

06.1

## Повышение эффективности и длительности эмиссии углеродных нанотрубок после обработки в плазме аммиака

© С.В. Булярский<sup>1,2</sup>, В.С. Белов<sup>1,3</sup>, Е.П. Кицюк<sup>2</sup>, А.В. Лакалин<sup>1</sup>, М.С. Молоденский<sup>1</sup>, А.А. Павлов<sup>1</sup>, Р.М. Рязанов<sup>2</sup>, А.В. Терентьев<sup>1</sup>, А.А. Шаманаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> НПК „Технологический центр“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Москва, Россия

E-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 10 июля 2020 г.

Принято к публикации 15 июля 2020 г.

Разработана технология легирования углеродных нанотрубок азотом в плазме аммиака. Нанотрубки, синтезированные по технологии, исключаяющей легирование азотом, подвергались обработке в плазме аммиака. В результате концентрация азота в нанотрубках увеличивалась в 5 раз с 0.7 до 3.6 at.%, сопротивление нанотрубок падало в 6 раз, работа выхода уменьшалась на 10%. Такое воздействие приводило к стабилизации процесса эмиссии.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, легирование азотом, плазма аммиака, холодная эмиссия.

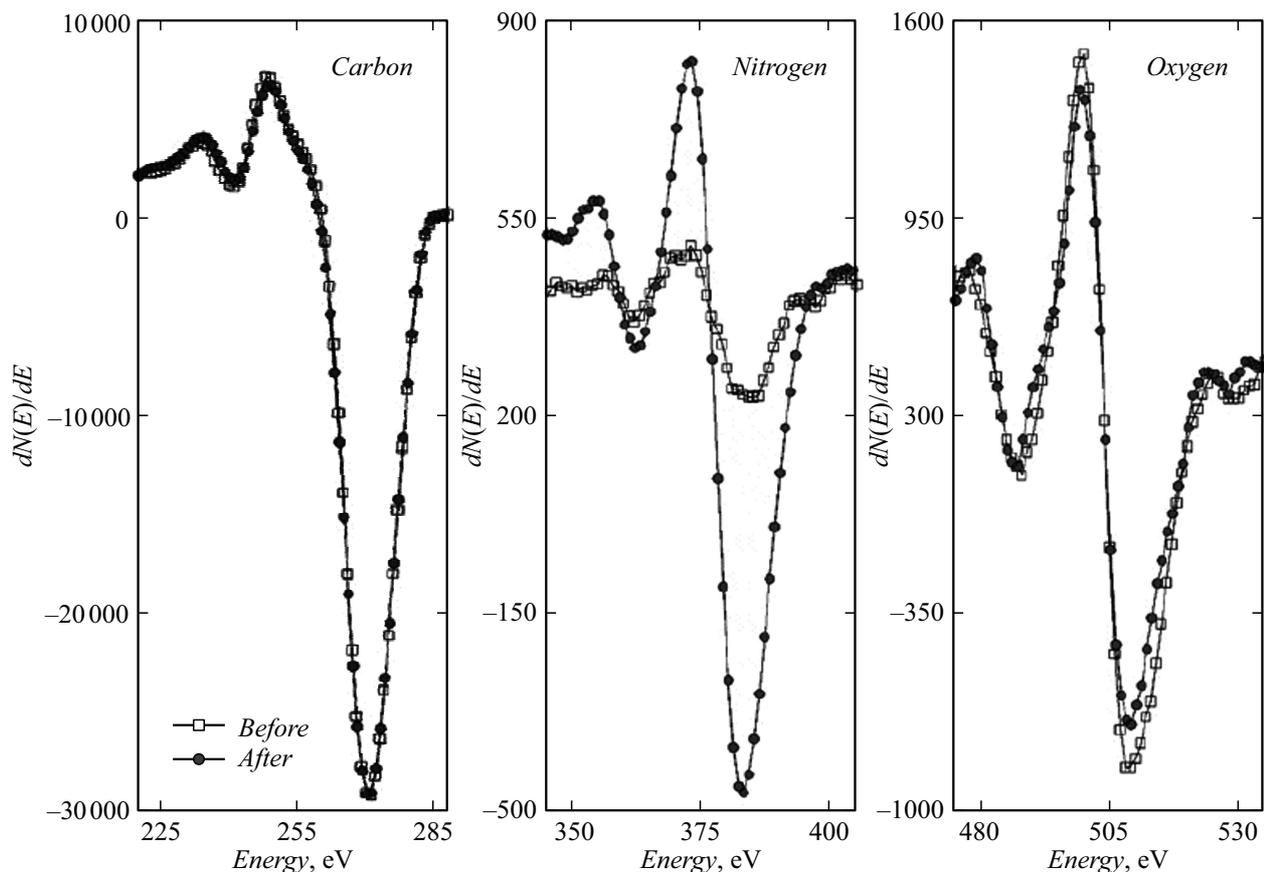
DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50146.18172

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств, которые стимулируют их использование в нанoeлектронике. Наиболее часто они применяются в качестве канала полевых транзисторов [1] и катодов холодных эмиттеров [2–4]. УНТ необходимо легировать в обоих случаях. В настоящее время легирование нанотрубок осуществляется в процессе синтеза [5,6], однако управляемые технологии создания нанoeлектронных приборов требуют поиска путей управления свойствами нанотрубок и после синтеза. Обработка УНТ, применяемых для создания холодных катодов, преследует две основные цели: уменьшение работы выхода электрона из катода и снижение последовательного сопротивления тела катода. Важным фактором повышения эффективности эмиссии является снижение работы выхода. В этом направлении ведутся теоретические [7,8] и прикладные исследования [9–14]. В работе [8] были изучены 12 различных металлических адатомов на графене методами теории функционала плотности и были сделаны оценки изменения работы выхода. На практике для этого наносят слои окислов меди [9] или цинка [10]. Как и в случае фотокатодов, нанесение слоев цезия является эффективным методом снижения работы выхода [11–14]. Цезий позволяет снизить работу выхода из нанотрубок с 4.8 до 3.8 eV. Еще более эффективным технологическим приемом является обработка готовых холодных эмиттеров в плазме водорода, которая понижает работу выхода углеродной нанотрубки с 4.8 до 3.3 eV [15].

Снижение сопротивления углеродной нанотрубки уменьшает в ней выделение тепла и перегрев ее конца, испускающего электроны, который может быть значительным [4,16]. Такой перегрев приводит к возникновению явления термоэлектронной эмиссии и разрушению

конца трубки, что ведет к деградации катода в целом. Легирование азотом приводит к донорному эффекту и увеличивает электронную проводимость трубки [5,17–20], что должно снижать сопротивление нанотрубки и приводить к стабилизации эмиссии. В связи с этим в настоящей работе исследуется влияние обработки в плазме аммиака на эмиссионные структуры на основе углеродных нанотрубок. Результаты работы показывают, что данный технологический процесс существенно снижает последовательное сопротивление нанотрубок и стабилизирует эмиссию во времени.

В качестве исходных подложек использовался монокристаллический кремний марки КЭМ ориентации (100) с удельным сопротивлением 0.003–0.005  $\Omega \cdot \text{cm}$ . На подложки напылялись каталитический слой (диффузионно-барьерный Ti толщиной 25 nm) и собственно катализатор синтеза УНТ (Ni толщиной 5 nm). Синтез массивов углеродных нанотрубок проводился методом плазмотимулированного химического парофазного осаждения. В едином цикле осуществлялись окислительный и восстановительный отжиг, требуемые для формирования наночастиц катализатора из тонких пленок, а также непосредственно синтез. Окислительный отжиг длительностью 10 min проходил в потоке аргона (300  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) и кислорода (100  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) при температуре 280°C при включении высокочастотной плазмы мощностью 100 W. Восстановительный отжиг осуществлялся в потоке аргона (300  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) и аммиака (100  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) в течение 10 min при температуре 680°C и той же мощности плазмы. Синтез проводился при температуре 680°C в течение 5 min при давлении 2 Torr в потоке газов:  $\text{H}_2$  — 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ , Ar — 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  — 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . В процессе синтеза мощности плазмы составляли 20 W



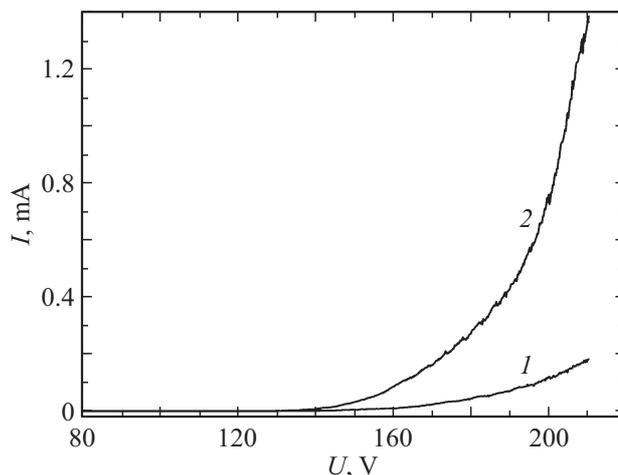
**Рис. 1.** Дифференциальные оже-спектры основных элементов в синтезированных углеродных нанотрубках. Квадраты — сразу после синтеза, кружки — после обработки в плазме аммиака.

для высокочастотной составляющей и 30 W для низкочастотной. Таким образом, азотсодержащие газы в процессе синтеза не использовались.

Синтезированные образцы исследовались методом оже-электронной спектроскопии на предмет содержания азота в нанотрубках, также измерялись их эмиссионные вольт-амперные характеристики. После этого часть образцов подвергалась обработке в плазме аммиака в течение 10 min при температуре  $T = 680^\circ\text{C}$  в высокочастотном плазменном разряде аммиака мощностью 100 W. При этом расход  $\text{NH}_3$  составлял  $100\text{ cm}^3/\text{min}$  при давлении 1.5 Torr. После обработки образцов в плазме измерения повторялись.

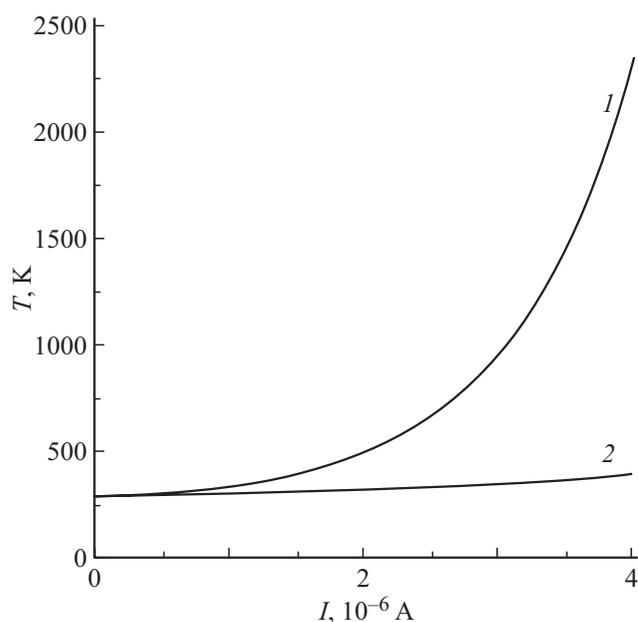
Дифференциальные оже-электронные спектры (ОЭС) для энергетических областей углерода, азота и кислорода приведены на рис. 1. Чувствительность оже-электронного спектрометра Jeol JAMP-9510F составляет 0.3 at.% для азота при данных условиях съемки, содержание азота в синтезированных образцах не превышает 0.7 at.%. После обработки в плазме азота интенсивность ОЭС-пика азота увеличилась более чем в 4 раза, а атомная концентрация азота возросла до 3.6 at.%.

Также изменялись и вольт-амперные характеристики (рис. 2). До обработки в плазме последовательное сопротивление было равно  $140 \pm 10\text{ k}\Omega$ , после обработки



**Рис. 2.** Эмиссионные вольт-амперные характеристики массива УНТ. 1 — образцы сразу после синтеза, 2 — образцы после обработки в плазме аммиака.

в плазме сопротивление составило  $23 \pm 8\text{ k}\Omega$ . Обработка в плазме привела и к незначительному уменьшению наклона вольт-амперной характеристики, построенной в координатах Фаулера–Нордгейма, что соответствует



**Рис. 3.** Расчет зависимости температуры эмитирующего конца нанотрубки длиной  $2.4 \mu\text{m}$  от величины протекающего тока. 1 — образцы сразу после синтеза, 2 — образцы после обработки в плазме аммиака.

некоторому снижению работы выхода на величину около 10%.

Снижение сопротивления в браз привело к уменьшению разогрева образца и стабилизации эмиссии. Действительно, в образцах до плазменной обработки ток эмиссии уменьшался на величину около 20% за первые два часа работы. После плазменной обработки снижение тока не происходило даже после 20 h работы эмиттера при той же величине тока, что и у образцов сразу после синтеза. Для того чтобы оценить уменьшение температуры нанотрубок, которые участвовали в эмиссии, были выполнены расчеты по методике, изложенной в работе [4]. В зависимости от протекающего тока температура эмитирующего конца УНТ-образцов без обработки и с обработкой в плазме аммиака существенно различается. На рис. 3 приведен расчет зависимости температуры эмитирующего конца от величины протекающего тока для нанотрубки длиной  $2.4 \mu\text{m}$ . Понижение температуры связано с уменьшением джоулева тепла, которое выделяется на нанотрубках.

Таким образом, в процессе обработки нанотрубок в плазме аммиака происходит их легирование. На это указывает уменьшение сопротивления, которое связано с тем, что азот в нанотрубках действует как донорная примесь [5]. Уменьшение сопротивления массива нанотрубок приводит к уменьшению количества тепла, которое выделяется в нанотрубках, при этом температура эмитирующего конца нанотрубок падает. Уменьшение разогрева нанотрубок приводит к стабилизации процесса эмиссии, так как повышенная температура является

деструктивным фактором, который обуславливает деградацию.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (проект № 0004-2019-0003) с использованием УНУ КУТГИ ИНМЭ РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Bargaoui Y, Troudi M, Bondavalli P, Sghaier N. // *Diamond Relat. Mater.* 2018. V. 84. P. 62–65. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.03.011
- [2] Zhang Y, Tan Y, Wang L, Li B, Ke Y, Liao M, Xu N, Chen J, Deng S. // *Vacuum.* 2020. V. 172. P. 109071 (1–6). DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.109071
- [3] Parveen S, Kumar A, Husain S, Husain M. // *Physica B.* 2017. V. 505. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.physb.2016.10.031
- [4] Булярский С.В., Дудин А.А., Лакалин А.В., Орлов А.П., Павлов А.А., Рязанов Р.М., Шаманаев А.А. // *ЖТФ.* 2018. Т. 88. В. 6. С. 920–925. DOI: 10.21883/JTF.2018.06.46026.2447 [Пер. версия: 10.1134/S1063784218060099].
- [5] Doping of carbon nanotubes / Eds S. Bulyarskiy, A. Saurov. Ser. NanoScience and Technology. Cham: Springer International Publ., 2017. 187 p.
- [6] Zhao Z, Gao C, Ma K, Lu Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 504. P. 144380 (1–6). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144380
- [7] Kvashnin D.G., Sorokin P.B., Brüning J.W., Chernozatonskii L.A. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 183112. DOI: 10.1063/1.4804375
- [8] Chan K.T, Neaton J.B., Cohen M.L. // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 235430. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.235430
- [9] Maity A., Das S., Sen D., Chattopadhyay K.K. // *Carbon.* 2018. V. 127. P. 510–518. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.11.018
- [10] Nawn D., Banerjee D., Chattopadhyay K.K. // *Diamond Relat. Mater.* 2013. V. 34. P. 50–59. DOI: 10.1016/j.diamond.2013.02.001
- [11] Suzuki S., Bower C., Watanabe Y, Zhou O. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. P. 4007–4009. DOI: 10.1063/1.126849
- [12] Kwon K.C., Choi K.S., Kim B.J., Lee J.-L., Kim S.Y. // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 26586–26591. DOI: 10.1021/jp3069927
- [13] Xu S.-F., Yuan G., Li C., Liu W.-H., Mimura H. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 8928–8933. DOI: 10.1021/jp200885m
- [14] Zhao G., Zhang Q., Zhang H., Yang G., Zhou O., Qin L.-C. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 263113. DOI: 10.1063/1.2420796
- [15] Булярский С.В., Богданова Д.А., Кицюк Е.П., Лакалин А.В., Павлов А.А., Рязанов Р.М., Шаманаев А.А., Шаман Ю.П. // *Письма в ЖТФ.* 2018. Т. 44. В. 10. С. 55–60. DOI: 10.21883/PJTF.2018.10.46099.17236 [Пер. версия: 10.1134/S1063785018050164].

- [16] *Bulyarskiy S.V., Dudin A.A., Lakalin A.V., Orlov A.P., Pavlov A.A., Ryazanov R.M., Shamanaev A.A.* // *Charact. Appl. Nanomater.* 2019. V. 2. DOI: 10.24294/can.v2i2.567
- [17] *Сауров А.Н., Булярский С.В.* // *Микроэлектроника.* 2017. Т. 46. № 1. С. 3–13. DOI: 10.1134/S1063739717010103
- [18] *Usachov D., Vilkov O., Grüneis A., Haberer D., Fedorov A., Adamchuk V.K., Preobrajenski A.B., Dudin P., Barinov A., Oehzelt M., Laubschat C., Vyalikh D.V.* // *Nano Lett.* 2011. V. 11. P. 5401–5407. DOI: 10.1021/nl2031037
- [19] *Arenal R., March K., Ewels C.P., Rocquefelte X., Kociak M., Loiseau A., Stéphan O.* // *Nano Lett.* 2014. V. 14. P. 5509–5516. DOI: 10.1021/nl501645g
- [20] *Zhang Z., Cho K.* // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75. P. 075420. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.075420