

УДК 539.21:547.31

ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ sp^1 -УГЛЕРОДА

© 2004 г. В. Г. Бабаев¹, М. Б. Гусева¹, Н. Ф. Савченко¹, Н. Д. Новиков¹, В. В. Хвостов¹, П. Флад²

¹Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²TetraNova Ltd, Виклоу, Ирландия

Поступила в редакцию 09.07.2003 г.

Методом импульсно-плазменного ионно-стимулированного осаждения получены двумерно-упорядоченные пленки линейно-цепочечного углерода толщиной 0.1–2000 нм. Атомная структура пленок изучена методом просвечивающей электронной микроскопии. Картина электронной дифракции ориентированных пленок углерода совершенно отлична от картин дифракции всех известных форм углерода. Оже-электронная спектроскопия свидетельствует о том, что эти пленки на 99% состоят из углерода. Плотность электронных состояний в валентной зоне соответствует линейно-цепочечному sp^1 -углероду. Спектры комбинационного рассеяния выявляют две характерные области частот линейного углерода – в области 2000–2500 $см^{-1}$ и вблизи 1540 $см^{-1}$. Предложена модель атомной структуры двумерно-упорядоченного линейно-цепочечного углерода. Эта модель хорошо соответствует данным электронной дифракции и атомно-силовой микроскопии. Пленки характеризуются одноосной текстурой и анизотропной проводимостью. При исследовании в туннельном микроскопе установлено, что пленки обладают туннельной прозрачностью. Представлены результаты исследования электропроводности, оптических свойств, холодной эмиссии, механических и биологических свойств, а также данные по легированию различными элементами и характеристики активных электронных приборов.

ВВЕДЕНИЕ

Впервые линейно-цепочечный sp^1 -углерод (карбин) был синтезирован в 1960 г. в аморфной форме [1]. Путем термического отжига этого материала были получены микрокристаллы карбина размером 100 нм. Начиная с этого момента было предложено много подходов к получению карбина [2], однако во всех случаях были получены только аморфные или плохо упорядоченные пленки и порошки с размером кристаллитов не более 100 нм. Это обстоятельство послужило главной причиной почему до сих пор не существует единой точки зрения о кристаллической структуре карбина и его физических свойствах.

В настоящей работе описывается первый кристаллический материал, основанный на линейно-цепочечном sp^1 -углероде, – двумерно-упорядоченный слоистый линейно-цепочечный углерод (ЛЦУ). В первых экспериментах монокристаллические линейно-цепочечные углеродные пленки были получены методом ионно-стимулированной конденсации углерода в вакууме [3]. Однако этот метод не позволяет производить линейно-цепочечные sp^1 -углеродные пленки с большой скоростью осаждения и требует узкого энергетического диапазона ионов. Метод импульсно-дугового осаждения был разработан для того, чтобы увеличить скорость осаждения пленок sp^1 -углерода [4]. Позже импульсно-дуговая технология была использована для осаждения sp^1 -углерода в сверхвысоком вакууме из сверхзвукового потока газа [5].

В данной работе представлены детальные исследования атомной и электронной структуры sp^1 -углеродных пленок, полученных методом [4]. Доказывается их двумерное упорядочение, соответствующее предложенной структурной модели. Электрические свойства пленок также находятся в соответствии с этой моделью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальная установка представляет собой вакуумную систему, обеспечивающую импульсное осаждение углерода из плазменных сгустков с плотностью ионов 10^{13} – 10^{14} $см^{-3}$ и степенью ионизации 95%. Частота импульсов варьируется в пределах 1–30 Гц, длительность импульса 100 мкс [4]. Рост пленки sp^1 -углерода стимулируется дополнительным облучением ионами Ar^+ . Ионный пучок формируется ионным источником низкого давления. Энергия ионов Ar^+ , облучающих поверхность растущей пленки, варьируется в пределах 0–300 эВ и зависит как от напряжения экстракции, так и от параметров углеродной плазмы. В нижеописанных экспериментах эта энергия была равна 150 эВ. В качестве материалов подложки использовались NaCl (для электронно-микроскопических исследований), Si (для электронной спектроскопии), а также сталь, полимеры, керамика и т.д. Рабочее давление в камере было 10^{-4} Па.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Атомная структура пленок исследовалась в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 100С в режиме микродифракции. Для предотвращения радиационного повреждения пленок электронным пучком дифракционная картина регистрировалась при низкой интенсивности пучка с использованием высокочувствительной видеокамеры с зарядовой связью.

Электронная структура пленок исследовалась методами фотоэлектронной спектроскопии, оже-электронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. Оже-спектры и спектры характеристических потерь энергии электронов снимались на установке MKPIVG Scientific с рентгеновским возбуждением (Al-анод, $h\nu = 1486.6$ эВ) и на установке "Riber" с электронным возбуждением. Остаточное давление в камере спектрометров $3.8 \cdot 10^{-8}$ Па. Спектры записывались в режиме постоянной энергии пропускания $E = 20$ эВ при рентгеновском возбуждении и $E = 50$ эВ при электронном возбуждении. Спектры характеристических потерь энергии электронов получали из хвоста неупругоотраженных электронов 1s-линии углерода, затем, используя преобразования Крамерса-Кронига, вычисляли реальную и мнимую части диэлектрической проницаемости [6]. Структура связей в sp^1 -углероде изучалась также методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) с аргоновым лазером ($\lambda = 484.8$ нм) и He-Ne-лазером ($\lambda = 632.8$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная микроскопия. На рис. 1 представлены типичные картины электронной дифракции от пленок sp^1 -углерода, осажденных на поверхность (100) NaCl. Дифракционная картина от тонкой пленки (толщиной до 60 нм) представляет собой шесть точечных рефлексов, соответствующих гексагональной решетке с параметром $a = 0.49\text{--}0.51$ нм, и демонстрирует высокую степень упорядоченности в пленке (рис. 1а). Картина дифракции от более толстых пленок содержит узкое единственное дифракционное кольцо (рис. 1б), отвечающее межплоскостному расстоянию $d_{100} = 0.415\text{--}0.437$ нм для различных образцов углеродных пленок. При наклонном падении пучка электронов на поверхность пленки дифракционная картина состоит из двух симметричных относительно центра дуг (рис. 1в). Такие особенности дифракции свидетельствуют о том, что структура пленки одноосна и двумерно упорядочена. Поскольку на дифракционной картине отсутствуют максимумы интенсивности высшего порядка, то можно сделать вывод о том, что структура пленки представляет собой произвольно смещенные друг относительно друга слои, состоящие из ко-

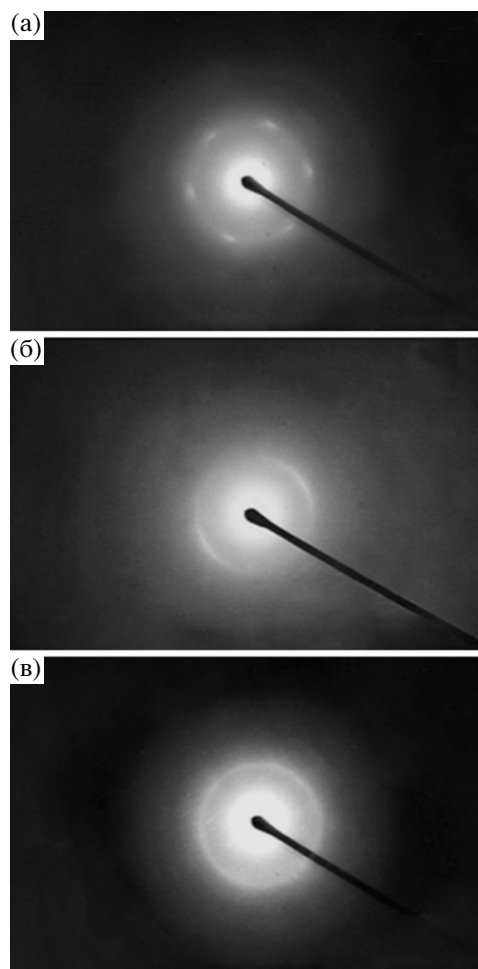


Рис. 1. Картины электронной дифракции от sp^1 -углеродных пленок.

ротких линейных углеродных цепочек [3]. Аналогичная дифракционная картина характерна для пленок Ленгмюра-Блоджетт, которые состоят из слоев цепочечных органических молекул, плотноупакованных в двумерную гексагональную решетку за счет действия слабых ван-дер-ваальсовых сил и ориентированных нормально к поверхности пленки. Необходимо отметить также, что межплоскостные расстояния 0.412–0.456 нм характерны только для sp^1 -фазы углерода [7]. Таким образом, было сделано предположение, что структура пленок sp^1 -углерода подобна многослойным ленгмюровским пленкам. Оже-электронная спектроскопия также подтверждает линейно-цепочечную структуру этих пленок.

Оже-электронная спектроскопия. Оже-электронная спектроскопия является одним из методов исследования электронной структуры валентной зоны и химического состава материалов. Наиболее важная информация о типе химической связи между атомами углерода содержится в положении и форме СКVV-линии оже-спектра углерода.

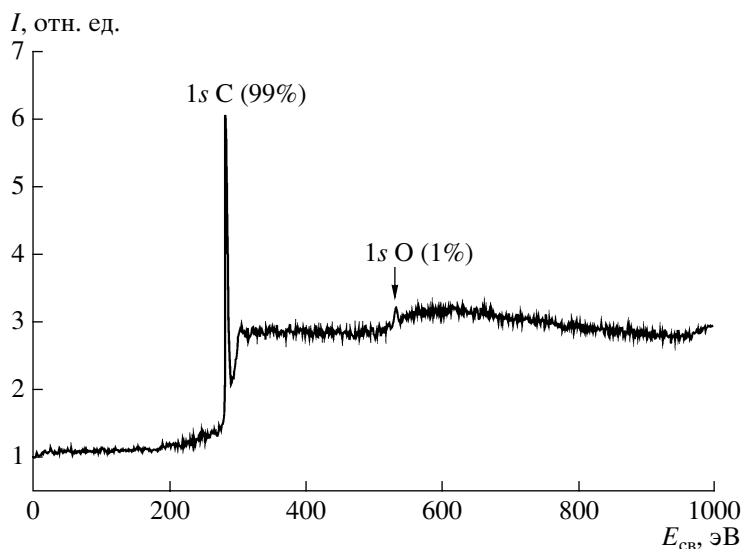


Рис. 2. ЭСХА-спектр sp^1 -углеродной пленки.

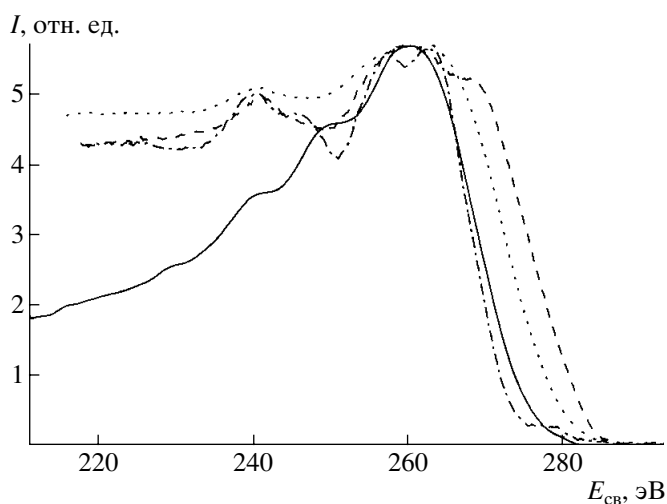


Рис. 3. Форма оже-линии KVV : sp^1 -углеродной пленки (сплошная линия), графита (пунктир), турбоэпитаклированного углерода (точки), алмаза (штрих-пунктир).

На рис. 2 представлен ЭСХА-спектр углеродной пленки, который показывает, что пленка состоит на 99% из углерода и что в процессе осаждения не происходит ее окисления. Форма оже-линии KVV этой пленки показана на рис. 3, где для сравнения даны KVV -линии алмаза, графита и турбоэпитаклированного углерода. Калибровку энергетической шкалы оже-электронных спектров во всех случаях производили, полагая энергию $1s$ -линии углерода равной 284.7 эВ для исключения эффекта зарядки поверхности образца. Как видно из рис. 3, высокоэнергетический край KVV -спектра графита (точечная кривая) наиболее сдвинут в область высоких энергий. Край спектра турбоэпитаклированного углерода ближе всего к графиту и сдвинут относительно него на 3 эВ в сторону низких энергий. KVV -край sp^1 -углерода (сплош-

ная кривая) и алмаза (штрих-пунктир) наиболее сильно сдвинуты в сторону низких энергий (на 5 эВ) относительно графита. Это означает, что уровень Ферми sp^1 -пленки углерода близок к алмазу, однако его электронная структура сильно отличается от алмазной.

На рис. 4 показано распределение плотности электронных состояний в валентной зоне sp^1 -углеродной пленки (сплошная кривая) и графита (пунктир). Для сравнения там же в нижней части рисунка представлены рассчитанные методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) [8] положения уровней энергий электронов для линейных цепочек углерода C_n , $n = 2, 3, \dots, 8$.

Электронная структура графита существенно отличается от структуры одномерного углерода.

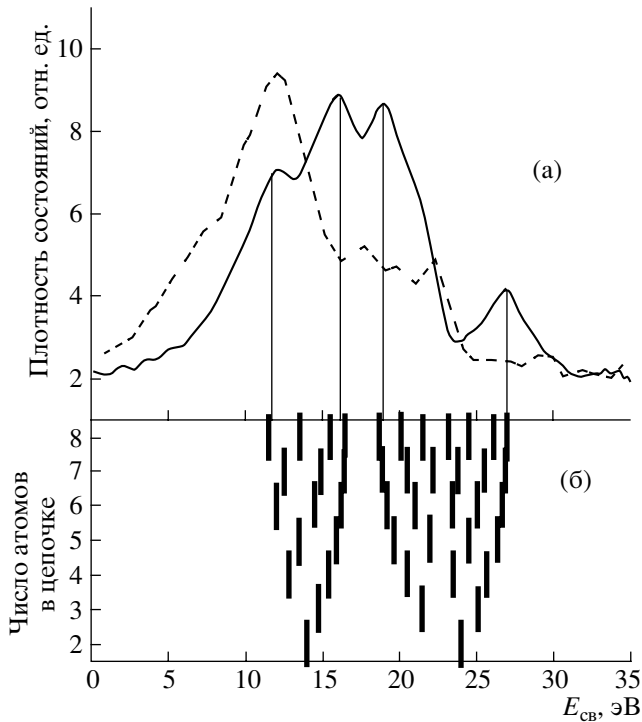


Рис. 4. Распределение плотности электронных состояний в валентной зоне sp^1 -углеродной пленки (сплошная линия) и графита (пунктир) (а) и положения уровней энергии электронов для линейных цепочек углерода C_n (б).

Как видно из рис. 4, все особенности экспериментальной плотности электронных состояний пленки соответствуют расчетным данным для кумуленовой линейной цепочки. Положения экспериментальных максимумов состояний $E_1 = 11$ эВ, $E_2 = 15.5$ эВ, $E_3 = 18$ эВ, $E_4 = 26$ эВ соответствуют нижним и верхним краям π - и σ -зон кумуленовых цепочек углерода ($=C=C=$), содержащих 5–6 атомов, поскольку в одномерном случае максимумы плотности состояний наблюдаются на краях зон. Таким образом, данные электронной спектроскопии подтверждают линейно-цепочечную структуру полученных пленок углерода.

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). На рис. 5а показана фотоэлектронная $1s$ -линия углерода (ноль соответствует энергии связи 285 эВ) с участком спектра неупругорассеянных электронов. Спектр характеристических потерь (штриховая линия) получен после вычитания $1s$ -линии. Потери в этой области энергий (0–40 эВ) обусловлены возбуждением как коллективных (плазменных) колебаний, так и одночастичных (межзонных) переходов. В спектре имеется двойной максимум в области энергий 3–5 эВ и широкий максимум при 22.5 эВ. Первый максимум соответствует межзонным переходам и коллективному возбуждению π -подсистемы (π -плазмон), второй – коллек-

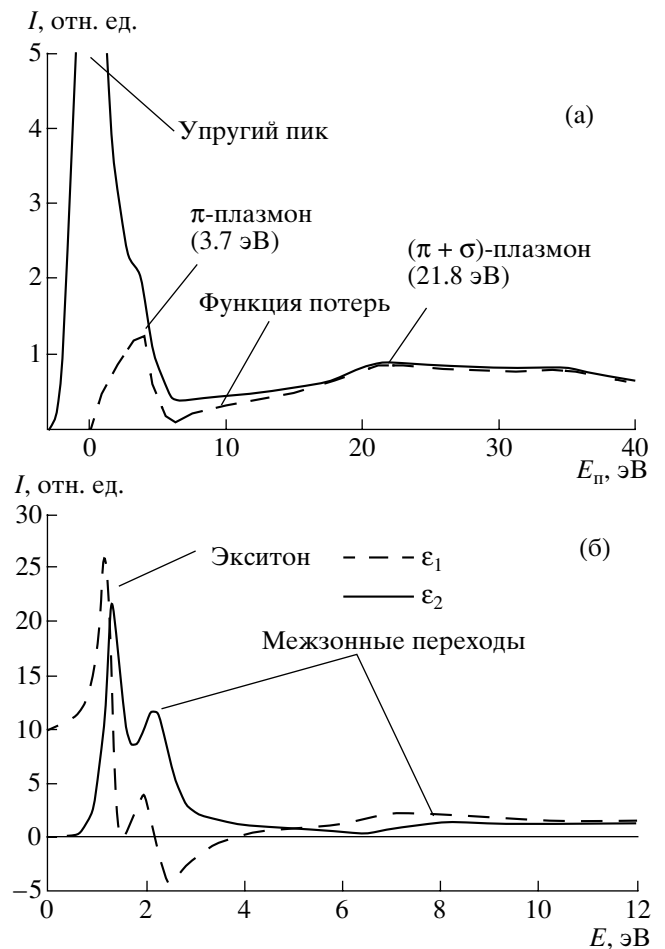


Рис. 5. Спектр характеристических потерь энергии электронов (а) и реальная (ϵ_1) и мнимая (ϵ_2) части диэлектрической функции (б) sp^1 -углеродной пленки.

тивному возбуждению всей электронной подсистемы ($(\pi + \sigma)$ -плазмон). Эти значения энергий хорошо соответствуют известным данным для цепочечных углеводородов (для графита энергия возбуждения π -плазмона 7 эВ, а для $(\pi + \sigma)$ -плазмона 27 эВ). Выделить из функции потерь спектр одночастичных возбуждений можно, используя преобразование Крамерса–Кронига по методике, изложенной в [6].

Нормировка спектра потерь осуществлялась таким образом, чтобы при энергии, близкой к нулю (0.2 эВ) $\epsilon_1 = n^2$, где n – оптический показатель преломления (по данным эллипсометрии показатель преломления исследуемых пленок равен 3.3). Результат преобразования приведен на рис. 5б (штриховая линия – ϵ_1 , сплошная линия – ϵ_2 , точки – спектр потерь). Из рис. 5 видно, что условия возбуждения плазмонов ($\epsilon_1 = 0$ и $\epsilon_2 < 1$) выполняются при энергии 4 эВ. Следовательно, соответствующий максимум в спектре потерь обусловлен возбуждением коллективных колебаний π -электронов цепочки. Спектр одночастичных возбужде-

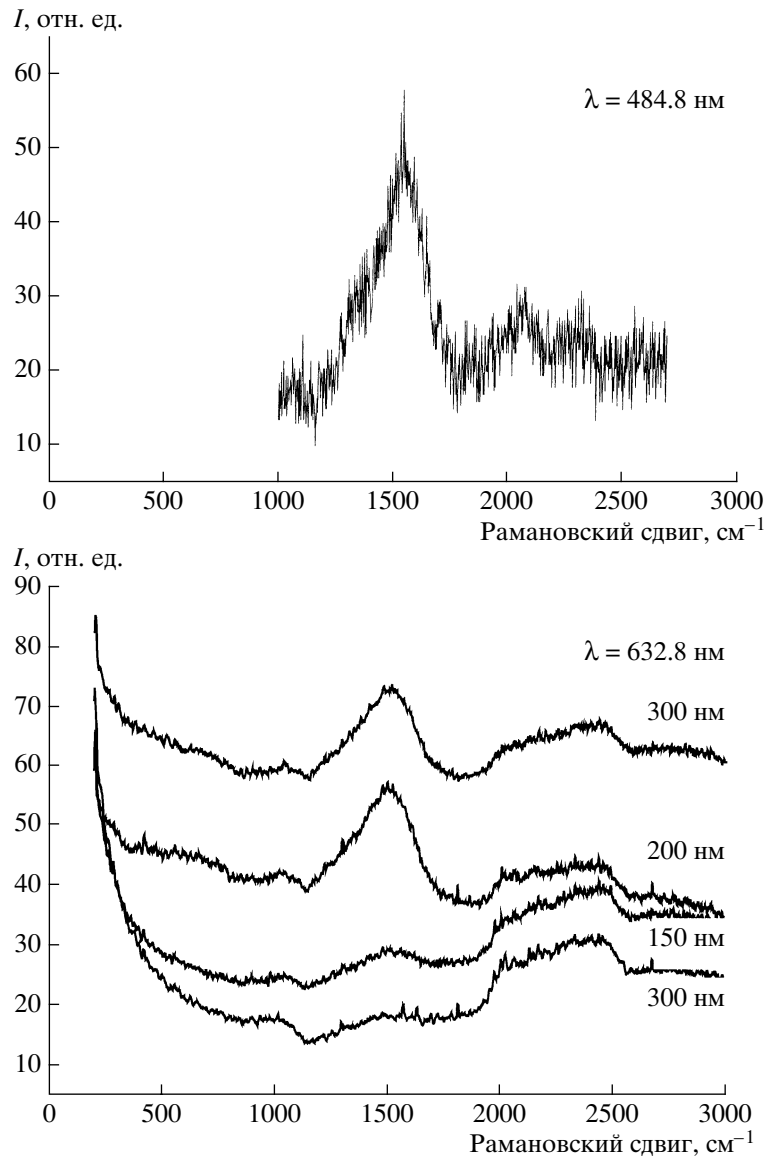


Рис. 6. КР-спектр sp^1 -углеродной пленки для двух длин волн возбуждающего излучения.

ний $\epsilon_2(E)$ имеет узкий пик при энергии 1.3 эВ и максимум при 2.1 эВ. Максимум при 2.1 эВ объясняется переходом электронов с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости. Узкий пик при 1.3 эВ можно объяснить возбуждением экситона с энергией связи 0.8 эВ. Сравнение полученных результатов с исследованиями экситонного поглощения в цепочках полидиацетилена [9] показывает подобие электронной структуры исследуемых пленок и полидиацетилена. В [9] отмечено, что интенсивность экситонного поглощения напрямую связана с качеством кристалла (с отсутствием межцепочечных сшивок).

Таким образом, наличие ярко выраженного экситонного пика при $E = 1.3$ эВ свидетельствует о высоком совершенстве пленки линейного угле-

рода, что хорошо согласуется с данными дифракции электронов для пленки высокоупорядоченного линейно-цепочечного углерода (рис. 1а), полученной в том же диапазоне толщин.

КР-спектроскопия. На рис. 6 представлен КР-спектр углеродной пленки при двух длинах волн лазерного возбуждения: $\lambda = 484.8$ нм и $\lambda = 632.8$ нм. В тонких пленках (100 нм) имеется только один широкий максимум в КР-спектре между 1900 и 2500 см^{-1} . Эта высокочастотная зона соответствует валентным колебаниям sp^1 -цепочек углерода, и в гармоническом приближении частота вычисляется как $\omega_0 = \sqrt{\frac{2k}{m}}$, где k – упругая константа sp^1 -связи, m – масса углеродного атома, и обычно

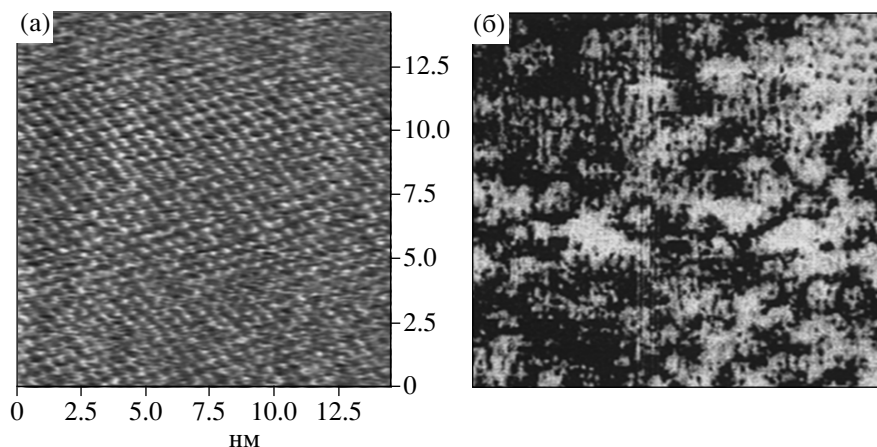


Рис. 7. Изображение sp^1 -углеродной пленки в атомно-силовом (а) и туннельном сканирующем (б) микроскопах.

приписывается области частот $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ [10]. В присутствии волны зарядовой плотности, характеризуемой величиной δq чередования заряда вдоль цепи, частота колебаний становится равной $\omega = \omega_0^2 + \omega_p^2$, где $\omega_p^2 = 4\pi e^2 \delta q N/m$ есть ионная частота. Следовательно, в присутствии волны зарядовой плотности высокочастотная часть колебаний смещается в область больших частот, что и наблюдается на рис. 6. Другой пик при 1523 см^{-1} появляется при большой толщине пленки и может быть отнесен к регулярным зигзагам в цепочках углерода [10].

Атомно-силовая микроскопия. Ориентированные пленки sp^1 -углерода толщиной 4 нм изучались в атомно-силовом микроскопе (АСМ). На рис. 7а показана картина, полученная в АСМ в режиме измерения высоты. Хорошо видна гексагональная решетка, сформированная атомами углерода на концах цепочек. Параметр гексагональной решетки $a = 0.486\text{ нм}$, что, очевидно, находится в хорошем соответствии с данными ПЭМ ($a = 0.49 \pm 0.02\text{ нм}$).

Туннельная микроскопия. Свободная пленка sp^1 -углерода толщиной 27 нм помещалась на пленку золота. Толщина пленки определялась в атомно-силовом микроскопе по высоте ступеньки на краю пленки. На рис. 7б показано изображение поверхности sp^1 -углеродной пленки, полученное в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). Для сравнения справа показано СТМ-изображение пленки золота. В соответствии с АСМ-данными поверхность этой пленки исключительно гладкая. В противоположность данным АСМ, изображение, полученное в СТМ, выявляет структуру, относящуюся к подложке, состоящей из островков золота. Наиболее вероятным объяснением картины СТМ является туннельная прозрачность sp^1 -пленки углерода. Этот эффект имеет ту же природу, что и туннельная проводимость длинных молекул

углеводородов, осажденных на проводящую подложку.

Атомная структура sp^1 -углеродных пленок. В соответствии с данными, полученными различными методами, можно предложить следующую атомную модель пленок sp^1 -углерода (рис. 8). Структура пленок многослойная. Каждый слой состоит из цепочек углеродных атомов в sp^1 -гибридизации, ориентированных нормально к поверхности слоя. Эти цепочки плотно упакованы в

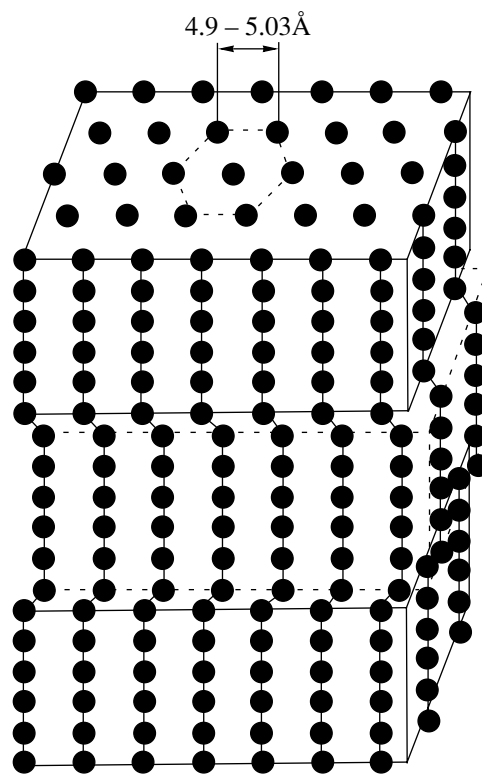


Рис. 8. Модель атомной структуры sp^1 -углеродной пленки.

гексагональную решетку. В соответствии с данными электронной дифракции и исследований в атомно-силовом микроскопе, расстояние между цепочками колеблется в интервале 0.490–0.503 нм в различных образцах. Принимая во внимание, что длина sp^1 -связи в кумулоне равна 0.128 нм, а расстояние между цепочками равно 0.480–0.500 нм, можно вычислить плотность вещества, которая оказывается равной 1.54–1.18 г/см³, что находится в согласии с данными СХПЭ (1.46 г/см³). В соответствии с погасанием рефлексов высших порядков слои случайным образом сдвинуты друг относительно друга. Другими словами, пленка состоит из идентичных цепочек углерода с зигзагами, случайно ориентированных в азимутальном направлении по отношению к оси цепочек под углом α . Таким образом, угол α есть случайная величина. Присутствие зигзагов подтверждается КР-пиком при 1523 см⁻¹. Так как цепочки плотно упакованы, зигзаги соседних цепочек должны быть коррелированными, находиться в одной плоскости и в одном и том же направлении. Анизотропия структуры sp^1 -пленок подтверждается анизотропией ее физических параметров.

Электрофизические свойства. Электропроводность. В соответствии с предлагаемой моделью атомной структуры пленок sp^1 -углерода, проводимость должна быть высокой в направлении осей углеродных цепочек и мала в направлении, перпендикулярном осям цепочек, так как расстояние между цепочками гораздо больше, чем между атомами углерода в цепочке, и, следовательно, вероятность электронных прыжков между цепочками весьма мала.

Проводимость sp^1 -пленок измерялась четырехзондовой методикой с использованием золотых контактов. Толщина пленок была 80 нм. Вертикальное удельное сопротивление пленки оказа-

лось равным 17.7 Ом · м, горизонтальное – $3.2 \cdot 10^6$ Ом · м. Отношение вертикального удельного сопротивления к горизонтальному равно $2 \cdot 10^5$. Это означает, что пленки sp^1 -углерода являются превосходными анизотропными проводниками.

Темновая электропроводность $\sigma(T)$ sp^1 -пленок в направлении, параллельном поверхности, характеризуется сильной зависимостью от температуры и толщины пленок. Существуют две различные области на кривых $\sigma(T)$, построенных в координатах $\ln\sigma(T) - 1/T$. Первая область ($150\text{K} < T < 300\text{K}$) линейная и характеризуется наклоном, который зависит от толщины пленок. При более низких температурах ($70\text{K} < T < 140\text{K}$) механизм проводимости другой, и зависимость $\ln\sigma(T) - 1/T$ нелинейная. Наиболее вероятный механизм проводимости в области высоких температур – термическая активация носителей из состояний в запрещенной зоне в область края подвижности. Энергия активации уменьшается от 0.16 эВ до 0.06 эВ при увеличении толщины пленок от 20 до 100 нм.

Низкотемпературное поведение проводимости соответствует прыжковой проводимости с временной длиной прыжка по электронным состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми, и описывается выражением:

$$\sigma(T) = \sigma \exp(-(T_0/T)^n),$$

где n определяется размерностью зонной структуры образца и равно 1/4 для трехмерного случая и 1/3 – для двумерного. Если $n = 1/2$, то становится существенным кулоновское отталкивание электронов [11]. Электронные состояния вблизи уровня Ферми могут возникать благодаря зигзагам в углеродной цепи.

Легирование sp^1 -углеродных пленок элементами Н, N, Se, Te и S приводит к уменьшению удельного сопротивления в направлении, нормальном поверхности пленки в 100 раз. В то же время оптические измерения показывают, что эффективная оптическая щель пленки увеличивается до 3 эВ.

Методами ЭСХА и ПЭМ показано, что атомы Н и N встраиваются в цепочку, создавая прочные химические связи с углеродными атомами. В то же время атомы S помещаются между цепочками и не образуют химических связей.

Оптические свойства. Рис. 9 иллюстрирует поглощение в ультрафиолетовой и видимой области пленок sp^1 -углерода толщиной 2000 Å, легированных азотом и серой, и нелегированной пленки. Измерения проводились на спектрометре Perkin Elmer в диапазоне 300–900 нм. Край оптического поглощения, наблюдающийся при 850–900 нм, соответствует ширине запрещенной зоны 1.38 эВ и не меняется при легировании.

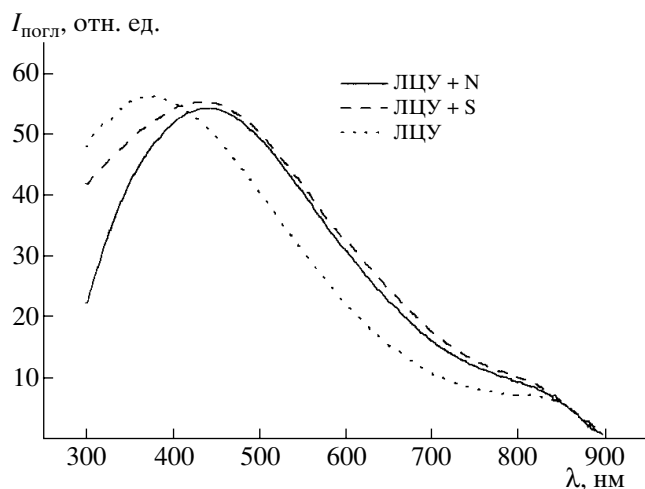


Рис. 9. Спектр оптического поглощения sp^1 -углеродной пленки.

Максимум поглощения при 373 нм (3.33 эВ) в пленке без легирования соответствует возбуждению плазмона в π -зоне. При легировании пленок sp^1 -углерода азотом и серой имеет место изменение плотности электронов в π -зоне, так что абсолютный максимум поглощения на плазмонах сдвигается в область меньших энергий 2.80 эВ (440 нм).

Полевой эффект. На рис. 10а схематически показано поперечное сечение sp^1 -углеродной пленки, осажденной на диэлектрическую поверхность ($2a$ – ширина пленки, h – ее толщина). Если $h \ll 2a$, то нормальная составляющая электрического поля на поверхности выражается соотношением:

$$E_n = \frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}}$$

для $|x| < a$, где x – горизонтальная координата. Значение E_n стремится к бесконечности на краях пленки при $x = \pm a$. Это дает возможность наблюдать полевой эффект непосредственно на краях пленки, если ток протекает в горизонтальном направлении. Альтернативный подход к измерению полевого эффекта – когда ток протекает в вертикальном направлении. В этом случае горизонтальная компонента описывается подобным выражением:

$$E_h = \frac{1}{\sqrt{x^2 - a^2}}$$

для $|x| > a$ и равна нулю для $|x| < a$. Этот случай является более интересным, поскольку здесь ожидается очень высокая электронная подвижность. Однако это требует изготовления контактов истока и стока очень маленьких размеров и узкой области вблизи края, где горизонтальная составляющая поля стремится к бесконечности.

Измерение полевого эффекта проводилось с использованием горизонтального канала тока. Чтобы приготовить проводящий канал, использовалась легированная серой пленка sp^1 -углерода толщиной около 20 нм. Подложкой служил монокристалл Al_2O_3 . Химический состав пленки определялся методом оже-электронной спектроскопии, содержание углерода составляло 94%, серы – 6%. В качестве контактов стока и истока использовались металлические алюминиевые пленки. Электроды затвора осаждались с обеих сторон канала и отделялись от пленки диэлектрической щелью.

Как видно из рис. 10б, электрическое сопротивление пленки зависит от приложенного к затвору напряжения, и, следовательно, проводимость является функцией приложенного электрического поля. Таким образом, пленки sp^1 -углерода проявляют полевой эффект.

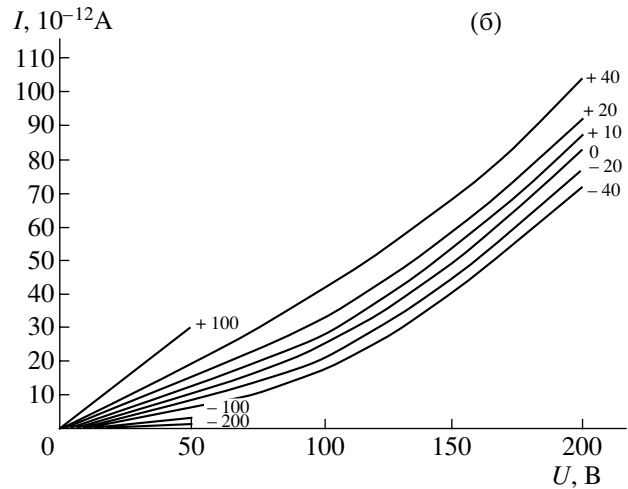
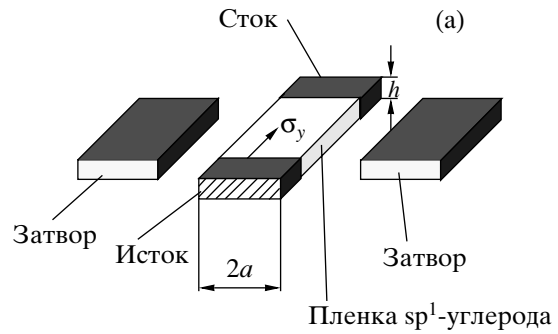


Рис. 10. Сечение sp^1 -углеродной пленки (а) и вольт-амперная характеристика гетероперехода $Al/sp^1-C/p-Si$ (б).

Гетеропереход $Al/sp^1C/p-Si$. Для изготовления гетероперехода использовалась пластина кремния p -типа. Омические контакты получались напылением пленки Al . На рис. 11б показаны вольт-амперные характеристики данного устройства. В отсутствие углеродной пленки вольт-амперная характеристика является линейной. При наличии углеродной пленки вольт-амперная характеристика нелинейная и хорошо аппроксимируется уравнением Шоттки в прямом направлении:

$$I = I_0(e^{-eV/kT} - 1).$$

В обратном направлении вольт-амперная характеристика хорошо аппроксимируется эмиссионным уравнением Фаулера–Нортгейма:

$$I = AV^2 \exp(c/V).$$

Это означает, что исследуемая структура является гетеропереходом.

На рис. 12 представлена энергетическая зонная диаграмма данного гетероперехода, где значение ширины запрещенной зоны в 1.8 эВ sp^1 -углерода взято из данных по оптическому поглощению. Положение потолка валентной зоны 4 эВ sp^1 -углерода определялось методом фотоэлектронной спектроскопии в сверхвысоком вакууме.

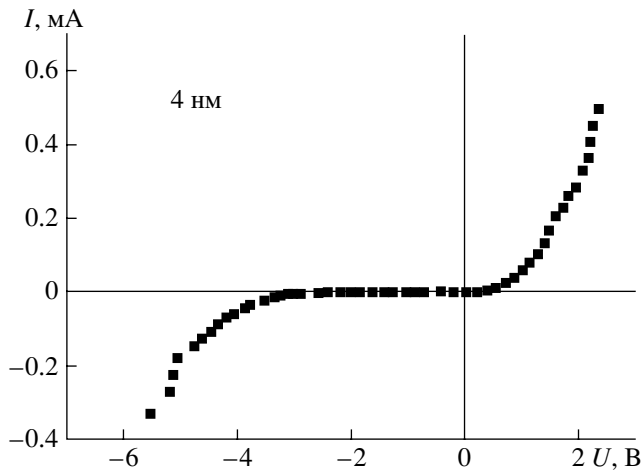


Рис. 11. Вольт-амперные характеристики гетероперехода.

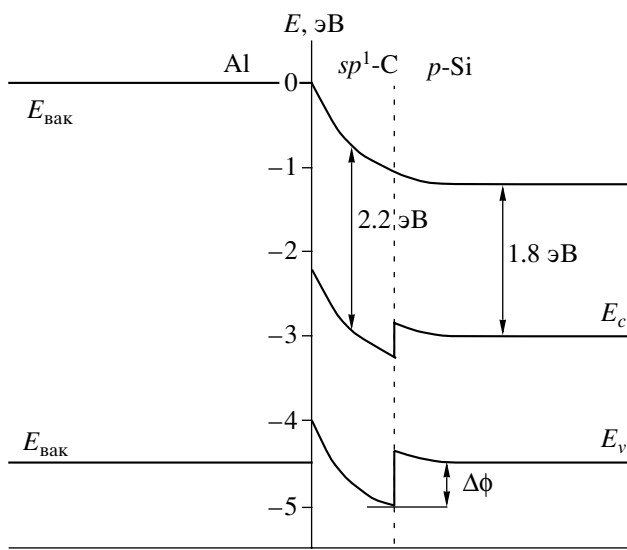


Рис. 12. Энергетическая зонная диаграмма гетероперехода.

В отсутствие углеродной пленки уровень Ферми лежит вблизи края валентной зоны кремния p -типа, что обеспечивает омический контакт. При наличии углеродной пленки формируется барьер Шоттки высотой $\Delta\phi$, зависящей от приложенного напряжения и толщины углеродной пленки. Это приводит к наблюдаемой вольт-амперной характеристике, подобной характеристике диода Шоттки. В обратном направлении туннелирование через углеродную пленку в зону проводимости кремния наблюдается при достаточно высоких электрических полях, когда уровень Ферми алюминия сдвигается выше.

Холодная эмиссия электронов. Поверхность пленки sp^1 -углерода была исследована на предмет холодной эмиссии электронов при приложе-

нии нормального электрического поля. На рис. 13 представлена вольт-амперная характеристика холодного эмиттера вакуумного диода с sp^1 -углеродным катодом при комнатной температуре. Зависимость построена в координатах Шоттки $\log(I) - U^{1/2}$, где U – прикладываемое напряжение. Расстояние между анодом и катодом около 0.3 мм. Как видно из рисунка, эта зависимость хорошо аппроксимируется теоретическим соотношением типа Шоттки:

$$\log(I) = e^{3/2} U^{1/2} / kT,$$

где e – заряд электрона, T – температура катода. Электронная эмиссия Шоттки из этого материала происходит благодаря термическому возбуждению электронов с уровня Ферми над потенциальным барьером. Этот результат ясно показывает, что sp^1 -углеродные пленки хорошо эмиттируют электроны при очень малых прикладываемых электрических полях (10^4 – 10^5 В/см).

Следует заметить, что для описания холодной эмиссии с нанотрубок и других материалов с sp^2 -типом связи обычно используют механизм Фаулера–Нортгейма – квантового туннелирования сквозь барьер. Этот механизм требует значительно большей напряженности приложенного поля и начинается с $E = 10^7$ В/см. Вольт-амперная характеристика в этом случае хорошо описывается соотношением $I \sim E^2 \exp(-C/E)$.

Таким образом, эмиссия с sp^1 -углеродных пленок происходит по совершенно другому механизму и, соответственно, обладает важным преимуществом: она происходит при более низких величинах приложенного напряжения электрического поля.

НОВЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ТЕТРАКАРБОН™

На основе sp^1 -углерода разработан новый углеродный материал – Тетракарбон™ [4], пригодный для различных применений. По своей кристаллической решетке, межатомным расстояниям и атомарной структуре он коренным образом отличается от всех известных углеродных материалов. Любопытно, что в некотором отношении Тетракарбон™ сильно напоминает пленки тубуленов и может быть представлен как предельный случай тубуленовой пленки, состоящей из нанотрубок, диаметр которых равен диаметру атома углерода. Это, в частности, проявляется в том, что зонная структура тубулена состоит из нескольких одномерных подзон. При устремлении к вышеуказанному пределу остается только одна одномерная подзона. Химическая связь между атомами углерода изменяется с sp^2 на sp^1 , и мы получаем фундаментально новую одномерную модификацию углерода с одной одномерной электронной зоной, в то время как тубуленовые пленки являются квазиодномерным материалом, в котором

количество одномерных зон увеличивается при увеличении диаметра нанотрубки. Еще одна общая черта состоит в том, что углеродные цепочки Тетракарбона™ ориентированы нормально по отношению к поверхности пленки, как и в случае тубуленов.

Описанная ранее sp^1 -модификация углерода (карбин) [3] характеризуется иной структурой и была получена только в виде небольших частиц. Еще один известный вариант sp^1 -углерода – молекулярные sp^1 -кристаллы, которые состоят из коротких sp^1 -углеродных цепочек с органическими окончаниями, предотвращающими цепочки от сшивания и, следовательно, от разупорядочения [5]. Таким образом, эти кристаллы состоят не из чистого sp^1 -углерода и легко растворяются во многих органических растворителях, в отличие от Тетракарбона™, который в них не растворим.

Испытания выявили ряд исключительно ценных свойств Тетракарбона™ (таблица). Процесс нанесения Тетракарбона™ происходит при низких температурах (20–200°C), что позволяет покрывать различные полимеры (полиэтилен, полиуретан), эластичные материалы наподобие силикона или резины, полупроводники, металлы, керамику, стекло и другие материалы. Образцы резины, покрытой тетракарбоновой пленкой, были испытаны на растяжение на 300% и многочисленные деформации. Покрытие выдержало эти тесты без каких-либо повреждений или деформаций, никаких трещин или расслоений замечено не было. Фантастическая эластичность и гибкость Тетракарбона™ уникальна и имеет большую практическую ценность. Низкий коэффициент трения (0.1–0.2), гладкая и формоизменяемая поверхность и идеальное сцепление с поверхностью указывает на возможность его широкого применения по механическим показателям. В ходе испытаний Тетракарбон™ удалялся с поверхности только вместе с частицами вещества, составлявшего саму поверхность: адгезия Тетракарбона™ к подложке выше, чем связь атомов в самой подложке.

Характеристики тетракарбонового™ покрытия могут быть изменены в ходе процесса напыления, что позволяет приспособливать покрытие для специального применения.

Биомедицинские эксперименты с использованием Тетракарбона™ показали отсутствие денатурирования белков на его поверхности и исключительно низкий потенциал свертывания крови или, другими словами, прекрасную совместимость с кровью. Рис. 14 показывает скорость свертывания крови на поверхностях различных материалов в сравнении с тетракарбоновой пленкой. Видно, что покрытие поверхности Тетракарбоном™ придает ей исключительную тромборезистентность (превосходит полистерин, являвшийся до настоящего времени лучшим по этим

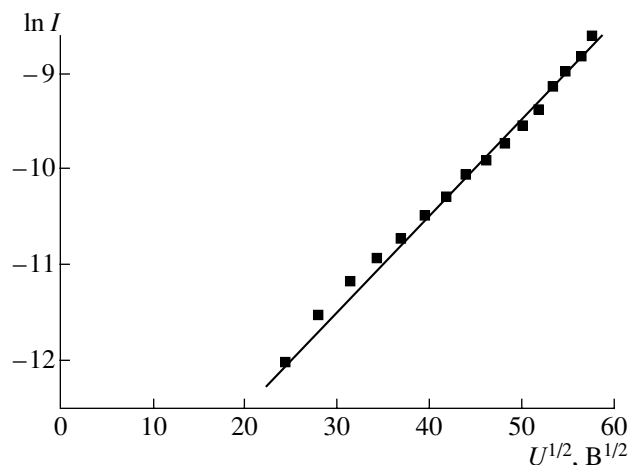


Рис. 13. Вольт-амперная характеристика холодного эмиттера вакуумного диода с sp^1 -углеродным катодом.

показателям) и позволяет улучшить биосовместимость медицинских имплантантов и устройств, уменьшает риск образования тромбов, отторжения имплантанта, развития воспаления. Среди предполагаемых направлений его использования – приборы для сердечно-сосудистой системы, ортопедические и зубные имплантанты, искусственные хрусталики, имплантанты мягких тканей, хирургические иглы и нити.

Свойства Тетракарбона™

Параметр	Его значение
Твердость	Варьируется от 4000 до 9000 HV
Адгезия	Адгезия на большинстве подложек (включая нержавеющую сталь, стекло, силиконовую резину) сильнее связей внутри подложки
Толщина пленки	До 10 мкм (на твердых подложках). Рекомендуемая толщина для большинства применений – 1000–2000 Å
Скорость роста пленки	1000 Å/мин
Покрываемые площади	До 150 × 150 мм. Более крупные предметы могут покрываться при их вращении
Износостойкость	Чрезвычайно высокая, при малых нагрузках износостойкость Тетракарбона™ превосходит алмазоподобные пленки в 2.5 раза
Морфология поверхности	Очень гладкая и однородная поверхность, шероховатость порядка 1 Å
Термическая стабильность	Стабилен до 300°C
Коэффициент трения	0.1–0.2

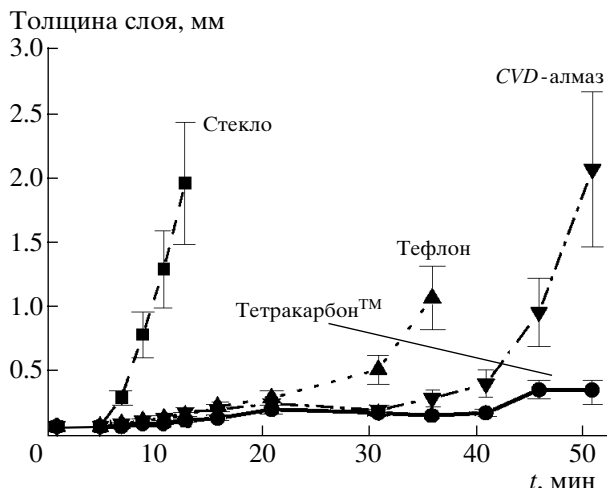


Рис. 14. Скорость свертывания крови на поверхности различных материалов в сравнении с пленкой Тетракарбона™.

Сильная анизотропия электрической проводимости – исключительная характеристика Тетракарбона™ – объясняется его регулярной структурой, состоящей из плотно спрессованных линейных углеродных цепочек. Электрическая проводимость вдоль цепочек на несколько порядков выше, чем во всех остальных направлениях. При наблюдении в туннельном микроскопе частицы золота были видны сквозь пленку Тетракарбона™ толщиной 27 нм благодаря туннельному эффекту вдоль вертикальных цепочек. Сопротивление пленки Тетракарбона™, нанесенной на медную пластину, составляет вдоль цепочек величину порядка одного ома и практически не зависит от толщины пленки, изменяющейся в ходе эксперимента от 16 до 200 нм.

Тетракарбон™ открывает большие возможности для электроники. Легированием Тетракарбона™ можно изменять его электрические, механические и оптические свойства. Тетракарбон™ – многообещающий материал в плане использования с активными и пассивными компонентами электронных схем. Некоторые варианты Тетракарбона™ прозрачны и могут быть использованы в оптике как защитное покрытие. Структура Тетракарбона™, процесс нанесения, наиболее перспективные направления его использования запатентованы на международном уровне [4]. Области применения: медицина (биосовместимые покрытия); электроника (новый полупроводниковый материал), защитные упрочняющие антифрикционные покрытия (электронная промышленность, машиностроение).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импульсно-плазменного ионно-стимулированного осаждения получен новый sp^1 -уг-

леродный пленочный материал с характерной структурой и распределением плотности электронных состояний в валентной зоне. На основе данных ПЭМ, ЭСХА, ОЭС, СХПЭЭ, АСМ, СТМ и КР-спектроскопии предложена модель атомной структуры двумерно-упорядоченного линейно-цепочечного sp^1 -углерода, согласно которой он представляет собой многослойную структуру со случайными смещениями между слоями, состоящую из плотно-упакованных цепочек углерода. Слои соединены между собой зигзагами в цепочках.

Результаты исследования электропроводности, холодной эмиссии, легирования различными элементами, а также механические и биологические свойства sp^1 -углерода и изготовленные на его основе активные электронные устройства показали, что у него имеется широкое поле применения в микроэлектронике, промышленности, медицине и т.д.

Авторы выражают благодарность И. Яминскому за исследование образцов пленок на атомно-силовом и туннельном микроскопах, а также А. Божко за получение спектров комбинационного рассеяния и измерение электропроводности.

Работа поддержана Программой Сорбicus, EU-Contract ICA2-CT-2001-10008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Guseva M.B., Babaev V.G. // Chemistry and Physics of Carbon. A Series of Advances. / Ed. Thrower Peter A. New York: Marcel Dekker Inc., 1997. P. 1.
2. Babaev V.G., Guseva M.B. // Carbyne and Carbynyd Structures / Eds Heineman R., Evsyukov S., Kavan L. Kluwer Acad. Publ. 2000. V. 21. P. 159.
3. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Guseva M.B., Babaev V.G. // Carbon. 1992. V. 30. № 2. P. 213.
4. Guseva M.B., Babaev V.G., Novikov N.D. PCT Patent, International Application Number PCT/IB96/01487, December 18 (1996); WO 97/25078, July 17 (1997). US Patent 6.454.797 B2, US Patent 6.335.350 B1.
5. Lagow R.J., Kampa J.J., Wei H.-Ch. // Science. 1995. V. 267. P. 362.
6. Fink J., Leising G. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 8. P. 5320.
7. Heimann R.B., Kleiman J., Salansky N.M. // Nature. 1983. V. 306. P. 164.
8. Leleyter M., Joyes P. // J. Physique. 1975. V. 36. P. 343.
9. Ritsko J., Crecelins G., Fink J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 4902.
10. Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Ю. и др. // ДАН СССР. 1988. V. 298. № 6. С. 1421.
11. Чугреев А.А., Мисуркин И.А. // Журн. структурной химии. 1989. V. 30. С. 24.

High Oriented sp^1 -Carbon Films

V. G. Babaev, M. B. Guseva, N. F. Savchenko, N. D. Novikov, V. V. Khvostov, P. Flad

Two-dimensionally ordered linear-chain carbon films with the thickness 0.1–2000 nm were deposited by pulse plasma ion assisted deposition method. The structure of the films was studied by transmission electron microscopy. The obtained electron diffraction patterns of oriented carbon films are quite different from these of any known modifications of carbon. According to Auger spectroscopy data these films consisted of pure carbon (99%). The distribution of density of valence electron stated in valence band corresponds to cumulated linear sp^1 -carbon chains. Raman spectra show the presence of characteristic vibration bands of linear carbon chains (1540 cm^{-1} and between 2000 cm^{-1} and 2500 cm^{-1}). The atomic model of two dimensionally ordered layered linear chain structure was proposed. This model corresponds well to electron diffraction and the atomic force microscopy results. The films are characterized by axial texture and anisotropic electric conductivity. It was found that the films are transparent in scanning tunnel microscopy experiments. The results of investigations of electric conductivity, optical properties cold emission, doping with different elements, active electronic devices, mechanical and biological properties are presented.