

13.2

## **Влияние режима осаждения в СВЧ-плазме на полевую эмиссию электронов из наноалмазографитовых композитов**

© Н.А. Бушуев<sup>1</sup>, П.Д. Шалаев<sup>1</sup>, А.Р. Яфаров<sup>1</sup>, Р.К. Яфаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НПП „Алмаз“, Саратов

<sup>2</sup> Саратовский филиал Института радиотехники и электроники

им. В.А. Котельникова

E-mail: pirpc@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 декабря 2014 г.

Экспериментально установлено и обосновано с использованием кластерной модели структуры аморфного углерода влияние режима осаждения алмазографитовых пленочных структур в неравновесной СВЧ-плазме паров этанола низкого давления на их автоэмиссионные характеристики. Показано, что выбором режима осаждения, обеспечивающего снижение содержания связанного водорода в углеродных структурах, возможно уменьшение порога электрического поля автоэлектронной эмиссии в 4–6 раз по сравнению с пленками  $a$ -C:H, полученными другими способами.

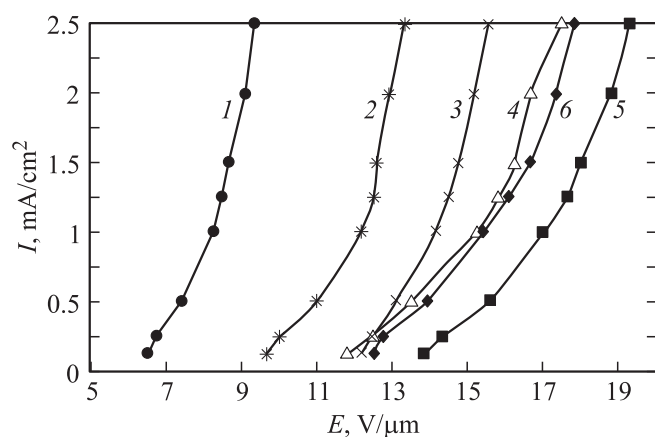
Актуальной проблемой современной вакуумной эмиссионной электроники является создание сильноточных автоэмиссионных катодов, которые могли бы быть использованы взамен термокатодов в мощных СВЧ-электровакуумных приборах, имеющих различные области применения, как в гражданских, так и в военных целях. Однако на пути их создания имеется ряд принципиальных трудностей. Они связаны с тем, что управление прозрачностью потенциальных барьеров, определяющей плотности токов автоэмиссии электронов из твердого тела в вакуум, осуществляется в настоящее время в основном за счет высоких напряженностей внешних электрических полей  $\sim 10^{6-7}$  V/cm, что весьма близко к значениям электрической прочности большинства известных в природе материалов (напряженность поля лавинного пробоя кристаллического кремния составляет, например, всего  $3 \cdot 10^5$  V/cm). В связи со статистической неоднородностью рельефа поверхности это приводит к

высокой неоднородности автоэмиссии, которая в процессе эксплуатации в условиях ионной бомбардировки в техническом вакууме и локальных перегревов эмиссионных центров вызывает деструкцию поверхности и ухудшение стабильности и долговечности катодов. Благодаря инертности и термоустойчивости, а также устойчивости к ионному распылению перспективным материалом для таких условий эксплуатации представляются тонкие пленки композиционных наноматериалов на основе различных аллотропных фаз углерода [1].

Целью работы являлись экспериментальные исследования и обоснование возможности снижения рабочих напряжений автоэмиссионных наноструктурированных углеродных катодов и повышения таким образом эксплуатационных характеристик полевых приборов, изготовленных на их основе.

Плазмохимическое осаждение углеродных структур проводилось в вакуумной установке с использованием СВЧ ионно-плазменного источника на частоте 2.45 GHz [2]. Мощность СВЧ-излучения и индукция магнитного поля составляли 250 W и 875 Gs (0.0875 T). Величина магнитного поля обеспечивала выполнение условий электронного циклотронного резонанса, при котором степень ионизации плазмы составляла около 5%. Осаждение осуществлялось на стеклянные подложки с использованием в качестве рабочего вещества паров этанола при давлении 0.05 Pa. Подложки в экспериментах нагревались до температуры  $300 \pm 10^\circ\text{C}$ . Исследования углеродных структур осуществлялось с использованием зондовых методов атомно-силовой и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа и комбинационного рассеяния света (КРС). Для получения спектров КРС использовалось излучение лазера с длиной волны 473 nm при времени позиционирования 35 ms. Исследования автоэмиссионных свойств осуществлялись 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.

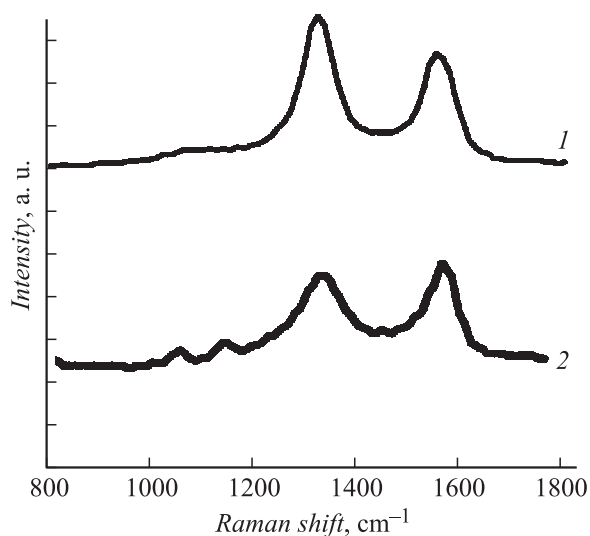
На рис. 1 приведены зависимости тока автоэмиссии электронов от напряженности электрического поля в диодной структуре на основе полученных углеродных пленок. Видно, что в режимах осаждения при положительных потенциалах на подложке реализуются более низкие напряженности поля автоэмиссии. Порог начала эмиссии уменьшался по сравнению с типичными многоострийными графитовыми автокатадами в 4–6 раз: от обычного 20–40 до 5–7 V/ $\mu\text{m}$ .



**Рис. 1.** Зависимости эмиссионного тока от напряженности электрического поля для углеродных пленок, полученных в процессе синтеза при различных ускоряющих потенциалах  $U$ , V: 1 — +300; 2 — +200; 3 — +100; 4 — -100; 5 — -200; 6 — -300.

Рентгеноструктурные исследования показали [1,2], что в осажденных углеродных структурах присутствует алмазоподобная фаза углерода с гексагональной решеткой трех различных структурных модификаций (лонсдейлит, C(20H) и др.). Кроме того, они включают фазу алмаза кубической структуры с ориентацией (111) и имеют небольшие включения мелкокристаллической фазы графита (002).

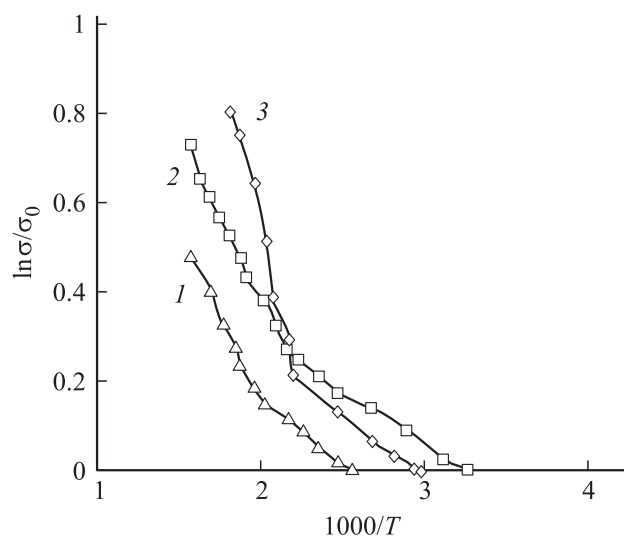
Исследования с использованием сканирующего электронного микроскопа МИРА-II образцов, полученных в режимах СВЧ-плазмы с положительным смещением, показали наличие интенсивной катодолуминесценции в видимом спектральном диапазоне. Как известно, это свидетельствует о том, что кроме атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, как в графите и графене, в структуре находятся также атомы углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, как в алмазе или метане. Эти результаты подтверждены данными КРС (рис. 2). Для углеродных покрытий, полученных в режимах с положительным смещением, характерным являлось наличие двух гауссоподобных полос: достаточно сильной и узкой полосы в области  $1330\text{ cm}^{-1}$ , которая свидетельствует о присутствии алмазной фазы, и второй более слабой полосы в обла-



**Рис. 2.** Спектры КРС для углеродных пленок, полученных в различных режимах микроволнового газового разряда паров этанола: 1 —  $U = +200$  V; 2 —  $U = -300$  V.

сти  $1580\text{ cm}^{-1}$ , которая обусловлена присутствием углерода в форме графита, как кристаллического, так и аморфного (рис. 2, кривая 1). Для образцов, полученных при нулевом и отрицательном смещениях, катодолюминесценция в видимом участке спектра не обнаруживалась, а интенсивность полосы в области  $1580\text{ cm}^{-1}$  превышала интенсивность полосы в области  $1330\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2, кривая 2).

На рис. 3 приведены в координатах  $\ln(\sigma/\sigma_0) - (1000/T)$  температурные зависимости электропроводности полученных пленок в интервале температур подложки 300–600 K при различных ускоряющих потенциалах. Видно, что пленки обладают отрицательным коэффициентом сопротивления, который, как известно, характерен для полупроводниковых материалов и диспергированных систем, и содержат два температурных интервала энергий активации проводимостей. Лучшей относительной электропроводностью при низких температурах обладают пленки, полученные при положительных смещениях на подложкодержателе. Кроме того, они обладают и наиболее низкой, по сравнению с другими



**Рис. 3.** Температурные зависимости электропроводности в интервале температур 300–600 К для углеродных структур, полученных при различных ускоряющих потенциалах в микроволновой плазме: 1 — 0; 2 — +200; 3 — -200 В.

потенциалами смещения, энергией активации проводимости, которая практически не зависит от температуры. В случае диспергированных пленок это свидетельствует о наличии между кластерами однородного и наименьшего по величине, по сравнению с другими режимами осаждения, туннельного барьера [3]. Полученные при нулевом и отрицательных смещениях образцы обладают более высокой энергией активации, которая увеличивается с повышением температуры, и меньшей относительной электропроводностью при низких температурах. Наиболее сильные изменения энергии активации электропроводности с увеличением температуры наблюдаются у образцов, полученных при отрицательных смещениях.

Очевидно, что такие закономерности в поведении зависимостей, приведенных на рис. 3, могут быть, в первую очередь, обусловлены различным содержанием связанного водорода в полученных углеродных структурах. Действительно, при вакуумно-плазменном осаждении из

паров этанола (структурная формула  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ ) в условиях малой адсорбции формирование углеродных покрытий может осуществляться только в результате разложения и активации молекул и атомов рабочего газа, которые происходят за счет соударения с ускоренными электромагнитным полем электронами, и последующей хемосорбции углеродосодержащих компонентов на подложке. Основными процессами активации молекул этанола являются простая и диссоциативная ионизации, которые приводят к накоплению в плазме положительных углеродосодержащих ионов  $\text{CH}_n^+$ , где  $n = 0, 1, 2, 3$ , а также ионов водорода  $\text{H}^+$  и групп  $\text{OH}^-$ . В соответствии с этим элементным составом плазмы при нулевых и отрицательных смещениях на подложкодержателе в процессе осаждения на растущую пленку поступают в основном положительные ионы  $\text{CH}_n^+$  и  $\text{H}^+$  и различного рода нейтральные радикалы, которые встраиваются в структуру углеродной пленки. В режимах с положительным смещением на подложкодержателе поток положительных ионов водорода на растущую углеродную пленку уменьшается и становится тем меньше, чем более положительным является смещение.

Таким образом результаты комплексных исследований свидетельствуют о том, что образующиеся в СВЧ-плазме паров этанола углеродные пленки являются аморфными гидрогенизированными ( $a\text{-C:H}$ ), содержащими также кроме атомов углерода, находящихся в  $sp^3$ - и  $sp^2$ -валентном состоянии гибридизации, связанный водород, который в виде нейтральной компоненты при разложении этанола в плазме СВЧ газового разряда или ионов (при отрицательных потенциалах на подложкодержателе) хемосорбируется в процессе осаждения на поверхности растущей пленки.

Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, развитой Робертсоном [4], графитовые атомные кластеры с  $sp^2$ -валентным состоянием распределены внутри  $sp^3$ -напряженно-связанной жесткой сетки — диэлектрической матрицы, в которой доминируют смешанные связи и которая определяет туннельный барьер между ними. Размеры углеводородных кластеров с  $sp^2$ -валентным состоянием могут изменяться от 4 до 100 nm в зависимости от условий получения и толщины пленок, а также исходного углеводорода, используемого для их осаждения. Уменьшение содержания в  $a\text{-C:H}$  пленках слабосвязанного водорода в виде СН-групп способствует образованию двойных  $\text{C}=\text{C}$ -связей и увеличению размера  $\pi$ -связанных кластеров, характерных для графитовых структур. Присутствие в структуре пленок СН-групп в  $sp^3$ -состоянии, напротив, способствует уменьшению размеров  $\pi$ -связанных

кластеров и локализации их  $\pi$ -электронов в результате повышения туннельного барьера между ними. С уменьшением содержания СН-групп в  $sp^3$ -состоянии, плотность упаковки структуры пленок  $a$ -C:H повышается, а электропроводность пленок увеличивается.

В соответствии с этими представлениями влияние режимов осаждения алмазографитовых пленочных структур на их автоэмиссионные характеристики можно интерпретировать следующим образом. При нулевом и/или отрицательном смещениях на подложкодержателе в углеродных структурах увеличивается содержание связанного водорода в виде моногидридных и дигидридных связей. Активное поступление водорода в процессе роста препятствует термодинамически равновесному процессу конденсации графитовой фазы и усиливает влияние кинетических факторов, которые способствуют образованию фаз со смешанными связями. В результате этого за счет повышения туннельного барьера между  $\pi$ -связанными кластерами полученные в этих режимах углеродные структуры обладают при одинаковых низких температурах меньшей относительной электропроводностью и более высокой энергией активации (рис. 3, кривые 1, 3). В спектрах КРС этих пленок (кривая 2 на рис. 2) наблюдается достаточно широкая полоса в области  $1330\text{ см}^{-1}$ , что, согласно [4], может свидетельствовать о большом разбросе образующихся  $\pi$ -связанных кластеров по размерам. При положительных смещениях поступление ионизированного водорода в пленку уменьшается и процесс роста углеродной пленки протекает в более термодинамических равновесных условиях с образованием больших по размерам  $\pi$ -связанных кластеров и более тонкой алмазоподобной сетки, что выражается в уменьшении энергии активации электропроводности полученных образцов (рис. 3, кривая 2). В спектрах КРС этот факт выражается в том, что полоса в области  $1330\text{ см}^{-1}$  становится более узкой и сильной по сравнению с пиком в области  $1580\text{ см}^{-1}$ . Трансформация полосы в области  $1330\text{ см}^{-1}$  по сравнению с той же полосой в спектре КРС углеродных пленок, полученных при отрицательных смещениях, происходит за счет отсутствия полосы  $1250\text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена колебаниями C–C-связей в узлах разветвления структуры. Такая трансформация пиков КРС свидетельствует о более однородных и больших по размерам  $\pi$ -связанных углеводородных кластерах, а также об уменьшении разветвленности структуры и лучшей локализации их системы сопряжения. В результате этого за счет повышения прозрачности потенциальных барьеров как между  $\pi$ -связанными кластерами в объеме, так и на поверхности углеродной структуры уменьшается порог

электрического поля, после приложения которого пленки начинают эмитировать электроны [5].

### **Список литературы**

- [1] *Яфаров Р.К.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 1. С. 42–48.
- [2] *Яфаров Р.К.* Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. 216 с.
- [3] Технология тонких пленок / Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. М.: Сов. радио, 1977. 764 с.
- [4] *Копшина Е.А.* // ФТП. 1999. Т. 33. В. 4. С. 469–475.
- [5] *Davidovich M.V., Bushuev N.A., Yafarov R.K.* // 2014 Tenth International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC). Proceedings of IVES–ICEE-2014. Saint-Petersburg, Russia, June 30–July 04, 2014. P. 69.