

# ТЕХНОЛОГИЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ MICRO- AND NANOELECTRONICS TECHNOLOGY

УДК 621.385.1

## Формирование автоэмиссионных эмиттеров с использованием микроволнового плазмохимического синтеза наноуглеродных структур

*Р.К. Яфаров<sup>1</sup>, Е.С. Горнев<sup>2</sup>, С.Н. Орлов<sup>2</sup>, С.П. Тимошенко<sup>3</sup>,  
В.П. Тимошенко<sup>3</sup>, А.С. Тимошенко<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*Саратовский филиал Института радиотехники и электроники  
им. В. А. Котельникова Российской академии наук*

<sup>2</sup>*АО «НИИ молекулярной электроники» (г.Москва)*

<sup>3</sup>*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»*

## Formation of Field-Emission Emitters Using Microwave Plasma-Chemical Synthesis of Nano-Carbon Structures

*R.K. Yafarov<sup>1</sup>, E.S. Gornev<sup>2</sup>, S.N. Orlov<sup>2</sup>, S.P. Timoshenkov<sup>3</sup>,  
V.P. Timoshenkov<sup>3</sup>, A.S. Timoshenkov<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>*RAS, Kotel'nikov Institute of Radio Engineering and Electronics*

<sup>2</sup>*Molecular Electronics Research Institute, Moscow*

<sup>3</sup>*National Research University of Electronic Technology, Moscow*

Описана технология формирования наноуглеродных эмиттеров для интегральных автоэмиссионных элементов. Определены режимы получения различных углеродных пленочных структур: алмазных, графитовых, графеноподобных. Исследован низкотемпературный метод получения ультрадисперсных алмазов. Показано, что высокие эмиссионные свойства наноалмазграфитовых эмиттеров обеспечиваются за счет эффекта самоорганизации алмазных нанокристаллов в графитовой пленке в процессе осаждения пленок из паров этанола при низком давлении с использованием высоконеравновесной СВЧ-плазмы. На основе разработанного метода изготовлены и исследованы экспериментальные образцы интегральных автоэмиссионных диодов с наноалмазграфитовыми эмиттерами. Получены следующие параметры интегральных автоэмиссионных диодов: порог эмиссии 2,5 В/мкм, плотность эмиссионного тока 1,75 А/см<sup>2</sup>. При исследовании эмиттеров лезвийного типа получена наибольшая плотность тока – более 20 А/см<sup>2</sup>.

*Ключевые слова:* алмазные и графитовые пленки; микроволновой метод осаждения; автоэмиссионные элементы.

---

© Р.К. Яфаров, Е.С. Горнев, С.Н. Орлов, С.П. Тимошенко, В.П. Тимошенко, А.С. Тимошенко, 2016

The technology of forming the carbon emitters for the integrated field emission elements has been developed. The studies have revealed the modes of preparing various film structures of carbon: diamond, graphite, graphene-like. The low-temperature method for producing the ultrafine diamonds has been developed. The high-emission properties of the nanodiamond-graphite emitters have been provided due to the effect of self-organization of diamond nanocrystals in graphite films during deposition at low pressure vapor of ethanol using a highly-nonequilibrium microwave plasma.

*Keywords:* nanocrystalline carbon film; diamond films; microwave deposition; cold field emission devices.

**Введение.** Одним из основных преимуществ неравновесной («холодной») микроволновой плазмы низкого давления в магнитном поле по сравнению с плазмой других типов электрических газовых разрядов, используемых в микро- и наноэлектронике, является возможность эффективного управления условиями получения углеродных структур в различных аллотропных модификациях [1]. В настоящей работе определены режимы, обеспечивающие раздельное получение углеродных пленочных структур заданной модификации (алмазные, графитовые, графеноподобные) и наноконпозиционных структур, содержащих алмазную и графитовую фазы в различных объемных соотношениях. Это стало возможным благодаря впервые обнаруженному авторами эффекту самоорганизации алмазных нанокристаллитов в графитовых и полимероподобных углеводородных пленках в процессе осаждения из микроволновой плазмы паров этанола низкого давления.

Эффект самоорганизации обусловлен тем, что микроволновая плазма в диапазоне давлений паров этанола 0,01–5,0 Па позволяет создавать сверхбольшие локальные пересыщения. При низких температурах подложек (менее 350 °С) одновременно с нанокристаллической углеродной фазой могут конденсироваться продукты неполного разложения паров этанола, а также молекулярные продукты вторичных реакций. В результате протекающих в углеводородной плазме исходного рабочего вещества вторичных реакций образуются наноконпозиционные алмазоуглеводородные структуры. На основании этого разработана низкотемпературная технология получения ультрадисперсных алмазов, которая обеспечивает возможность управления размерами от 4 до 100 нм и распределением концентрации наноалмазов в объемной полимероподобной углеводородной матрице от  $5 \cdot 10^6$  до  $1,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

**Кластерная модель нанокристаллических пленочных структур.** Важный прикладной интерес представляют исследования процессов формирования композиционных нанокристаллических структур с применением неравновесной микроволновой плазмы низкого давления. Наноструктурированные углеродные материалы характеризуются высокими эмиссионными свойствами и могут использоваться в качестве эмиттеров автоэмиссионных элементов [2]. Экспериментально обнаружено и затем обосновано с использованием кластерной модели структуры аморфного углерода влияние режима осаждения алмазографитовых пленочных структур в плазме паров этанола на их автоэмиссионные характеристики [3].

Согласно кластерной модели структуры аморфного углерода, развитой Робертсоном, графитовые кластеры в состоянии  $sp^2$ -гибридизации распределены внутри  $sp^3$ -напряженно-связанной жесткой сетки – диэлектрической матрицы, в которой доминируют смешанные связи и которая определяет туннельный барьер между ними [4]. Уменьшение содержания в  $a$ -C:H-пленках слабосвязанного водорода в виде СН-групп

способствует образованию двойных С=С связей и увеличению размера кластеров, характерных для графитовых структур. Наличие в структуре пленок СН-групп в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, напротив, способствует уменьшению размеров кластеров.

При нулевом и/или отрицательном смещениях на подложкодержателе в процессах плазмохимического синтеза из паров этанола в образующихся углеродных структурах

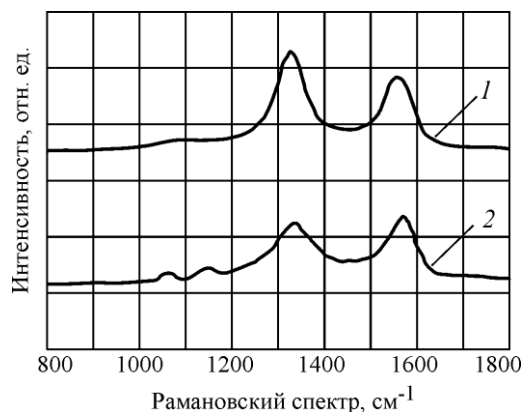


Рис.1. КРС-спектры углеродных пленок, полученных при различных режимах микроволнового газового разряда: 1 –  $U = +200$  В; 2 –  $U = -300$  В

увеличивается содержание связанного водорода в виде моногидридных и дигидридных связей. Это препятствует термодинамически равновесному процессу конденсации графитовой фазы и усиливает влияние кинетических факторов, которые способствуют образованию фаз со смешанными связями. Данный факт подтверждается спектрами комбинационного рассеяния света (КРС) углеродных пленок: происходит расширение полосы в области  $1330\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о большом разбросе образующихся кластеров по размерам (рис.1, кривая 2). Поступление ионизированного водорода в пленку уменьшается при положительных смещениях. При этом процесс роста углеродной пленки протекает в термодинамических

равновесных условиях с образованием больших по размерам кластеров и с более ограниченным составом СН-групп в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Формируются наноразмерные алмазные кристаллиты, размеры которых могут изменяться от 4 до 100 нм в зависимости от условий получения и толщины пленок, а также исходного углеводорода, используемого для их осаждения. В КРС-спектрах это выражается в том, что полоса в области  $1330\text{ см}^{-1}$  становится более узкой и сильной по сравнению с пиком в области  $1580\text{ см}^{-1}$  (рис.1, кривая 1). Трансформация полосы в области  $1330\text{ см}^{-1}$  по сравнению с той же полосой в КРС-спектре углеродных пленок, полученных при отрицательных смещениях, происходит за счет отсутствия полосы  $1250\text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена колебаниями С–С связей в узлах разветвления структуры. Такая трансформация КРС-пиков свидетельствует о более однородных и больших по размерам углеводородных кластеров, а также об уменьшении разветвленности структуры диэлектрической матрицы и лучшей локализации их системы сопряжения. В результате уменьшения туннельного барьера между кластерами в состоянии  $sp^2$ -гибридизации порог автоэмиссии электронов уменьшается. Пленки начинают эмитировать электроны под действием электрического поля за счет повышения прозрачности потенциальных барьеров между кластерами как в объеме, так и на поверхности углеродной структуры [3]. Полученное таким образом уменьшение рабочих напряжений автоэмиссии увеличивает запас электрической прочности синтезированных пленочных алмазграфитовых структур, что позволяет изготавливать автоэмиссионные эмиттеры лезвийного типа, обеспечивающие плотность автоэмиссионного тока в импульсном режиме более  $20\text{ А/см}^2$ .

**Технология осаждения.** Разработанный метод плазмохимического осаждения наноалмазграфитовых пленочных структур позволяет формировать эмиттеры холодных электронов при температурах от  $250$  до  $350\text{ °С}$  [5]. Это дает возможность совместить данную технологию синтеза наноалмазных пленочных материалов с другими технологиями микроэлектронного производства.

На основе метода осаждения наноалмазографитовых слоев разработан способ формирования интегральных автоэмиссионных элементов и изготовлены экспериментальные образцы [6]. На рис.2 показана структура интегрального автоэмиссионного диода. Электроды интегральной структуры представляют собой поликремниевые шины. На нижнем электроде сформирован наноалмазографитовый эмиссионный слой толщиной 0,2 мкм через отверстие в верхнем электроде диаметром 2 мкм. В качестве анода используется верхний электрод. Расстояние между катодом и анодом 1,8 мкм. На данных структурах получены следующие автоэмиссионные характеристики: порог эмиссии 2,5 В/мкм, максимальная плотность тока 1,75 А/см<sup>2</sup> при напряженности электрического поля 3,6 В/мкм (рис.3). Полученные ВАХ подтверждают высокие автоэмиссионные свойства наноуглеродных элементов.

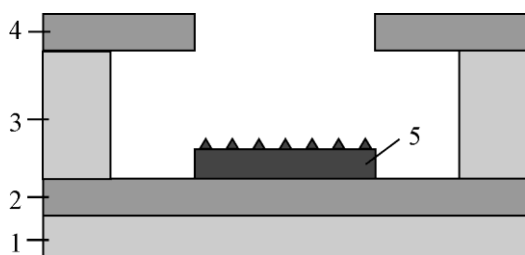


Рис. 2. Структура автоэмиссионного диода со встроенным наноалмазографитовым эмиттером: 1, 3 – слой SiO<sub>2</sub>; 2, 4 – слой поликремния; 5 – наноалмазографитовый слой [6]

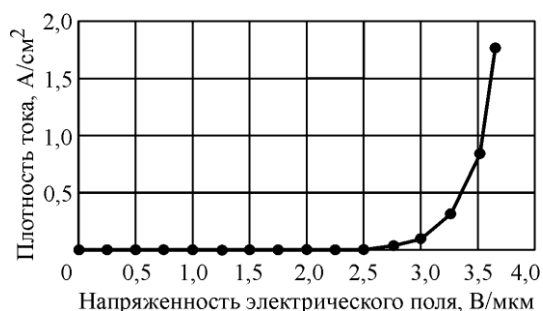


Рис.3. ВАХ автоэмиссионного диода

Исследование микроволнового плазмохимического синтеза углеродных пленочных структур из паров этанола показало следующее. При разных условиях проведения процессов возможно получение сплошных пленок, а также прозрачных в видимом спектральном диапазоне сеточных графеноподобных и островных доменных наноструктур [7]. Островные наноструктуры могут быть использованы в качестве маскирующих покрытий для формирования квантовых точек и столбчатых наноразмерных систем на кристаллах кремния с поверхностной плотностью до  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> методом селективного высокоанизотропного сухого травления.

Согласно полученным экспериментальным данным сеточная ячеистая структура может быть сформирована при определенных соотношениях размеров кластеров в *a*-С:H-пленках атомов углерода, находящихся в состояниях *sp*<sup>3</sup>- и *sp*<sup>2</sup>-гибридизации. Сеточная структура состоит из различных ветвящихся цепей, которые образуют гексагональную макроструктуру с прозрачными в видимом диапазоне «окнами» (рис.4). Линейные размеры цепей могут достигать 100 мкм. Движущей силой процесса образования подобных ячеистых сверхструктур является минимизация свободной энергии системы за счет установления равновесия между внутренними сжимающими и растя-

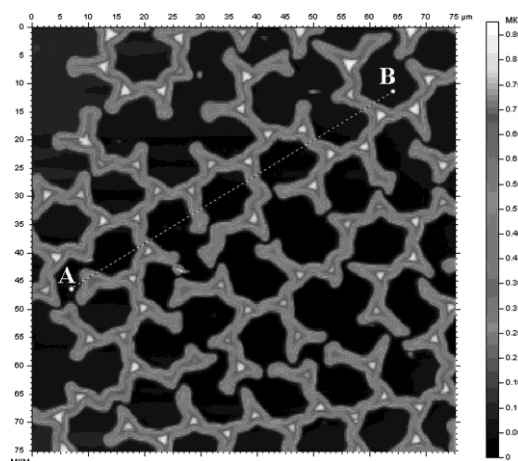


Рис.4. АСМ-изображение сеточной структуры алмазоподобной пленки

гивающими напряжениями. Внутренние сжимающие напряжения обусловлены присутствием групп атомов углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, которые являются узлами сложных разветвлений. Внутренние растягивающие напряжения обусловлены образованием сильных двойных С=С связей, которое сопровождается увеличением размера  $\pi$ -связанных кластеров, характерных для графитовых структур.

Рассмотренные процессы позволяют реализовать низкотемпературный (200–300 °С) метод плазмохимического осаждения планарных сотовых структур с графитоподобными (гексагональными) макроячейками на подложках из стекла, кремния и других материалов диэлектрических подложек. С использованием сканирующего зондового атомно-силового микроскопа AFM5600 Agilent Technologies получены АСМ-изображения планарных пленочных структур. Размер отдельной гексагональной макроячейки сотовой структуры на стекле составляет 7,5–9,0 мкм. Это в несколько десятков тысяч раз превышает размер аналогичной по форме гексагональной ячейки в монослое графита ( $a \approx 0,142$  нм,  $d \approx 0,246$  нм). Стенки, разделяющие макроячейки, имеют в сечении вид треугольника с радиусом закругления порядка 100–400 нм, высотой около 0,6 мкм и толщиной основания 3,0–4,0 мкм. Отличительной особенностью таких сотовых планарных структур является наличие разрывов в стенках гексагональных ячеек. Размеры разрывов могут составлять от нескольких нанометров до единиц микрометров. Подобные ячеистые структуры могут использоваться вместо оксида индия, легированного оловом, для создания прозрачных электродов для производства плоскопанельных экранов и солнечных батарей. Оксид индия, легированный оловом, является дорогостоящим и не очень устойчивым веществом. Наногуглеродные сеточные структуры также могут применяться в качестве сетки автоэмиссионного триода.

**Заключение.** В результате исследования установлены факторы, влияющие на условия низкотемпературного синтеза углеродных материалов различных аллотропных модификаций, содержащих атомы углерода в состоянии  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизации. Эти факторы определяют свойства графеноподобных, алмазных и наноалмазокомпозитных пленочных структур. Композиционные наноструктурированные углеродные материалы могут применяться при создании элементной базы радиационноустойчивой вакуумной микроэлектроники, энергоэффективных источников белого света, плоских катодолюминесцентных экранов и дисплеев.

### *Литература*

1. **Яфаров Р.К.** Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. – М.: Физматлит, 2009. – 216 с.
2. Автоэмиссия из наноструктур на основе карбида кремния (SiC) и влияние на нее образующихся субоксидных SiO<sub>x</sub>-покрытий. Ч.1 / **П.Г. Бобовников, А.С. Ермаков, И.В. Матюшкин и др.** // Изв. вузов. Электроника. – 2013. – № 4. – С. 3–11.
3. **Davidovich M.V., Bushuev N.A., Yafarov R.K.** Tunnel current in the presence of nanosized film at the cathode // Proc. of Tenth International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC) (Saint-Petersburg, Russia, June 30 – July 04, 2014). – 2014. – P. 69.
4. **Конишина Е.А.** Поглощение и ширина оптической щели пленок а-C:H, полученных из ацетиленовой плазмы // ФТП. – 1999. – Т. 33. – Вып. 4. – С. 469–475.
5. Microwave plasma chemical synthesis of nanocrystalline carbon film structures and study their properties / **V. Timoshenkov, N. Bushuev, R. Yafarov et al.** // SPIE Optics + Photonics 2015 International Meeting. 2015 Optics + Photonics Technical program (San Diego, California, USA, August 9–13, 2015). – 2015. – P. 96.
6. Структура и способ изготовления интегральных автоэмиссионных элементов с эмиттерами на основе наноалмазных покрытий / **Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев, С.Н. Орлов и др.** // Патент России № 2455724. 2012. Бюл. №19.

7. *Yafarov R.K., Shanygin V.Ya.* Formation of carbon subnanosize masking coatings on silicon (100) in low pressure microwave plasma // Technical Physics Letters. – 2014. – Vol. 40. – No. 4. – P. 280–283.

Статья поступила  
1 декабря 2015 г.

**Яфаров Равиль Кяшиафович** – доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией Саратовского филиала Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН. *Область научных интересов:* плазмохимические процессы осаждения и травления материалов микроэлектроники.

**Горнев Евгений Сергеевич** – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник АО «НИИМЭ» (г. Москва). *Область научных интересов:* исследования и создание логических и запоминающих функциональных элементов: транзисторных структур, элементов памяти на новых физических принципах.

**Орлов Сергей Николаевич** – начальник лаборатории АО «НИИМЭ» (г. Москва). *Область научных интересов:* технология микро- и нанoeлектроники, формирование и исследование различных аллотропных фаз углерода.

**Тимошенко Сергей Петрович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой микроэлектроники (МЭ) МИЭТ. *Область научных интересов:* технология структур на основе КНИ.

**Тимошенко Валерий Петрович** – доктор технических наук, профессор кафедры интегральной электроники и микросистем МИЭТ. *Область научных интересов:* физика и схемотехника СВЧ-структур и интегральных схем. **E-mail:** [valeri04@hotmail.com](mailto:valeri04@hotmail.com)

**Тимошенко Алексей Сергеевич** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры МЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* технология микро- и нанoeлектроники, разработка физических и схемотехнических принципов работы МЭМС.

## Уважаемые авторы и читатели!

Вышел в свет журнал

**RUSSIAN MICROELECTRONICS**

English translation of selected articles from

**Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Elektronika.** –

Vol. 44, No. 7, 2015. - ISSN: 1063-7397

<http://www.maik.ru>

<http://www.springerlink.com>

