

06

## Работа выхода электрона углеродных нанокompозитных пленок по данным вакуумной и атмосферной фотоэмиссии

© Д.А. Бокизода, А.Ф. Зацепин, Е.А. Бунтов, А.И. Слесарев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: bobot92@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 ноября 2019 г.  
В окончательной редакции 21 ноября 2019 г.  
Принято к публикации 19 декабря 2019 г.

Методами фотостимулированной электронной эмиссии (Optically Stimulated Electron Emission — OSEE) и атмосферной фотоэмиссионной спектроскопии (Ambient pressure photoemission spectroscopy — APS) изучены энергетические характеристики карбиносодержащих пленок на медной и кремниевой подложках. Определены средняя контактная разность потенциалов и работа выхода, рассчитаны положения уровня Ферми для карбиносодержащих пленок различной толщины. Установлено, что работа выхода электронов и положение уровня Ферми исследованных образцов пленок не зависят от толщины пленки и типа подложки. Показана информативность методов OSEE и APS для оценки качества углеродных покрытий на подложках.

**Ключевые слова:** карбин, фотоэмиссия, энергетическая структура, работа выхода, атомная структура.

DOI: 10.21883/JTF.2020.06.49287.369-19

Внимание исследователей к углеродным материалам объясняется их уникальными физико-химическими особенностями и перспективами практического применения в различных областях от медицины до нанoeлектроники. Одним из типов структур, представляющих для нанoeлектроники наибольший интерес, являются пленочные структуры. Такими пленками могут служить ориентированные пленки линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ), состоящие из изогнутых углеродных цепей, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки, и получаемые методом ионно-стимулированного осаждения. Наряду с пленками ЛЦУ для изучения представляет интерес и кристаллическая модификация ЛЦУ — кристалл карбина. Поскольку шивки между цепочками, которые присутствуют в структуре кристалла, могут рассматриваться как каналы проводимости, то огромный интерес представляют исследования электронных свойств кристаллов. Для прогнозирования и расчета электрофизических свойств гетероструктур на основе ЛЦУ требуются данные по энергетическим характеристикам поверхностных слоев соответствующих материалов и, следовательно, изучение атомного строения и электронных особенностей таких ЛЦУ структур является актуальной задачей.

В настоящее время объем публикаций по изучению одномерных цепочечных углеродных материалов невелик, что во многом обусловлено несовершенством известных методов синтеза [1–3]. Первые микрокристаллы карбина размером около 100 nm были получены термическим отжигом [4]. Они представляли собой протонированные углеродные цепи, имеющие стабилизирующие примеси на их концах. В дальнейшем было предложено много различных методов синтеза карбиноподобных структур, но в результате получались аморфные или

плохо упорядоченные пленки и порошки с размером кристаллитов менее 100 nm. Наилучшие результаты получены при синтезе с использованием вакуумных технологий [5,6]. В этом случае удалось получить пленки с гексагонально-упакованной цепочечной структурой (ЛЦУ) толщиной в сотни нанометров и межцепочечным расстоянием 5 Å.

Исследованные в настоящей работе образцы пленок ЛЦУ выращивались на подложках из поликристаллической меди и монокристаллического кремния путем ионно-стимулированной конденсации из углеродной плазмы в узком диапазоне найденных экспериментально оптимальных параметров синтеза [5,6]. Экспериментальная установка для осаждения пленок ЛЦУ представляла собой вакуумную систему, которая обеспечивала импульсный пучок ионов из углеродной плазмы в сочетании с облучением ионами аргона. Толщина полученных пленок составляла 20 и 400 nm. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) наряду с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связями в образцах было обнаружено наличие углеродной связи с  $sp^1$ -гибридизацией [7], поэтому пленки были классифицированы как карбиносодержащие. Методом комбинационного рассеяния [8] получена карта пространственного распределения цепочечных структур в образцах с микронным разрешением.

В качестве экспериментальных методов в настоящей работе использованы методы фотоэлектронной эмиссии (OSEE) (рис. 1, *a*) и контактной разности потенциалов (КРП, метод Кельвина, рис. 1, *b*). Выполнены измерения работы выхода и других параметров энергетической структуры цепочечных углеродных покрытий в вакууме и воздушной среде.

Установка для зондовых измерений КРП на воздухе APS02 фирмы KP Technology показана на рис. 1, *b*.

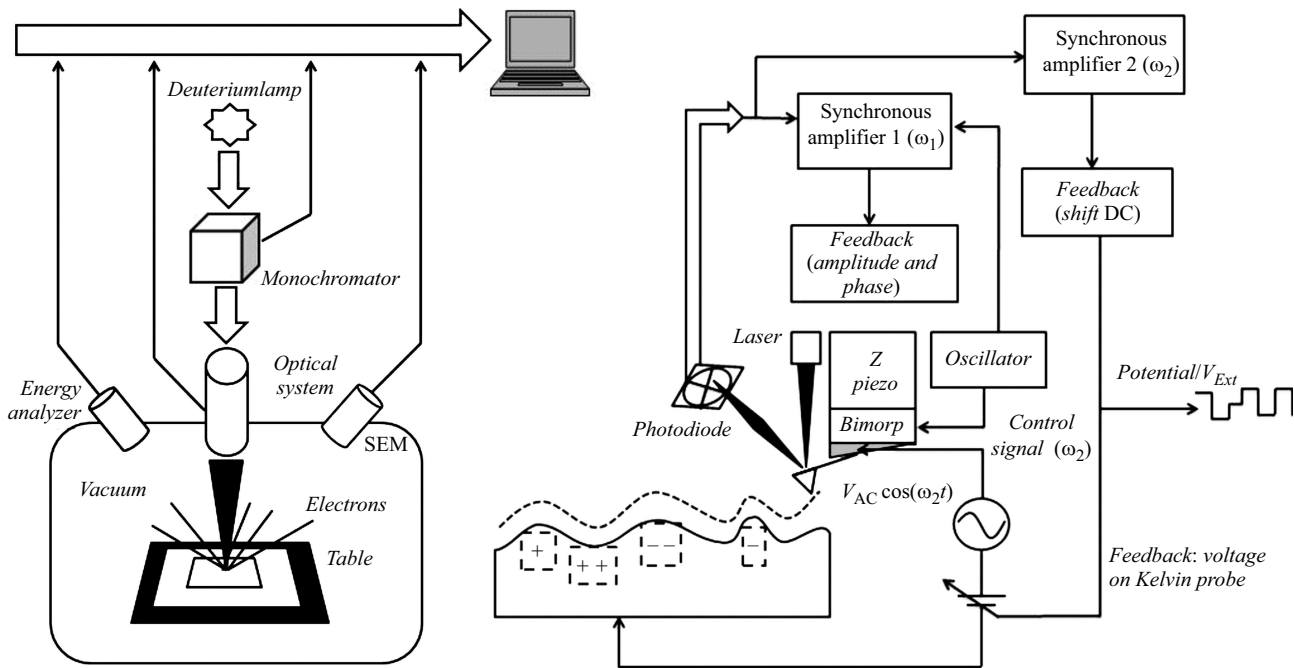


Рис. 1. Схема: *a* — спектрометра OSEE, *b* — метода зонда Кельвина.

Таблица 1. Энергетические характеристики поверхности углеродных пленок по данным AVS

Образцы ЛЦУ	Контактная разность потенциалов, meV	Уровень Ферми, eV	PE, eV	Работа выхода, eV
на меди (400 nm)	131	4.82	4.88	4.821
на меди (20 nm)	156	4.84	5.07	4.846
на кремнии (400 nm)	140	4.83	5.00	4.830
на кремнии (20 nm)	133	4.82	5.09	4.823

Во время измерений спектров фотоэмиссии (APS) [9,10] образцы с пленками ЛЦУ устанавливались на круглой алюминиевой пластине с возможностью перемещения в трех направлениях. Зонд, имеющий наконечник из золотого сплава диаметром 2 mm, располагался вертикально над образцом.

Зонд калибровали по эталону из золотой фольги, контактная разность потенциалов (КРП) зонда была на 114 mV ниже, чем у эталона. Метод APS использовался для определения энергетического положения валентной зоны образцов. С этой целью производилось сканирование в УФ диапазоне от 180 до 340 nm (6.9–3.6 eV) аналогично работе [11]. Для обеспечения контакта с верхней поверхностью образцов применялся медный зажим. Измерения проводились в одной точке в центральной области образцов. Определения работы выхода/положения валентной зоны выполнены с использованием линейной экстраполяции экспериментальных данных.

Опытный образец спектрометра оптический стимулированной электронной эмиссии использован для измерений спектральной зависимости электронной эмиссии при варьировании температуры в интервале 20–400°C

(рис. 1, *a*). Излучение от дейтериевой лампы фокусировалось оптической системой в световой зонд и вызывало эмиссию низкоэнергетических электронов с поверхности образца. Поток электронов регистрировался в режиме счета вторичным электронным умножителем (SEM). Спектры фотоэлектронной эмиссии, полученные в наших экспериментах, были нормированы относительно светового потока источника. Спектральная ошибка спектрометра составляла менее 0.03 eV, в то время как ошибка регистрации интенсивности не превышала 5%.

Дополнительная погрешность, вызванная нестационарностью OSEE, была ниже интенсивности фона и на 2–3 порядка ниже величины полезного сигнала. Полученные неселективные спектральные зависимости были обработаны с использованием оригинального программного обеспечения „OSEE-fitter“ [12].

Результаты измерений APS на воздухе для тонких углеродных покрытий на различных подложках показаны на рис. 2. Слабая зависимость интенсивности эмиссии от типа подложки наблюдается только для толстых пленок (400 nm), кривые для тонких пленок фактически совпадают.

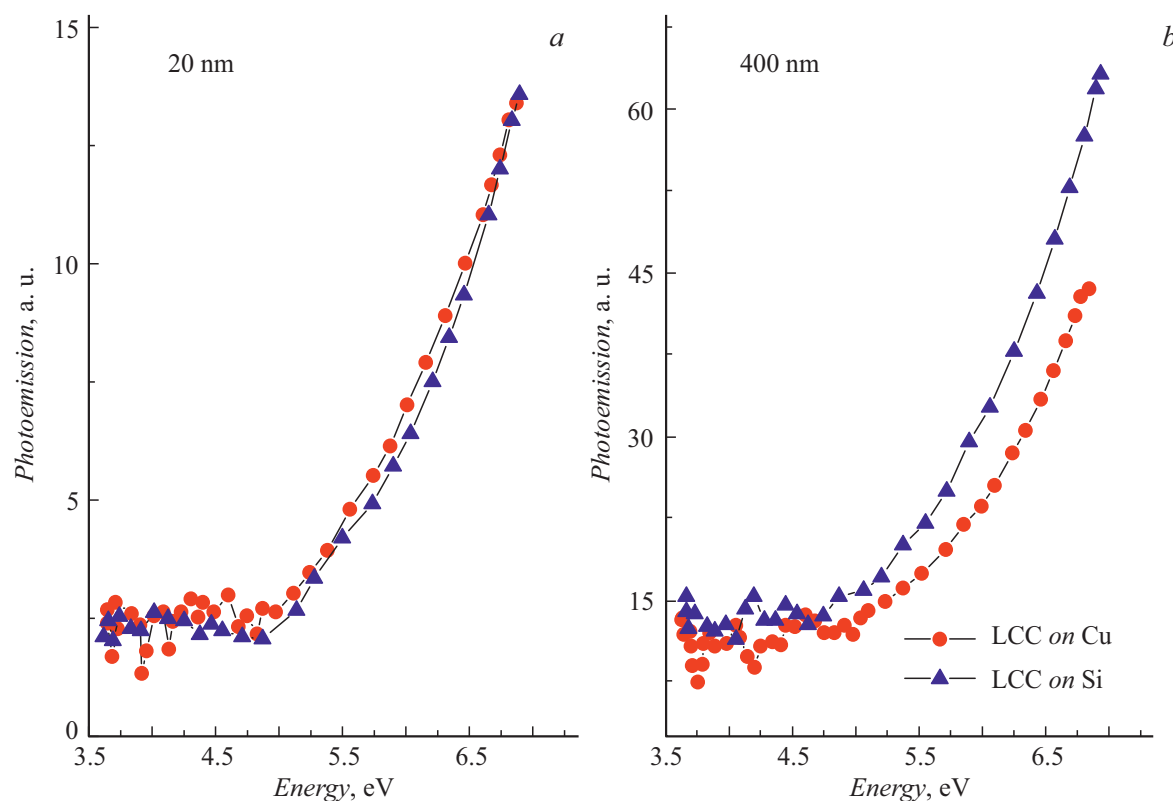


Рис. 2. Результаты APS, полученные для пленок ЛЦУ толщиной 20 (a) и 400 nm (b) на медной и кремниевой подложках.

По результатам многократных измерений была определена средняя контактная разность потенциалов, рассчитаны положения уровня Ферми и работа выхода. Данные, полученные методом APS для всех образцов, приведены в табл. 1. Установлено, что положение уровня Ферми практически неизменно ( $4.83 \pm 0.01$  eV) для всех исследованных образцов. Положение валентной зоны образцов пленок на Cu- и Si-подложках меньше при толщине пленки 400 nm по сравнению с тонкой пленкой (20 nm). Разница в положении валентной зоны составляла 0.19 eV для пленок на Cu и 0.9 eV для пленок на Si.

Результаты исследований вакуумной OSEE для тонкого углеродного покрытия при комнатной и повышенной ( $100^\circ\text{C}$ ) температурах показаны на рис. 3. Как и в случае APS, существенное различие кривых наблюдается для толстых пленок, что может быть связано с зависимостью работы выхода ЛЦУ от температуры.

Для обработки эмиссионных спектров использован степенной закон Кейна [13], хорошо описывающий высокоэнергетическое возбуждение OSEE:

$$I = A(h\nu - \Phi)^n, \quad (1)$$

где  $A$  — параметр аппроксимации,  $\Phi$  — работа выхода электрона,  $n$  — степенной коэффициент, который связан с доминирующим типом электронных переходов.

Эмиссию в диапазоне 5.5–6.2 eV (рис. 3) можно связать с оптическими переходами между состояниями

Таблица 2. Значения работы выхода углеродных пленок по результатам измерений OSEE

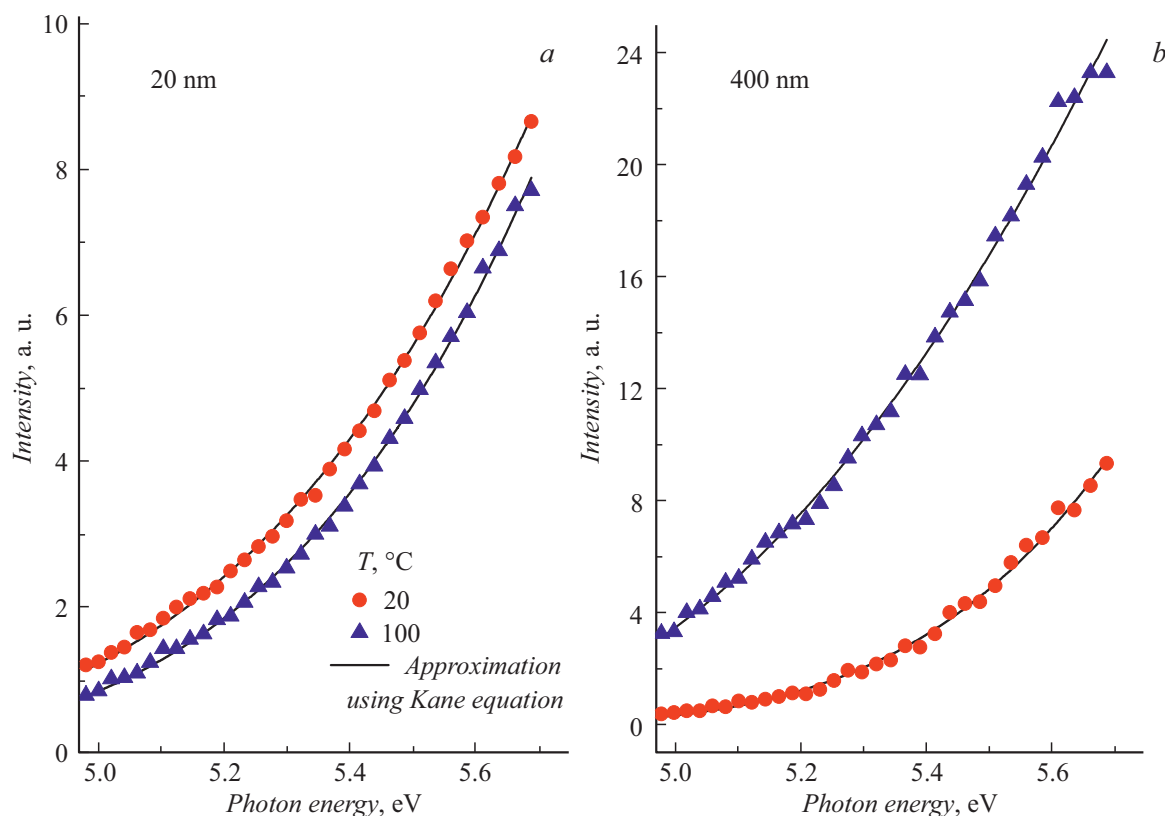
Температура, $^\circ\text{C}$	ЛЦУ 20 nm $\Phi$ , eV	ЛЦУ 400 nm $\Phi$ , eV
20	3.67	4.46
100	3.85	4.52

ЛЦУ и последующим тепловым выходом электронов в вакуум.

Параметры аппроксимирующих кривых OSEE приведены в табл. 2. При обработке экспериментальных данных были получены значения степенных коэффициентов  $n = 2.1–3.0$ , что указывает на участие в процессе эмиссии как прямых, так и непрямых оптических переходов.

Тонкие пленки ЛЦУ демонстрируют достаточно стабильное значение вблизи  $n = 2.7$  во всем интервале температур. Это означает, что электронная эмиссия в основном обусловлена непрямыми переходами между поверхностными энергетическими зонами с участием фоновых процессов [13]. Из табл. 2 видно, что значение  $\Phi$  варьирует от 4.0 до 4.5 eV для образцов пленок толщиной 400 nm, при этом величина работы выхода меньше на 0.1–0.2 eV для пленок толщиной 20 nm.

Известно [5,6], что структура тонкой пленки в пределах 20 nm более совершенна и в меньшей степени зависит от типа подложки, чем в случае толстых по-



**Рис. 3.** Аппроксимация высокоэнергетической части спектров OSEE для карбинодержащих пленок толщиной 20 (a) и 400 nm (b) на медной подложке с использованием уравнения Кейна.

крытий ЛЦУ. Данный факт подтверждается результатами OSEE- и APS-измерений. Для пленок толщиной 400 nm интенсивность эмиссии электронов демонстрирует более выраженную зависимость от типа подложки и температуры. В то же время величина работы выхода в обоих случаях слабо зависит от внешних факторов и обусловлена распределением заряда вблизи концов цепочек.

Известно, что преимуществом одномерных углеродных цепей (карбина) является низкая работа выхода (порядка 0.4 eV) [13], что противоречит полученным в настоящей работе значениям, достигающим 4.8 eV. Существуют, по крайней мере, две возможных причины столь значительного различия. Во-первых, исследуемые карбинодержащие пленки представляют собой композит из фазовых включений с  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp^1$ -связями [9]. Иначе говоря, в OSEE- и APS-измерениях регистрируется усредненное значение работы выхода. С другой стороны, согласно данным [14], аномально низкое значение потенциального барьера на поверхности реализуется только при малом межэлектродном расстоянии в сильном поперечном электрическом поле.

Таким образом, в настоящей работе методами вакуумной фотоэлектронной эмиссии и атмосферной фотоэмиссионной спектроскопии установлено, что работа выхода электрона слабо зависит от толщины углеродных пленок

на подложках, что указывает на близость работ выхода подложки и углеродного покрытия. Для тонких пленок (20 nm) значительный вклад в эмиссию обусловлен приповерхностными атомами подложки. В то же время интенсивность эмиссии электронов в случае толстых пленок (400 nm) слабо зависит от типа подложки и резко возрастает с повышением температуры эксперимента.

Совокупность полученных спектральных и температурных зависимостей свидетельствует об информативности методов OSEE и APS для оценки качества углеродных покрытий на подложках.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 3.1485.2017/4.6 при поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006.

### Благодарности

Авторы благодарны проф. В.Д. Кочакову за помощь в подготовке пленок ЛЦУ, а также Iain Baikie за помощь в измерениях фотоэлектронной эмиссии при атмосферном давлении.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Mingjie L.* // ACS Nano 2013. Vol. 7. P. 10075–100082. <https://doi.org/10.1021/nn404177r>
- [2] *Christopher B., Goldman N.* // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119. P. 21605–21611. <https://10.1021/acs.jpcc.5b03781>
- [3] *Bitao P.* // Sci. Adv. 2015. Vol. 1. e1500857. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500857>
- [4] *Сладков А.М., Касаточкин В.И., Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П.* Диплом на открытие № 107. Б.И. 1972. № 6.
- [5] *Kudryavtsev Yu.P., Guseva M.B., Babaev V.G.* // Carbon. 1992. Vol. 30. P. 213–221.
- [6] *Luth H.* Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. Heidelberg: Springer, 2010. 586 p.
- [7] *Зацепин А.Ф., Бунтов Е.А., Зацепин Д.А., Бокизода Д.А., Гусева М.Б., Вяткина С.П., Касьянова А.В.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2018. Т. 9. № 1. С. 94–98.
- [8] *Buntov E.A., Zatsepin A.F., Slesarev A.I., Shchapova Yu.V., Challenger S., Baikie I.* // Carbon. 2019. Vol. 152. P. 388–395.
- [9] *Harwell J.R., Baikie T.K., Baikie I.D., Payne J.L., Ni C., Irvine J.T.S., Turnbull G.A., Samuel I.D.W.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. Vol. 18. N 29. P. 19738–19745.
- [10] *Rietwyk K.J., Keller D.A., Majhi K., Ginsburg A., Priel M., Barad H.-N., Anderson A.Y., Zaban A.* // Adv. Mater. Interfaces. 2017. Vol. 4. N 16. P. 1700136.
- [11] *Baikie I.D., Grain A.C., Sutherland J., Law J.* // Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 323. P. 45–53.
- [12] *Бунтов Е.А., Зацепин А.Ф.* Реестр программ для электронно-вычислительных машин. № 2008614289. 2008.
- [13] *Kane E.O.* // Phys. Rev. 1962. Vol. 127. P. 131–141.
- [14] *Праздников Ю.Е., Божко А.Д., Гусева М.Б., Новиков Н.Д.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физ. астрон. 2004. № 5. С. 37–41.