

04;10;11;12

## Тонкие пленки углерода. II. Строение и свойства

© А.П. Семенов, А.Ф. Белянин, И.А. Семенова, П.В. Пащенко, Ю.А. Барнаков

Бурятский научный центр СО РАН,  
670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: semenov@pres.bsc.buryatia.ru

(Поступило в Редакцию 28 марта 2003 г. В окончательной редакции 18 августа 2003 г.)

Исследованы процессы выращивания тонких пленок углерода различных структурных модификаций распылением графита ионным пучком и воздействием на структуру углеродного конденсата либо электронным, либо ионным пучками при низких температурах и давлениях. Изучены фазовый состав, строение, морфология поверхности и автоэмиссионные свойства полученных тонких пленок методами рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и атомно-силовой микроскопии.

### Введение

Современный этап развития технологии выращивания тонких пленок углерода характеризуется значительным вниманием к алмазу, как к полупроводниковому материалу для создания структур твердотельной микро, акусто, эмиссионной электроники [1] и расширением использования алмаза как материала с рекордной твердостью для изготовления абразивного и режущего инструмента. Такие свойства алмаза, как рекордно высокая теплопроводность  $20\text{--}25\text{ W/cm}\cdot\text{K}$  при  $300\text{ K}$ , дрейфовая скорость насыщения носителей тока  $2.7\cdot 10^7\text{ cm/s}$ , напряженность поля электрического пробоя  $2\cdot 10^7\text{ V/cm}$ , твердость 10 по шкале Мооса, стойкость к потоку быстрых нейтронов  $2\cdot 10^{14}\text{ neutron/cm}^2$  и к  $\gamma$ -излучению  $5\cdot 10^5\text{ Gy}$ , позволяют использовать его в качестве элементарной базы быстродействующей, радиационно стойкой электроники, сенсоров мощных потоков частиц и ионизирующих электромагнитных излучений, холодных электронных эмиттеров, теплоотводов, оптических окон, рентгеновских диафрагм, защитных просветляющих интерференционных покрытий солнечных элементов. Алмаз обладает наивысшей среди известных материалов скоростью распространения поверхностных акустических волн  $\sim 9\text{ km/s}$ , что делает его перспективным для акустоэлектроники. Возможность использования в качестве источника электронов алмазных материалов базируется на присутствии им свойстве отрицательного электронного сродства, что дает возможность понизить порог эмиссии при изготовлении ненакаливаемых катодов устройств эмиссионной электроники.

Значительные успехи в выращивании тонких пленок углерода различных структурных модификаций (алмаза, алмазоподобного углерода и карбина) достигнуты низкотемпературными вакуумными ростовыми процессами, которые основаны на распылении графита ионным пучком и воздействии на структуру углеродного конденсата либо ионным, либо электронным пучками и являются одним из развивающихся направлений применения газоразрядных источников ионов.

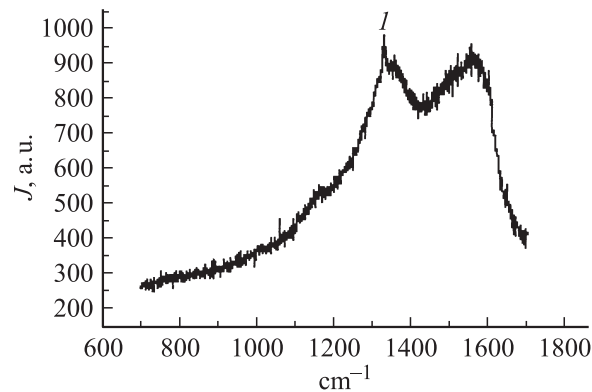
### Методика эксперимента

Выращивание тонких пленок углерода реализуется на основе процессов двух типов: физическое распыление графита ионным пучком и воздействие на структуру углеродного конденсата мощным электронным пучком; наращивание тонких пленок углерода распылением и облучением одним широким ионным пучком. Ростовые процессы первого типа осуществляются распыляющим ионным и облучающим электронным пучками [2]. На первой стадии тонкие углеродные пленки наращивали распылением графита марки 99.99 пучком ионов смеси аргона и водорода на кремниевые подложки при давлении  $6.6\cdot 10^{-3}\text{ Pa}$  и температуре ростовой поверхности  $\leq 673\text{ K}$ . Ток ионного пучка  $5\text{--}10\text{ mA}$ , энергия ионов  $4\text{ keV}$ . На второй стадии проводили облучение рентгеноаморфных тонких пленок углерода электронным пучком секундной длительности, обеспечивающим проведение разнообразных режимов нагрева. Мощность электронного пучка не превышает  $100\text{--}200\text{ W}$ . Тонкие пленки алмазоподобного углерода выращивали распылением и облучением пучком ионов смеси аргона и водорода при температуре подложки  $293\text{ K}$ . Пучок ионов наклонно падал на графитовую мишень и под углом  $85\text{--}90^\circ$  на ростовую поверхность. В процессе распыления одним широким ионным пучком при наклонном падении ионов на графитовую мишень и скользящем падении ионов на ростовую поверхность ионный пучок выполняет сразу две функции: распыление графитовой мишени и облучение наращиваемой пленки скользящим падением ионов. Таким образом достигаются необходимые условия выращивания тонких пленок алмаза, к которым относятся проведение процесса при больших пересыщениях, обеспечивающих высокую вероятность образования алмазных зародышей, предотвращение образования как графитовой структуры, так и перехода образовавшейся алмазной фазы в графит [3]. Условия нанесения пленок таковы, что основным фактором является рассеяние падающих ионов растущей пленкой, благодаря которому атомами отдачи на ростовой поверхности пленки могут создаваться сжимающие напряже-

ния  $\sim 10$  GPa, достаточные для образования алмазной фазы. В таком процессе участвуют два потока атомов. С одной стороны, поток выбитых атомов углерода, падающих на подложку, где в результате их наращивания происходит движение ростовой поверхности с некоторой скоростью, определяемой плотностью потока. С другой стороны, поток атомов углерода отдачи, возникающих от рассеяния ионов в глубине растущей пленки и движущихся к ее поверхности, создавая некоторую предельную концентрацию междоузельных атомов, определяющих величину напряжений в растущем слое, соответствующую области стабильности алмазной фазы. Фазообразование, строение и морфологию поверхности тонких пленок углерода исследовали методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением), спектроскопией комбинационного рассеяния света (спектрометр T6400TA of Dilor-Jobin Y von-sprex, использовалась линия 488 nm аргонового лазера) и атомно-силовой микроскопией (Digital Instruments, Nanoscope 3, contact mode,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  type). Электронные эмиссионные свойства углеродных пленок изучали методом измерения зависимости эмиссионного тока от напряженности приложенного электрического поля. Величина напряженности электрического поля в зазоре между анодом и катодом принималась равной  $E = V/d$ , где  $V$  — разность потенциалов между катодом и анодом, разделенными вакуумным промежутком толщиной  $d$ . Измерение эмиссионного тока выполнялось в вакууме  $\sim 1.33 \cdot 10^{-4}$  Pa при подаче импульсного напряжения частотой 50 Hz и длительностью импульса 30  $\mu\text{s}$ . Толщина пленки  $\sim 50$  nm, эмиттирующая поверхность  $\sim 0.25$   $\text{cm}^2$ . Электрическое поле до  $\sim 5.6$  kV прикладывалось между кремниевой плоской подложкой и плоским анодным электродом. Протяженность межэлектродного вакуумного промежутка эмиттирующая поверхность пленки–анодный электрод составляла  $\sim 160$   $\mu\text{m}$ .

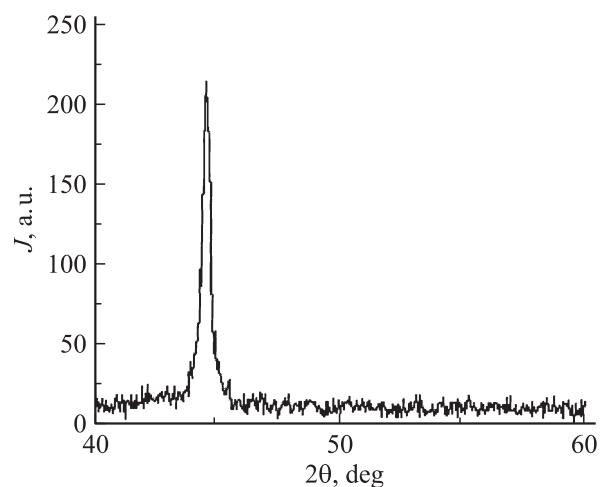
## Результаты и обсуждение

Полученные распылением и облучением пучками заряженных частиц тонкие пленки углерода были сплошными и имели толщину от 50 nm до 6  $\mu\text{m}$ . При двухстадийном выращивании распылением ионным пучком и облучением электронным пучком в результате воздействия электронного пучка в тонкой углеродной пленке происходит кристаллизация гексагонального карбина. Карбин является линейной модификацией углерода на основе  $sp$ -гибридизации углеродных атомов и обладает полупроводниковыми свойствами (ширина запрещенной зоны  $\sim 1$  eV). На рис. 1 представлен спектр комбинационного рассеяния поликристаллической углеродной пленки толщиной 6  $\mu\text{m}$ , полученной методом одностадийного выращивания. Для этой пленки характерным является наличие сильной узкой алмазной линии на частоте  $1330$   $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующей о преимуществен-



**Рис. 1.** Спектр комбинационного рассеяния поликристаллической тонкой пленки алмазоподобного углерода ( $1$  —  $1330$   $\text{cm}^{-1}$ ).

но алмазном типе составляющего ее углерода. Широкая линия в области  $1580$   $\text{cm}^{-1}$  обусловлена углеродом в форме аморфизованного графита. В спектрах комбинационного рассеяния пленок, полученных при других параметрах ростового процесса, относительные интенсивности линий, их ширина и в определенной степени спектральное положение изменялись, свидетельствуя об изменении фазового состава пленок, размеров кристаллитов и степени аморфизации [3]. Выводы о фазовом составе, сделанные на основе данных комбинационного рассеяния света, были подтверждены рентгеновскими исследованиями и электронной микроскопией высокого разрешения. На рентгенограммах наблюдается дифракционный максимум ( $d = 0.20364$  nm,  $2\theta = 44.452$  deg), соответствующий структуре алмаза (рис. 2). Результаты исследования поверхности углеродных пленок (рис. 3) свидетельствуют о глобулярной стадии роста с поверхностным размером частиц 50 nm и высотой 5 nm. Средняя высота неровностей поверхности составляет 6.425 nm. Для алмаза характерны следующие стадии



**Рис. 2.** Рентгенограмма тонкой пленки алмазоподобного углерода.

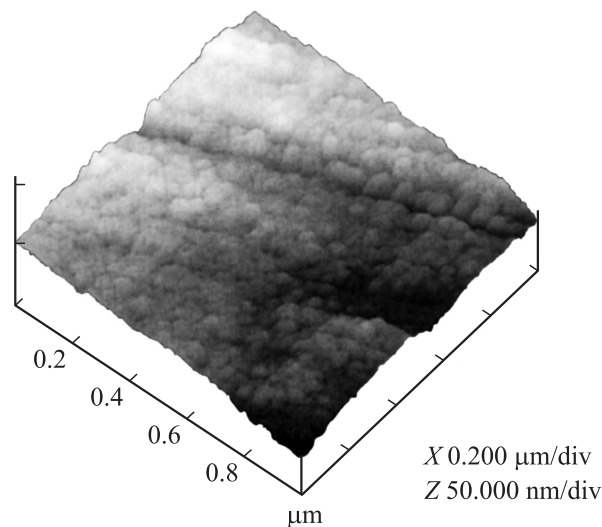


Рис. 3. Поверхность углеродной пленки.

роста: глобулярная; образования граней  $\{100\}$  на глобулах; геометрического отбора; первичной аксиальной текстуры  $\langle 100 \rangle$ ; вторичной конической текстуры  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  [4]. В зависимости от температуры стадии роста получают неодинаковое развитие. В низкотемпературной области рост ограничивается глобулярной стадией. Толщина слоя алмаза глобулярного строения может изменяться от десятков нанометров до десятков микрометров в зависимости от условий получения. Управляя характеристиками ионного распыления, параметрами процесса выращивания можно регулировать содержание углеродных фаз в тонких пленках.

Углеродные пленки различных структурных модификаций перспективны в качестве основы для создания эффективных катодов, использующих явление полевой эмиссии электронов [5]. Такая эмиссия происходит без дополнительного нагрева катода, что позволяет получить поток электронов с низкими начальными скоростями и в результате существенно упростить конструкцию электровакуумных устройств. Возможность использования в качестве источника электронов алмазных материалов базируется на присущем им свойстве отрицательного электронного сродства (ОЭС), которое было предсказано теоретически и обнаружено экспериментально как для монокристаллов алмаза, так и для поликристаллических алмазных пленок [6]. Наличие ОЭС на поверхности эмиттера, в частности, означает возможность существенного снижения напряженности электрического поля, требуемого для возникновения полевой эмиссии электронов, от характерных для большинства металлов и полупроводников значений  $10^3 - 10^4$  до  $1 - 10 \text{ V}/\mu\text{m}$  [7]. В то же время в поликристаллических алмазных пленках электропроводность может быть обусловлена различными структурными дефектами, формирующими системы дополнительных уровней в запрещенной зоне алмаза или протяженные образования из неалмазного углерода.

Известно, что эмиссионные свойства алмазных пленок значительно улучшаются с увеличением их дефектности вплоть до формирования аморфного материала, существенным признаком которого остается алмазный тип гибридизации связей валентных электронов атомов углерода. Для таких эмиттеров пороговое значение напряженности электрического поля, при которой наблюдается полевая эмиссия электронов, находится в пределах от 2 до  $20 \text{ V}/\mu\text{m}$  [8].

Как показали наши исследования, практически все полученные при описанных выше условиях углеродные пленки эмиттировали электроны при приложении определенной разности потенциалов между пленочным катодом и анодом. Для алмазных нанокристаллических пленок в согласии с описанными ранее экспериментами пороговая напряженность электрического поля в зазоре катод-анод, при которой наблюдалась автоэлектронная эмиссия, составила  $30 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Плотность эмиссионного тока  $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ . На рис. 4 представлена зависимость тока автоэлектронной эмиссии от напряженности электрического поля. Резкий рост электронного тока, так называемый порог эмиссии, наблюдается при  $3 \cdot 10^5 \text{ V}/\text{cm}$ , хотя начальная эмиссия уже заметна при меньшей величине поля  $\sim 1.5 \cdot 10^5 \text{ V}/\text{cm}$ . Из экспериментальной эмиссионной характеристики рассчитали работу выхода  $\phi$  электронов в вакуум по теории Фаулера-Нордгейма, связывающей плотность тока электронной эмиссии с напряженностью электрического поля выражением [9],

$$J = 1.4 \cdot 10^{-6} (E^2/\phi) \cdot 10^{4.39/\phi^{1/2}} \cdot 10^{-2.82 \cdot 10^7 (\phi^{3/2}/E)}, \quad (1)$$

где  $\phi$  — работа выхода, eV;  $j$  — плотность тока электронной эмиссии,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $E$  — напряженность электрического поля,  $\text{V}/\text{cm}$ .

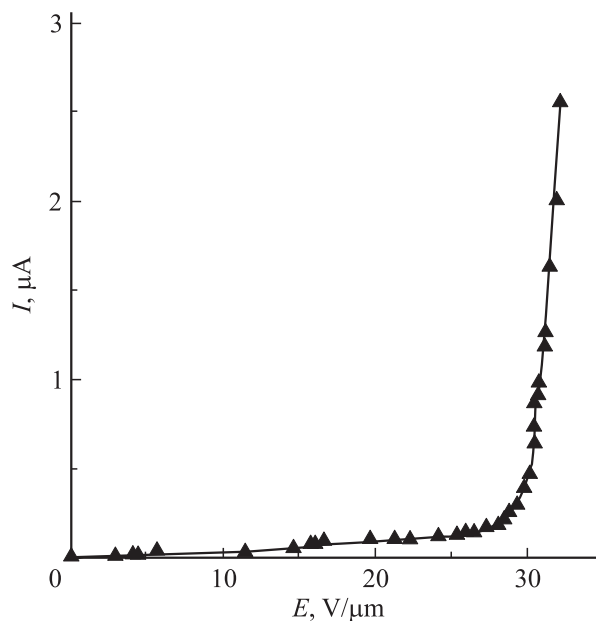


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика ненакаливаемого катода.

Подставляя  $j \sim 1.2 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>,  $E \sim 3 \cdot 10^5$  В/см в соотношение (1), имеем  $\varphi \sim 0.332$  eV. Таким образом, для углеродных пленок, выращенных пучками заряженных частиц, отмечается сравнительно высокая эффективность автоэлектронной эмиссии.

## Заключение

Предложен способ выращивания тонких пленок углерода различных структурных модификаций распылением ионным пучком. Показано, что распыление графита ионным пучком и воздействие на структуру углеродного конденсата либо ионным, либо электронным пучками обеспечивает необходимые условия образования алмазной фазы и может быть использовано для выращивания тонких пленок алмазоподобного углерода или карбина при низких температурах и давлениях. Рассмотрен фазовый состав, внутреннее строение, морфология поверхности и автоэмиссионные свойства полученных углеродных пленок. Установлено, что дополнительное воздействие на структуру углеродного конденсата ионным или электронным пучками приводит к образованию кристаллических фаз в тонких пленках. В низкотемпературной области рост ограничивается глобулярной стадией с высокой концентрацией рентгеноаморфной фазы. Выращенные тонкие углеродные пленки различной структурной модификации (алмаз, карбин) пригодны для использования в качестве теплоотводящих, эмиссионных, защитных и прочных покрытий. На основе выращенных углеродных пленок толщиной  $\sim 50$  nm, имеющих работу выхода  $\sim 0.33$  eV, изготовлены тонкопленочные полевые катоды со сравнительно высокой эффективностью автоэлектронной эмиссии, наблюдаемой при напряженности электрического поля  $\sim 3 \cdot 10^5$  В/см.

Источник заряженных частиц [10] высокоэффективен для реализации процессов выращивания тонких пленок углерода пучками ионов и электронов при низких температурах и давлениях с высоким содержанием алмазной фазы.

Работа получила частичную финансовую поддержку Лаврентьевского конкурса молодых ученых СО РАН (проект № 37).

## Список литературы

- [1] Вечерин П.П., Журавлев В.В., Квасков В.Б. и др. Природные алмазы России. М.: Полярон, 1997. 304 с.
- [2] Семенов А.П., Белянин А.Ф., Семенова И.А. и др. // Тр. V Междунар. симпозиума „Алмазные пленки и пленки родственных материалов“. Харьков, 2002. С. 79–82.
- [3] Semyonova I.A., Semyonov A.P., Belyanin A.F. // Proc. 1<sup>th</sup> Intern. Congress on Radiation Physics, High Current Electronics and Modification of Materials. Tomsk, 2000. Vol. 3. P. 411–415.

- [4] Белянин А.Ф., Пащенко П.В., Бляблин А.А. и др. // Тр. XII Междунар. симпозиума „Тонкие пленки в электронике“. Харьков, 2001. С. 96–105.
- [5] Елинсон М.И., Васильев Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия. М.: ГИФМЛ, 1958. 243 с.
- [6] Himpel F.J., Knapp J.A., Van Vechten J.A., Eastman D.E. // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 20. P. 624–630.
- [7] Armatunga G.A.J., Silva S.R.P. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 2529–2531.
- [8] Образцов А.Н., Павловский И.Ю., Волков А.П. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 11. С. 76–81.
- [9] Месяц Г.А. Эктоны. Ч. I. Екатеринбург: Наука, 1993. 184 с.
- [10] Семенов А.П., Семенова И.А. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 4. С. 102–107.