

06;12

Эмиттеры из углеродных нанотрубок для планарной эмиссионной вакуумной микро- и наноэлектроники

© С.А. Гаврилов, Э.А. Ильичев, Э.А. Полторацкий,
Г.С. Рычков, В.В. Дворкин, Н.Н. Дзбановский, Н.В. Суетин

Федеральное государственное унитарное предприятие
„Научно-исследовательский институт физических проблем
им. Ф.В. Лукина“, Москва
Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского
государственного университета, Москва
E-mail: polt@niifp.ru

Поступило в Редакцию 8 января 2004 г.
В окончательной редакции 1 марта 2004 г.

Рассматриваются конструкция и технология изготовления эмиттеров на основе углеродных нанотрубок для нового класса приборов планарной вакуумной микро- и наноэлектроники. В экспериментальных образцах диодных структур пороговые напряженности поля составляли $\sim 2 \text{ V}/\mu\text{m}$, а отношение прямого тока к обратному более 10^5 . Полученный разброс характеристик позволяет говорить о создании интегральных схем, при этом ожидается высокое быстродействие и расширение температурного диапазона до 300°C .

Электрофизические свойства углеродных нанотрубок позволяют рассматривать их как превосходный материал для получения низковольтных полевых эмиттеров электронов с плотностью эмиссионного тока $\sim 100 \text{ A}/\text{cm}^2$. Поэтому в настоящее время многочисленные исследовательские группы пытаются реализовать потенциальные возможности углеродных нанотрубок, разрабатывая технологию производства матричных эмиттеров для плоских экранов, высокочастотных усилителей, электронной литографии и т.д. [1–4]. Однако оказалось, что матричные эмиттеры, созданные из массива нанотрубок, пока не обладают свойствами, необходимыми для производства рассмотренных выше устройств. К основным недостаткам следует прежде всего отнести: 1) малые плотности тока по сравнению с потенциальными возможностями; 2) сильный разброс эмиссионного тока между отдельными ячейками

в матрице; 3) нестабильное поведение во времени; 4) значительные токи по управляющему электроду, которые могут достигать до 20% от основного эмиссионного тока. Последний из указанных недостатков в ряде конструкций удается преодолеть [1], но остальные остаются [4]. В основном указанные недостатки связаны с конструкцией эмиттера, представляющего собой проводящую квадратную или круглую площадку, на которой тем или иным способом сформированы нанотрубки. Если нанотрубки выращены, то они формируются сплошным массивом и представляют единое тело, эмиссионные свойства которого зависят от его геометрии, а не от геометрии индивидуальной нанотрубки [3]. Для улучшения эмиссионных свойств сделано немало попыток выращивать нанотрубки в массиве таким образом, чтобы каждая трубка была отделена от соседней. Для этих целей пытаются использовать пористые оксиды, однако существенных достижений в этом направлении не получено, так как, с одной стороны, поры расположены довольно часто, а с другой, — настоящие углеродные нанотрубки в этих порах растут очень нерегулярно и при выходе из пор могут иметь довольно причудливую изогнутую форму [5]. Во всех известных из литературы приборах нанотрубки должны быть прямыми, расположенными перпендикулярно площадке, на которой они формируются, и иметь одинаковую длину и диаметр. Выполнить эти условия практически невозможно. Изогнутость и перпендикулярность дают сильный вклад в нестабильность эмиссионного тока [6], заставляют увеличивать расстояние между управляющим электродом и эмиттером, что, в свою очередь, приводит к увеличению управляющего напряжения до 100 В и более. Кроме того, предлагаемые эмиттеры, имеющие вертикальную конструкцию, плохо подходят для планарных интегральных схем.

В данной работе предлагается планарная конструкция плоского эмиттера из углеродных нанотрубок. На рис. 1, *a* показана его конструкция. На диэлектрической подложке 1 формируется трехслойная проводящая структура 2–4, которая обязательно включает слой 3 каталитического материала (Fe, Co, Ni и др.) и верхний слой 4 из некаталитического материала, причем все торцы трехслойной структуры закрыты диэлектриком 5, кроме торца, обращенного в сторону анода 6 (рис. 1, *a*). На торце каталитического слоя 3 формируются углеродные нанотрубки 7. Толщина слоя 3 выбирается в диапазоне 1–20 нм. Поскольку толщина каталитического слоя фиксирована, то это налагает ограничение на диаметр формируемых нанотрубок. Поэтому, в отличие от обычного вертикального эмиттера, в плоском варианте трубки будут

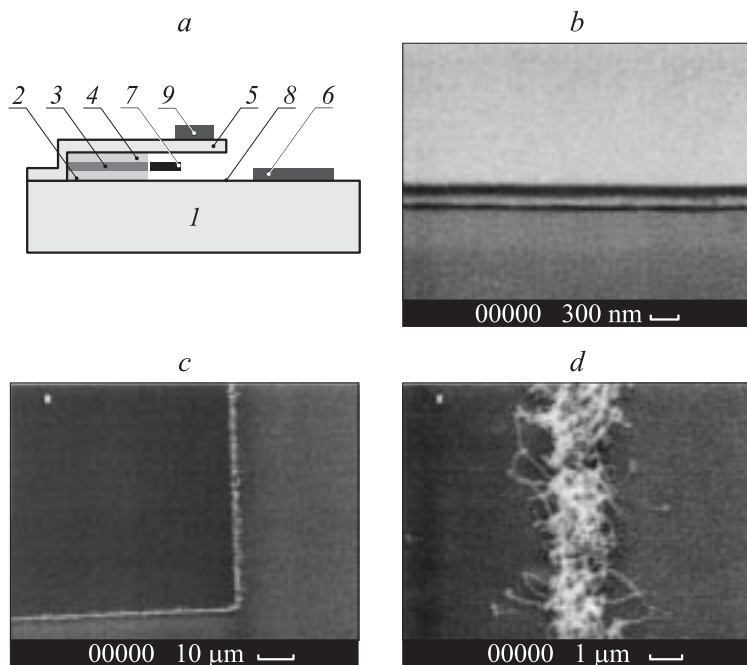


Рис. 1. Конструкция полевого эмиттера (*a*); изображение эмиттера (*b*) и тестовых структур (*c, d*) в электронном микроскопе.

иметь диаметр, не превышающий толщину слоя 3. Формирование и локальный рост углеродных нанотрубок более подробно изложен нами в трудах ряда международных совещаний и конференций [7–9].

В данной конструкции, в отличие от вертикальной, плотный рост нанотрубок мало ограничивает эмиссионные свойства эмиттера, так как нанотрубки образуют тонкое „лезвие“, которое формируется при длине нанотрубок, равной 10–25 толщин слоя 3 (это обеспечивает усиление напряженности электрического поля вблизи края „лезвия“). Для придания направленного роста нанотрубок в плоскости каталитического слоя последний может селективно подтравливаться со стороны торца. В этом случае формирующиеся нанотрубки в начале своего роста лежат в плоскости каталитического слоя и „лезвие“, выходя за пределы торца,

продолжает удерживать направления роста. Это свойство сохраняется, если длина нанотрубок не превышает ~ 10 толщин каталитического слоя. При длине нанотрубок, значительно превышающей это ограничение, „лезвие“ превращается в „бахрому“, состоящую из нанотрубок. Эта „бахрома“ при толщине каталитического слоя более 40 нм и длине нанотрубок $\sim 3\text{--}10\ \mu\text{m}$ хорошо идентифицируется как множество нанотрубок, выходящих из торца. При этом легко оценить диаметр трубок с помощью обычного электронного микроскопа и сравнить их диаметр с толщиной каталитического слоя. Структуры с толщиной каталитического слоя $\sim 40\ \text{nm}$ и длиной нанотрубок $\sim 5\text{--}10\ \mu\text{m}$ нами использовались как тестовые структуры для контроля соблюдения режимов нормального формирования углеродных нанотрубок.

Для более широкого функционального использования эмиттера трехслойная структура покрывается диэлектриком 5 (рис. 1, *a*) и затем (перед формированием нанотрубок) подтравливается с открытого торца 8. Этот прием позволяет создать вакуумный триод. Для этого нужно с помощью обычной литографии (электронной или фото) сформировать на поверхности диэлектрика затвор 9. В рассматриваемой конструкции анод и затвор могут находиться от конца „лезвия“ на расстоянии от долей микрона до нескольких микрон, что позволяет перейти к разработке приборов вакуумной микро- и нанoeлектроники.

Предложенная конструкция эмиттера была реализована в диодном варианте, т.е. без затвора 9 (рис. 1, *a*). В качестве слоев 2 и 4 были использованы слои ванадия толщиной 20 нм, слой 3 выполнен из никеля толщиной 20 нм. Толщина слоя никеля проверялась с помощью атомно-силового микроскопа. Для этого использовалась кремниевая пластина, на поверхность которой в процессе изготовления основания эмиттера наносился слой никеля. Затем с помощью литографии формировался уступ никель–кремний и производилось его измерение с точностью не хуже $\pm 1\ \text{nm}$. Формирование нанотрубок осуществлялось методом химического разложения из паровой фазы [7–9]. На рис. 1, *b* представлено изображение эмиттера в электронном микроскопе. Здесь „лезвие“ хорошо заметно как светлая полоса на фоне тени, формируемой верхним слоем торца и самими трубками. Оценки ширины лезвия с учетом условий измерений дают величину $\sim 0.2\ \mu\text{m}$. На рис. 1, *c* и *d*, воспроизведены изображения тестовой структуры с разным увеличением. Видно, что нанотрубки формируются только на торце, т.е. там, где выходит каталитический слой. На тестовых образцах, как это видно

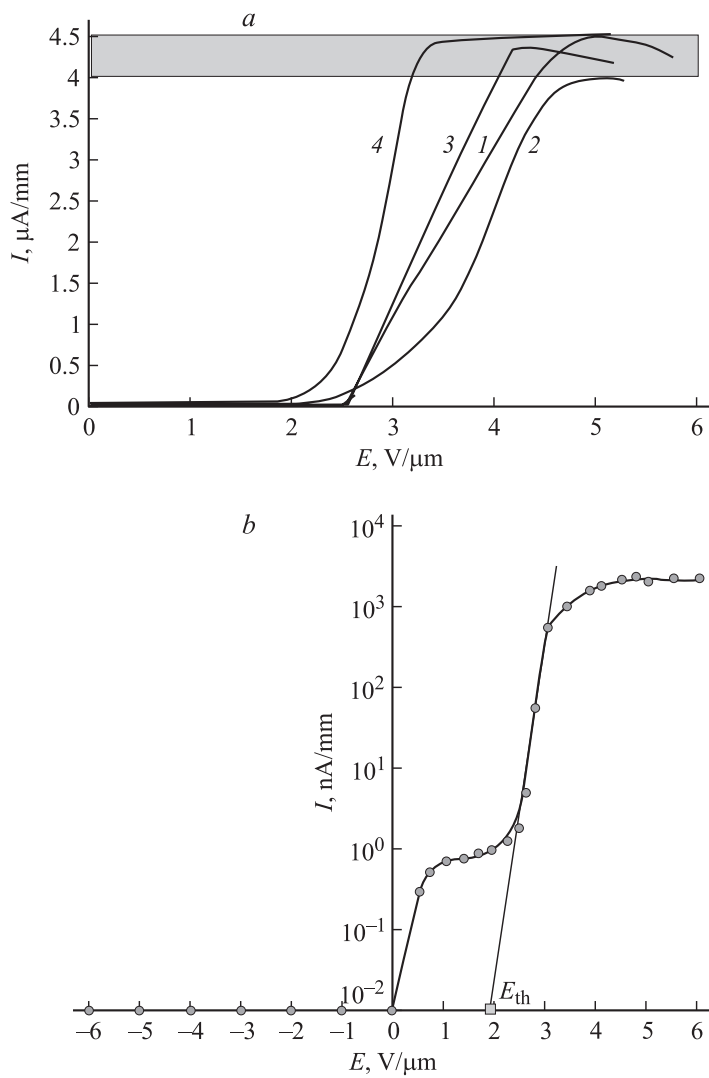


Рис. 2. Зависимости эмиссионных токов от напряженности электрического поля: *a* — четырех эмиттеров при $0 \text{ V}/\mu\text{m} \leq E \leq 6 \text{ V}/\mu\text{m}$ и *b* — одного эмиттера при $-6 \text{ V}/\mu\text{m} \leq E \leq 6 \text{ V}/\mu\text{m}$.

из рис. 1, d , нанотрубки имеют достаточную длину и диаметр, чтобы их можно было идентифицировать как нанотрубки. Нанотрубки имеют приблизительно одинаковый диаметр, и его можно оценить в 40 нм, что составляет толщину каталитического слоя, используемого в тестовых структурах.

У четырех эмиттеров, имеющих протяженность 500 μm и расположенных по углам квадрата со стороной 5 мм, были измерены вольт-амперные характеристики. Разброс эмиссионных токов при напряженности приложенного поля 5 V/ μm составил $\pm 0.25 \mu\text{A}/\text{mm}$ при среднем токе 4.25 $\mu\text{A}/\text{mm}$ (рис. 2, a). Полученный разброс показывает, что сегодня реально разработать технологию изготовления эмиссионных интегральных схем на площади более 1 cm^2 . Важной характеристикой эмиссионных эмиттеров при использовании их в диодах является отношение прямого тока к обратному. На рис. 2, b представлена зависимость удельного эмиссионного тока эмиттера длиной 500 μm при изменении напряженности поля от -6 до $+6 \text{ V}/\mu\text{m}$. Видно, что пороговая напряженность $E_{th} \sim 2 \text{ V}/\mu\text{m}$, а отношение прямого тока к обратному составляет более 10^5 , что намного превосходит аналогичное отношение для полупроводниковых приборов.

Учитывая рассмотренные свойства плоских эмиттеров, их можно использовать для создания программируемого постоянного запоминающего устройства большой емкости $\sim 10^{12}$ bit при скорости считывания $\sim 100 \text{ Mbit/s}$ и температурном диапазоне $-60 - +300^\circ\text{C}$. Конструктивно память представляет собой две системы взаимно перпендикулярных шин, на одной из которых рассмотренным способом сформированы эмиттеры. Исходная информация записывается подачей повышенного напряжения в ту ячейку памяти, в которую необходимо записать логический ноль. При напряженности поля $\sim 10-20 \text{ V}/\mu\text{m}$ происходит разрушение нанотрубок, в результате чего при подаче обычных напряжений, создающих поле $\sim 5 \text{ V}/\mu\text{m}$, через эту ячейку ток протекать не будет.

Другим интересным приложением рассматриваемых эмиттеров является разработка практически плоских (толщиной не более 1 μm) цветных экранов с размером элемента разложения $15 \times 50 \mu\text{m}$.

Работа проведена при частичной финансовой поддержке гранта NATO SfP-974354 и гранта МНТП „Физика твердотельных наноструктур“.

Список литературы

- [1] *David S.Y.Hsu.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 2988–2990.
- [2] *Li D., Zhang J.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19 (5). P. 1820–1823.
- [3] *Sohn J.I., Lee S.* // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. 287–290.
- [4] *Ha J.K., Chung B.H., Han S.Y.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2002. V. 20 (50). P. 2080–2084.
- [5] *Iwasaki T., Motoi T., Den T.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 2044–2046.
- [6] *Wang L., Gao R.P., Heer W.A.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 856–859.
- [7] *Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Poltoratsky E.A.* et al. // ECS Meeting, Paris, France (Spring 2003), PV 2003-15<ISBN1-56677-397-0> Fullerenes Vol. 13-Fullerenes and Nanotubes: The Building Blocks of Next Generation Nanodevices. P. 405–410.
- [8] *Gavrilov S.A., Dzbanovsky N.N., Dvorkin V.V.* et al. // Proceedings of 11th International Symposium „Nanostructures: Physics and Technology“. St. Petersburg, Russia. June 23–28, 2003. P. 234–236.
- [9] *Gavrilov S.A., Dzbanovsky N.N., Dvorkin V.V.* et al. // Abstr. Int. Conf. „Micro- and nanoelectronics — 2003“, October 6–10, Moscow–Zvenigorod, Russia, 2003. O1–27.