

УДК 537.533.3

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОГРАФИТОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ АЗОТА

© 2019 г. Р. К. Яфаров^{1, *}, А. В. Смирнов^{1, 2, 3}, А. Р. Яфаров¹

¹Саратовский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, 410019 Саратов, Россия

²Институт радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

³Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

*E-mail: pirpc@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

После доработки 18.04.2018 г.

Принята к публикации 20.08.2018 г.

Исследованы корреляционные закономерности изменений структурно-фазового состава, морфологических и автоэмиссионных характеристик нанокompозитных алмазографитовых пленочных структур, полученных в микроволновой плазме паров этанола, в зависимости от дозы облучения ионами азота с энергией 20 кэВ. Обнаружены оптимальные дозы ионной имплантации, при которых максимальные плотности автоэмиссионных токов значительно увеличиваются по сравнению с необлученными структурами. Рассмотрены физико-химические механизмы, ответственные за модификацию поверхностных и приповерхностных свойств алмазографитовых структур при ионной имплантации азота.

Ключевые слова: полевая эмиссия электронов, алмазографитовый нанокompозит, ионная имплантация, структурно-фазовый состав, морфология.

DOI: 10.1134/S0207352819070187

ВВЕДЕНИЕ

Пленки композиционных наноматериалов на основе различных аллотропных фаз углерода благодаря своей инертности, термоустойчивости и низкому коэффициенту ионного распыления являются перспективным материалом для высоковакуумной электроники [1–7]. Нанотрубки углеродные материалы при структурных модификациях, характерных для алмазного типа гибридации связей валентных электронов, или углеродных нанотрубок с графитовым типом структуры, имеют более низкую работу выхода электронов [3, 6–10]. Это уменьшает энергетическую нагрузку на материал автокатодов и позволяет получать высокие плотности автоэмиссионных токов.

Однако, при практическом использовании высокоэмиссионных автокатодов имеется ряд принципиальных трудностей. Основными из них являются статистическая неоднородность рельефа поверхности, с которой происходит основная эмиссия, а также малая суммарная площадь эмиссионных центров (порядка одного процен-

та). Это приводит к высокой неоднородности автоэмиссии по поверхности катодов, которая вызывает в условиях больших локальных джоулевых перегревов неоднородную деструкцию поверхности и разрушение эмиссионных центров. Поэтому проблема стабильности и долговечности высокоэмиссионных автокатодов остается одной из важнейших для эмиссионной электроники.

Целью работы являлось исследование возможности увеличения предельных плотностей автоэмиссионных токов для увеличения ресурса эксплуатации полевых источников электронов на основе нанокompозиционных алмазографитовых структур.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Получение нанокompозиционных алмазографитовых структур на подложках из поликора осуществлялось с использованием микроволнового газового разряда паров этанола, при этом частота составляла 2.45 ГГц [11]. СВЧ-мощность, вводимая в источник плазмы, равнялась 250 Вт. Процесс осуществлялся в условиях малой адсорбции

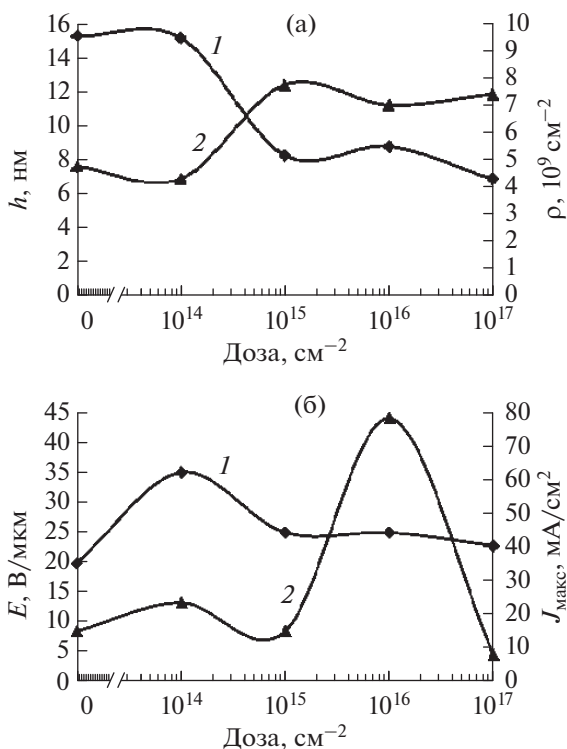


Рис. 1. Зависимости порогов возбуждения (1), максимальных плотностей токов автоэмиссии (2) (а) и поверхностной проводимости (б) алмазграфитовых структур от дозы имплантированного азота.

при температуре подложки 350°С и давлении паров этанола около 0.05 Па. Потенциал смещения $U_{см}$ в процессах осаждения углеродных покрытий составлял 300 В. Полученные наноалмазграфитовые покрытия толщиной 0.1–0.2 мкм подвергались облучению ионами азота с энергией 20 кэВ на установке ИЛУ-3. Облучение образцов проведено при четырех значениях дозы ионов: 1×10^{14} , 3×10^{15} , 3×10^{16} , 3×10^{17} см⁻². Плотность ионного тока составляла 0.5 мкА/см² для минимальной дозы и 3 мкА/см² для всех остальных доз. Для анализа морфологии и фазового состава ионно-имплантированных алмазграфитовых наноконкомпозитов были использованы методы атомно-силовой и конфокальной рамановской микроскопии/спектроскопии. Исследования автоэмиссионных свойств осуществлялись в условиях высокого вакуума (10^{-5} Па) на диодной структуре, способной изменять расстояние между электродами с точностью до 1 мкм. Диаметр рабочей поверхности анода, изготовленного из углеродного материала МПГ-6, составлял 3 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 представлены зависимости от дозы имплантации морфологических и автоэмиссионных свойств, а также поверхностной проводимости

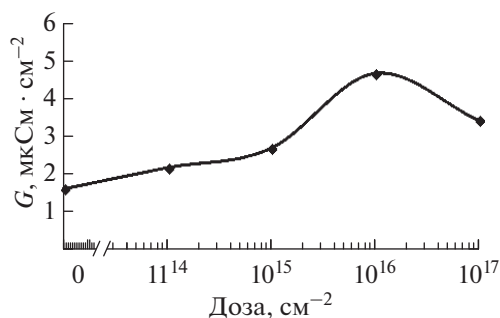


Рис. 2. Зависимости высот (1) и поверхностной плотности (2) выступов на алмазграфитовой пленке от дозы имплантированного азота.

сти полученных алмазграфитовых пленочных структур. Из рис. 1 следует, что при малых дозах ионного облучения морфологические параметры пленочной структуры (высоты выступов и их концентрация) практически не изменяются по сравнению с необлученными образцами. В то же время автоэмиссионные характеристики претерпевают существенные изменения (рис. 2). Порог возбуждения автоэмиссии увеличивается от 19.5 до 35 В/мкм, а максимальные плотности токов от 14.3 до 22.9 мА/см². В интервале средних (3×10^{15} – 3×10^{16} см⁻²) и больших (3×10^{17} см⁻²) значений доз облучения высоты выступов, по сравнению с необлученными образцами и облученными малыми дозами, уменьшаются в два раза. Поверхностные плотности выступов увеличиваются при этом во столько же раз. Пороги возбуждения автоэмиссии (по сравнению с малой дозой облучения) уменьшаются до 22 В/мкм. При дозе 3×10^{16} см⁻² плотности автоэмиссионных токов увеличиваются по сравнению с необлученными покрытиями более чем в 5 раз: с 14.3 до 78.6 мА/см². Экстремум максимальных плотностей автоэмиссионного тока совпадает с экстремумом поверхностной проводимости алмазграфитовых структур (рис. 2). При высоких дозах облучения (3×10^{17} см⁻²) максимальные плотности автоэмиссионных токов уменьшаются по сравнению с дозой 3×10^{16} см⁻² больше, чем на порядок (до 7.1 мА/см²). Их уменьшение происходит одновременно с уменьшением поверхностной проводимости, которая по отношению к дозе 3×10^{16} см⁻² уменьшается практически в два раза.

На рис. 3 при использовании спектров рамановского рассеяния построена зависимость долей алмазоподобной фазы в наноконкомпозитных алмазграфитовых структурах от дозы внедренных ионов азота (количества смещенных атомов). Видно, что влияние облучения имеет довольно сложный характер: при малых и средних дозах облучения доля алмазной фазы, по сравнению с необлученными образцами пленки, уменьшается. Однако, при максимальной дозе облучения ее до-

ля, напротив, существенно увеличивается и достигает 87%.

Как известно, свойства поверхности полупроводниковых и диэлектрических материалов существенно зависят от условий обработки и, в частности, режимов плазмохимического травления или осаждения [11]. При микроволновом плазмохимическом осаждении алмазографитовых пленочных структур с достаточно высоким отрицательным смещением на подложкодержателе (-300 В) конденсация осуществляется в результате преимущественной бомбардировки поверхности роста положительными ионами. Образующаяся пленочная структура при этом испытывает недостаток в нейтрализующих заряд ионов электронах и находится в термодинамически неравновесном состоянии. Возникающие дефекты и связанные с ними поверхностные состояния приобретают преимущественно акцепторный характер. В связи с недостатком электронов в процессе роста большая их часть не заполнена электронами, и они нейтральны.

При ионной имплантации структурно-фазовые превращения происходят как за счет атомных смещений, которые являются результатом бинарных столкновений внедренных ионов с атомами мишени, так и за счет их химического взаимодействия, которое необходимо учитывать при больших дозах облучения. С учетом примесных и вакансионных распределений зависимость относительной доли D -полосы от дозы облучения ионами N^+ алмазографитовой матрицы (рис. 3) можно интерпретировать следующим образом. Высокая доля D -полосы является результатом влияния термических пиков на траекториях внедренных ионов, которые формируют термоупругие механические напряжения и способствуют переходу одной модификации углерода в другую [12]. При малых дозах облучения (1×10^{14} см $^{-2}$) ионное распыление поверхностных атомов алмазографитовой структуры практически отсутствует (рис. 1). В этом случае основным фактором, определяющим свойства имплантированного слоя, являются радиационные дефекты в прилегающей к поверхности области. За счет дефектности и теплопроводности алмазной модификации в структуре исходной пленки, которая препятствует быстрому повышению температуры, преобладающим процессом является ее графитизация [13] (рис. 3).

Вновь образующиеся при имплантации дефекты структуры в виде смещенных атомов и вакансий увеличивают плотность электронных состояний, что способствует увеличению интенсивности туннельных переходов электронов из приповерхностной области на поверхностные уровни. Благодаря этому увеличиваются поверхностная проводимость и максимальная плотность автоэмиссионного тока (рис. 2). Вместе с тем акцепторные уровни на поверхности алмазо-

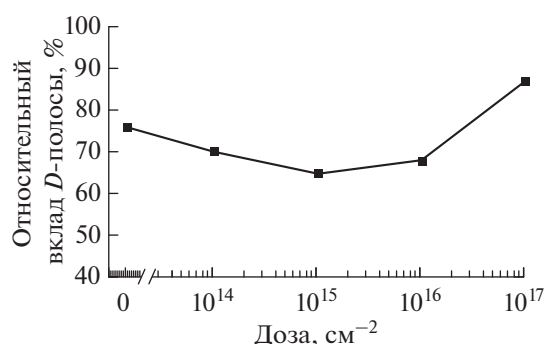


Рис. 3. Зависимость относительной доли D -полосы от дозы облучения ионами N^+ алмазографитовых пленочных структур.

графитовой пленки, являющиеся центрами захвата электронов, по мере их заполнения увеличивают ее отрицательный заряд и (как следствие) работу выхода при автоэмиссии.

При средних и высоких дозах облучения (3×10^{15} – 3×10^{17} см $^{-2}$) происходит распыление ионами азота поверхностных атомов мишени и перестройка морфологии, которая определяется длительностью облучения в соответствии с требуемой величиной дозы (рис. 1). Результатом является удаление термодинамически неравновесного поверхностного слоя алмазографитовой структуры, полученного в результате плазмохимического осаждения в плазме паров этанола. Облучение ионами азота способствует нейтрализации акцепторных уровней и уменьшению отрицательного заряда на поверхности алмазографитовой структуры. Это уменьшает пороги возбуждения автоэмиссии, а также максимальные плотности токов до уровней, незначительно отличающихся от автоэмиссионных характеристик алмазографитовых структур с неимплантированным азотом (рис. 2а).

Резкое увеличение максимальных плотностей автоэмиссионных токов при дозе облучения 3×10^{16} см $^{-2}$, вероятнее всего, обусловлено легированием алмазных нанокристаллитов донорной примесью азота. Локальные термические пики, возникающие при торможении внедренных ионов, приводят в результате микроотжигов к уменьшению количества дефектов и электрической активации внедренных в междуузлия ионов азота. Следствием этого является увеличение электропроводности приповерхностного слоя алмазографитовой структуры, уменьшение мощностей джоулевых тепловыделений в эмиссионных центрах и увеличение максимальных плотностей автоэмиссионных токов.

При высоких дозах облучения, когда концентрация внедренных атомов азота становится сравнимой с концентрацией атомов углерода в алмазографитовой мишени, идет активное формирование новых для исходной мишени $C-N$ -связей [14]. Возникающие дефекты структуры рассеивают фононы и тем самым снижают

ее теплопроводность. В результате растет температура (и связанное с этим давление) в тепловых пиках внедренных ионов, а, следовательно, возрастает интенсивность процесса $sp^2 \rightarrow sp^3$. Наибольшее содержание доли алмазоподобной фазы достигается при дозах облучения $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, когда концентрация внедренных атомов азота становится одного порядка с концентрацией атомов углерода в алмазе и графите (в алмазе концентрация атомов углерода равна $1.76 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$, в графите – $1.13 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$) (рис. 3).

Увеличение содержания алмазной фазы в объеме алмазографитовой структуры резко уменьшает ее электропроводность (рис. 2). Увеличение напряженности внешнего электрического поля для увеличения плотностей автоэмиссионных токов приводит к повышенному локальному джоулеву тепловыделению в эмиссионных центрах (выступях). Результатом этого является деструкция морфологии поверхности и снижение максимальных плотностей автоэмиссионных токов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Корреляция фазовых превращений и автоэмиссионных свойств свидетельствует о том, что радиационная обработка нанокompозитных алмазографитовых пленочных структур представляется одним из перспективных методов улучшения их автоэмиссионных свойств. Ее достоинством является возможность относительно независимого управления фазовым составом материала, от которого зависит электронная структура поверхности эмиттера и последовательное сопротивление системы, зависящего от объемных свойств покрытия. Облучение ионами с энергиями, при которых пробеги ионов позволяют модифицировать свойства покрытия на разных глубинах, дает возможность более гибко управлять этими свойствами путем выбора вида иона и дозы облучения. Кроме того, выбор вида

ионов позволяет использовать дополнительный результат модификации, связанный с химическим взаимодействием между внедряемыми ионами и материалом эмиттера, а также донорными и акцепторными свойствами примесных атомов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10033).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бушнев Н.А., Шалаев П.Д., Яфаров А.Р., Яфаров Р.К. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 10. С. 57.
2. Гуляев Ю.В., Абаньшин Н.П., Горфинкель Б.И. и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 11. С. 63.
3. Фурсей Г.Н., Поляков М.А., Кантонистов А.А., Яфясов А.М., Павлов Б.С., Божевольнов В.Б. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 71.
4. Furse G.N. Field Emission in Vacuum Micro-Electronics, "Kluwer Academic/Plenum Publishers" N.Y.: Springer, 2005. 205 p.
5. Furse G.N. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 215. P. 1113.
6. Yafyasov A., Bogevolnov V., Fursey G., Pavlov B., Polyakov M., Ibragimov A. // Ultramicroscopy. 2011. V. 111. P. 409.
7. Зайцев Н., Горнев Е., Орлов С. и др. // Наноиндустрия. 2011. № 5. С. 36.
8. Яфаров Р.К. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 8. С. 75
9. Яфаров Р.К., Горнев Е.С., Орлов С.Н., Тимошенко С.П., Тимошенко В.П., Тимошенко А.С. // Известия вузов. Электроника. 2016. Т. 21. № 2. С. 122.
10. Давидович М.В., Яфаров Р.К. // ЖТФ. 2018. Т. 88. Вып. 2. С. 283.
11. Яфаров Р.К. Физика СВЧ-вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. 216 с.
12. Алмазы в электронной технике: Сб. ст. отв. ред. Квасков В.Б. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
13. Vavilov V.S. et al. // Rad. Eff. 1994. V. 22. № 2. P. 141.
14. Link F., Baumann H., Markwitz A. et al. // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B. 1996. V. 113. P. 235.

Phase Transformations and Field Emission Properties of Diamond and Graphite Structures at Ionic Implantation of Nitrogen

R. K. Yafarov, A. V. Smirnov, A. R. Yafarov

Correlation regularities of changes structurally – phase structure, morphological and field emission characteristics of the nanocomposite diamond and graphite film structures received in microwave plasma of vapors of ethanol depending on a dose radiation by nitrogen ions with energy of 20 keV are investigated. Optimum doses of ionic implantation at which the maximum density of field emission currents increase many times in comparison with unirradiated structures are found. The physical and chemical mechanisms responsible for modification of superficial and near-surface properties of diamond and graphite structures at ionic implantation of nitrogen are considered.

Keywords: field emission, diamond and graphite nanocomposite, ionic implantation, structural and phase structure, morphology.