

# Микротопография и автоэмиссионные свойства углеродных пленок, полученных в плазме микроволнового газового разряда

© С.Ю. Суздальцев, Р.К. Яфаров

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,  
410009 Саратов, Россия

E-mail: pirpc@genet.ru

(Поступила в Редакцию 20 февраля 2003 г.  
В окончательной редакции 12 мая 2003 г.)

Установлены электротехнические факторы, обеспечивающие управление микротопографией и электронными свойствами графитоподобных углеродных пленок, полученных в плазме микроволнового газового разряда паров этанола. Показано влияние электронной бомбардировки на тонкую структуру графитоподобных нанокристаллитов и их эмиссионную способность, которая по своим свойствам приближается к эмиссионным характеристикам углеродных нанотрубок. Определен способ улучшения эмиссионных свойств „слоевых“ графитоподобных пленок путем их легирования металлической примесью (кадмием). Получены токи эмиссии с нанокристаллических графитоподобных пленок с плотностью  $0.3 \text{ A/cm}^2$  при напряженности электрического поля в зазоре менее  $7 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

Актуальной задачей твердотельной электроники является получение нанокристаллических углеродных пленочных материалов различного структурного состава для использования в качестве катодов на основе автоэлектронной эмиссии для плоских дисплеев и приборов вакуумной СВЧ-микрорэлектроники [1]. Перспективность углеродных катодов обусловлена их устойчивостью к бомбардировке ионами остаточных газов, которая имеет место в приборах, работающих в условиях технического вакуума и высоковольтного питания, а также возможность снижения работы выхода электронов при определенных структурных модификациях, характерных как для валентных электронов атомов углерода с алмазным типом гибридизации связей, так и для „открытых“ углеродных нанотрубок с графитовым типом структуры [2,3]. Впервые эффективная электронная эмиссия с нанотрубных „тубеленных“ структур<sup>1</sup> была получена Гуляевым и др. [4,5]. После их доклада на конференции по вакуумной микрорэлектронике в Париже в 1994 г. многие лаборатории мира активно включились в эти работы.

Целью настоящей работы является поиск технологических условий получения и модификации углеродных слоев для формирования необходимых автоэмиссионных свойств пленочных графитоподобных нано- и микрокристаллических материалов.

## 1. Методика и результаты экспериментов

Осаждение углеродных пленок осуществлялось в плазме паров этанола в микроволновом газовом разряде с электронным циклотронным резонансом на стеклянную подложку установки, описанной в работе [6]. Тол-

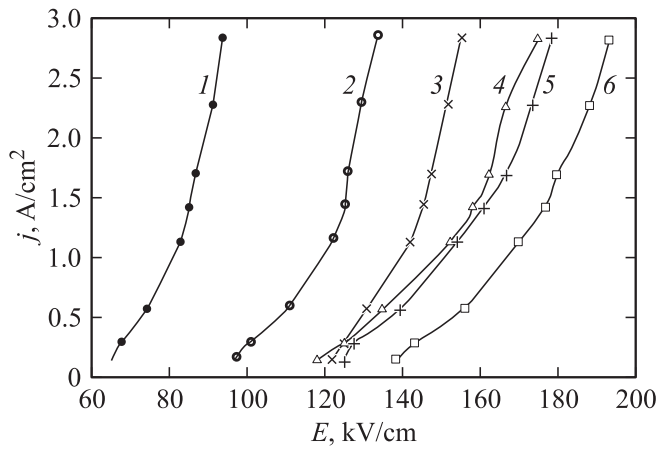
<sup>1</sup> Тубелены — разновидность фуллеренов, имеющих форму не шара, а трубки диаметром в несколько нм, на торцах которой расположены фуллереновые „шапочки“.

щина осажденных пленок определялась с использованием эллипсометрического лазера и интерференционного микроскопов. Детальное изучение микротопографии поверхности пленок осуществлялось с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа (АСМ), а их структуры — на установке рентгенофазового анализа ДРОН-3.0. Величина автоэмиссионного тока измерялась в условиях высокого вакуума ( $10^{-5} \text{ Pa}$ ) на диодной структуре, способной изменять расстояние между электродами (с точностью до  $1 \mu\text{m}$ ). Диаметр рабочей поверхности анода, изготовленного из углеродного материала МПГ-6, составлял 3 мм.

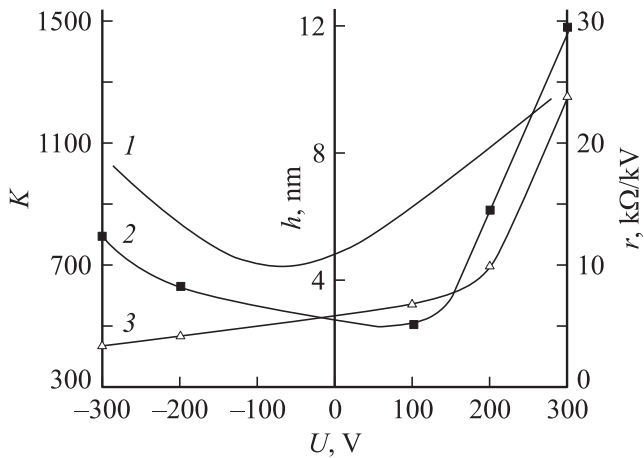
Углеродные пленки осаждались при давлении паров этанола в плазме  $0.05 \text{ Pa}$  и различной величине ускоряющего потенциала на подложкодержателе. Температура подложкодержателя составляла  $350^\circ\text{C}$ . СВЧ-мощность, вводимая в источник микроволновой плазмы, была равна  $250 \text{ W}$ . Осажденные пленки имели толщину  $0.25\text{--}0.3 \mu\text{m}$ . Рентгеноструктурный анализ свидетельствовал о преимущественном содержании в них мелкокристаллической фазы графита с межплоскостным расстоянием  $d = 3.36 \text{ \AA}$  [7].

На рис. 1 приведены типичные зависимости плотности тока эмиссии от напряженности электрического поля в диодной структуре на основе графитоподобных углеродных пленок, полученных при различных значениях ускоряющего потенциала в процессе синтеза. Расстояние между образцом и анодом составляло  $120 \mu\text{m}$ . Наименьший порог эмиссии имели углеродные пленки, полученные при ускоряющем потенциале на подложкодержателе  $+300 \text{ V}$ .

На основании приведенных зависимостей произведен расчет коэффициента усиления электрического поля в микродиоде  $K$ , представляющего собой отношение напряженности электрического поля  $E_1$  на отдельном (усредненном) микровыступе в зазоре микродиода к величине напряженности  $E$  электрического поля в



**Рис. 1.** Типичные зависимости плотности тока эмиссии  $j$  от напряженности  $E$  электрического поля в диодной структуре с зазором  $120\ \mu\text{m}$  на основе графитоподобных углеродных пленок, полученных при различных значениях ускоряющего потенциала в процессе синтеза  $U, \text{V}$ : 1 — +300, 2 — +200, 3 — +100, 4 — -100, 5 — -300, 6 — -200.



**Рис. 2.** Средняя высота микровыступов  $h$  на поверхности (1), коэффициент усиления поля  $K$  в микродиоде с величиной зазора  $120\ \mu\text{m}$  (2) и поверхностное электросопротивление  $r$  (3) углеродных пленок, полученных при различных значениях ускоряющего потенциала  $U$  на подложкодержателе.

том же зазоре, определяемой разностью потенциалов катод–анод и величиной зазора между ними без учета шероховатости в контактах:  $K = E_1/E$ . Для расчета коэффициента усиления электрического поля приведенные на рис. 1 зависимости были представлены в аналитическом виде [8] как зависимости плотностей эмиссионного тока  $j$  от напряженностей электрического поля  $E$  в зазоре микродиода

$$j = AE^2 e^{B/E},$$

где  $A, B$  — некоторые коэффициенты.

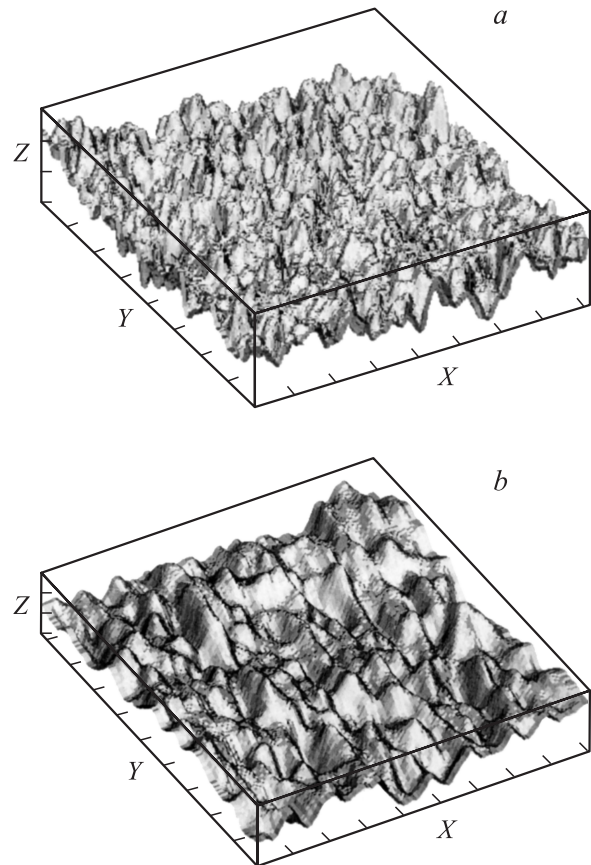
Эти же зависимости, построенные в координатах Фаулера–Нордгейма

$$\lg\left(\frac{j}{E^2}\right) = f\left(\frac{1}{E}\right),$$

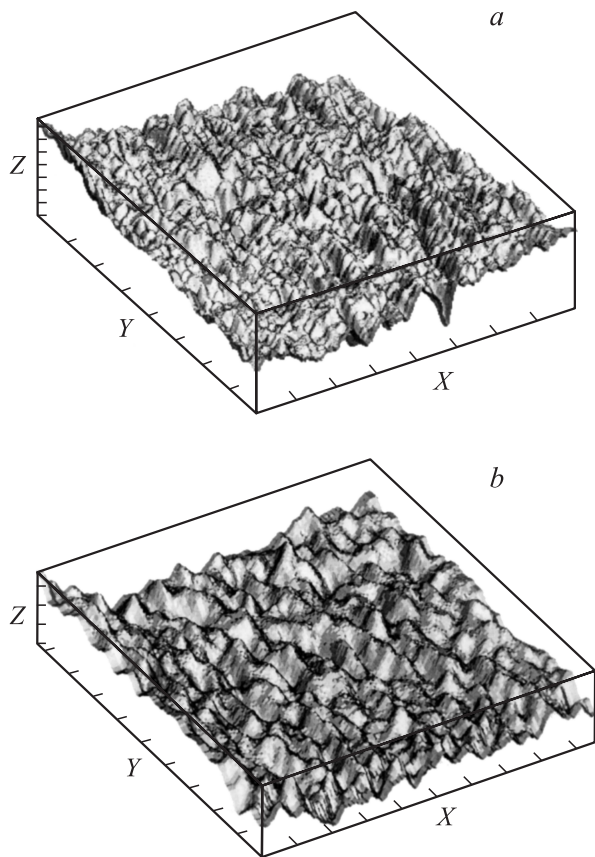
позволили найти тангенс углов наклона полученных экспериментальных кривых, которые и определяют коэффициенты  $K$  в виде следующих отношений:

$$K = \frac{B \lg e}{\text{tg } \alpha}.$$

На рис. 2 приведены зависимости коэффициента усиления электрического поля в диодной структуре, измеренных поверхностных электросопротивлений и средней высоты неровностей поверхности полученных пленок от величины ускоряющего потенциала в процессе их синтеза. Средняя высота микровыступов определялась для трех различных участков поверхности пленок с применением программных средств обработки данных, имеющихся в составе АСМ. На рис. 3 представлены типичные АСМ-изображения поверхностной углеродных пленок, полученных при различных значениях ускоряющего его потенциала в процессе синтеза. Из



**Рис. 3.** Типичные АСМ-изображения поверхностей углеродных пленок, полученных при значениях ускоряющего потенциала в процессе синтеза +300 (a) и -300 (b). Масштаб по оси  $X$  —  $1\ \mu\text{m}$ , по  $Y$  —  $1\ \mu\text{m}$ , по  $Z$  —  $10\ \text{nm}$ .



**Рис. 4.** АСМ-изображения поверхностей углеродных пленок, легированных Cd (*a*) и обработанных в низкоэнергетической плазме Ar без легирования (*b*). Масштаб по оси X — 1  $\mu\text{m}$ , по Y — 1  $\mu\text{m}$ , по Z — 10 nm.

рис. 1, 2 видно, что пороговые значения напряженностей электрических полей, при которых наблюдается достаточно эффективная автоэлектронная эмиссия с графитоподобных пленок, тем ниже, а коэффициенты усиления поля на остриях эмитирующих структур тем больше, чем более положительным является ускоряющий потенциал на подложкодержателе и чем большим поверхностным электросопротивлением обладают полученные пленки. Зависимость же размеров микрокристаллитов на поверхности углеродной пленки от потенциала на подложкодержателе практически симметрична относительно нулевого потенциала.

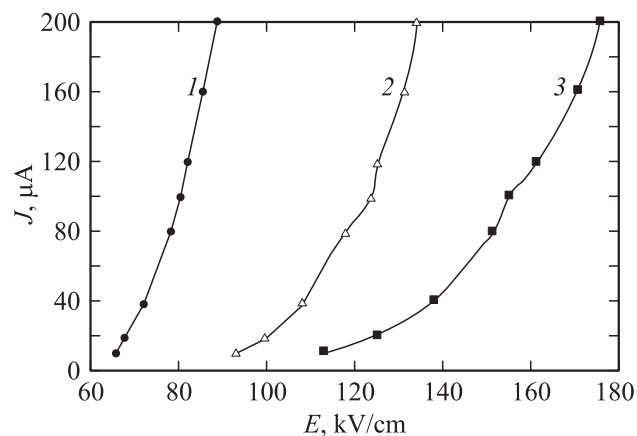
Изучение влияния модификации поверхности на эмиссионные свойства углеродных пленок осуществлялось при их обработке ионами аргона и легировании металлической примесью. В экспериментах по легированию металлической примесью (кадмием) образец с углеродной пленкой на стеклянной подложке устанавливался в вакуумно-плазменной установке на заземленном подложкодержателе, расположенном перпендикулярно направлению потока плазмы. Распыляемая металлическая пластина-мишень располагалась на расстоянии 1.5–2 см под углом  $120^\circ$  к подложкодержателю. Эксперименты

по распылению Cd проводились в плазме микроволнового газового разряда в атмосфере Ar при давлении 0.05 Pa и ускоряющем потенциале 80–90 V. Толщина слоя осажденного кадмия составляла 10 nm. После нанесения Cd в той же установке осуществлялась его диффузия в углеродную пленку путем нагрева до температуры 180–200°C в течение 2 h при давлении остаточной атмосферы в вакуумной камере установки 1 Pa. После окончания процесса диффузии пленка подвергалась воздействию аргонового пучка плазмы с целью удаления с поверхности остатков кадмия. Его удаление осуществлялось при подаче ускоряющего потенциала на подложкодержатель 150 V в течение времени, равного времени осаждения кадмиевой пленки.

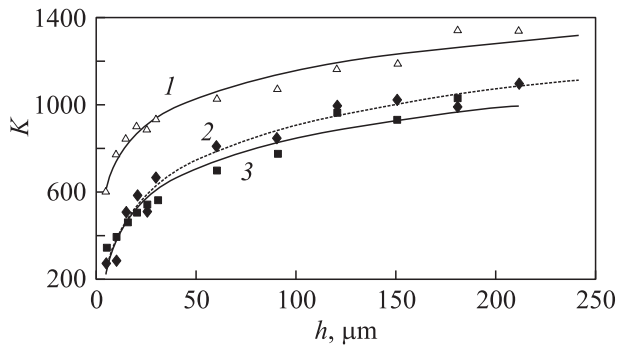
При изучении влияния легирующей примеси на электронные свойства поверхности исследовались три группы образцов: углеродные пленки, легированные Cd по выше описанной методике (рис. 4, *a*); углеродные пленки, обработанные в плазме Ar без легирования (рис. 4, *b*); исходные углеродные пленки (рис. 3, *b*). В качестве исходных использовались графитоподобные пленки, полученные при ускоряющем потенциале на подложкодержателе  $-300\text{ V}$ . Как следует из рис. 1, они имели наименьшее поверхностное электросопротивление, но худшую по сравнению с пленками, полученными в других режимах, эмиссионную способность.

На рис. 5 приведены типичные экспериментальные зависимости тока автоэмиссии от напряженности электрического поля в микродиоде с зазором 120  $\mu\text{m}$  для трех названных групп углеродных пленок. Видно, что легирование кадмием существенно улучшает, а обработка в низкоэнергетической аргоновой плазме ухудшает их эмиссионную способность.

Влияние легирования и низкоэнергетической обработки в аргоновой плазме нелегированных углеродных пленок на коэффициент усиления электрического поля в зазоре микродиода показано на рис. 6. Расчет коэф-



**Рис. 5.** Зависимость тока автоэмиссии  $J$  от напряженности  $E$  электрического поля в микродиоде с зазором 120  $\mu\text{m}$ . 1 — углеродная пленка, легированная Cd; 2 — исходная углеродная пленка; 3 — углеродная пленка, обработанная в плазме Ar.



**Рис. 6.** Влияние легирования кадмием и обработки в аргоновой плазме углеродных пленок на коэффициент усиления электрического поля в зазоре микродиода. 1 — пленка легированная Cd; 2 — исходная пленка; 3 — пленка, обработанная в плазме Ar.

коэффициента усиления для всех групп углеродных пленок производился в предположении о неизменности работы выхода, которая принималась равной работе выхода для графита. Можно видеть, что коэффициент усиления электрического поля для всех величин зазора в микродиоде зависит от способа модификации поверхности образцов.

## 2. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что важнейшим условием снижения пороговых напряженностей электрических полей автоэлектронной эмиссии с графитоподобных углеродных пленок является применение интенсивной электронной бомбардировки в процессе их роста. Повышение эффективности полевой эмиссии сопровождается увеличением коэффициента усиления поля на остриях эмитирующих структур и поверхностного электросопротивления пленок, которые несимметричным образом зависят от знака приложенного к подложкодержателю потенциала (рис. 2). Так, в зависимости от знака потенциала на подложкодержателе коэффициент усиления электрического поля изменялся практически в 2 раза: от 800 при потенциале на подложкодержателе  $-300$  В до 1500 при потенциале  $+300$  В. Зависимость же размеров микрокристаллитов от потенциала, напротив, имеет практически симметричный вид относительно нулевого потенциала. Поэтому связанный с размерами геометрический фактор усиления электрического поля на остриях эмиттеров не может определять несимметричный характер изменения автоэмиссионных свойств углеродных нанокристаллитов с изменением потенциала во время их синтеза. Таким образом, эти результаты могут свидетельствовать о различии тонкой структуры микрокристаллитов, полученных в различных режимах, но имеющих одинаковые геометрические характеристики.

Плотность эмиссионных токов и напряженность макроскопического поля эффективной полевой эмиссии нанокристаллических углеродных пленок, полученных в условиях интенсивной электронной бомбардировки (рис. 1), близки по величине к эмиссионным свойствам пленок на основе углеродных нанотрубок [9]. Можно предположить, что причиной этого является наличие в микроструктуре полученных пленок нанокристаллитов, состоящих из нескольких десятков хорошо упорядоченных атомных микроплоскостей графитоподобного углерода с электронной структурой, аналогичной той, которая реализуется на торцах „открытых“ нанотрубок, представляющих собой те же атомные плоскости, свернутые в трубку, и имеющих преимущественную ориентацию перпендикулярно плоскости подложки. Подтверждением пространственной ориентированности нанокристаллитов является корреляция между коэффициентами усиления напряженности электрического поля на микроостриях и эмиссионной способностью графитоподобных углеродных пленок, полученных в условиях интенсивной электронной бомбардировки поверхности роста, и изменением их поверхностного электросопротивления (рис. 2).

В работе [10] нами показано, что скорость осаждения и развитие шероховатости углеродных пленок при высоковакуумном микроволновом плазменном воздействии определяются в значительной степени энергией и видом заряженных частиц, бомбардирующих пленку в процессе ее роста. При небольших значениях отрицательного потенциала на подложкодержателе (от 0 до  $-200$  В, рис. 2) реализуются условия, близкие к идеальным для „слоевого“ механизма роста графитовых пленок. Это обусловлено отсутствием пересыщения атомарного углерода в газовой фазе и высокой его поверхностной подвижностью, инициированной изменением энергетического рельефа поверхности при бомбардировке низкоэнергетическими ионами плазмы. Косвенно это подтверждается тем, что графитоподобные пленки, которые были получены при отрицательных напряжениях на подложкодержателе и характеризовались более высокой электропроводностью, но низкой эмиссионной способностью, имели также и лучший металлический блеск, типичный для монокристаллического графита.

При бомбардировке поверхности электронами и отрицательными ионами при потенциале на подложкодержателе выше  $+100$  В за счет более интенсивного электронного тока на подложку и большего в связи с этим коэффициента прилипания атомов углерода усиливается процесс зародышеобразования, и рост графитоподобной пленки становится более хаотичным. Это выражается в увеличении количества и размеров отдельных нанокристаллитов, разориентированных относительно „слоевого“ направления роста и представляющих собой, по-видимому, набор наноплоскостей из атомов углерода, упакованных в гексагональную решетку. В связи с анизотропией электрофизических

свойств графита это приводит к увеличению поверхностного электросопротивления пленки и нормальной к поверхности ее эмиссионной способности, которая, согласно полученным экспериментальным результатам, приближается к эмиссионной способности нанотрубных углеродных пленок.

При достаточно больших значениях отрицательного ускоряющего потенциала (больше  $-200\text{ V}$ ) увеличение шероховатости графитоподобной углеродной пленки обусловлено ее травлением ионизованным и атомарным водородом, поступающим из плазмы паров этанола, и его проникновением в приповерхностные слои. Процессы травления (эрозии) начинают развиваться на местах первоначально присутствующих дефектов поверхности роста [11]. В качестве таких дефектов могут выступать, например, атомные вакансии или ступени. Там, где одна или несколько связей углерода оборваны, водород легче вступает в химическую реакцию и образует летучее углеводородное соединение. При этом атомы углерода верхнего слоя удаляются и таким образом формируется шероховатость, атомы углерода по границам которой становятся потенциальными центрами электронной эмиссии. Отметим, что при таком механизме формирования шероховатости углеродной пленки анизотропия электропроводности графита не нарушается. Поэтому при больших значениях отрицательного потенциала на подложкодержателе в процессе синтеза графитоподобной пленки в плазме микроволнового газового разряда повышение эмиссионной способности коррелирует только с шероховатостью при неизменной или убывающей величине продольного электросопротивления пленки (рис. 2). Электронные свойства поверхности таких пленок более однородны, коэффициент усиления поля и порог автоэлектронной эмиссии пленок, полученных в этих режимах, ниже, чем у пленок, полученных при положительных величинах потенциала на подложкодержателе.

Модификация поверхности воздействием ионов аргона, как показали результаты экспериментов, практически не изменяет (или даже ухудшает) коэффициент усиления электрического поля. В то же время легирование кадмием достаточно заметно повышает его значение. Последнее может свидетельствовать об уменьшении работы выхода электронов из углеродных пленок, легированных кадмием, так как шероховатость поверхностей и связанный с ней геометрический коэффициент усиления электрического поля для всех трех групп образцов в результате проведенных процессов легирования и низкоэнергетической обработки в аргоновой плазме практически не изменились. Это было подтверждено исследованиями поверхностей углеродных пленок с помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии.

Проведенный сравнительный анализ полученных вольт-амперных характеристик в координатах Фаулера–Нордгейма [8] показал, что снижение работы выхода в углеродных пленках, легированных кадмием, составило примерно 20%, а в пленках, обработанных

в низкоэнергетической аргоновой плазме, наблюдается, напротив, ее увеличение (примерно на 2%) относительно работы выхода для исходных углеродных пленок.

Таким образом, кроме топографического усиления электрического поля на поверхности нанокристаллической углеродной пленки существенную роль в уменьшении работы выхода электронов играют природа шероховатости поверхности и тип структуры углеродных эмитирующих центров, которые зависят от режима осаждения в плазме микроволнового газового разряда, а также другие электрофизические свойства наноструктурного материала, такие как электропроводность в направлении отбора эмиссионного тока, повышающая эффективность транспорта электронов к эмиссионным центрам внутри твердого тела.

## Список литературы

- [1] А.Ф. Бобков, Е.В. Давыдов, С.В. Зайцев, А.В. Карпов, М.А. Козодаев, И.Н. Николаева, М.О. Попов, Е.Н. Скороходов, А.Л. Суворов, Ю.Н. Чеблук. *ЖТФ* **71**, 6, 95 (2001).
- [2] А.Н. Образцов, И.Ю. Павловский, А.П. Волков. *ЖТФ* **71**, 11, 89 (2001).
- [3] M. Dieter Gruen. The International Topical Meeting on Field Electron Emission from Carbon Materials (ITM-FEECM 2001). Moscow, Russia (2001). P. 14.
- [4] Yu.V. Gulyaev, L.A. Chernozatonskii, Z.Ya. Kosakovskaya, N.I. Sinitsyn, G.V. Torgashov, Yu. F. Zakharchenko. 7th Int. Vacuum Microelectronics Conf. (IVMC'94). Grenoble (1994). *Le Vide les Couches Minces*. **271**, Suppl., March–April, 322 (1994).
- [5] L.A. Chernozatonskii, Z.Ya. Kosakovskaya, Yu.V. Gulyaev, N.I. Sinitsyn, G.V. Torgashov, Yu. F. Zakharchenko. *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 3, 2080 (1996).
- [6] Н.Н. Былинкина, С.П. Муштакова, В.А. Олейник, А.Н. Скрипаль, Д.А. Усанов, Н.М. Ушаков, Р.К. Яфаров. Письма в *ЖТФ* **22**, 6, 43 (1996).
- [7] А.Р. Уббеллоде, Ф.А. Льюис. Графит и его кристаллические соединения. Мир, М. (1965). С. 185.
- [8] М.И. Елинсон, Г.Ф. Васильев. *Ненакаливаемые катоды*. Наука, М. (1974). С. 278.
- [9] L.A. Chernozatonskii, K.R. Izrael'yants, E.F. Kukovitsky, A.L. Musatov. 4IEEE Int. Vacuum Electron Source Conf. (IVESC 2002). Proc. Saratov, Russia (2002). P. 116.
- [10] С.Ю. Суздальцев, Р.К. Яфаров. Письма в *ЖТФ* **27**, 15, 77 (2001).
- [11] З. Вакар, Е.А. Денисов, Т.Н. Компаниец, И.В. Макаренко, В.А. Марушак, А.Н. Титков. *ЖТФ* **71**, 6, 133 (2001).