

УДК 537.533.2

*А.Ю. Емельянов, П.Г. Габдуллин,
А.В. Архипов, Н.М. Гнучев*

**МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ
УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

*A.Yu. Emelyanov, P.G. Gabdullin,
A.V. Arkhipov, N.M. Gnuchev*

St. Petersburg State Polytechnical University,
29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

**SURFACE MORPHOLOGY AND FIELD EMISSION
OF THE MAGNETRON DEPOSITED CARBON FILMS**

Исследовано влияние температуры роста углеродных пленок на кремниевых подложках на морфологию их поверхности и уровень полевой эмиссии. Выявлен интервал температур роста, в котором образуются углеродные пленки, обладающие эмиссионной активностью.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ, УГЛЕРОДНЫЕ ПЛЕНКИ, МАГНЕТРОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ, МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ.

The influence of growth temperature of carbon films on their surface morphology and field emission has been investigated. Growth temperature range, where carbon-on-silicon films display the emission activity was found.

ATOMIC FORCE MICROSCOPY, CARBON FILMS, MAGNETRON DEPOSITION, SURFACE MORPHOLOGY, FIELD EMISSION.

Известно, что углеродные тонкие пленки различных модификаций могут обладать высокой автоэлектронной эмиссионной активностью. Помимо этого, значения напряженности порогового электрического поля на 3 – 4 порядка меньше, чем для обычных острых металлических катодов [1–4]. Очевидно, что наблюдаемые физические свойства углеродных пленок определяются электронной структурой поверхности, образованной взаимодействием наноразмерного образования и поверхности объемного твердого тела, на котором оно вы-

ращено. В пользу этого говорит тот факт, что описанные особенности не являются специфическими для углеродных систем, а встречаются в эмиттерах, изготовленных из полупроводников, например на микрокристаллах CdS и In_2O_3 , пленках SiO_x [5]. Подобие между эмиссионными свойствами различных материалов дает основание предположить существование общего механизма, ответственного за вышеупомянутые аномальные свойства.

Такие свойства углеродных покрытий открывают возможности для создания каче-

ственно новых элементов вакуумной электроники и микроэлектроники с заданными повышенными характеристиками. Тем не менее, для эффективного использования этих пленок в промышленности необходимо определить связь технологических условий образования углеродных пленок с их эмиссионными параметрами. Условия их изготовления определяют степень однородности и фазовый состав, которые, в свою очередь, задают электронную структуру и морфологию поверхности пленок.

Объектами исследования служили углеродные пленки, осажденные при различных температурах на подложки из монокристалла кремния Si (100), легированного бором. Прослеживались изменения морфологии поверхности при увеличении температуры роста пленки и их взаимосвязь с полевой эмиссией электронов. Поверхность подложек по данным атомно-силового микроскопа (АСМ) была практически гладкой: величина характерных выступов составляла всего 2 нм. Это позволило исключить возможность значительного влияния фактора геометрического усиления поля.

Для приготовления образцов углеродных пленок использовался метод магнетронного напыления. Его отличительной особенностью является отсутствие в потоке осаждаемого вещества капельной фазы и микрочастиц а также относительно большая площадь однородного осаждения.

Применяемая в настоящей работе система магнетронного напыления тонких про-

водящих пленок – МАГ-2000С использует мишень как катод газового разряда. Графитовая мишень диаметром 49 мм и толщиной 3 мм являлась источником атомов углерода. Расстояние от мишени до подложки было примерно 140 мм; при этом диаметр пятна равномерного напыления, на границе которого спад толщины пленки составлял 20 %, достигал 100 мм. Под магнетроном, в окружности диаметром 50 мм, располагались образцы подложек. Среднее значение тока распыляющих ионов составляло 100 мА. Осаждение происходило в вакуумной камере, предварительно откачанной до давления 10^{-3} Па, после чего в нее напускался аргон, который постоянно протекал через систему откачки при давлении 10 – 12 Па.

Толщины осажденных пленок контролировались методом кварцевых весов. По изменению резонансной частоты кварцевого кристалла, в зависимости от массы осажденной на нем пленки, оценивалась усредненная по площади толщина, которая контролировалась и калибровалась с использованием АСМ NanoDSTtm компании «Pacific Nanotechnology». Полученное сечение профиля поверхности одного из образцов приведено на рис. 1. В качестве образца выбрана титановая пленка толщиной 25 нм, изготовленная методом магнетронного напыления.

Толщины углеродных пленок мы рассчитывали, исходя из установленной скорости осаждения (1,5 нм/мин) при ком-

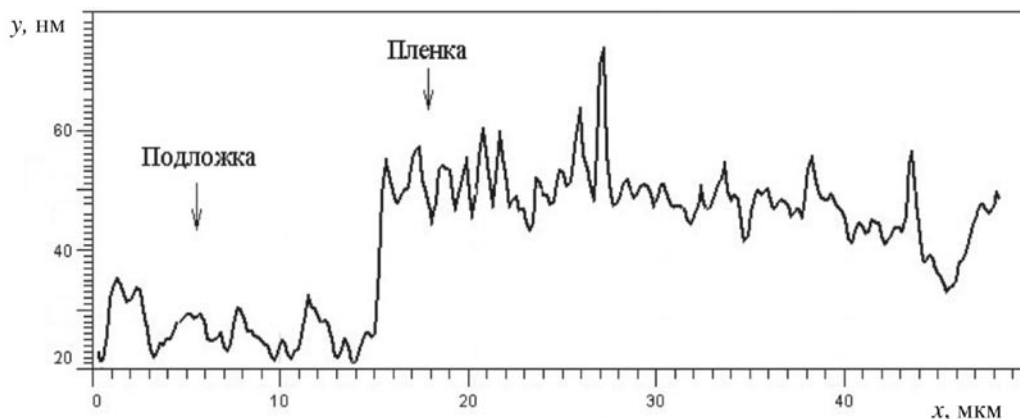


Рис. 1. Сечение профиля поверхности пленки титана, изготовленной системой магнетронного напыления (данные АСМ)

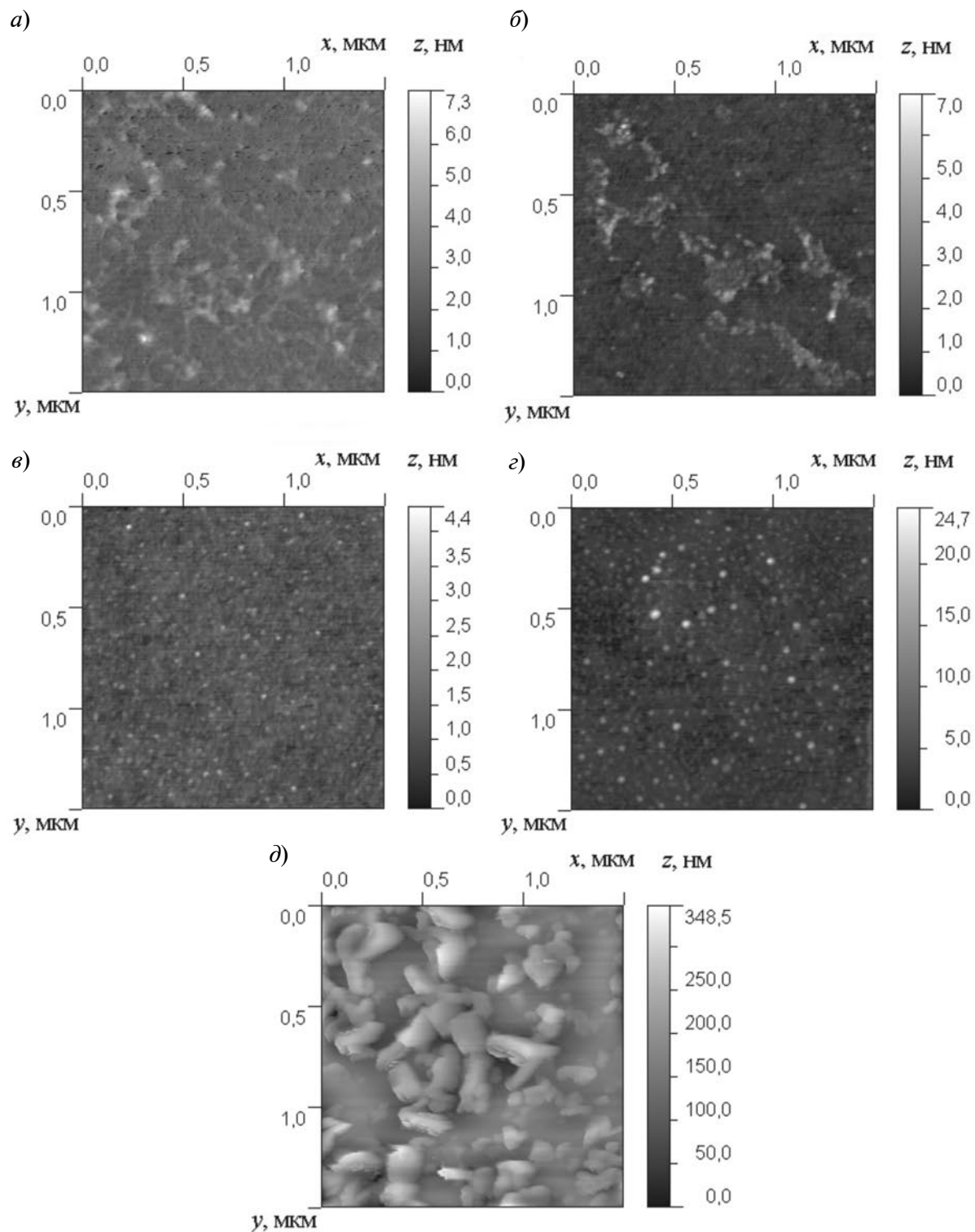


Рис. 2. АСМ-профили углеродных пленок, выращенных при температурах T , °C: 200 (а); 300 (б); 400 (в); 710 (г); 780 (д)



натной температуре для данной геометрии распылительной системы, что сопоставимо со значением, приведенным в работе [6]. Время осаждения пленок во всех случаях было одинаковым и составляло около 4 мин, при этом усредненная по площади подложки толщина углеродных пленок составляла 6 нм.

На рис. 2 представлены профили поверхностей углеродных пленок в масштабе $1,5 \times 1,5$ мкм, полученных с использованием АСМ NanoDSTtm. Измерения показывают, что равномерное покрытие подложки островковой пленкой начинается с температуры роста 400°C и заканчивается при 780°C . Характерные размеры наблюдаемых островков увеличиваются по мере роста температуры: при 400°C они составляют $10 - 20$ нм, а при $700 - 760^\circ\text{C}$ составляют $20 - 50$ нм.

Морфология поверхности пленки, изготовленной при температуре 780°C , резко изменяется (см. рис. 2, з, д): углеродные частицы спекаются в более крупные образования с размерами $200 - 300$ нм.

Один из образцов с равномерной островковой пленкой, изготовленный при температуре роста 700°C , исследовался методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с использованием мультимикроскопа СММ-2000ВАК (рис. 3). Профиль поверхности построен при давлении

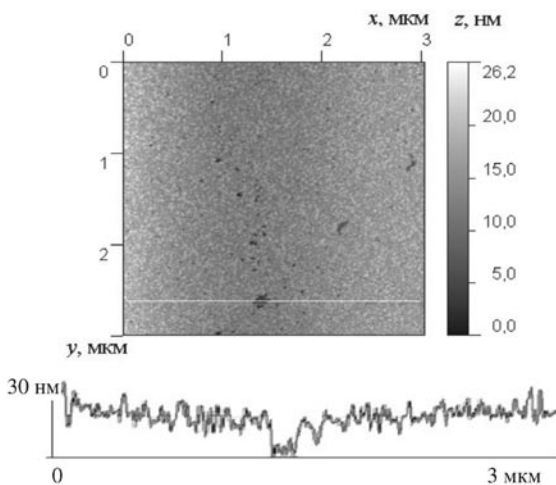


Рис. 3. СТМ-профиль и сечение поверхности углеродной пленки

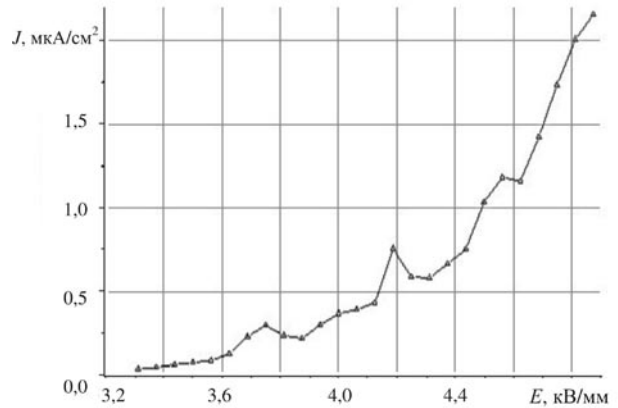


Рис. 4. Пример ВАХ эмиссионно-активных образцов (диапазон температур изготовления пленок $700 - 770^\circ\text{C}$)

остаточных газов 10^{-5} Па при комнатной температуре и согласуется с результатами, полученными с помощью АСМ.

Для выявления взаимосвязи между морфологией поверхности полученных образцов и их эмиссионной активностью проводились измерения полевой эмиссии пленок, выращенных при различных температурах. Эмиссионный ток отбирался на торцевую поверхность анода цилиндрической формы диаметром 6 мм, расстояние между эмитирующей поверхностью и торцом анода составляло 0,6 мм. Измерения вольтамперных характеристик полевой эмиссии углеродных пленок проводились в вакуумной камере из нержавеющей стали при давлении остаточного газа 10^{-5} Па. В таблице представлены результаты измерений полевой эмиссии образцов, выращенных при различных температурах. Для эмиссионно-активных образцов указаны основные параметры ВАХ (рис. 4): значения плотности тока J_{max} , близкие к максимальным, и соответствующие значения напряженности электрического поля E_{max} .

Видно, что температура подложки в процессе осаждения на нее углерода оказывает критическим параметром, влияющим на возможность низковольтной эмиссии. Она проявляется у образцов углеродных пленок, полученных описанным выше методом, в пределах температуры роста $700 - 770^\circ\text{C}$. Вне этого интервала значений температуры подложки эмиссионной активности пленок

Результаты измерений полевой эмиссии образцов, изготовленных при различных температурах T_p

$T_p, ^\circ\text{C}$	300	400	700 – 770	780
$J_{\text{max}}, \text{мкА/см}^2$	0	0	2,0	0
$E_{\text{max}}, \text{кВ/мм}$	–	–	4,8 – 6,0	–

аморфного углерода не наблюдалось. С учетом погрешности определения температуры нижний и верхний пределы диапазона температур роста, при которых наблюдается полевая эмиссия, составляют $690 - 700^\circ\text{C}$ и $770 - 780^\circ\text{C}$ соответственно.

Как известно [7], низковольтная полевая эмиссия электронов обнаруживается у образцов углеродных пленок со смешанным фазовым составом: на поверхности должны сосуществовать алмазная и графитовая фазы. В указанном интервале температур роста, по-видимому, реализуются оптимальные для появления полевой эмиссии размеры поверхностных углеродных наноструктур и соотношение фаз с разным типом гибридизации атомов углерода. Исчезновение эмиссии для пленок с температурой роста выше 780°C можно объяснить переходом sp^3 -гибридизированных атомов углерода в состояние sp^2 , что влечет за собой графитизацию аморфной пленки.

Следует отметить, что классическая теория полевой эмиссии, которая основывается на геометрическом факторе усиления

поля, не объясняет эмиссионную активность плоских эмиттеров. Необходимое усиление поля (в $10^3 - 10^4$ раз) не может быть обеспечено в условиях, когда средняя высота выступов на поверхности пленки не превышает 30 нм (см. рис. 3).

Таким образом, рассмотренные особенности проявления полевой эмиссии представляют широкую область для исследования тонкопленочных структур с целью понимания физических принципов аномальной полевой эмиссии и ее взаимосвязи с морфологией поверхности углеродных слоев. Известный из литературы механизм полевой эмиссии из углеродных материалов при наличии наночастиц на поверхности [8 – 12] вполне можно применить к пленкам, изученным в данной работе. Вместе с тем, для выяснения вопроса о том, почему полевая эмиссия исследованных объектов наблюдается именно в найденном интервале температур роста, необходимы дальнейшие исследования электронной структуры углеродных пленок на кремнии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Образцов, А.Н.** Автоэлектронная эмиссия в графитоподобных пленках [Текст] / А.Н. Образцов, И.Ю. Павловский, А.П. Волков // ЖТФ. – 2001. – Т. 71. – № 11. – С. 89–95.
2. **Gupta, S.** Investigations of the electron field emission properties and microstructure correlation in sulfur-incorporated nanocrystalline carbon thin films [Text] / S. Gupta, B.R. Weiner, G. Morell // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91. – P. 1088–1097.
3. **Вейнгер, А.И.** Электрофизические исследования нанопористых углеродных материалов, приготовленных из порошков карбида кремния [Текст] / А.И. Вейнгер, Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский [и др.] // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – № 6. – С. 1141–1150.
4. **Бондаренко, В.Б.** Эмиссионные характеристики порошков из нанопористого углерода [Текст] / В.Б. Бондаренко, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев [и др.] // ЖТФ. – 2004. – Т. 74. – № 10. – С. 113–116.
5. **Баскин, Л.М.** Влияние дипольных структур на полевую эмиссию широкозонных полупроводниковых катодов [Текст] / Л.М. Баскин, П. Нейтгаанмяки, Б.А. Пламеневский // ЖТФ. – 2010. – Т. 80. – № 12. – С. 86–89.
6. **Иванов-Омский, В.И.** Колебательная спектроскопия аморфного углерода [Текст] / В.И. Иванов-Омский, Т.К. Звонарева, Г.С. Фролова // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42. – № 9. – С. 1131–1134.
7. **Robertson, J.** Amorphous carbon cathodes for field emission display [Text] / J. Robertson // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 296. – № 1. – P. 61–65.



8. **Архипов, А.В.** Роль наночастиц в полевой эмиссии электронов из углеродных наноматериалов [Текст] / А.В. Архипов, Н.М. Гнучев, С.И. Крель // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2012. – № 4 (158). – С. 98–103.

9. **Arkhipov, A.V.** Field-induced electron emission from graphitic nano-island films at silicon substrates [Text] / A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, S.I. Krel [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. – 2012. – Vol. 20. – P. 468–472.

10. **Arkhipov, A.V.** «Fine structure» of emission I-V characteristics of nanodispersed films [Text]

/ A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. – 2011. – Vol. 19. – P. 81–85.

11. **Arkhipov, A.V.** On possible structure of field-induced electron emission centers of nanoporous carbon [Text] / A.V. Arkhipov, P.G. Gabdullin, M.V. Mishin // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. – 2011. – Vol. 19. – P. 86–91.

12. **Arkhipov, A.V.** Interpretation of dynamic and DC field-emission characteristics of nanocarbons in terms of two-stage emission model [Text] / A.V. Arkhipov, M.V. Mishin // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. – 2011. – Vol. 19. – P. 75–80.

REFERENCES

1. **Obraztsov A.N., Pavlovskij I.Yu., Volkov A.P.** Avtojelektronnaja jemissija v grafitopodobnyh plenkah. *Technical Physics*, 2001, Vol. 71, № 11, pp. 89–95. (rus)

2. **Gupta S., Weiner B.R., Morell G.** Investigations of the electron field emission properties and microstructure correlation in sulfur-incorporated nanocrystalline carbon thin films. *J. Appl. Phys.*, 2002, Vol. 91, pp. 1088–1097.

3. **Vejnger A.I., Shanina B.D., Danishevskij A.M., Popov V.V., Gordeev S.K., Grechinskaja A.V.** Jelektrofizicheskie issledovanija nanoporistyh uglerodnyh materialov, prigotovlennyh iz poroshkov karbida kremnija. *FTT*, 2003, Vol. 45, № 6, pp. 1141–1150. (rus)

4. **Bondarenko V.B., Gabdullin P.G., Gnuchev N.M., Davydov S.N., Korablev V.V., Kravchik A.E., Sokolov V.V.** Jemissionnye harakteristiki poroshkov iz nanoporistogo ugleroda. *Technical Physics*, 2004, Vol. 74, № 10, pp. 113–116. (rus)

5. **Baskin L.M., Nejtaanmjaki P., Plamenevskij B.A.** Vlijanie dipol'nyh struktur na polevuju jemissiju shirokozonyh poluprovodnikovyh katodov. *Technical Physics*, 2010, Vol. 80, № 12, pp. 86–89. (rus)

6. **Ivanov-Omskij V.I., Zvonareva T.K., Frolova G.S.** Kolebatel'naja spektroskopija amorfnogo ugleroda. *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 2008, Vol. 42, № 9, pp. 1131–1134. (rus)

7. **Robertson J.** Amorphous carbon cathodes for field emission display. *Thin Solid Films*, 1997, Vol. 296, № 1, pp. 61–65.

8. **Arkhipov A.V., Gnuchev N.M., Krel S.I.** Rol' nanochastich v polevoj jemissii jelektronov iz uglerodnyh nanomaterialov. St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and mathematics, 2012, № 4 (158), pp. 98–103. (rus)

9. **Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Krel S.I., Mishin M.V., Shakhmin A.L., Gordeev S.K., Korchagina S.B.** Field-induced electron emission from graphitic nano-island films at silicon substrates. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2012, Vol. 20, pp. 468–472.

10. **Arkhipov A.V., Gabdullin P.G.** «Fine structure» of emission I-V characteristics of nanodispersed films. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2011, Vol. 19, pp. 81–85.

11. **Arkhipov A.V., Gabdullin P.G., Mishin M.V.** On possible structure of field-induced electron emission centers of nanoporous carbon. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2011, Vol. 19, pp. 86–91.

12. **Arkhipov A.V., Mishin M.V.** Interpretation of dynamic and DC field-emission characteristics of nanocarbons in terms of two-stage emission model. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2011, Vol. 19, pp. 75–80.

ЕМЕЛЬЯНОВ Алексей Юрьевич – аспирант кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
emelyanov000@gmail.com

ГАБДУЛЛИН Павел Гарифович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
pavel-gabdullin@yandex.ru

АРХИПОВ Александр Викторович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
arkhipov@rphf.spbstu.ru

ГНУЧЕВ Николай Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
nmg@rphf.spbstu.ru