

05;10;11;12

## Энергораспределение автоэлектронов из углеродного нанокристалла

© В.М. Лобанов,<sup>1</sup> Ю.М. Юмагузин<sup>2</sup><sup>1</sup> Башкирский государственный аграрный университет,  
450001 Уфа, Россия<sup>2</sup> Башкирский государственный университет,  
450074 Уфа, Россия  
e-mail: bgau@soros.bashedu.ru

(Поступило в Редакцию 10 мая 2001 г. В окончательной редакции 14 января 2002 г.)

С помощью полевого электронного микроскопа и дисперсионного энергоанализатора автоэлектронов исследовались углеродные нанокристаллы, содержащиеся в углеродном ПАН волокне. Обнаружен переход эмиттирующих нанокристаллов во второе стабильное состояние, соответствующее почти на порядок меньшему току эмиссии и энергораспределению автоэлектронов с дополнительным низкоэнергетическим максимумом. Прогрев образцов при 750°С восстанавливал исходные энергораспределения автоэлектронов и вольт-амперные характеристики нанокристаллов. Оценивалась ширина запрещенной зоны нанокристаллов.

### Введение

Появление в 70-е годы технологий изготовления тонких углеродных волокон стимулировало широкие исследования с целью создания углеродного автокатада, обладающего высокой температурой плавления, адсорбционной инертностью к остаточным газам в вакууме, высокими электропроводностью и механической прочностью. Но возникшие на этом пути трудности не удалось преодолеть до сих пор: 1) получение острия с гладкой поверхностью и регулярным изображением; 2) энергоанализ автоэлектронов показал существование энергораспределений двух видов: нормального, объяснимого в рамках модели свободных электронов, и широкого с двумя максимумами. Исследования энергоанализа автоэлектронов осложнялись гетерогенностью состава углеграфитовых эмиттеров — одновременным присутствием кристаллической и аморфной фаз углерода. Не удалось связать вид энергораспределения с фазовым состоянием зондируемой области эмиттера, учесть зонную структуру этой области. О нанокристаллах углеграфитовых материалов известно, что они обладают запрещенной зоной, ширина которой уменьшается от 0.5–0.3 до < 0.01 eV с ростом температуры термообработки от 600 до 2300°С и увеличением размеров нанокристаллов от ~ 1.5 до ~ 15 nm [1].

В настоящей работе объектом исследований служило углеродное ПАН волокно (углеродное волокно, приготавливаемое из синтетического полиакрилонитрильного волокна) с температурой отжига 900°С. Базисные плоскости содержащихся в нем нанокристаллов ориентированы вдоль оси волокна, размеры нанокристаллов 1.5–8 nm, ширина их запрещенной зоны лежит в пределах 0.15–0.03 eV [1,2].

### Условия эксперимента

Исследуемое волокно длиной ~ 1 mm крепилось аквадагом к узкой полоске танталовой фольги, приваренной к вольфрамовой дужке и после сушки прогревалось

в вакууме при температуре 750°С, определявшейся с помощью оптического пирометра. Полученный автокатод через шлюзовое устройство вводился в сверхвысоковакуумную камеру УСУ-4, оборудованную полевым электронным микроскопом-проектором Мюллера и электростатическим дисперсионным энергоанализатором, вторично-электронный умножитель которого работал в режиме счета импульсов.

После шлюзования в условиях технического вакуума проводилась „формовка“ эмиттера доведением величины полного тока эмиссии до ~ 150 μА, позволявшая выделить нанокристаллы на эмиссионной поверхности волокна за счет распыления аморфного углерода ионами остаточных газов [3]. Наблюдавшаяся на экране микроскопа картина свидетельствовала об интенсивной эмиссии электронов со всего торца углеродного волокна. На зондирующее отверстие энергоанализатора выводилось отдельное яркое пятно. В сверхвысоком вакууме эмиссионная поверхность образца дополнительно очищалась прогревом вольфрамовой дужки до 750°С (поверхность углеграфитовых материалов практически полностью очищается при температуре ≈ 650°С [4]). Измерения энергораспределения автоэлектронов (ЭРА) проводились по методике, изложенной в [5], положение уровня Ферми определялось по эталонному вольфрамовому эмиттеру. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) зондового тока строились по значениям тока электронов, проходившего через энергоанализатор, и соответствующим значениям анодных напряжений  $U_a$ .

### Результаты эксперимента

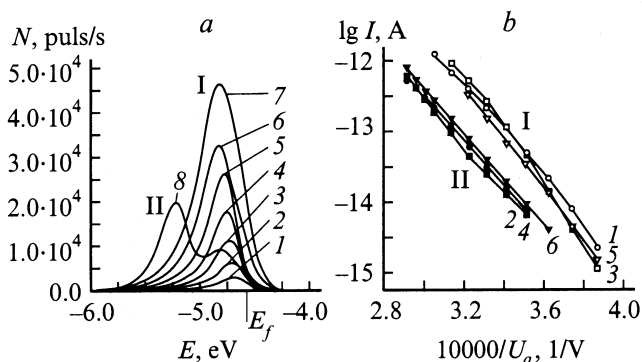
После прогрева эмиттера в сверхвысоком вакууме зондовый ток обладал стабильностью достаточной для проведения измерений ЭРА. На рис. 1,а показано изменение ЭРА, происходившее с увеличением анодного напряжения: энергораспределение смещалось в область низких энергий с шагом, пропорциональным шагу

увеличения  $U_a$ . Это смещение ЭРА в область низких энергий сопровождалось сильным уширением его высокоэнергетического края. После сканирования ЭРА при  $U_a = 3980$  V произошло резкое уменьшение яркости эмиссионного пятна и величины тока эмиссии, повторное сканирование ЭРА обнаружило дополнительный низкоэнергетический максимум, расположенный на  $\sim 0.45$  eV ниже основного.

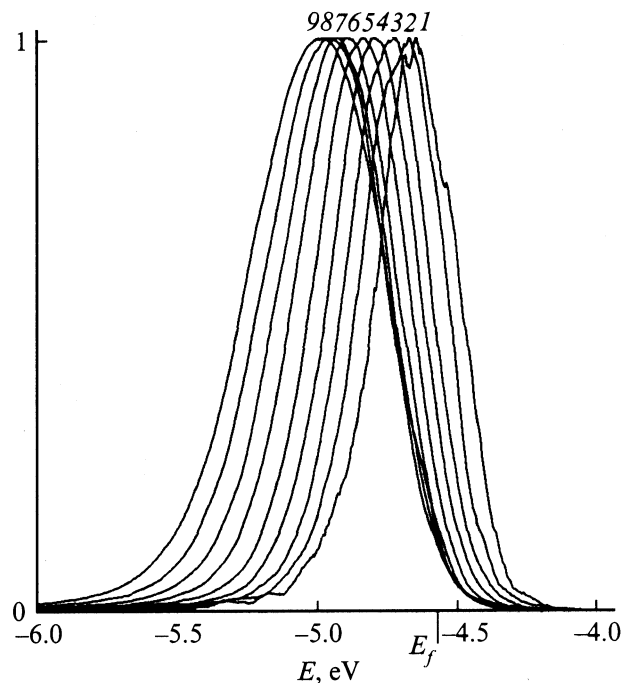
В ходе исследования приготовление образцов было дополнено еще одним этапом, который выполнялся после формовки в техническом вакууме: в условиях сверхвысокого вакуума поверхностный слой автокатода несколько раз срывался импульсами тока величиной  $\sim 130$   $\mu$ A до получения однородного, стабильно эмиттирующего яркого пятна в центральной части эмиссионного изображения. Это пятно затем выводилось на зондирующее отверстие энергоанализатора.

После прогрева в сверхвысоком вакууме ЭРА второго образца имело один максимум и с ростом  $U_a$  равномерно смещалось в область низких энергий. Так же как и у первого образца, наблюдалось сильное уширение высокоэнергетического края, а при  $U_a = 3980$  V произошло резкое уменьшение эмиссионного тока и яркости эмиссионного пятна и в энергораспределении автоэлектронов появился дополнительный низкоэнергетический максимум на  $\sim 0.45$  eV ниже основного. С уменьшением  $U_a$  относительная величина низкоэнергетического максимума в ЭРА уменьшалась и энергораспределение равномерно смещалось в высокоэнергетическую область.

Прогрев образца при  $750^\circ$  приводил к восстановлению исходных ЭРА в ВАХ зондового тока, но после подъема  $U_a$  до 3800 V, а после третьего прогрева лишь до 3700 V вновь происходило падение зондового тока, а в ЭРА появлялся дополнительный низкоэнергетический максимум на  $\sim 0.45$  eV ниже основного. Результатом проведенных измерений стали пары 1-2, 3-4 и 5-6 вольт-амперных характеристик зондового тока, представленные на рис. 1, b, соответствующие ЭРА с одним (I) и двумя (II) максимумами (рис. 1, a).



**Рис. 1.** Увеличение  $U_a$  вызывало смещение ЭРА в область низких энергий, при  $U_a = 3980$  V происходил ЭРА I  $\rightarrow$  ЭРА II (a) и вольт-амперные характеристики нанокристалла ВАХ I и ВАХ II, соответствующие ЭРА I и ЭРА II (b). a —  $U_a = 3620$  (1); 3680 (2); 3740 (3); 3800 (4); 3860 (5); 3920 (6); 3980 (7, 8).



**Рис. 2.** Шаг смещения вершины и низкоэнергетического края ЭРА из углеродного нанокристалла пропорционален шагу увеличения анодного напряжения.  $U_a = 2800$  (1), 2900 (2), 3000 (3), 3100 (4), 3200 (5), 3300 (6), 3400 (7), 3500 (8), 3600 (9).

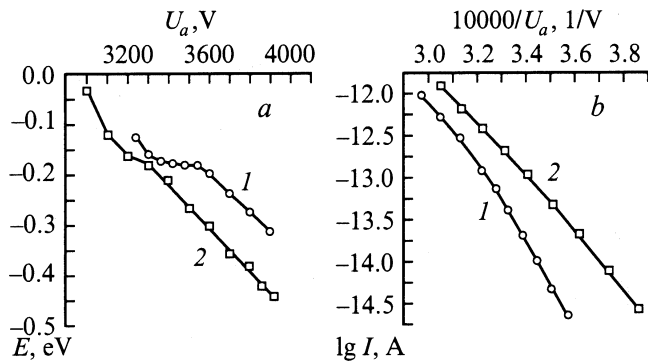
Переход (I  $\rightarrow$  II) происходил при достижении некоторого характерного для каждого образца значения анодного напряжения. При этом в ЭРА появлялся дополнительный низкоэнергетический максимум на 0.45 eV ниже основного, а ВАХ зондового тока переходила в нижнее положение. Прогрев образцов при  $750^\circ$  C возвращал ЭРА и ВАХ в исходное состояние, приводил к переходу (II  $\rightarrow$  I).

Для проверки соответствия шага смещения энергораспределения автоэлектронов шагу изменения анодного напряжения  $U_a$  проводились специальные измерения ЭРА после длительного прогрева образца и перестройки режима ВЭУ энергоанализатора. Результаты этих измерений представлены на рис. 2.

## Обсуждение результатов

Полученные результаты указывают на взаимосвязанное существование энергораспределений автоэлектронов из углеграфитовых катодов с одним и двумя максимумами.

ЭРА I имели образцы после прогрева при  $T = 750^\circ$  C в отсутствие электрического поля. ЭРА II появлялся во время токоотбора при достижении анодным напряжением некоторого порогового значения. Переход ЭРА I  $\rightarrow$  ЭРА II сопровождался падением зондового тока почти на порядок. Падению зондового тока и переходу ЭРА I  $\rightarrow$  ЭРА II предшествовало смещение энер-



**Рис. 3.** Смещение вершины ЭРА I образцов 1 и 2 относительно уровня Ферми (a) и ВАХ зондового тока образцов 1 и 2, соответственно ЭРА I (b).

гораспределения в область низких энергий с шагом, пропорциональным шагу увеличения анодного напряжения  $U_a$ . Подобный характер смещения ЭРА в случае с полупроводниковыми эмиттерами свидетельствует о проявлении эффекта Зинера [6].

Для появления заметного туннелирования электронов из валентной зоны в зону проводимости в полупроводнике с шириной запрещенной зоны  $\Delta E_g \approx 1 \text{ eV}$  требуются электрические поля напряженностью  $\sim 10^9 \text{ V/m}$ , для  $\Delta E_g \approx 0.1 \text{ eV}$  соответствующая напряженность поля составляет  $\sim 3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ . В нашем эксперименте падение напряжения на эмиттирующем углеродном нанокристалле, отсчитанное по смещению вершины ЭРА (рис. 3, a) при низких  $U_a$  до выхода смещения на линейный участок, достигало  $\sim 150 \text{ mV}$ , что в нанокристаллах ПАН волокна размерами  $1.5\text{--}8 \text{ nm}$  создает электрические поля напряженностью  $10^7\text{--}10^8 \text{ V/m}$ , вполне достаточной для туннелирования электронов из валентной зоны нанокристалла в его зону проводимости.

Для полупроводниковых эмиттеров известно, что падение напряжения на эмиттере, соответствующее линейному участку ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма (при низких анодных напряжениях), приблизительно равно ширине его запрещенной зоны. Оценка падений напряжения на исследованных образцах по нелинейным участкам графиков смещения (рис. 3, a), соответствующим линейным участкам ВАХ (рис. 3, b), дает нижние пределы ширины запрещенной зоны эмиттирующих нанокристаллов исследованных образцов  $70$  и  $150 \text{ meV}$ .

В исследованиях энергораспределения автоэлектронов из полупроводников основную трудность в получении ЭРА с двумя максимумами, соответствующими дну зоны проводимости и вершине валентной зоны, доставляло влияние поверхностных электронных состояний (ПЭС), локализованных внутри запрещенной зоны [7]. Вклад электронов, эмитирующих с этих ПЭС, в ЭРА оказывался настолько велик, что скрывал истинное распределение электронов по энергиям внутри полупроводника и не позволил получить энергораспределение автоэлектронов с двумя максимумами, однозначно

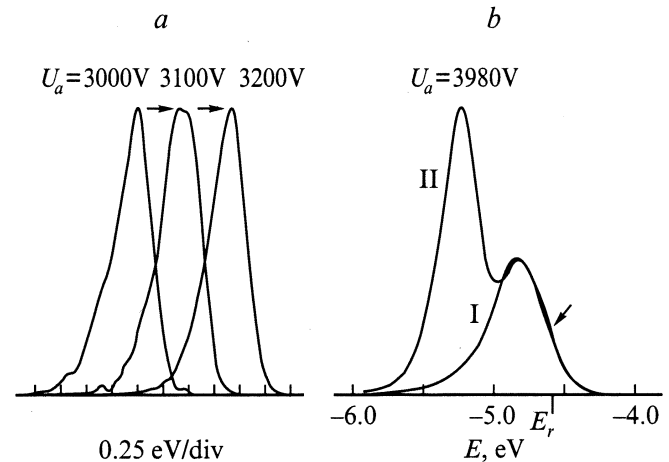
соответствующими дну зоны проводимости и вершине валентной зоны.

На рис. 4, a показано изменение формы вершины ЭРА исследованных образцов при наименьших значениях анодного напряжения. Подобные изменения вершины ЭРА в зависимости от анодного напряжения наблюдались и на других образцах, показывавших при больших значениях анодного напряжения линейное смещение энергораспределения в низкоэнергетическую область ЭРА с широкой вершиной (рис. 4, a), предшествующие началу зинеровского туннелирования электронов, мы относим к ширине потенциального барьера, при которой вершина в равной мере формируется электронами, туннелирующими со дна зоны проводимости и с вершины валентной зоны, и, к сожалению, довольно большим потоком электронов, эмитирующих с ПЭС, локализованных внутри запрещенной зоны и не позволяющих разрешить запрещенную зону в ЭРА. Оценка верхних пределов ширины запрещенной зоны эмитирующих нанокристаллов исследованных образцов по ширине средних ЭРА дает величины соответственно  $100$  и  $150 \text{ meV}$ .

Таким образом, ширина запрещенной зоны эмиттирующего нанокристалла первого образца составила  $\Delta E_g = 70\text{--}100 \text{ meV}$ , второго образца  $\Delta E_g \approx 150 \text{ meV}$ , что вполне соответствует диапазону величин  $\Delta E_g$  углеродных нанокристаллов углеродных материалов, отожженных при  $900^\circ \text{C}$ .

Необходимо отметить, что на протяжении всего исследования линейное смещение ЭРА в область низких энергий с ростом  $U_a$  присутствие эффекта Зинера мы считали критерием того, что зондирующий участок эмиссионной поверхности является поверхностью нанокристалла, а не аморфной части эмиттера.

Необходимо также отметить общие особенности поведения ЭРА I: кроме наблюдавшегося смещения энергораспределения в низкоэнергетическую область с шагом, пропорциональным шагу увеличения  $U_a$ , при наименьших значениях  $U_a$  низкоэнергетический край ЭРА



**Рис. 4.** Изменение формы вершины ЭРА I при наименьших значениях  $U_a$  (a) и наложение высокоэнергетических краев ЭРА I и ЭРА II, измеренных при  $U_a$  перехода I  $\rightarrow$  II (b).

сужался и энергораспределение становилось более симметричным. С ростом  $U_a$  линейному смещению вершины ЭРА соответствовало линейное смещение его низкоэнергетического края, а смещение высокоэнергетического края в область низких энергий при больших значениях  $U_a$  прекращалось и начиналось его уширение в высокоэнергетическую область (рис. 2). Уширение высокоэнергетического края ЭРА подобного характера обычно имеет место при разогреве вольфрамовой дужки электрическим током накала, поэтому уширение высокоэнергетического края ЭРА в данном случае мы отнесли к разогреву электронов и решетки нанокристалла проникающим электрическим полем. Кроме того, при самых больших  $U_a$  темп уширения высокоэнергетического края значительно возрастал. Процесс уширения ЭРА I заканчивался резким уменьшением зондового тока и появлением дополнительного низкоэнергетического максимума, переходом ЭРА I  $\rightarrow$  ЭРА II (рис. 1, a). Хорошее совпадение при наложении высокоэнергетических краев ЭРА I и ЭРА II, измеренных при анодном напряжении перехода I  $\rightarrow$  II  $U_a = 3980$  V (рис. 4, b), показывало, что уширенная форма высокоэнергетического края ЭРА I сохранялась после перехода углеродного нанокристалла во второе стабильное состояние.

С учетом вышеизложенного предлагается следующее объяснение наблюдавшегося изменения энергораспределения автоэлектронов из углеродного нанокристалла.

1) При низких анодных напряжениях зондовый ток составляли в основном электроны, туннелировавшие из валентной зоны и ПЭС запрещенной зоны нанокристалла. Повышение напряжения и проникновение электрического поля в приповерхностную область нанокристалла вызывало изгиб зон и появление зинеровского туннелирования электронов из валентной зоны в зону проводимости, что приводило к увеличению в зондовом токе доли электронов, туннелирующих из зоны проводимости, и вызывало сужение низкоэнергетического края и симметризацию ЭРА.

2) Падение напряжения на эмиттирующем нанокристалле приводило к его джоулеву разогреву и термополевой перестройке, в результате которой на его эмиттирующей поверхности образовывались две группы поверхностных электронных состояний вблизи уровня Ферми, одна из которых располагалась в запрещенной зоне и зоне проводимости, препятствовала эмиссии электронов и уменьшала величину основного максимума ЭРА, а другая, локализуясь в валентной зоне, давала дополнительный низкоэнергетический максимум на 0.45 eV ниже основного. После термополевой перестройки эмиттирующего углеродного нанокристалла доля электронов, туннелирующих из зоны проводимости, в эмиссионном токе нанокристалла уменьшалась.

## Заключение

Исследование углеродных нанокристаллов с помощью дисперсионного энергоанализатора автоэлектронов позволило сопоставить соответствующие ЭРА и ВАХ

нанокристаллов и обнаружить для углеродного нанокристалла, ориентированного базисными плоскостями в направлении эмиссии, два стабильных состояния полевой эмиссии электронов, отличающиеся токами эмиссии почти на порядок и соответствующие ЭРА с одним и двумя максимумами. Процесс перехода эмиттирующего нанокристалла из первого стабильного состояния во второе, сопровождавшийся уменьшением эмиссионного тока и появлением в ЭРА дополнительного низкоэнергетического максимума на  $\sim 0.45$  eV ниже основного, воспроизводился детально на нескольких образцах. Прогрев при  $750^\circ\text{C}$  восстанавливал первоначальные ЭРА и ВАХ нанокристаллов.

Переходу эмиттирующего нанокристалла из первого стабильного состояния во второе предшествовал эффект Зинера, свидетельствующий о наличии узкой запрещенной зоны, ее величина оценена для двух образцов: в пределах 70–100 meV для первого и  $\sim 150$  meV для второго.

## Список литературы

- [1] Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1972. 254 с.
- [2] Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979. 272 с.
- [3] Бондаренко Б.В., Баканова Е.С., Черепанов А.Ю., Шешин Е.П. // РЭ. 1985. Т. 30. № 11. С. 2234–2238.
- [4] Уокер Ф.Л., Аустин Л.Г., Тайтэжен Дж.Дж. // Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. М.: Мир, 1969. 366 с.
- [5] Бахтизин Р.З., Лобанов В.М., Юмагузин Ю.М. // ПТЭ. 1987. № 4. С. 247.
- [6] Сокольская И.Л., Щербаков Г.П. // ФТТ. 1961. Т. 3. Вып. 1. С. 167–175.
- [7] Shepherd W.B., Peria W.T. // Surf. Sci. 1973. Vol. 38. N 2. P. 461–498.