

УДК 537.9

ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕНАКАЛИВАЕМЫХ КАТОДОВ НА СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ НИТРИДОВ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Самойлович М. И., д-р физ.-мат. наук, проф., зав. лаб., E-mail: samoylovich@cnititm.ru

²Борисов В. В., ведущий программист, E-mail: borvv1947@mail.ru

³Сушенцов Н. И., канд. техн. наук, доц., зав. кафедрой, E-mail: sniyola@mail.ru

²Тимофеев М. А., канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.

²Пилевский А. А., науч. сотр.

¹Центральный научно-исследовательский технологический институт “Техномаш”, г. Москва,

²Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва

³Поволжский государственный технологический университет, г. Йошкар-Ола

Аннотация. Рассмотрены условия формирования слоистых структур на основе пленок нитридов Ti и Zr и углеродных материалов методами тонкопленочной технологии. Изучено строение пленок методами электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показаны результаты использования разработанных слоистых структур в ненакаливаемых катодах.

Ключевые слова: пленки нитридов; углеродные пленки; ненакаливаемые катоды.

EMISSION PROPERTIES OF COLD CATHODES ON LAYERED STRUCTURES OF NITRIDES AND CARBON MATERIALS

¹Samoylovich M. I., D.ofSci., prof., head of department metamaterials and nanocomposites, E-mail: samoylovich@cnititm.ru

²Borisov V. V., lead programmer, E-mail: borvv1947@mail.ru

³Sushentsov N. I., PhD., head of department, E-mail: sniyola@mail.ru

²Timofeev M. A., Ph.D., senior researcher,

²Pilevskiy A. A., researcher

¹CNITI “Technomash”, Russia, 121108, Moscow, Ivan Franko's street, 4,

²Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics of Lomonosov Moscow State University, Russia, 119991, Moscow GSP-1, 1-2 Leninskie Gory

³Volga State University of Technology, Russia, 424000, Yoshkar-Ola, 3 Lenin sq.

Abstract. The conditions for the formation of layered structures based on nanostructured films of nitrides of Ti and Zr and carbon materials by thin-film technology are considered. The structure of films is studied using electron microscopy and Raman spectroscopy methods. The results of the developed layered structures application in cold-cathode are presented.

Keywords: films of nitrides; carbon films; cold-cathodes.

Введение

Активно ведутся работы в области создания устройств эмиссионной электроники на основе слоистых ненакаливаемых (автоэмиссионных) катодов, содержащих слои, включающие кристаллические и некристаллические упорядоченные фазы углерода (графен, нанотрубки, наностенки и другие) [1–4]. Проблемы применения углеродных

наностенок в автоэмиссионных катодах связаны с изменениями в процессе эксплуатации их морфологии и, как следствие, деградацией параметров катодов на их основе. Если использовать дополнительный слой электропроводящих нитридов, нанесенных на подложку, тогда за счет эффективного изменения межфазного взаимодействия углерода с указанными подложками, можно увеличить адгезионную прочность углеродных пленок, а также повлиять на особенности их морфологий. Кроме того, предполагается, что нанесении пленок нитридов на углеродные наностенки, может уменьшать порог автоэмиссии до значений менее 2 В/мкм, например, известно [5], что нанесение пленок MgO на углеродные наностенки снижает порог эмиссии.

Целью работы является изучение влияния строения пленок нитридов и углеродных материалов на характеристики автоэмиссионных катодов на их основе.

Формирование и строение слоистых структур

Слоистые структуры, на подложках из Si (КДБ-10) создавали осаждением углеродных пленок и пленок нитридов (TiN, ZrN и AlN). Пленки TiN и ZrN, используемые при создании слоистых структур вида Si/TiN и Si/ZrN, получали методом дугового разряда при следующих условиях: температура подложки $T_{\text{П}}=330\text{--}430^{\circ}\text{C}$; ток испарителей из Ti, Zr – 100–120 А; напряжение на подложке 200–220 В; давление N_2 $P=0,5$ Па.

Пленки на основе углерода получали из газовой фазы методом тлеющего разряда. Предварительно, на сформированных дуговым разрядом слоистых структурах вида Si/TiN и Si/ZrN, создавали затравочные частицы (C_3) бомбардировкой ионами H^+ и $C_xH_y^+$ в ВЧ-разряде. Углеродные пленки (создание структур Si/TiN/ C_3 /C и Si/ZrN/ C_3 /C) формировали при следующих параметрах: рабочий газ – (1,5–4) об.% CH_4+H_2 ; $P>10^4$ Па; мощность разряда – 1–5 кВт; $T_{\text{П}}=570\text{--}1030^{\circ}\text{C}$.

Нитриды Al и Ti на слое углерода формировали методом магнетронного распыления. Пленки AlN, легированного Mo (AlN:Mo), получали распылением составных мишеней Al+Mo [6] при следующих условиях: состав газовой смеси Ar+50 об.% N_2 ; $P=1$ Па; расстояние между мишенью и подложкой 30–60 мм; напряжение ВЧ разряда 200–350 В; мощность разряда 700 Вт; величина электрического смещения па подложкодержателе 20–45 В; ток анода 1–1,4 А; $T_{\text{П}}=500^{\circ}\text{C}$. Скорость осаждения $V\approx 2$ мкм/ч. Пленки TiN получали при следующих условиях: состав газовой смеси Ar+10 об.% N_2 ; напряжение 220 В; ток 1,5 А; $P=1$ Па; $T_{\text{П}}=500^{\circ}\text{C}$; $V\approx 2,5$ мкм/ч. Формировали слоистые структуры вида Si/C/AlN:Mo и Si/C/TiN.

Строение пленок исследовали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40-30-87; лазерного (линия 632,8 нм He-Ne лазера)

спектрометра комбинационного рассеяния (КР) света Lab Ram HR 800 (HORIBA Jobin-Yvon) и рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2500/PC. Пленки TiN, ZrN и AlN (по данным РЭМ) характеризуются волокнистым (столбчатым) строением, при этом, волокна кристаллических фаз TiN и ZrN, имеющие кубическую решетку (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), ориентируются по кристаллографическим направлениям $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, а гексагонального AlN ($P6_3mc$) – $\langle 0001 \rangle$ [5, 7, 8]. Промежуток, между аксиально текстурированными волокнами, заполняет рентгеноаморфная фаза нитридов. При ВЧ-обработке пленок TiN и ZrN ионами H^+ и $C_xH_y^+$ (создание затравочных частиц) формируются зародыши в виде конусов высотой ~ 20 нм и плотностью размещения на подложке $\sim 2 \cdot 10^{10}$ $см^{-2}$.

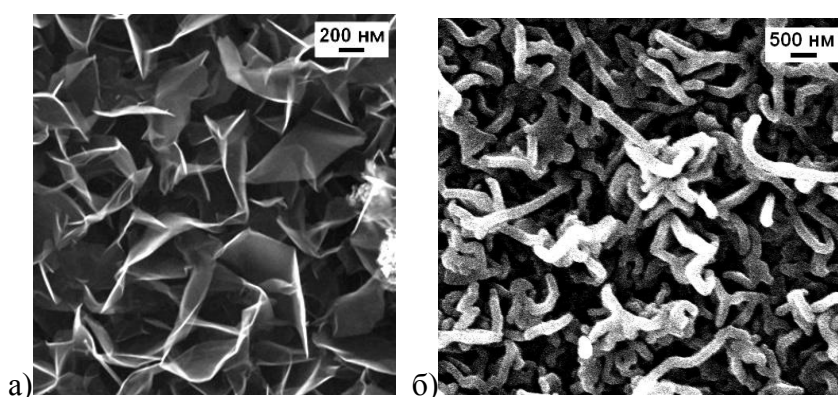


Рис. 1. Строение (РЭМ) поверхностей структур: а) Si/TiN/C₃/C; б) Si/C/TiN

С использованием рентгеновской дифрактометрии показано, что синтезированные углеродные пленки представляют смесь рентгеноаморфных и нанокристаллических фаз углеродных материалов [9]. Концентрация графитовой фазы в многофазных углеродных пленках составляет до 95%. Углеродные пленки слоистых структур типа Si/TiN/C₃/C и Si/ZrN/C₃/C имеют идентичное строение и состоят из изогнутых пластинчатых форм уплощенных по $\{0001\}$ кристаллитов графита (рис. 1,а). Толщина пластин графита (соответствует размеру областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения L_{OKP}), рассчитанная по уширению дифракционных максимумов (0002) на рентгеновских дифрактограммах составляла $L_{OKP}=8,5-9,5$ нм. Плотность острий углеродных наностенок превосходит плотность острий катодов, полученных с использованием опаловых матриц [5, 10]. Состав и строение нанокристаллических и рентгеноаморфных фаз углеродных пленок однозначно отражается в их спектрах КР [11, 12]. Интенсивность полос на спектрах КР, полученных от структур Si/TiN/C₃/C, Si/ZrN/C₃/C и Si/C₃/C, зависела от условий осаждения. На снимках (РЭМ) слоистой структуры Si/C/TiN наблюдались изменения

морфологии эмитирующей поверхности в зависимости от толщины пленки TiN (рис. 1.б).

Эмиссионные характеристики ненакаливаемых катодов на слоистых структурах

Эмиссионные характеристики катодов измеряли при давлении 10^{-5} Па в импульсном режиме (частота $f=50$ Гц, длительность $\tau=100$ мкс) в диодной ячейке. Использовались импульсные источники, работающие в режимах стабилизации напряжения или тока. В качестве анода применялись: полированный металлический цилиндр диаметром 1–2 мм, высотой 2 мм, расположенный вертикально над центральной частью катода на расстоянии $\Delta=125$ мкм, а также полированная металлическая пластина, полностью накрывающая поверхность автоэмиссионного катода и находящаяся на расстоянии $\Delta=250$ мкм. Строились вольт-амперные характеристики (ВАХ) в координатах ($E=U/\Delta$, $J=I/S_1$), а также в виде диаграмм Фаулера-Нордгейма (ФН) [13] в координатах (E^{-1} , $\ln(I/E^2)$), где E – напряженность электрического поля (В/мкм) в зазоре катод–анод, I – ток, U – напряжение, J – плотность тока, S_1 – рабочая площадь поверхности анода.

Автоэмиссионные испытания проводились на образцах, поверхность которых имела собственную проводимость. Чтобы не вносить существенных изменений в автоэмиссионные характеристики, катоды испытывались в течение короткого периода времени (1–2 мин), при незначительных плотностях тока $J=70$ – 140 мА/см². После формирования наноструктурированных пленок из кристаллитов графита пластинчатой морфологии, образцы были подвергнуты ресурсным испытаниям в течение одного часа с постоянной плотностью тока $J=1$ А/см² и с регистрацией напряжения U (кривые старения). После проведения испытаний были сняты ВАХ, которые в сравнении с характеристиками образцов до испытания представлено на рис. 2. Для катодов с пленками, сформированными на углеродных затравках, за скорость старения (V_a) принималась значение производной кривой старения в точке 60 мин.

Катоды на основе структур типа Si/TiN/C₃, Si/ZrN/C₃ и Si/C₃ имеют существенно более низкие автоэмиссионные характеристики, по сравнению с катодами на структурах Si/TiN/C₃/C, Si/ZrN/C₃/C и Si/C₃/C (пороговые поля увеличились на 6–7 В/мкм).

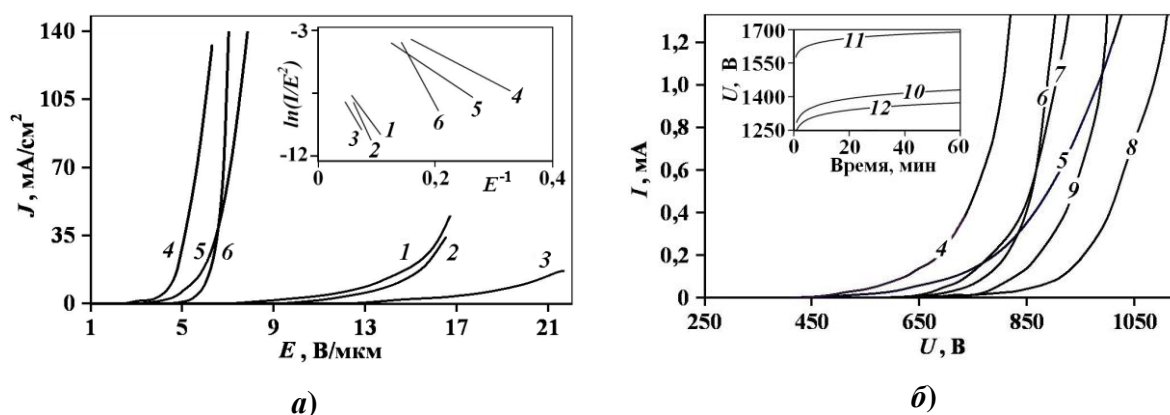


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики катодов на основе слоистых структур:

а) Si/TiN/C₃ (1), Si/ZrN/C₃ (2), Si/C₃ (3), Si/TiN/C₃/C (4), Si/ZrN/C₃/C (5), Si/C₃/C (6) (на вставке – диаграмма ФН);

б) Si/TiN/C₃/C (4), Si/ZrN/C₃/C (5), Si/C₃/C (6) – до ресурсных испытаний; Si/TiN/C₃/C (7), Si/ZrN/C₃/C (8), Si/C₃/C (9) – после испытаний.

На вставке – кривые старения катодов при испытаниях в режиме стабилизации тока: Si/TiN/C₃/C (10), Si/ZrN/C₃/C (11), Si/C₃/C (12)

Кроме того, по диаграммам ФН видно, что углеродные пленки, сформированные на TiN (рис. 2,а, кривые 1, 4), имеют лучшие характеристики, чем пленки, полученные на ZrN (рис. 2,а, кривые 2, 5). Углеродная пленка образца Si/C₃/C (рис. 2,а, кривая б), сформированная на монокристаллическом Si с затравками, хотя и имеет незначительно возросший эмиссионный порог, но обладает большей скоростью увеличения J , чем аналогичные пленки, полученные на структурах вида Si/TiN и Si/ZrN (рис. 2,а, кривые 4 и 5). При этом, образцы Si/C₃ (рис. 2,а, кривая 3) имеют значительно более высокий эмиссионный порог, чем образцы Si/TiN/C₃, Si/ZrN/C₃ (рис. 2,а, кривые 1, 2). Наименьшую скорость старения (V_a) показал катод на слоистой структуре Si/ZrN/C₃/C (кривая 11 на вставке к рис. 2,б, $V_a=12,29$ В/ч), по сравнению как с Si/C₃/C (кривая 12 на вставке к рис. 2,б, $V_a=15$ В/ч), так и Si/TiN/C₃/C (кривая 10 на вставке к рис. 2,б, $V_a=17,3$ В/ч)

Электрическое поле вокруг острого проводника может быть представлено, как $\beta \cdot E_0$, где β – коэффициент усиления, приблизительно равный аспектному числу (высота/поперечный размер) проводника, а E_0 – напряженность стандартного электрического поля равная U/Δ . В предположении о том, что все центры эмиссии имеют одинаковый размер, зависимости на диаграммах ФН представляют собой прямые $y=Bx+C$, где $x=1/E$, $y=\ln(I/E^2)$, B – тангенс угла наклона прямой, пропорциональный β , а S_0 (площадь или число всех автоэммиттеров) пропорциональна

$exp(C)$, где C – отрезок отсекаемый прямой по оси ординат. Для рассматриваемых пленок кривые на диаграммах ФН представляют собой кусочно-линейные функции, на линейных отрезках которых закон ФН выполняется с большой точностью. Последнее объясняется большим разбросом высот наноэмиттеров (графитовые пластины) в диапазоне (500 нм – 5 мкм) при малом разбросе толщин (6,8–9,5 нм). На линейных интервалах E , электроны туннелируются только через эмиссионные центры с одинаковыми высотами, а вклад остальных в результирующий ток незначителен.

Поскольку, в настоящей работе не обсуждается сложная динамика, собственно, автоэмиссионного процесса, а исследуется только влияние нанесения пленок нитридов на автоэмиссионные свойства слоя кристаллитов графита пластинчатого строения, при анализе величин β и S_0 используется упрощенная схема формирования данных. Сравнение величин проводилось по зависимостям на диаграммах ФН, которые аппроксимировались прямыми.

Подобная схема позволила выявить тенденции в изменении величин β и S_0 на качественном уровне, не прибегая к трудоемким математическим расчетам. Поскольку, при автоэмиссионных испытаниях использовались аноды и катоды различных площадей, вместо параметра S_0 использовалась плотность эмиссионных центров $J_{S_0} = S_0/S_1$. Сравнение ВАХ образцов представлено на рис. 3. С увеличением толщины слоя нитридов, ВАХ для катодов (кроме образца 2) сдвинулись вправо по сравнению с катодами без нитридов. Диаграммы ФН и ВАХ автоэмиссионных катодов: Si/C; Si/C/AlN:Mo и Si/C/TiN представлены на рис. 4. Автоэмиссионные характеристики планарных катодов Si/C/AlN:Mo и Si/C/TiN измеряли на образцах, поверхность которых имела собственную проводимость, в импульсном режиме ($f=50$ Гц, $\tau=50$ мкс).

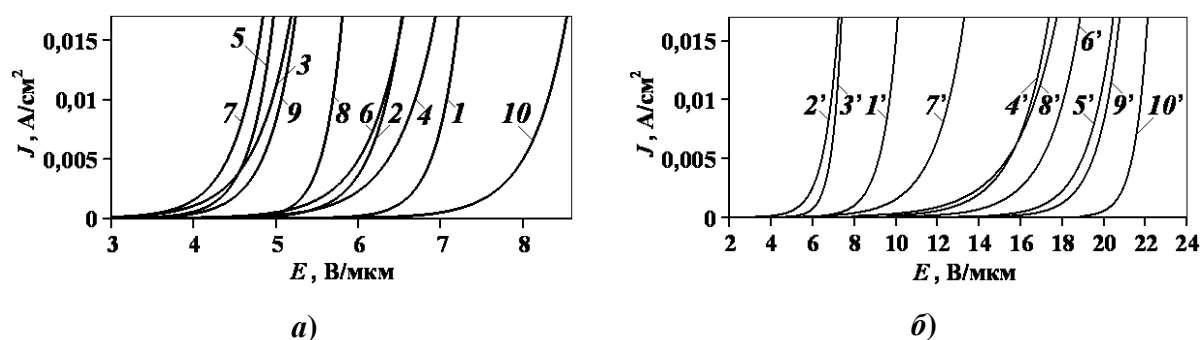


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики автоэмиссионных катодов:

а) Si/C (кривые 1–10);

б) Si/C/AlN:Mo (кривая 1'); Si/C/TiN (кривые 2'–10')

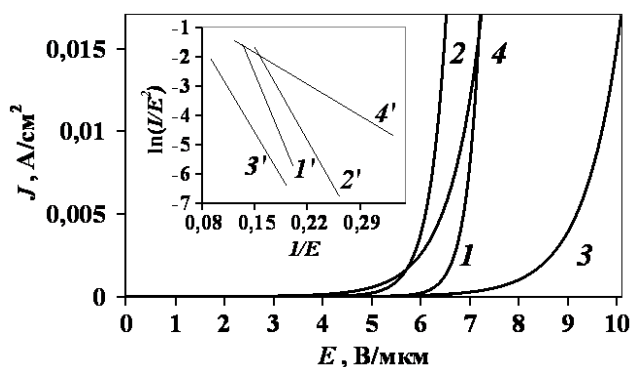


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики (кривые 1–4) и диаграммы ФН (отрезки прямых 1'–4') автоэмиссионных катодов: Si/C (1, 1'); Si/C (2, 2'); Si/C/AlN:Mo (3, 3'); Si/C/TiN (4, 4')

Таблица 1

Параметры эмиссии β , J_{s0} до и после осаждения на пластинчатые углеродные слои пленок AlN:Mo и TiN; изменение плотности эмиссионных центров J_{s0}'/J_{s0} ' после нанесения пленок нитридов

№ образца	Состав мишени	Параметры нанесения			Параметры эмиссии до и после нанесения пленок нитридов				
		Параметры разряда		Время t , сек	Структура Si/C		Структуры Si/C/AlN:Mo и Si/C/TiN		J_{s0}'/J_{s0} , %
		V, В	I, А		β	J_{s0}	β'	J_{s0}'	
1	Al+Mo	700	1,5	150	60,82	722,33	43,41	7,98	1,105
2	Ti	220	1,5	30	37,70	32,54	20,00	4,23	13,003
3	Ti	250	1,5	20	21,90	29,44	65,59	2,47	8,399
4	Ti	250	1,5	50	28,97	11,55	66,93	4,62	40,002
5	Ti	250	1,5	20	28,06	140,97	114,69	7,59	5,381
6	Ti	250	1,5	30	33,52	43,07	115,04	33,31	77,331
7	Ti	250	1,5	40	26,00	145,80	102,76	70,00	48,011
8	Ti	250	1,5	60	79,35	$3 \cdot 10^5$	104,45	23,35	0,008
9	Ti	250	1,5	80	25,29	47,34	71,25	0,32	0,676
10	Ti	250	1,5	100	62,61	151,42	178,78	27,58	18,211

Из табл. 1 и диаграммы (рис. 5) видно, что при увеличении толщины слоя нитридов, плотность эмиссионных центров (кроме образца 1) уменьшается. В табл. 1 приведены параметры эмиссии β , J_{s0} до и после осаждения на пластинчатые углеродные пленки пленок AlN:Mo и TiN при давлении 1 Па в газовой смеси: Ar+10% N₂, (образцы 1, 3–10); Ar+50% N₂ (образец 2) и температуре 500°C. Различные значения параметров эмиссии образцов Si/C/TiN (табл. 1, строки 2 и 6, 3 и 5) обусловлены особенностями строения углеродной пленки пластинчатого строения. Одновременно, зависимость относительного изменения коэффициента усиления β' от толщины слоя нитридов не показала присутствия закономерностей. При малой

длительности процессы нанесения (образцы 2–4) на начальных токах (30–50 и 150 мкА) при регистрации ВАХ и полях около 10 В/мкм наблюдалось скачкообразное увеличение тока на 100 мкА, что можно объяснить отслоением пленок нитридов.

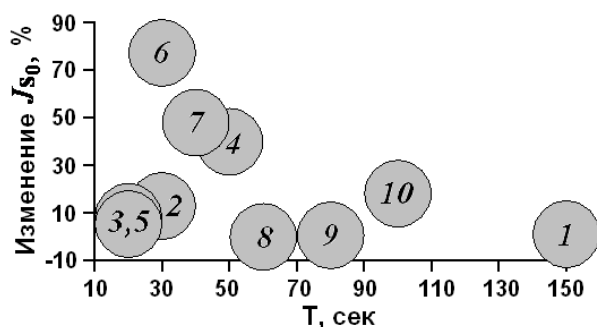


Рис. 5. Изменение плотности эмиссионных центров J_{s0} образцов (1–10) до и после нанесения слоя TiN в зависимости от продолжительности нанесения

Заключение

Слоистые структуры вида Si/TiN/C₃/C и Si/ZrN/C₃/C изготавливали нанесением на подложки из Si слоев нитридов (методом дугового разряда) и углеродных пленок (методом тлеющего разряда). При создании слоистых структур Si/C/AlN:Mo и Si/C/TiN нитриды формировали методом магнетронного распыления. Графитовая фаза в многофазных углеродных пленках имеет концентрацию до 95% и представлена в виде изогнутых пластинчатых форм или (уплощенных по {0001}) кристаллитов графита.

Исследовались эмиссионные свойства слоистых структур Si/TiN/C₃/C, Si/ZrN/C₃/C, Si/C/AlN:Mo и Si/C/TiN. Представленные в настоящей работе результаты показали, что для катодов Si/C/TiN при толщине пленки TiN ~14 нм порог эмиссии снизился с 3,2 до 2 В/мкм по сравнению с Si/C. Наряду с уменьшением порога автоэмиссии, важным параметром при эксплуатации электронных приборов является скорость деградации автокатодов во времени (скорость уменьшения автоэмиссионного тока при фиксированном напряжении или – увеличения напряжения при заданном токе). Автоэмиссионные катоды вида Si/C/TiN, при определенных соотношениях толщин слоев в многослойной структуре, показали результаты идентичные катодам вида Si/C.

Список литературы

1. Wang H-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A. Growth of a three dimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission device // Carbon. –2010. V. 48. –P. 4483–4488.

2. Tzeng Y., Chen C-L., Chen Y-Y., Liu C-Y. Carbon nanowalls on graphite for cold cathode applications // *Diamond and Related Materials*. –2010. V. 19 (2–3). –P. 201–204.
3. Busta H. H., Chen J. M., Shen Z., Jansen K., Rizkowski S., Matey J., Lanzillotto A. Characterization of electron emitters for miniature x-ray sources // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. –2003. V. 21. –P. 344–349.
4. Самойлович М. И., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Багдасарян А. С. Наноструктурные углеродные материалы в тонкопленочной технологии // *Инженерная физика*. –2004. № 1. –С. 33–39.
5. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Житковский В. Д., Пащенко П. В., Тимофеев М. А., Ковальский К. А., Клещева С. М., Борисов В. В., Петухов К. Ю. Слоистые ненакаливаемые катоды // *Нано- и микросистемная техника*. –2005. № 8. –С. 39–47.
6. Самойлович М. И., Белянин А. Ф. Наноструктурированные пленки AlN: получение, строение и применение в электронной технике // *Инженерная физика*. –2006. № 5. –С. 51–56.
7. Самойлович М. И., Белянин А. Ф. Формирование наноструктурированных пленок алмазоподобных материалов. Часть 1, 2 // *Нано- и микросистемная техника*. –2006. № 7. –С. 21–34. № 8. –С. 14–25.
8. Tcherniega N. V., Samoilovich M. I., Kudryavtseva A. D., Belyanin A. F., Pashchenko P. V., Dzbanovski N. N. Stimulated scattering caused by the interaction of light with morphology-dependent acoustic resonance // *Optics letters*. —2010. V. 35. № 3. —P. 300–302.
9. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Пащенко П. В., Борисов В. В., Дзбановский Н. Н., Тимофеев М. А., Дворкин В. В., Пилевский А. А., Евлашин С. А. Получение и строение поликластерных пленок алмаза и алмазоподобных углеродных пленок // *Наноинженерия*. –2013. № 7. –С. 16–26.
10. Самойлович М.И., Бовтун В., Ринкевич А.Б., Белянин А.Ф., Клещева С.М., Кемпа М., Нужный Д. Пространственно-неоднородные материалы на основе решетчатых упаковок наносфер SiO₂ // *Инженерная физика*. 2010. № 6. С. 29–38.
11. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of grapheme and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nanodiabatic effects // *Solid state communications*. –2007. V. 143. –P. 47–57.
12. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Physical chemistry chemical physics*. –2007. V. 9. –P. 1276–1291.
13. Fowler R. H., Nordheim L. W. Electron emission in intensive fields // *Proceedings of the Royal Society of London A*. –1928. V. 119. –P. 173.