

С.Вартапетов¹, Э.Ильичев², Р.Набиев², В.Одинокоев³, Г.Павлов³,
Г.Петрухин², Э.Полторацкий², Г.Рычков², В.Сологуб³, Н.Шелепин⁴
polt@niif.ru², pavlov@niitm.ru³

ЭМИССИОННАЯ ЭЛЕКТРОНИКА НА ОСНОВЕ

НАНО- (МИКРО-) СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ*

В работе представлены основные результаты НИОКР «Разработка комплекта технологического оборудования и технологии получения функциональных наноуглеродных интегральных структур». Проект, являющийся совместной работой ряда российских предприятий – ООО «Оптосистемы» (Троицк, Моск.обл.)¹, ФГУП «НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина» (Зеленоград)², ОАО «НИИ точного машиностроения» (Зеленоград)³, ОАО «НИИМЭ и завод «Микрон» (Зеленоград)⁴, фактически закладывает физико-технологические основы эмиссионной электроники на углеродных материалах.

ВЫРАЩИВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Автоэмиссионные среды на основе углеродных наноструктур (УНС) для приборных применений выращивались посредством каталитического синтеза с использованием CVD и PECVD процессов [1,2]. Процессы выращивания УНС отрабатывались на экспериментальной установке «Алмаз-ТМ-001», которая благодаря оригинальной конструкции реактора (рис.5)* обеспечивала широкий диапазон изменения технологических параметров. Изучение роста УНС проводилось на кремниевых пластинах диаметром 100 мм в основном на каталитических структурах V(30 нм)/Ni(30 нм), формирование которых было описано в первой части статьи*. Как правило, в пленочной структуре методом фотолитографии формировался топологический рисунок, а перед процессом роста

УНС проводилось плазмо-термическое формирование каталитических наноклапелей.

При выращивании УНС, проводимом в установке «Алмаз-ТМ-001», регулировались плотность и энергия потока заряженных и возбужденных частиц, поступающих на поверхность обрабатываемой пластины. Это обеспечивалось за счет отдельного формирования плотной плазмы ВЧ- и СВЧ-диапазонов и подачи заданного отрицательного напряжения смещения подложкодержателя относительно плазмы. Система ИК-нагрева в процессе роста УНС поддерживала заданную температуру подложкодержателя в диапазоне от 500 до 700°C с точностью $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Такое управление технологическими параметрами обеспечивает управляемое выращивание как углеродных многостенных нанотрубок (УМНТ), так и массивов ряда

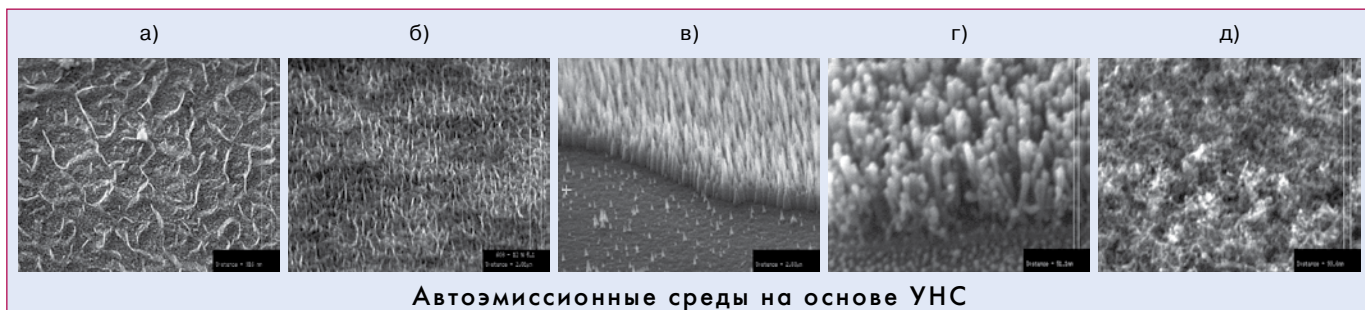


Рис.7 а – «ребристые» пленки; б – вертикальные «перья»; в – «наноконусы»; г – «нанотрубки»; д – «нанотрубки»

* Продолжение. Начало – «Наноиндустрия» 4/2009, с.4–10.

других типов УНС, условно названных «ребристыми» пленками, вертикально ориентированными «перьями», «наноконусами» и многостенными «нанотрубками» (рис.7). Основным параметром, определяющим индивидуальность самоорганизующихся УНС, было смещение потенциала подложки относительно потенциала плазмы (40–500 В).

Комбинации ВЧ- и СВЧ-разрядов позволили проводить выращивание УНС в плазме при достаточно низких давлениях 0,1–1 Па. Состав атмосферы определялся смесью газов $Ar/H_2/CH_4$ с объемным соотношением 93/6/1. Мощность ВЧ- и СВЧ-разрядов поддерживалась в диапазоне 500–700 Вт.

АВТОЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УНС

Для более глубокого понимания возможностей использования УНС в эмиссионной электронике рассмотрим эмиссионные характеристики одиночной УНТ конусного типа, выращенной на вольфрамовом острие с использованием никеля в качестве катализатора. Внешний вид и вольт-амперная характеристика (ВАХ) такой УНТ представлены на рис.8. Проведенная обработка ВАХ показала, что УНТ имеет низкое пороговое поле автоэмиссии – ~2 В/мкм и достаточно высокий предельный ток – ~1,2 мкА.

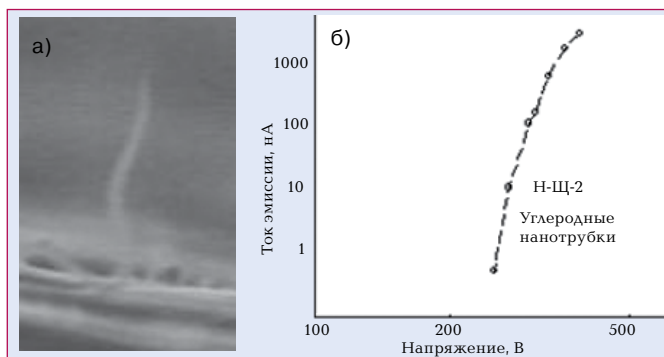


Рис.8 Внешний вид (а) и автоэмиссионная характеристика (б) одиночной УНТ конусного типа

Исследование массивов УНС типа «нанотрубки», выращенных на структуре ванадий/никель, с топологическими размерами площадок 3×3 мкм² и периодом 5 мкм, и их ВАХ (рис.9) показало, что пороговое поле увеличивается до 4 В/мкм, предельные токи с области снятия характеристик, имеющей линейный размер 1 мм, составили 80 мкА.

На рис.10 представлены вольт-амперные характеристики массивов УНС типа вертикальные «перья». Размеры острий – ~200 Å. Пороговые поля автоэмиссии – ~6–7 В/мкм, предельные токи не превышали ~10 мкА. Как показали электронно-микроскопические исследования, причина этого

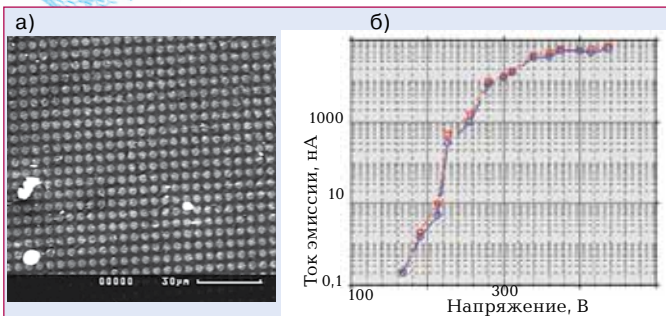


Рис.9 Массив УНС типа «нанотрубки»: а – внешний вид, б – автоэмиссионная характеристика

– деградация эмитирующей области массива при электрических полях ~ 20 В/мкм.

Автоэмиссия электронов из УНС типа «наноконусы» по предельным токам составила $\sim 30\text{--}40$ мкА, пороговые поля при этом составили $\sim 5\text{--}7$ В/мкм.

Попытки получить устойчивую автоэмиссию из УНС типа «нанотрубы» успехом не увенчались. Пороговые поля автоэмиссии из них составляли ~ 15 В/мкм, что, по-видимому, обусловлено чрезвычайно большим диаметром острий.

На основе проведенных теоретических расчетов и экспериментальных исследований автоэмиссионных характеристик УНТ было получено, что типичные токи насыщения эмиссии для одиночных УНТ составляют $1\text{--}2$ мкА, а для массивов вертикально ориентированных УНТ ток насыщения – $50\text{--}100$ мкА/мм², хотя плотность УНТ оценивалась в диапазоне $10^5\text{--}10^6$ мм⁻². Оценки величины дробового шума показали, что при полосе пропускания $\sim 10^6$ Гц и средних значениях эмиссионного тока ~ 1 мкА относительное среднеквадратичное отклонение (СКО) составило $\sim 2\%$, а при уровне среднего тока ~ 10 мкА величина относительного СКО составит $\sim 0,06\%$. Однако на практике значения флуктуаций тока были больше ожидаемых на порядок. Это подтверждает предположение, что доминирующий вклад в шумы обусловлен не дискретной природой автоэмиссионного тока, а флуктуацией во времени числа эмитирующих нанотрубок (судя по представленному результату, на фоне эмитирующих $50\text{--}100$ шт. флуктуирует $5\text{--}10$ нанотрубок) либо «мерцанием» эмитирующего пятна в плоскости катода. Это привело авторов к необходимости предложить использование планарного варианта автоэмис-

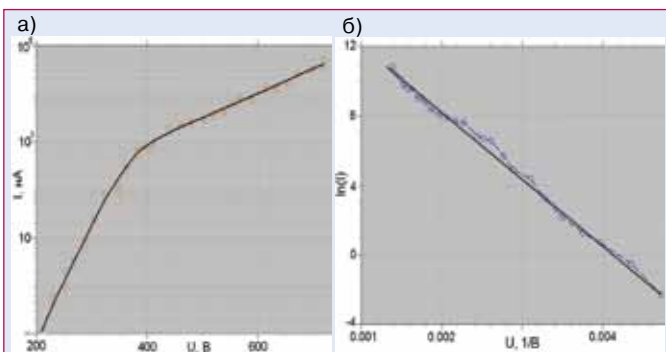


Рис.10 Автоэмиссионные характеристики массива УНС типа вертикальные «перья»: а – логарифмический масштаб; б – координаты Фауллера-Нордгейма

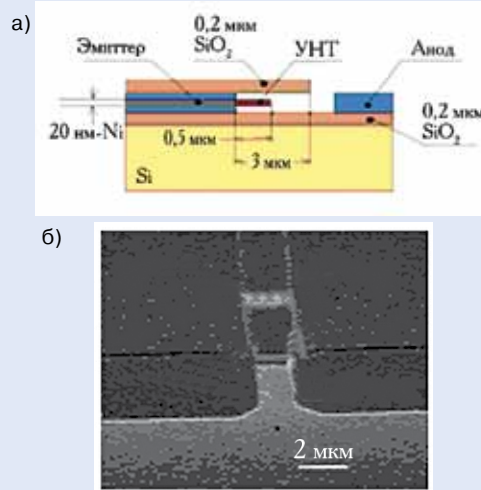


Рис.11 Схематическое и РЭМ-изображения планарного автоэмиссионного диода

сионных приборов. Принципиальное отличие его в том, что УНТ формируются на торцевой поверхности каталитического слоя, пассивированного сверху слоем ванадия, и имеют латеральную ориентацию в направлении электрода коллектора. Диаметр УНТ задается толщиной каталитического слоя, поэтому и скорость роста нанотрубок всего массива «лезвия» примерно одинаковая.

Изучение автоэмиссионных характеристик реализованного варианта планарного автоэмиссионного диода показало, что при толщине слоя никеля ~ 20 нм и высоте лезвия из УНТ $0,5\text{--}1,0$ мкм разброс эмиссионных токов при полях ~ 5 В/мкм составил $\pm 0,25$ мА/мм при среднем токе $4,25$ мА/мм. Отношение прямого тока к обратному составило более 10^5 .

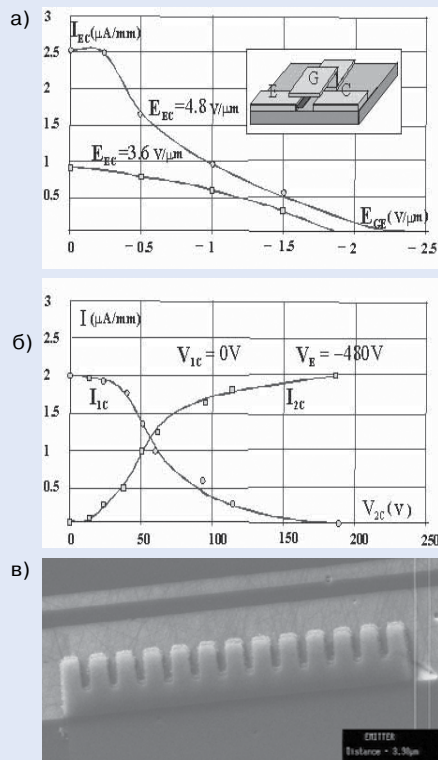


Рис.12 Автоэмиссионные характеристики прибора на основе УНТ: а – в режиме триода, б – в режиме разветвителя, в – фотоизображение объемной ячейки

ПЛАНАРНЫЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

В планарных приборах каталитический слой (Ni либо Fe) отделен от приборной структуры адгезионным слоем наноразмерной толщины (ванадием, хромом либо нитридом титана), а сверху пассивирован диэлектрическим либо металлическим слоем (например, ванадием). Эмитирующие электроны УНС расположены со стороны открытой торцевой поверхности каталитического слоя и ориентированы вдоль подложки в направлении анода (рис.11).

На рис.12 представлены характеристики (а, б) и фотоизображение (в) объемной ячейки в режимах триода и разветвителя электронного потока, которая может быть базовой ячейкой для плоских экранов дисплеев.

Конструкция такой ячейки: электрод G (затвор) расположен над плоскостью, на которой находятся эмиттер E и коллектор C и частично перекрывает их. При заземленном эмиттере на коллектор подавалось положительное напряжение V_C , которое создавало напряженность поля ECE.

С помощью управляющего электрода между ним и эмиттером создавалось поле EGE, величина которого менялась от 0 до -5 В/мкм. Видно (см. рис.12), что для полного переключения тока требуется EGE почти в пять раз меньше, чем ECE.

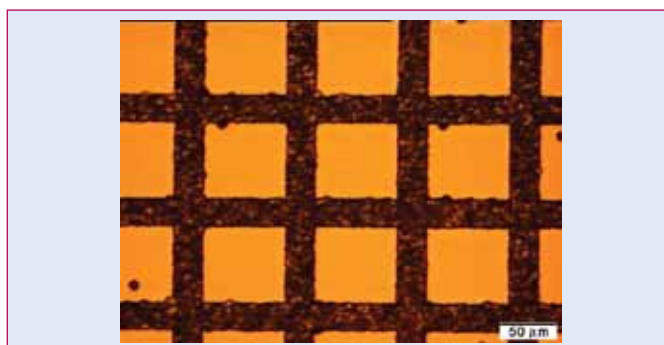


Рис.13 Алмазная сетка толщиной 5 мкм при пониженной температуре подложки 820°C (период 100 мкм; ширина полосы 25 мкм; СВЧ-мощность 2,8 кВт; размер кристаллитов пленки ~2,5 мкм)

Конструкция может стать аналогом электронной лампы в микро- и наноисполнении и базовой ячейкой плоского экрана.

Оптимизация конструкций, архитектуры приборных структур, технологий формирования каталитических областей и последующего роста УНС требуемого типа позволила получить среды для работающих в импульсном режиме автоэмиссионных диодов и триодов с плотностью тока ~ 1 А/см².

Дальнейшее повышение плотности пучка с использованием автоэмиссионных сред представляется проблематичным. Решение возможно при использовании конструкций катодосеточного узла на основе алмазных пленок с архитектурой автоэмиссионный катод-умножитель потока электронов.

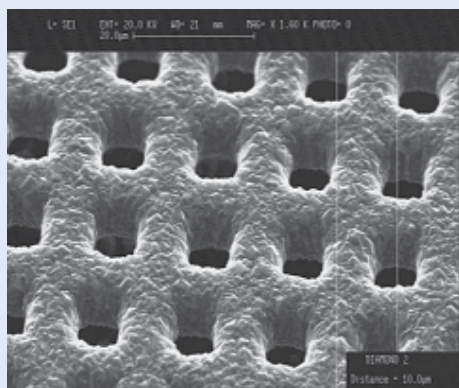


Рис. 14 Морфология алмазных сеток толщиной 4 мкм при температуре подложки 870°C (период 16 мкм; размер кристаллитов ~1 мкм)

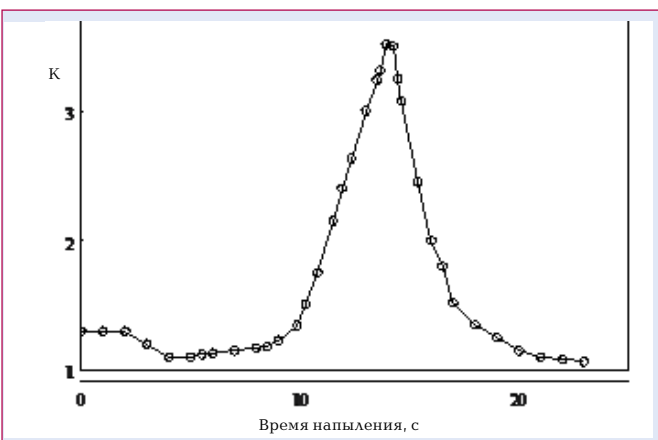


Рис. 16 Зависимость относительных изменений коэффициента умножения электронов от времени напыления цезия

УМНОЖИТЕЛИ ПОТОКА ЭЛЕКТРОНОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

Образцы поликристаллических алмазных пленок, выполняющие умножающую функцию, получены по PECVD-технологии с использованием предварительно осажденных на пластину по заданному рисунку нанокристаллических зародышей. Легирование проводилось подачей в ростовую камеру смеси 1% борсодержащей жидкости и 99% ацетона при 25°C, расходе 0,2 см³/мин и давлении 30 кПа. Остаточное давление в реакторе – 1,3 Па, рабочее давление – 12 кПа, мощность подаваемой СВЧ-энергии – 2700–3800 Вт, расход смеси CH₄-H₂ – 1 л/мин, расход метана – 0,025 л/мин, температура подложки 750–950°C, количество одновременно обрабатываемых пластин – 1 шт., время осаждения – 4 ч.

Исходные подложки – пластины Si <100> размером 20x20x0,47 мм с предварительно сформированным рисунком в виде сеток с периодом 10 и 16 мкм (подготовлены совместно с ИЯФ МГУ) и сеток с периодом 100 и 120 мкм.

На рис.13, 14 представлены РЭМ-изображения сеток с периодом 100 мкм и фотоизображения сеток с размерами ячеек ~8 мкм (период 16 мкм).

Из зависимости коэффициента умножения от энергии электронов первичного пучка следует, что его максимум

соответствует энергии ~0,9 кэВ. При этом средние значения коэффициента умножения алмазных сеток составляют ~15. Коэффициенты умножения лучших образцов составили 20–25. Аналогичный параметр для сплошных пленок не превышает 4 и то лишь при высоких энергиях первичных электронов пучка. На рис.15 представлены зависимости коэффициента вторичной эмиссии для образцов, выполненных в виде алмазных сеток от энергии первичных электронов.

Введение цезия в поверхность алмазной сетки позволяет повысить коэффициент вторичной эмиссии. Результаты такого влияния представлены на рис.16 и показывают, что осаждение пленки цезия наноразмерной толщины позволяет повысить коэффициент умножения примерно в три раза. Такой подход был использован в совместной работе ФГУП «НИИФП» и ФГУП «НИЭПР» (Москва) по изучению эффективности использования данного умножителя вместо традиционного МКП умножителя потока электронов на основе алмазной сетки с периодом ~10 мкм, поверхность которого покрыта пленкой цезия наноразмерной толщины. Достигнуто умножение ~45 при пространственном разрешении ~100 линий/мм.

Состав алмазных пленок определялся микрофазовым анализом с использованием просвечивающей микроскопии (ПЭМ) и Рамановской спектроскопии. Установлено, что вблизи межзеренных границ отмечается высокая концентрация параллельно расположенных двойников.

Данные электронной дифракции показывают, что основная фаза в этой пленке – алмаз. Вблизи границы с подложкой обнаружены дополнительные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 0,152 и 0,138 нм, что характерно для кубической фазы SiC. Размер кристаллитов колеблется от 0,9 до 1,4 мкм и уменьшается с понижением температуры подложки.

На рис.17 представлены результаты Рамановской спектроскопии в режиме микрозонда, снятые в восьми различных точках двух соседних ячеек алмазной сетки. Рассеяние света возбуждалось излучением аргонового лазера на длине волны

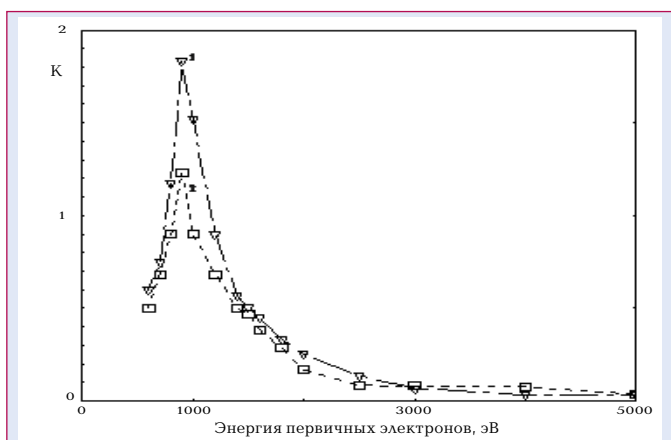


Рис. 15 Зависимость коэффициента умножения электронов от энергии первичного пучка для образцов сетчатых алмазных пленок

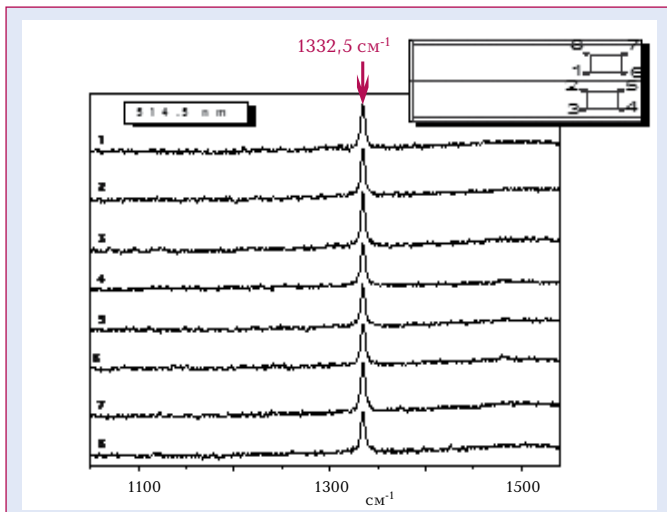


Рис.17 Рамановские спектры алмазной сетки; узкий пик на частоте $1332,5 \text{ см}^{-1}$ соответствует рассеянию света на колебаниях алмазной решетки

514,5 нм. С целью проверки структурной однородности лазерный луч диаметром около 3 мкм позиционировался в различных точках выращенных сеток.

Практически на 100% слои состоят из алмазной кристаллической структуры, для которой характерно наличие узкого одиночного пика (ширина $5,2 \pm 0,7 \text{ см}^{-1}$) на частоте $1332,5 \text{ см}^{-1}$. Ширина и амплитуда пика не меняется от точки к точке. Широкий пик от аморфного углерода в районе частот 1500 см^{-1} выражен слабо.

Таким образом, электрофизические и спектральные исследования алмазных пленок и сеток для умножителей потока электронов на их основе показывают, что предлагаемый подход получения катодо-сеточного узла на большие токи при использовании конструкции автоэммиттер из УНС / умножитель потока электронов из алмазных сеток может обеспечить плотности тока $\sim 10 \text{ А/см}^2$.

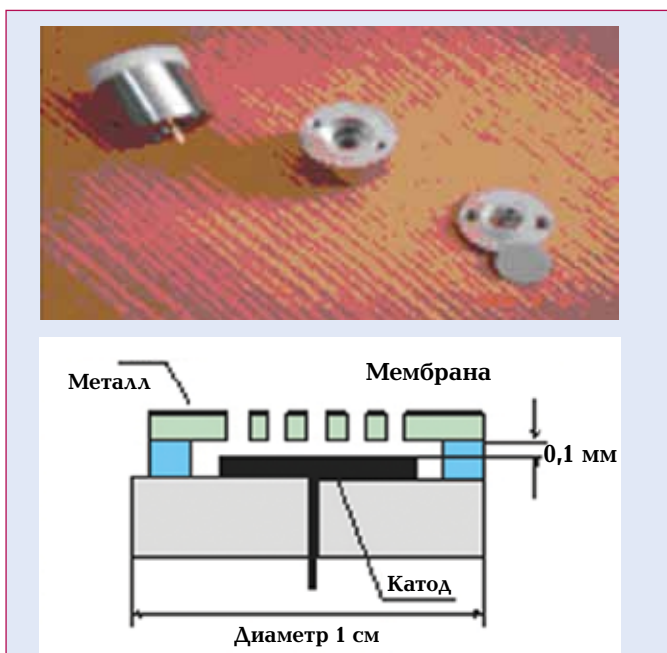


Рис.18 Схема и изображение автоэмиссионного КСУ

КАТОДО-СЕТОЧНЫЙ УЗЕЛ

С целью достижения плотностей автоэмиссионных токов на уровне $\sim 10 \text{ А/см}^2$ предложен и реализован катодо-сеточный узел (КСУ), включающий автоэммиттер на основе сред из УНС и сетку на основе микроструктурированной алмазной пленки p -типа проводимости.

Реализованный вариант катодно-сеточного узла (рис.18) позволил достичь плотности тока $\sim 3 \text{ А}$ при диаметре электронного пучка $\sim 5 \text{ мм}$. При этом коэффициент вторичной эмиссии из его умножителя на основе алмазной сетки составил ~ 30 . Автоэмиттирующей средой являлась структура на основе УНС. (Исследования выполнены в режиме постоянного тока.)

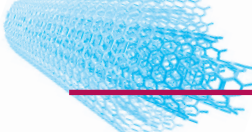
Результаты представленных разработок целесообразно оценить, исходя из того, насколько возможно дальнейшее развитие идей, заложенных в описанных приборах, и каковы перспективы их промышленного производства и коммерциализации.

В ходе разработок создано, по сути, новое направление вакуумной электроники – эмиссионная электроника на углеродных материалах, когда наряду с автоэмиссионными катодами используется умножитель потока электронов. Это стало возможным благодаря применению наноструктурированных углеродных и алмазных материалов и нанотехнологий (рост УНС, формирование наноразмерных каталитических областей, использование нанокристаллитов алмаза для инициации процесса роста алмазных пленок).

Разрабатываемый подход открывает возможности для создания нескольких классов новых приборов. В частности, в области СВЧ-электроники открываются серьезные перспективы продвижения в диапазон частот 200–300 ГГц, где наблюдается широкий минимум атмосферного затухания радиоволн. Следует отметить, что в США по инициативе Министерства обороны уже разворачивается программа HiFIVE (СВЧ интегральная вакуумная электроника), цель которой состоит в освоении указанного диапазона. Одна из основных задач этой программы – создание мощных автоэмиссионных катодов для ламп бегущей волны (плотность тока более 50 А/см^2).

Представленные авторами результаты свидетельствуют, что идеи объединения автоэмиссионных катодов и умножителей потока электронов, заложенные в конструкции катодо-сеточных узлов, могут позволить решить эту проблему.

При использовании в мощных катодо-сеточных узлах алмазных умножителей потока электронов исключается необходимость работы автоэммиттера в предельных режимах, а благодаря уникальной теплопроводности алмаза облегчается решение проблемы отвода тепла. В области частот 1–20 ГГц, наиболее эксплуатируемой сегодня, предложенные катодные узлы позволят повысить мощность традиционных вакуумных устройств и создать новые приборы в тех слу-



чаях, когда твердотельные приборы не справляются с нагрузками, например, в АФАР.

Использование умножителей потока электронов открывает новые возможности для совершенствования электронно-оптических приборов (ЭОП) и твердотельных ФЭУ.

В ЭОП алмазный сетчатый умножитель потока электронов, изготовленный с использованием плазменных и микроэлектронных технологий, позволит достичь разрешения свыше 100 линий/мм и удешевить стоимость прибора, а главное, повысит надежность и срок эксплуатации.

В случае твердотельных ФЭУ появляется возможность принципиально изменить конструкцию (создать однокристальную твердотельную планарную схему), т. е. уменьшить их габариты и стоимость с использованием методов и процессов групповых микроэлектронных технологий.

Наконец, предложенная идеология позволяет впервые перейти к созданию вакуумных эмиссионных интегральных схем и устройств, в которых в вакуумное пространство будут заключены не отдельные компоненты, а функциональные устройства (усилители, генераторы, счетчики).

Исследовательские пионерские работы, выполненные ранее в НИИФП им. Ф.В. Лукина, экспериментально доказали возможность создания таких элементов, как диоды и триоды на основе наноструктурированных сред, высокочастотные микропереключатели на основе АПП, пространственные коммутаторы электронных потоков на основе УНС, причем элементы устройств могут располагаться на любой из плоскостей пластины. Разработаны варианты интегральных диодов и триодов с управляющими напряжениями, соответствующими нормативам традиционных ИС.

Эти разработки важны при создании высокотемпературных ИС с параметрами, не реализуемыми в полупроводниковых материалах. Физические эффекты, заложенные в основу функционирования таких приборов, допускают их эксплуатацию и в условиях повышенных спецвоздействий.

Говоря о перспективах, можно отметить, что опытные образцы наноприборов изготавливались, в основном, на экспериментальных макетах оборудования, позволяющих использовать подложки только малых размеров (20–100 мм). Разработанный и изготовленный в рамках проекта комплект технологических установок дает возможность создать технологический участок базовых технологий формирования нанокристаллических функциональных структур для подложек с диаметром до 200 мм, совместимых с кремниевой технологией для пластин 200 мм.

Как отмечалось, предложенные приборы могут быть разработаны для улучшения характеристик существующих систем ГГц-диапазона частот (АФАР для РЛС, защита от импульсных электромагнитных воздействий, системы обнаружения и видения и т.д.).

К сожалению, отечественный рынок не готов потреблять СВЧ-приборы, поскольку нет системной проработки проблемы, а государство и частные лица (в отличие от зарубежных стран) не инвестируют достаточных средств в перспективные разработки.

За рубежом в ближайшие два года завершатся разработки и подготовка к производству элементной базы приборов и устройств сигнальной и сильноточной СВЧ-электроники на частоты свыше 10 ГГц. В результате до 2012 года военные и гражданские ведомства ряда промышленно развитых стран будут владеть мощной индустрией эмиссионных приборов и систем сигнальной и сильноточной СВЧ-электроники, причем материалами автоэмиттирующих и усилительных сред таких устройств, наиболее вероятно, будут алмазные и наноструктурированные углеродные среды.

В России работы в области эмиссионной электроники на основе углеродных сред выполняются, фактически, самодельными научными группами. Причина тому – полное отсутствие координации таких работ государством, отсутствие технологического оборудования, а значит и серьезных разработок промышленной технологии. Отсюда – фрагментарность достижений отечественных специалистов и неподготовленность новых разработок к внедрению в производство.

Для устранения существующего опасного превосходства зарубежных эмиссионных технологий и соответствующих разработок в эмиссионной углеродной тематике необходима срочная разработка государственной программы и обеспечение достаточного финансового и технологического оснащения «продвинутых» научных отечественных групп минимально необходимым технологическим оборудованием и кадрами.

Авторы приносят благодарность за предоставление ряда поликристаллических алмазных пленок сотрудникам отдела А.Т. Рахимова (ИЯФ МГУ).

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» (Госконтракт от 21.09.2009 № 02.527.12.9007. Заказчик Роснаука. Инициатор проекта ОАО «СИТРОНИКС»). При формировании проекта учитывались результаты работ выполненных по Госконтрактам № 02.447.11.2004 от 01.07.2005 г. и №02.527.12.9007 от 27.09. 2007 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Huczko A. Synthesis of aligned carbon nanotubes. – *Apple Phys. A*, v.74 (2002), p. 617–638.
2. Veyyappan M., Delzeit L., Cassell A., Hash D. Carbon nanotube growth a review. – *Plasma Sources Technol.*, v.12 (2003), p. 205–206.