

УДК 538.9

**Р. В. Конакова¹, О. Б. Охрименко^{1,*}, А. Ф. Коломыс¹,
В. В. Стрельчук¹, А. М. Светличный², О. А. Агеев²,
Е. Ю. Волков³, А. С. Коломийцев², И. Л. Житяев²,
О. Б. Спиридонов⁴**

¹Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева
НАН Украины, г. Киев, Украина

²Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий,
электроники и приборостроения, г. Таганрог, Россия

³Некоммерческое партнерство “Южный лазерный
инновационно-технологический центр”, г. Таганрог, Россия

⁴Южный федеральный университет, Научно-конструкторское
бюромоделирующих и управляющих систем, г. Таганрог, Россия

*olga@isp.kiev.ua

Автоэмиссионные свойства острых катодов на основе пленок графена на SiC

Рассмотрены электрические свойства низкороговых автоэмиссионных катодов, сформированных путем выращивания нанокластерных пленок графена на острой поверхности сильнолегированного n^+SiC методом сублимационной эпитаксии. Качество графенового покрытия оценено на основании морфологических исследований и спектроскопии комбинационного рассеяния света. На основе вольт-амперной характеристики рассчитана работа выхода ($\sim 0,76$ эВ) из острейшего катода с графеновым покрытием. Такое низкое значение работы выхода объяснено в рамках предположения о нанокластерной природе пленки графена и тем, что источником автоэмиссии являются нанокластеры графена.

Ключевые слова: острый катод, графен, карбид кремния, работа выхода.

ВВЕДЕНИЕ

Для получения полевой эмиссии при умеренных рабочих напряжениях создают острые полевые эмиттеры, обеспечивающие большое усиление электрического поля у поверхности. Однако тонкие полупроводниковые острые эмиттеры, как правило, недостаточно прочны и разрушаются под действием поперечных сил уже при умеренных значениях электрического поля и отбираемого тока эмиссии [1]. Использование острых полупроводниковых полевых эмиттеров в высоковольтных электронных приборах, работающих в техническом вакууме, становится возможным, если одновременно повысить их проводимость и прочность. Одним из методов улучшения автоэмиссионных свойств катода является нанесение активирующего материала на поверхность катода с целью снижения работы выхода электрона.

В последнее десятилетие интенсивно проводят исследования пленок графена и графеноподобных материалов как для изучения их фундаментальных

© Р. В. КОНАКОВА, О. Б. ОХРИМЕНКО, А. Ф. КОЛОМЫС, В. В. СТРЕЛЬЧУК, А. М. СВЕТЛИЧНЫЙ,
О. А. АГЕЕВ, Е. Ю. ВОЛКОВ, А. С. КОЛОМИЙЦЕВ, И. Л. ЖИТЯЕВ, О. Б. СПИРИДОНОВ, 2016

свойств, так и с целью использования в автоэмиссионной электронике [1–7]. Одно из перспективных направлений – острийные катоды на основе пленок графена на карбиде кремния [8, 9]. Для создания таких катодов оказалось наиболее продуктивным получение графена с помощью сублимационной эпитаксии SiC [10–12] и современных методов нанотехнологий. Острийные катоды нанометровых размеров формировали фокусированными ионными пучками с помощью комплекса Nova Nanolab 600 [13, 14]. Вместе с тем, в связи со сложностью данных технологических процессов, электрические характеристики таких острийных катодов недостаточно изучены.

Целью настоящей работы было исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) автоэмиссионных катодов на основе пленок графена, выращенных на сильнолегированной подложке $n^+6\text{H-SiC}$.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Пленки графена были получены методом термического разложения карбида кремния в вакууме [10–12]. Подложками служили сильнолегированные азотом с концентрацией примеси $\sim 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ пластины 6H-SiC . Наличие графена на поверхности SiC и толщину пленки графена определяли по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировали при $T = 300 \text{ К}$ на спектрометре T64000 (фирма “Horiba Jobin Yvon”). Спектры КРС возбуждали Ar–Kr-лазером ($\lambda_{\text{возб}} = 488,0 \text{ нм}$). Точность определения частотного положения фононных линий составляла $0,15 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 1 приведен типичный спектр КРС графена на подложке $n^+6\text{H-SiC}$. Как видно, в спектре наблюдаются три интенсивные линии D , G и $2D$. Эти линии связывают с дважды вырожденной фононной модой симметрии E_{2g} в центре зоны Бриллюэна (G), наличием структурных дефектов (D) и резонансным рассеянием света с участием двух фононов с одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса, что дает информацию об упорядочении графитовых (графеновых) слоев ($2D$) [11]. Отношение интенсивностей линий D и G (I_D/I_G) характеризует степень структурного совершенства графеновой пленки [11].

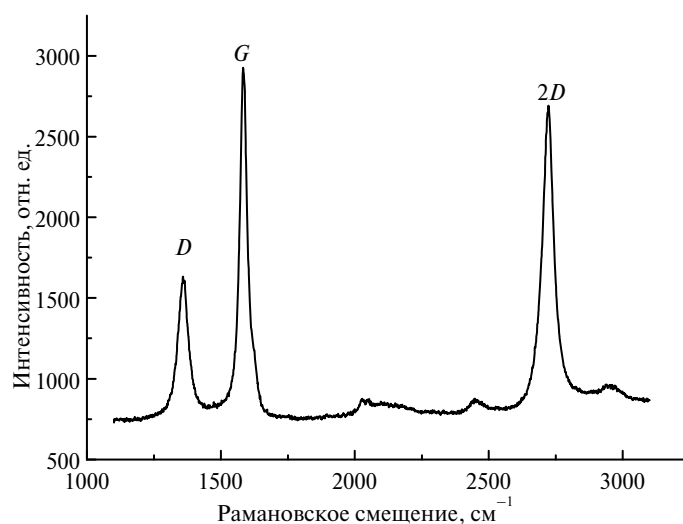


Рис. 1. Спектр КРС графена на подложке $n^+6\text{H-SiC}$ [12].

Размер кластеров графена рассчитывали по формуле $I_D/I_G = C/L_a$, где I_D , I_G – интенсивности полос D и G , L_a – размер кластера, а $C \approx 4,4$ нм – эмпирически определенный коэффициент для $\lambda_{\text{возб}} = 488,0$ нм [15]. Оказалось, что для исследуемых образцов L_a составляет ~ 10 нм, что соответствует толщине пленки графена более десяти монослоев.

Морфологию поверхности пленок графена наблюдали с помощью комплекса Нанофаб НТК-9 фирмы ЗАО “Нанотехнология-МДТ” (Россия), включающего высоковакуумный модуль – сканирующий зондовый микроскоп. Исследование поверхности показало, что она имеет типичную ступенчатую структуру (рис. 2). Характерные латеральные размеры чешуек составляют 300–400 нм, высота ступеньки лежит в пределах 0,7–2,8 нм.

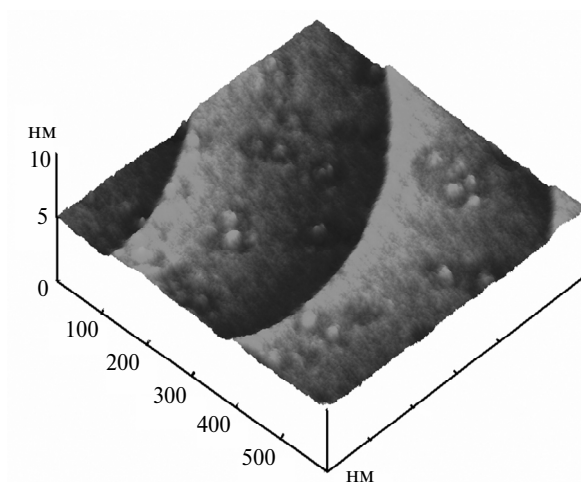


Рис. 2. Морфология поверхности пленок графена на подложке $n^+6\text{H-SiC}$.

Макеты острых катодов с радиусом закругления вершины острия 40 нм создавали с использованием комплекса Nova Nanolab 600 [14]. На растровом электронном микроскопе (РЭМ), входящем в состав комплекса, были получены изображения эмиссионных структур. РЭМ-изображения одного из таких катодов показана на рис. 3.

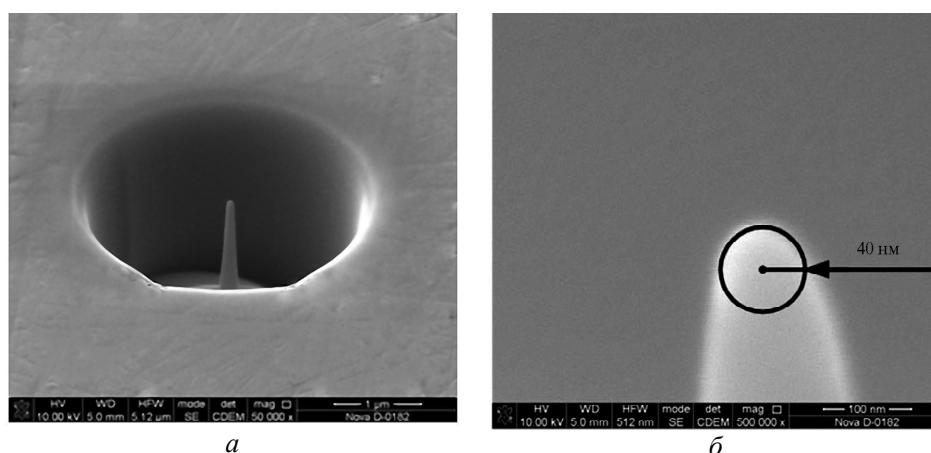


Рис. 3. РЭМ-изображения полученных автоэмиссионных катодов: общий вид (а), изображение вершины автокатода (б).

ВАХ макетов острых катодов измеряли с помощью сканирующей зондовой нанолaborатории Ntegra Vita при фиксированном межэлектродном расстоянии 5 нм с использованием изготовленного вольфрамового зонда с радиусом закругления 200 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4, кривая 1 приведена ВАХ системы автоэмиссионный катод–зонд, радиус закругления вершины катода – 40 нм. Из экспериментальных результатов следует, что эмиссия электронов начинается при $U \approx 2$ В. С учетом геометрических размеров сформированных автокатодов и данных ВАХ проведено моделирование распределения электрического поля между автоэмиссионным катодом и зондом при напряжении $U = 0–10$ В. По результатам моделирования были рассчитаны напряженность электрического поля и площадь эмитирующей поверхности. Коэффициент усиления поля при межэлектродном расстоянии 5 нм составил $\sim 2,09 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$. Оказалось также, что в зависимости от приложенного напряжения площадь эмитирующей поверхности практически линейно увеличивается (рис. 4, вставка) и при $U = 10$ В достигает $5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$. Площадь эмитирующей поверхности рассчитывали по выражению

$$S_e = 2\pi r h_0, \quad (1)$$

где h_0 – высота эмитирующей части сферы; r – радиус закругления вершины острия.

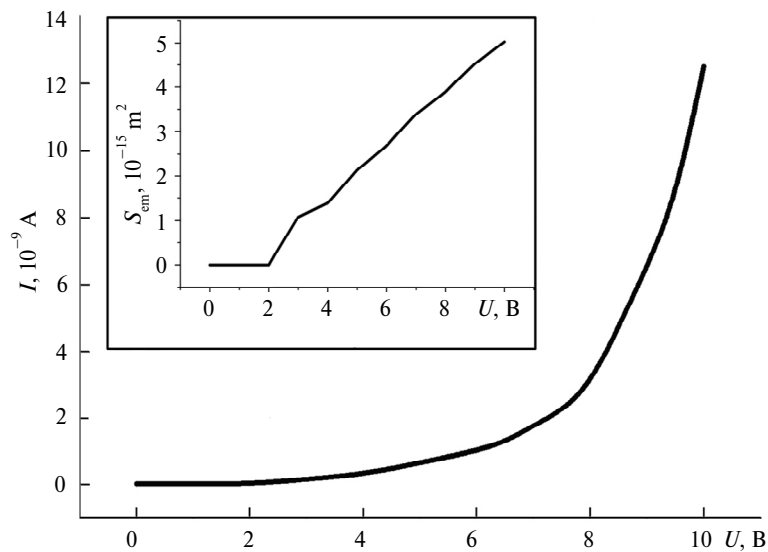


Рис. 4. ВАХ системы автоэмиссионный катод–зонд при межэлектродном расстоянии 5 нм; на вставке – зависимость площади эмитирующей поверхности катода от напряженности электрического поля ($S = f(U)$) при межэлектродном расстоянии 5 нм.

На рис. 5 приведена ВАХ, построенная в координатах Фаулера-Нордгейма $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = f\left(\frac{1}{E}\right)$, для системы автоэмиссионный катод–зонд.

Видно, что полученная зависимость носит линейный характер, что справедливо для автоэлектронной эмиссии. Тогда в соответствии с уравнением

Фаулера-Нордгейма, описывающим автоэлектронную эмиссию, по наклону прямой можно определить работу выхода электронов из острого катода. Действительно, в этом случае наклон прямой описывается формулой

$$k = \operatorname{tg}\varphi = \frac{d \ln \left(\frac{J}{E^2} \right)}{d \left(\frac{1}{E} \right)} = -B\varphi^{3/2}, \quad (2)$$

где $B = 6,83 \cdot 10^9 \text{ эВ}^{-3/2} \cdot \text{В} \cdot \text{м}^{-1}$.

С учетом этой формулы и рис. 5

$$k = \frac{d \ln \left(\frac{J}{E^2} \right)}{d \left(\frac{1}{E} \right)} = \frac{-29,1 - (-28,3)}{[(6,75 - 5) \cdot 10^{-10}] \text{ м} \cdot \text{В}^{-1}} = \frac{-0,8 \cdot 10^{10}}{1,75 \text{ м} \cdot \text{В}^{-1}} \cong -4,57 \cdot 10^9 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Тогда в соответствии с формулой (2)

$$\varphi = \sqrt[3]{\left(\frac{k}{B} \right)^2} = \sqrt[3]{\left(\frac{(-4,57 \cdot 10^9) \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}}{(6,83 \cdot 10^9) \text{ эВ}^{-3/2} \cdot \text{В} \cdot \text{м}^{-1}} \right)^2} = \sqrt[3]{(-0,669 \text{ эВ}^{3/2})^2} = \sqrt[3]{0,447 \text{ эВ}^3} \cong 0,76 \text{ эВ}.$$

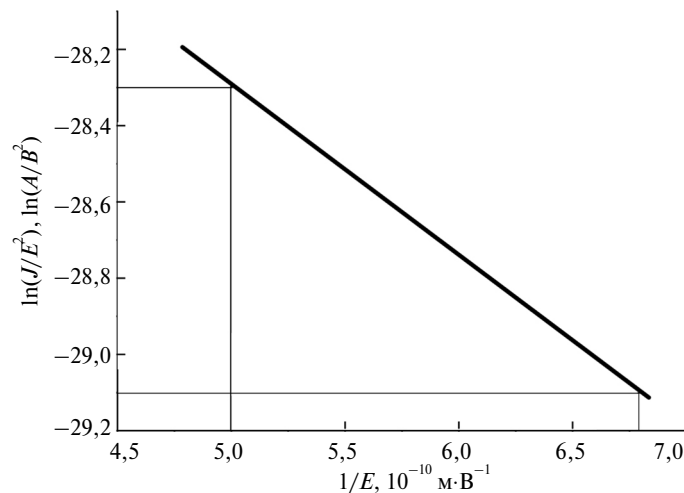


Рис. 5. Экспериментальная ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма.

Такое значение работы выхода электронов существенно меньше работы выхода из графена, приведенной в [16] и составляющей $\sim 4,3$ эВ для одного монослоя и $\sim 4,6$ эВ для десяти монослоев графена. Проведенная выше оценка φ из измерений ВАХ отличается и от данных по работе выхода электронов из кристаллического графита и карбида кремния [16, 17]. Однако полученное авторами в данном эксперименте значение φ , меньшее, чем для монослоев графена, можно объяснить, если полагать, что источником автоэмиссии может быть наличие нанокластеров графена на острие катода. Именно на углеродных нанокластерах Г. Н. Фурсей с сотрудниками [18] получил работу выхода $\sim 0,05\text{--}0,3$ эВ, рассчитав φ из ВАХ, отвечающих уравнению Фаулера-Нордгейма для катодов из графеноподобных структур. Ранее в [19] по экспериментальным ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма проведена оценка работы выхода графитоподобных

пленок, которая составила $\phi \approx 0,02$ эВ. Гуляев Ю. В. в [2], анализируя ВАХ автоэмиссионных острийных катодов, состоящих из углеродных нанотрубок, показал, что для таких объектов значение ϕ равно ~ 1 эВ, тогда как для монокристаллического углерода $\phi \approx 4,7\text{--}4,8$ эВ [17]. В [2] наблюдали также автоэлектронную эмиссию из острийных катодов на основе нанокластерных углеродных пленок. В пользу нанокластерной природы автоэмиссии из острийных катодов свидетельствует, как это видно из ВАХ, пороговые значения электрического поля и тока автоэлектронной эмиссии, которые в данном эксперименте оказались существенно ниже, чем для обычных острийных катодов [20].

ВЫВОДЫ

На основе нанокластерных пленок графена, полученных на острийной поверхности сильнолегированного $n^+\text{SiC}$ методом сублимационной эпитаксии, возможно формирование низкопороговых автоэмиссионных катодов со сравнительно низкой работой выхода электронов из покрытых графеном острийных катодов.

Полученные результаты необходимо учитывать при разработке устройств автоэмиссионной микро- и нанoeлектроники.

Результаты работы получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра “Нанотехнологии” Южного федерального университета (г. Таганрог, Россия) в рамках выполнения проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 16.1154.2014/К) и оборудования Института физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины (договор о научно-техническом сотрудничестве между ИФП НАНУ им. В. Е. Лашкарева и НОЦ НТЮФУ на 2012–2014 гг.).

Розглянуто електричні властивості низькопорогових автоемісійних катодів, сформованих шляхом вирощування нанокластерних плівок графену на вістрійній поверхні сильнолегованого $n^+\text{SiC}$ методом сублимаційної епітаксії. Якість графенового покриття оцінено на підставі морфологічних досліджень і спектроскопії комбінаційного розсіяння світла. На основі вольт-амперної характеристики розраховано роботу виходу ($\sim 0,76$ eV) з вістрійного катоду з графеновим покриттям. Таке низьке значення роботи виходу пояснено в рамках припущення про нанокластерну природу плівки графену і тим, що джерелом автоемісії є нанокластери графену.

Ключові слова: вістрійний катод, графен, карбід кремнію, робота виходу.

The electrical properties of low-threshold field emission cathodes formed by growing of the nanocluster graphene films on the tip of heavily doped $n^+\text{SiC}$ surface by sublimation epitaxy was considered. The quality of the graphene coating evaluated on the basis of morphological studies and Raman spectroscopy. On the basis of the current-voltage characteristics the value of the work function (~ 0.76 eV) of a point cathode with graphene coated was calculate. This low value of the work function is explained in the framework of assumptions about epy nanocluster nature of the graphene film, and the assumption that the source of field emission are nanoclusters of graphene.

Keywords: point cathode, graphite, silicon carbide, the work function.

1. Соминский Г. Г., Тумарева Т. А., Тарадаев Е. П. и др. Многоострийные полупроводниковые полевые эмиттеры с двухслойными защитными покрытиями нового типа // Журн. техн. физики. – 2015. – **85**, № 1. – С. 138–141.
2. Гуляев Ю. В. Углеродные нанотрубные структуры – новый материал для эмиссионной электроники // Вестн. РАН. – 2003. – **73**, № 5. – С. 389–391.

3. *Fursey G. N.* Field Emission in Vacuum Microelectronics. – New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic/Plenum Published, 2005. – 205 p.
4. *Acik M., Chabal Y. J.* Nature of graphene edges: a review // *Japan. J. Appl. Phys.* – 2011. – **50**, art. 070101.
5. *Колокольцев С. Н.* Углеродные материалы. Свойства, технология, измерения. – Долгопрудный: Издательский дом “Интеллект”, 2012. – 296 с.
6. *Губин С. П., Ткачев С. В.* Графен и родственные наноформы углерода. – М.: Книжный дом “Либроком”, 2012. – 104 с.
7. *Kumar S., Duesberg G. S., Pratarb R., Raghavan S.* Graphene field emission devices // *App. Phys. Lett.* – 2014. – **105**, art. 103107.
8. *Светличный А. М., Спиридонов О. Б., Волков Е. Ю. и др.* Оценка характеристик автоэмиссионных наноструктур на основе кремния и карбида кремния // *Изв. ЮФУ. Техн. науки.* – 2011. – № 4. – С. 27–35.
9. *Охрименко О. Б., Конакова Р. В., Светличный А. М., и др.* Оценка автоэмиссионных свойств наноструктур на основе карбида кремния и графена // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2012. – **10**, № 2. – С. 335–242.
10. *Лебедев А. А., Котоусова И. С., Лаврентьев А. А. и др.* Формирование наноуглеродных пленок на поверхности SiC методом сублимации в вакууме // *Физика твердого тела.* – 2009 – **51**, № 4. – С. 783–786.
11. *Лебедев А. А., Котоусова И. С., Лаврентьев А. В. и др.* Исследование пленок мультиграфена, получаемых на поверхности SiC методом сублимации // *Там же.* – 2010. – **52**, № 4. – С. 799–805.
12. *Конакова Р. В., Коломыс А. Ф., Охрименко О. Б. и др.* Сравнительные характеристики спектров комбинационного рассеяния света пленок графена на проводящих и полупроводящих подложках 6H-SiC // *Физика и техника полупроводников.* – 2013. – **47**, № 6. – С. 802–804.
13. *Лучинин В. В., Савенко А. Ю.* Наноразмерные ионо-лучевые технологии // *Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы* / Под ред. В. В. Лучинина, Ю. М. Таирова. – М.: Физматлит, 2006. – С. 284–304.
14. *Konoplev B. G., Ageev O. A., Kolomiitsev A. S.* Formation of nanosize structures on a silicon substrate by method of focused ion beams // *Semiconductors.* – 2011. – **45**, N 13. – P. 1709–1712.
15. *Ferrari A. C.* Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Commun.* – 2007. – **143**, N 1–2. – P. 47–57.
16. *Hibino H., Kageshima H., Nagase M.* Epitaxial few-layer graphene: toward single crystal growth // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2010. – **43**, art. 374005.
17. *Фоменко В. С.* Эмиссионные свойства материалов: Справ. – К.: Наук. думка, 1981. – 339 с.
18. *Фурсей Г. Н., Поляков М. А., Кантонистов А. А. и др.* Автоэлектронная и взрывная эмиссия из графеноподобных структур // *Жур. техн. физики.* – 2013. – **83**, № 6. – С. 71–77.
19. *Образцов А. Н., Волков А. П., Павловский И. Ю.* Механизм холодной эмиссии электронов из углеродных материалов // *Письма в ЖЭТФ.* –1998. – **68**, № 1. – С. 56–60.
20. *Олейник В. Ф., Булгач В. Л., Валяев В. В., Зоренко А. В., и др.* Электронные приборы миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов на основе нанотехнологий. – К.: ГУИКТ, 2004. – 251 с.

Поступила 29.07.15