

13

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

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
E-mail: arhipov@rphf.spbstu.ru

Поступило в Редакцию 21 февраля 2014 г.

Проведено исследование эмиссионных свойств углеродных пленок, наносимых на кремниевые подложки методом магнетронного распыления. Структура пленок варьировалась изменением температуры подложки. Установлено, что наилучшие эмиссионные свойства достигаются для покрытия, состоящего из графитизированных островков с поперечными размерами 30–40 нм и толщиной 3–4 нм. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными ранее для пленок, сформированных методом химического осаждения из газовой фазы. Это позволяет утверждать, что именно структура углеродного покрытия определяет его эмиссионные свойства. Обсуждается модель эмиссионного механизма для пленок исследуемого типа.

Многие наноуглеродные материалы и структуры обладают способностью к низковольтной автоэлектронной эмиссии даже при отсутствии в их составе морфологических элементов с высоким геометрическим аспектным соотношением, таких как острия или ребра [1–5]. Примером таких структур могут служить изучавшиеся в [6] nanoостровковые пленки углерода на кремниевых подложках, сформированные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). В данной работе исследовались аналогичные покрытия, создававшиеся более простым и доступным методом магнетронного распыления.

Углеродные покрытия формировались с помощью установки МАГ-30 (производства компании Протон-МИЭТ) путем распыления мишени из пирографита при токе разряда в 100 мА, нулевом потенциале подложки и длительности процесса порядка 80 с. Использовались кремниевые подложки с дырочной проводимостью марки КДБ-10. Опти-

мизация свойств наносимых покрытий достигалась за счет варьирования температуры подложки при их изготовлении, а также применением процедуры термического активирования [6]. Известно (см., например, в [7]), что пленки, формируемые методом магнетронного распыления при низких температурах без приложения к подложке электрического потенциала, содержат углерод преимущественно в аморфном sp^3 состоянии. При нанесении на нагретую подложку, либо при последующем прогреве покрытий [8–12], либо при воздействии облучения светом или ионами [11] в пленке постепенно формируются нанокристаллические, в том числе графитоподобные (sp^2), включения. Эмиссионная способность пленок определяется их электронными свойствами и структурой и потому существенно зависит от состояния содержащегося в них углерода [6,12–14]. Целью работы являлось определение условий, при которых формируемые методом магнетронного распыления углеродные пленки могут служить эффективными распределенными источниками холодной эмиссии электронов.

Проведено сравнение характеристик углеродных покрытий, нанесенных в одном режиме работы напылительной установки при одинаковой длительности процесса, но при различных температурах подложки. Топография поверхности образцов изучалась с помощью атомно-силового микроскопа NanoDST Pacific Nanotechnology (рис. 1).

На поверхности образца, сформированного при температуре 400°C , помимо естественного рельефа окисленного кремния присутствовали углеродные островки с поперечным размером $10\text{--}30\text{ nm}$ и высотой до $1\text{--}2\text{ nm}$. Их плотность составляла $20\text{--}50\ \mu\text{m}^{-2}$. Аналогичные островки на образце, приготовленном при 500°C , имели несколько больший поперечный размер (до $30\text{--}40\text{ nm}$) и значительно бóльшую высоту (до $3\text{--}4\text{ nm}$). При повышении температуры подложки до 600°C высота островков возрастала до $\sim 30\text{ nm}$ и приближалась по величине к их поперечным размерам. Кроме того, в составе покрытия появлялись отдельные лежащие на поверхности иглоподобные элементы толщиной порядка десятков nm и длиной до $1\ \mu\text{m}$. Поверхность образца, изготовленного при температуре подложки 700°C , оказывается покрытой практически сплошным слоем таких игл. Отметим, что изображения игл, полученные в контактном режиме работы атомного силового микроскопа, были стабильными, что свидетельствует об их хорошей механической связи с поверхностью. Это позволяет с высокой степенью уверенности утверждать, что при приложении электрического поля

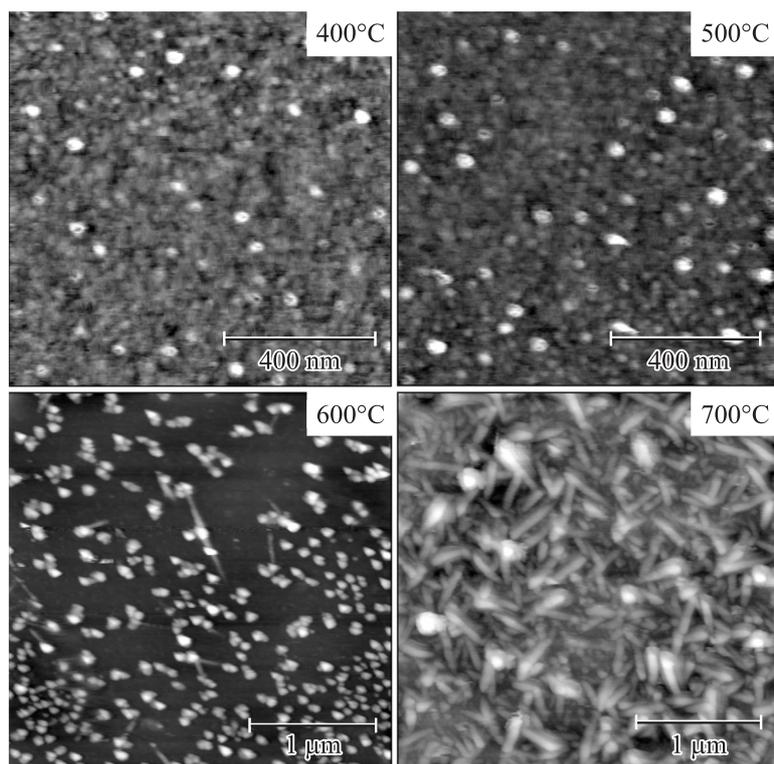


Рис. 1. Полученные с помощью атомного силового микроскопа изображения поверхности образцов углеродных пленок, приготовленных при различных значениях температуры подложки.

расположение игл относительно поверхности оставалось неизменным (они не „поднимались“ в направлении силовых линий). Поэтому даже для этого образца наибольшее геометрическое аспектное соотношение морфологических элементов поверхности (отношение „вертикальных“ размеров к поперечным), по-видимому, не превышало единицы, и эмиссионные свойства созданных покрытий не могли определяться многократным локальным усилением приложенного электрического поля на остриях или ребрах, как в случае нанотрубок [15] или графеновых

структур [16,17]. Формирующийся в данном режиме слой обладал существенной проводимостью, о чем свидетельствовало сильное поглощение им ИК излучения в широком диапазоне частот ($1000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), более чем в 30 раз превышавшее поглощение образцами, нанесенными при меньших температурах.

Эмиссионные характеристики образцов углеродных покрытий измерялись в экспериментальном приборе, описанном ранее в [6], где эмиссионный ток с площади порядка 10 mm^2 регистрировался при приложении к плоскому зазору шириной 0.5 mm разности потенциалов до 5 kV . Испытания проводились при давлении остаточного газа порядка 10^{-7} Torr . Представленные на рис. 1 образцы углеродных покрытий в свежеприготовленном состоянии не продемонстрировали эмиссионной способности даже в максимальных полях ($10\text{ V}/\mu\text{m}$), после чего к ним была применена процедура активирования, состоявшая в длительном прогреве образца с периодическим контролем его эмиссионных свойств [6]. Температура постепенно увеличивалась от комнатной до момента появления эмиссионного тока либо до 850°C . Среди представленных выше видов покрытий процедура активирования оказалась успешной лишь для образца, изготовленного при 500°C . В остальных случаях измеримый эмиссионный ток либо вовсе не был получен даже при максимальных значениях напряженности поля и температуры, либо был нестабильным и вскоре одномоментно прекращался — вероятно, в результате разрушения небольшого числа „случайных“ эмиссионных центров или даже единственного такого центра.

Для образца, нанесенного на подложку при 500°C , термическое активирование оказалось эффективным. Измеримый эмиссионный ток появился уже после его прогрева до температуры 520°C — лишь немногим большей, чем температура нанесения покрытия. Выдержка при температуре $560\text{--}580^\circ\text{C}$ в течение 3 h привела к постепенному улучшению эмиссионных свойств. Эмиссионные характеристики, измеренные при температуре 560°C на различных этапах активирования образца, приведены на рис. 2, *a*. В координатах Фаулера–Нордгейма эти зависимости приблизительно линейны. Значение пороговой напряженности электрического поля, при которой регистрировался ток 1 nA в состоянии наилучшего активирования, составило порядка $1.6\text{ V}/\mu\text{m}$. После достижения этого состояния эмиссионные свойства покрытия стабилизировались и оставались низменными и после его прогрева до более высоких температур ($> 700^\circ\text{C}$).

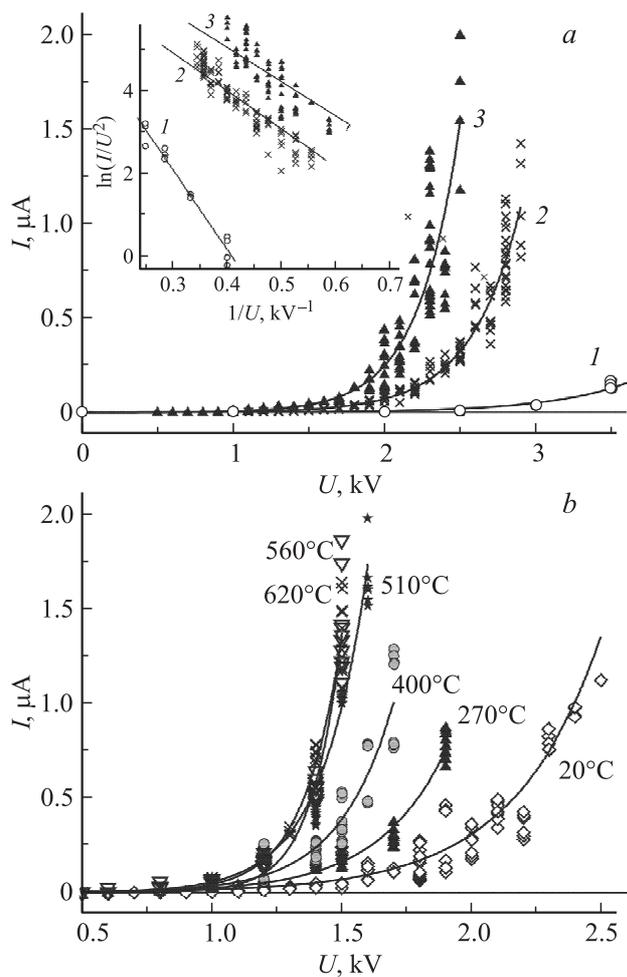


Рис. 2. Изменение эмиссионных характеристик образца углеродного покрытия по мере его термического активирования при температуре 560°C : 1 — в начале прогрева при данной температуре; 2 — после 100 min прогрева; 3 — после 200 min прогрева. На врезке те же данные представлены в координатах Фаулера–Нордгейма (a). Эмиссионные характеристики образца в наиболее активированном состоянии, измеренные при различных температурах (b).

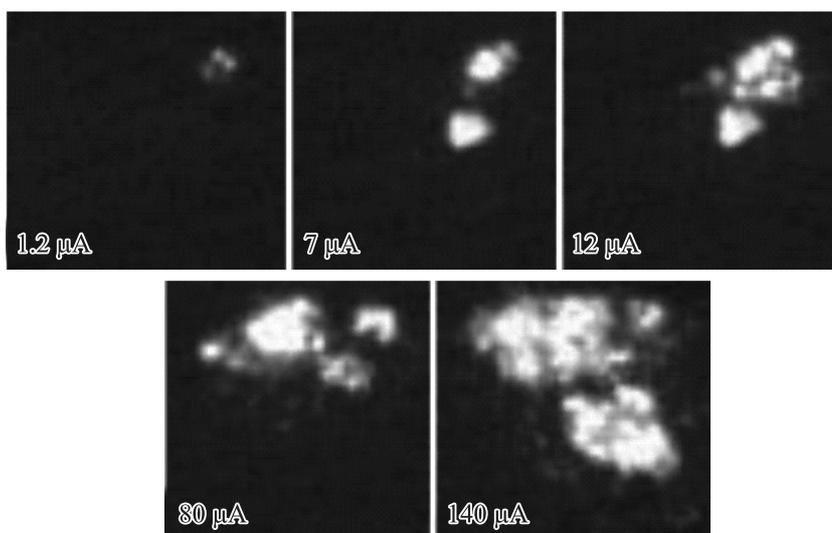


Рис. 3. Эволюция эмиссионных изображений образца при увеличении отбираемого тока. Размер показанной области 5×5 mm.

Снижение температуры проактивированного образца также не привело к утрате им эмиссионной способности, то есть активирование было необратимым. Рис. 2, *b* представляет температурную зависимость вида эмиссионных кривых. Характеристики, измеренные при температурах выше 500°C , практически совпадают. При меньших температурах эмиссионный ток несколько ниже, однако значения пороговой напряженности поля для всех представленных характеристик достаточно низки (менее $2 \text{ V}/\mu\text{m}$). Наличие температурной зависимости может быть связано с низкой степенью легирования использованных кремниевых подложек, собственное сопротивление которых ограничивало величину эмиссионного тока в холодном состоянии и становилось несущественным при высоких температурах.

Наблюдение пространственных распределений эмиссионного тока, проводившееся с помощью заменявшего анод люминесцентного экрана, показало, что число работающих центров эмиссии увеличивается с ростом приложенного поля (рис. 3). Такое поведение типично для

углеродных автоэммиттеров [18] и свидетельствует о наличии механизма ограничения величины тока, отбираемого с единичного эмиссионного центра, что увеличивает устойчивость центров к разрушению из-за перегрева. Проведенный эксперимент показал, что данное свойство присуще и пленкам исследуемого типа.

Таким образом, закономерности эмиссионного поведения углеродных островковых пленок, полученных методом магнетронного распыления графитовой мишени, оказались аналогичны закономерностям, обнаруженным ранее для покрытий, созданных CVD-методом [6]. В обоих случаях наиболее эффективная эмиссия наблюдалась для покрытий, составленных изолированными друг от друга графитизированными (исходно или в результате последующей термической обработки) островками, имеющими поперечные размеры 30–40 нм при толщине 3–4 нм. Данное наблюдение находит естественное объяснение, если предположить, что облегченная эмиссия из таких пленок обусловлена выходом в вакуум горячих электронов, получивших дополнительную энергию в результате туннельной инжекции из подложки в углеродные наноструктуры. При „правильном“ размере этих островков, согласно [19, 20], процесс релаксации горячих электронов в них оказывается существенно подавлен из-за так называемого „эффекта бутылочного горла“ [21, 22], нарушающего электрон-фононное взаимодействие. В результате время жизни горячих электронов (по экспериментальным данным [23]!) может достигать 1 ns, что достаточно для их дрейфа через островок к вакуумному барьеру с высокой вероятностью дальнейшего туннелирования сквозь него в вакуум. В случае сплошного проводящего покрытия работа описанного эмиссионного механизма оказывается невозможной, поскольку приложенное извне электрическое поле практически не проникает в подложку и условия для генерации горячих электронов не создаются. Если пленка имеет островковую структуру, при фиксированном значении напряженности приложенного поля перепад потенциала между объемом подложки и островком возрастает с увеличением его размера [24, 25]. При сохранении ширины туннельного зазора и наличии механизма отвода электрического заряда из островков (например, эмиссионного) это должно приводить к росту эффективности инжекции в них горячих электронов. С другой стороны, с увеличением размера островка выше некоторого предела время релаксации энергии инжектированных в него электронов падает. Одновременное действие этих двух тенденций должно приводить к существованию размера

островков, оптимального с точки зрения их эмиссионных свойств. По-видимому, именно островки размером около 30 nm при толщине 3–4 nm соответствуют таким оптимальным значениям, что объясняет как представленные выше экспериментальные результаты, так и ранее полученные данные [6].

Работа частично финансировалась из средств гранта Минобрнауки РФ 11.G34.31.0041.

Список литературы

- [1] Karabutov A.V., Frolov V.D., Konov V.I. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19. P. 965.
- [2] Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Gusel'nikov A.V., Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V. // Carbon. 2004. V. 42. P. 1099.
- [3] Shpilman Z., Michaelson Sh., Kalish R., Hoffman A. // Diam. Relat. Mater. 2006. V. 15. P. 846.
- [4] Uppireddi K., Weiner B.R., Morell G. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. V. 28. P. 1202.
- [5] Nose K., Fujita R., Kamiko M., Mitsuda Y. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2012. V. 30. P. 011204.
- [6] Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Krel S.I. et al. // Fuller. Nanotub. Car. N. 2012. V. 20. N 4–7. P. 468.
- [7] Dimitriadis C.A., Hastas N.A., Vouroutzis N., Logothetidis S., Panayiotatos Y. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 7954.
- [8] Tay B.K., Sheeja D., Lau S.P. et al. // Surf. Coat. Tech. 2000. V. 130. P. 248.
- [9] Chhowalla M., Ferrari A.C., Robertson J., Amaratunga G.A.J. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 1419.
- [10] Chen X., Sullivan J. P., Friedmann T. A., Gibson J.M. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 2823.
- [11] Naramoto H., Zhu X., Xu Y. et al. // ФГТ. 2002. Т. 44. С. 643.
- [12] Huang P.-C., Shih W.-C., Chen H.-C., Lin I.-N. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 084309.
- [13] Carey J.D., Silva S.R.P. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 235417.
- [14] Panwar O.S., Khan M.A., Satyanarayana B.S. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2010. V. 28. P. 411.
- [15] Елецкий А.В. // УФН. 2010. Т. 180. В. 9. С. 897.
- [16] Malesevic A., Kempers R., Vanhulsel A. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 084301.

- [17] *Liu J., Zeng B., Wang X., Zhu J., Fan Y.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. P. 153 104.
- [18] *Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 11. С. 89.
- [19] *Pandey A., Guyot-Sionnest P.* // Science. 2008. V. 322. P. 929.
- [20] *Tisdale W.A., Williams K.J., Timp B.A.* et al. // Science. 2010. V. 328. P. 1543.
- [21] *Benisty H.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 13 281.
- [22] *Inoshita T., Sakaki H.* // Physica. B. 1996. V. 227. P. 373.
- [23] *Mukai K., Sugawara M.* // Self-Assembled InGaAs/GaAs Quantum Dots. San Diego: Academic Press, 1999. V. 60. P. 209.
- [24] *Kokkorakis G.C., Xanthakis J.P.* // Surf. Interface Anal. 2007. V. 39. P. 135.
- [25] *Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Mishin M.V.* // Fuller. Nanotub. Car. N. 2011. V. 19. P. 86.