

06;11

Влияние легирующей примеси на электронные свойства поверхности углеродных пленок

© С.В. Симонов, С.Ю. Суздальцев, Р.К. Яфаров

Саратовское отделение Института радиотехники и электроники РАН
E-mail: pirpc@genet.ru

Поступило в Редакцию 19 февраля 2002 г.

Показано влияние легирования кадмием и низкоэнергетичной обработки в аргоновой плазме на эмиссионную способность углеродных пленок, полученных в микроволновой плазме газового разряда. Получены токи эмиссии с плотностью 0.3 A/cm^2 при напряженности электрического поля в зазоре до $7 \text{ В/}\mu\text{м}$.

В настоящее время одной из актуальных задач является получение нанокристаллических углеродных пленочных материалов различных аллотропных модификаций, обладающих широким спектром электрофизических свойств. Актуальность задачи связана с интенсивным поиском исследователями многих стран путей создания низковольтных и высокостабильных автоэлектронных эмиттеров для плоских дисплеев и приборов вакуумной СВЧ-микрорелектроники. Известно, что существенную роль в уменьшении порога электронной эмиссии играют не только топографическое усиление электрического поля на поверхности таких пленок, но и свойства наноструктурного материала, такие как электропроводность и отрицательное электронное сродство (ОЭС), которое характерно для многих широкозонных полупроводников, и алмаза в частности [1]. Большое значение имеет модификация электронной конфигурации и свойств приповерхностных слоев атомов углерода, входящих в состав нанокристаллических пленок. На это указывает, в частности, аномально низковольтная электронная эмиссия из „открытых“ углеродных нанотрубок, имеющих графитовый тип структуры [2]. Для атомов углерода, находящихся на границах наноструктур, так же как для атомов с оборванными электронными связями, находящимися на верхних торцах углеродных нанотрубок, электронная конфигурация может изменяться, приводя к гибридизации связей, отличной от sp^2 ,

характерной для обычного графита. Это может приводить к возникновению ОЭС или, по крайней мере, к значительному снижению работы выхода, способствующему электронной эмиссии.

В связи с этим целью работы являлся поиск технологических способов модификации приповерхностных углеродных слоев для получения необходимых электронных свойств пленочных графитоподобных нано- и микрокристаллических материалов с развитой микротопографией поверхности.

Осаждение углеродных пленок осуществлялось в плазме паров этанола в микроволновом газовом разряде с электронным циклотронным резонансом на стеклянную подложку в установке, описанной в работе [3]. Температуру измеряли в стационарном режиме градуированным термосопротивлением, укрепленным в подложкодержателе, с точностью 5°C . Толщину осажденных пленок определяли с использованием эллипсометрического лазерного и интерференционного микроскопов. Детальное изучение микротопографии поверхности пленок осуществлялось с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа, их структуры — на установке рентгенофазового анализа ДРОН-3,0.

Осаждение углеродных пленок осуществлялось при давлении паров этанола в плазме 0.05 Pa и ускоряющем потенциале на подложкодержателе — 300 V . Температура подложкодержателя составляла 350°C , СВЧ-мощность, вводимая в источник микроволновой плазмы, — 250 W . Осажденная пленка имела толщину $0.25\text{ }\mu\text{m}$. Рентгеноструктурный анализ свидетельствовал о преимущественном содержании в ней мелкокристаллической фазы графита с межплоскостным расстоянием $d = 3.36\text{ \AA}$ [4]. Удельное сопротивление не превышало нескольких десятков $\Omega \cdot \text{m}$.

В экспериментах по легированию углеродных пленок 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 $1.5\text{--}2\text{ cm}$ под углом 120° к подложкодержателю. Эксперименты по распылению Cd проводились в плазме микроволнового газового разряда в атмосфере Ag при давлении 0.05 Pa и ускоряющем потенциале $80\text{--}90\text{ V}$. Толщина слоя осажденного кадмия составляла 100 nm . После нанесения Cd и отключения плазмы в той же установке осуществлялась его диффузия

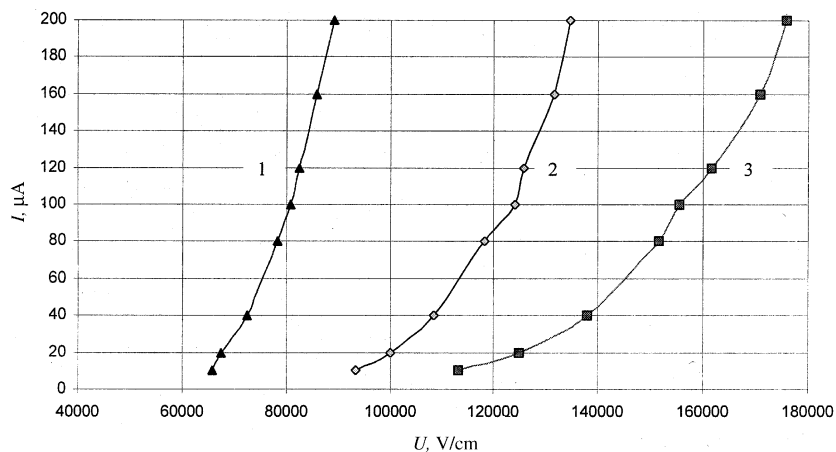


Рис. 1. Зависимость тока автоэмиссии от напряженности электрического поля в микродиоде с зазором $120\ \mu\text{m}$: 1 — углеродная пленка, легированная Cd; 2 — исходная углеродная пленка; 3 — углеродная пленка, обработанная в плазме Ag.

в углеродную пленку путем нагрева до температуры $180\text{--}200^\circ\text{C}$ в течение 2 h при давлении остаточной атмосферы в вакуумной камере установки 1 Pa. После окончания процесса диффузии углеродная 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.

Величина автоэмиссионного тока измерялась в условиях высокого вакуума (10^{-5} 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 mm. В экспериментах по изучению влияния легирующей примеси на электронные свойства поверхности исследовались три группы образцов: углеродные пленки, легированные Cd; углеродные пленки, обработанные в плазме Ag без легирования; исходные углеродные пленки. На рис. 1 приведены типичные экспериментальные зависимости тока автоэмиссии от напряженности электрического поля в микродиоде с зазором $120\ \mu\text{m}$ для названных трех групп углеродных

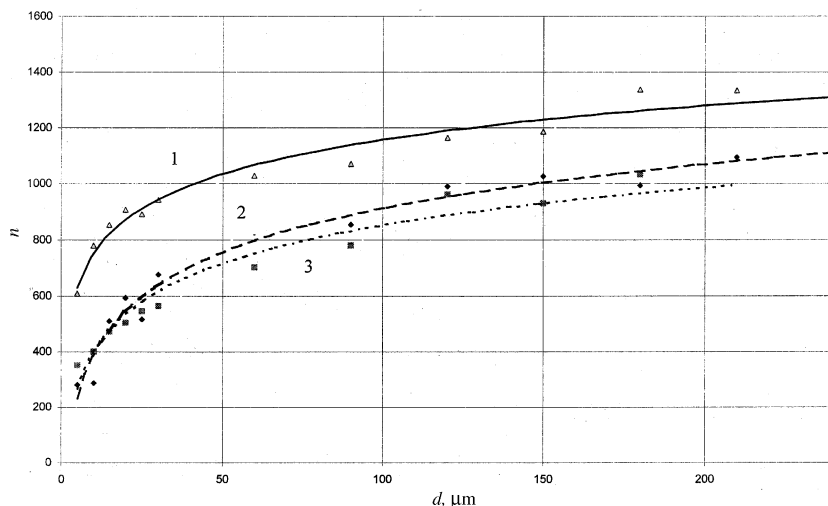


Рис. 2. Влияние легирования кадмием и обработки в низкоэнергетичной аргоновой плазме углеродных пленок на коэффициент усиления (n) электрического поля в зазоре (d) микродиода: 1 — углеродная пленка, легированная Cd; 2 — исходная углеродная пленка; 3 — углеродная пленка, обработанная в плазме Ar.

пленок. Можно видеть, что легирование углеродных пленок кадмием существенно улучшает, а низкоэнергетическая обработка в аргоновой плазме нелегированных пленок ухудшает их эмиссионную способность.

Влияния легирования кадмием и низкоэнергетической обработки в аргоновой плазме нелегированных углеродных пленок на коэффициент усиления электрического поля в зазоре микродиода можно видеть на рис. 2. Расчет коэффициента усиления для всех групп углеродных пленок производился в предположении о неизменности работы выхода, равной работе выхода для углеродных материалов. Из приведенных результатов можно видеть, что коэффициент усиления растет с увеличением зазора в микродиоде и в конечном счете выходит на постоянное значение, которое зависит от режима обработки образцов. Ионное воздействие низкоэнергетичной аргоновой плазмы 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 поверхности всех трех групп образцов в результате проведенных процессов легирования и низкоэнергетичной обработки в аргоновой плазме практически не изменилась. Это было подтверждено исследованиями поверхностей углеродных пленок с помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии. Проведенный сравнительный анализ полученных вольт-амперных характеристик в координатах Фаулера–Нордгейма показал, что снижение работы выхода в углеродных пленках, легированных кадмием, составило примерно 20%, а в пленках, обработанных в низкоэнергетичной аргоновой плазме, наблюдается, напротив, ее увеличение, которое составило примерно 2%, относительно работы выхода для исходных углеродных пленок.

Список литературы

- [1] *Robertson J.* // *Thin Solid Films.* 1997. V. 296. P. 61.
- [2] *Saito Y., Hamaguchi K., Nata K.* et al. // *Nature.* 1997. V. 389. P. 555.
- [3] *Былинкина Н.Н., Муштакова С.П., Олейник В.А.* и др. // *Письма в ЖТФ.* 1996. Т. 22. В. 6. С. 43–47.
- [4] *Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А.* Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. С. 185.