2015. – Vol. 8. – P. 355-381.
- [38] Nozik A.J., Spectroscopy and hot electron relaxation dynamics in semiconductor quantum wells and quantum dots / A.J. Nozik // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2001. – Vol. 52. – P. 193-231.
- [39] Pandey A., Slow electron cooling in colloidal quantum dots / A. Pandey, P. Guyot-Sionnest // *Science*. – 2008. – Vol. 322. – P. 929-932.
- [40] Li M., Slow cooling and highly efficient extraction of hot carriers in colloidal perovskite nanocrystals / M. Li, S. Bhaumik, T.W. Goh, M.S. Kumar, N. Yantara, M. Graetzel, S. Mhaisalkar, N. Mathews, T.C. Sum // *Nat. Commun.* – 2017. – Vol. 8. – 14350.

- [41] Рейх К.В., Определение разности температур в углеродных наноструктурах при полевой эмиссии / К.В. Рейх, Е.Д. Эйдельман, А. Я. Вуль // ЖТФ. – 2007. – Т. 77, Вып. 7. – С. 123-126.
- [42] Frisch M. J., Gaussian 09, Revision D.01, // M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [43] Yanai T., A New Hybrid Exchange-Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP) / T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, // Chem. Phys. Lett. – 2004 – Vol. 393. – No. 1-3. – P. 51–57.
- [44] Lattice Monte Carlo models of thin film deposition / Gilmer G.H., Huang H., de la Rubia T.D., et. al. // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 189–200.
- [45] Multiscale modeling of thin-film deposition: application to Si device processing / Baumann F.N., Chopp D.L., de la Rubia T.D., et. al. // MRS Bulletin. – 2001. – № 3. – P. 182–189.
- [46] Adams J.B., Wang Z., Li Y. Modeling Cu thin film growth // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 365. – P. 201–210.

Аспирант _____ /Журкин Алексей Михайлович /