

Яфаров Р.К., Сторублев А.В., Яфаров А.Р.
Саратовский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН
ОАО «НПП «Алмаз»

Влияние высокодозного ионного облучения на автоэмиссионные свойства алмазографитовых пленочных структур

Изучены закономерности изменения структурно-фазовых, морфологических и автоэмиссионных характеристик нанокompозитных алмазографитовых пленочных структур, полученных в микроволновой плазме паров этанола, в зависимости от дозы облучения ионами азота с энергией 20 keV. Установлено, что при малых дозах облучения морфологические параметры алмазографитовых структур практически не отличаются от параметров необлученных образцов. В отличие от этого, автоэмиссионные свойства претерпевают существенные изменения. Причем повышение максимальных плотностей автоэмиссионных токов достигается при повышении порогов возбуждения автоэмиссии. Обнаружены оптимальные дозы ионной имплантации азота, при которых максимальные плотности автоэмиссионных токов возрастают по сравнению с необлученными структурами более, чем в 5 раз.

Ключевые слова: автоэмиссия, алмазографитовая пленочная структура, ионное облучение, структурно-фазовые превращения алмазографита

Для создания сильноточных автокатодов, которые могут быть использованы взамен термокатодов в мощных СВЧ ЭВП, наиболее перспективными в настоящее время считаются нанокompозитные материалы. Это обусловлено их устойчивостью к бомбардировке ионами остаточных газов, имеющих место в приборах, работающих в условиях технического вакуума и высоковольтного питания. Кроме того, нанокompозитные материалы при определенных структурных модификациях, характерных для алмазного типа гибридизации связей валентных электронов или углеродных нанотрубок с графитовым типом структуры, имеют более низкую работу выхода электронов [1]. Это уменьшает энергетическую нагрузку на материал автокатодов и позволяет получать высокие плотности автоэмиссионных токов.

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

Исследуемые образцы нанокompозиционных алмазографитовых структур были получены на поликорковых подложках с использованием микроволнового газового разряда паров этанола на частоте 2.45 GHz [2]. СВЧ мощность, вводимая в источник плазмы, составляла 250 W. Процесс осуществлялся при температуре подложки 350 °C и давлении паров этанола около 0.05 Pa. Полученные нанокompозитные покрытия толщиной 0.1- 0.2 μm подвергались облучению ионами азота с энергией 20 keV на установке ИЛУ-3 при комнатной температуре. Облучение образцов проведено при четырех значениях дозы ионов: $1 \cdot 10^{14}$; $3 \cdot 10^{15}$; $3 \cdot 10^{16}$; $3 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} . Плотность ионного тока составляла $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ для минимальной дозы и $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ для всех остальных доз. Для анализа морфологии и фазового состава ионно-имплантированных алмазографитовых нанокompозитов были использованы методы атомно –

силовой и конфокальной рамановской микроскопии/спектроскопии. Рамановская спектроскопия, благодаря наличию в спектре рамановского рассеяния характерных линий, соответствующих полосам G при 1585 cm^{-1} и D при 1350 cm^{-1} рассеяния на sp^2 - и sp^3 -связях углерода позволила определить закономерности структурно-фазовых превращений в углеродных материалах в зависимости от режимов их получения и ионно-лучевой обработки.

Исследования автоэмиссионных свойств осуществлялись в условиях высокого вакуума (10^{-5} Pa) на диодной структуре, способной изменять расстояние между электродами с точностью до $1\text{ }\mu\text{m}$. Диаметр рабочей поверхности анода, изготовленного из углеродного материала МПГ-6, составлял 3 mm .

На рис.1 приведены типичные вольт амперные характеристики наноалмазографитовых пленочных структур, полученных до облучения ионами азота. ВАХ построены в линейных и Фаулера-Нордгейма координатах. Линейность зависимости на рис. 1б подтверждает автоэмиссионную природу тока, полученного в эксперименте.

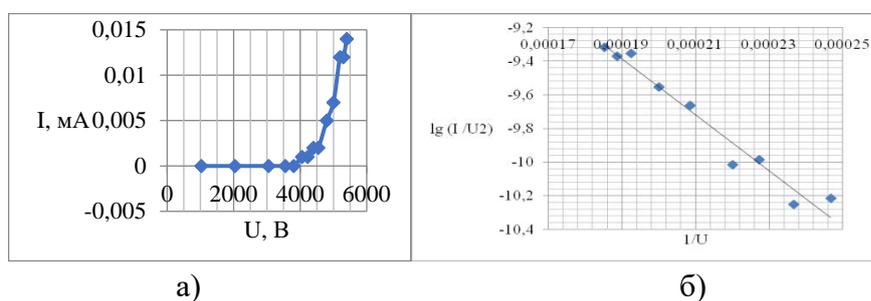


Рис. 1. Автоэмиссионные ВАХ алмазографитовых пленочных структур в координатах $I(U)$ (а) и Фаулера-Нордгейма (б)

На рис. 2 приведены зависимости от дозы имплантации морфологических и автоэмиссионных характеристик, а также проводимости полученных алмазографитовых пленочных структур. Из рис. 2а видно, что при малых дозах ионного облучения морфологические параметры пленочной структуры (высоты выступов и их поверхностные плотности) практически не изменяются по сравнению с необлученными образцами. В то же время автоэмиссионные характеристики претерпевают существенные изменения (рис. 2б). В интервале средних ($3 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$) и больших ($3 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$) доз облучения высоты выступов, по сравнению с необлученными образцами и облученными с малыми дозами, уменьшаются в два раза, а поверхностные плотности увеличиваются во столько же раз и, при дальнейшем увеличении дозы облучения, от неё практически не зависят. Пороги возбуждения автоэмиссии, по сравнению с малой дозой облучения, уменьшаются до $22\text{ V}/\mu\text{m}$. Плотности автоэмиссионных токов при дозе $3 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ увеличиваются по сравнению с необлученными покрытиями более, чем в 5 раз: с $14,3$ до $78,6\text{ mA}/\text{cm}^2$. Скачок максимальных плотностей автоэмиссионного тока при дозе облучения $3 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ совпадает с экстремумом проводимости алмазографитовых структур (рис. 2в).

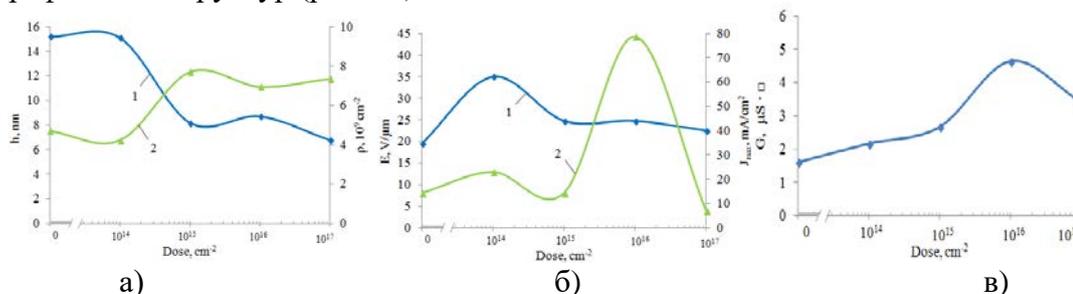


Рис. 2. Зависимости высот (1) и поверхностных плотностей (2) выступов (а), порогов возбуждения (1) и максимальных плотностей токов автоэмиссии (2) (б) и проводимости (в) алмазографитовой пленки от дозы имплантированного азота

При высоких дозах облучения ($3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) происходит относительно небольшое уменьшение высот выступов и порогов возбуждения автоэмиссии при практически неизменной, по сравнению со средними дозами, поверхностной плотностью. Однако максимальные плотности автоэмиссионных токов уменьшаются по сравнению с дозой $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ больше чем на порядок (до $7,1 \text{ mA/cm}^2$). Их уменьшение происходит одновременно с уменьшением проводимости, которая по отношению к дозе $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ уменьшается практически в два раза (рис. 2в).

На рис. 3 приведены спектры рамановского рассеяния алмазографитовых пленочных структур, полученных с использованием конфокальной рамановской микроскопии/спектроскопии до и после облучения ионами N^+ с различными дозами. На спектрах исходных пленок и облученных с малыми дозами (рис. 3 а,б) хорошо различимы пики G и D, связанные с sp^2 - и sp^3 -типами гибридизации, соответственно. Облучение с более высокими дозами приводит к уширению пиков за счет разупорядочения микроструктуры и их слиянию, но разложение на гауссовы кривые позволяет во всех случаях определять соотношение между интегральными концентрациями алмазоподобной и графитовой фаз по отношению площади под гауссианой для sp^3 к суммарной площади обеих гауссиан.

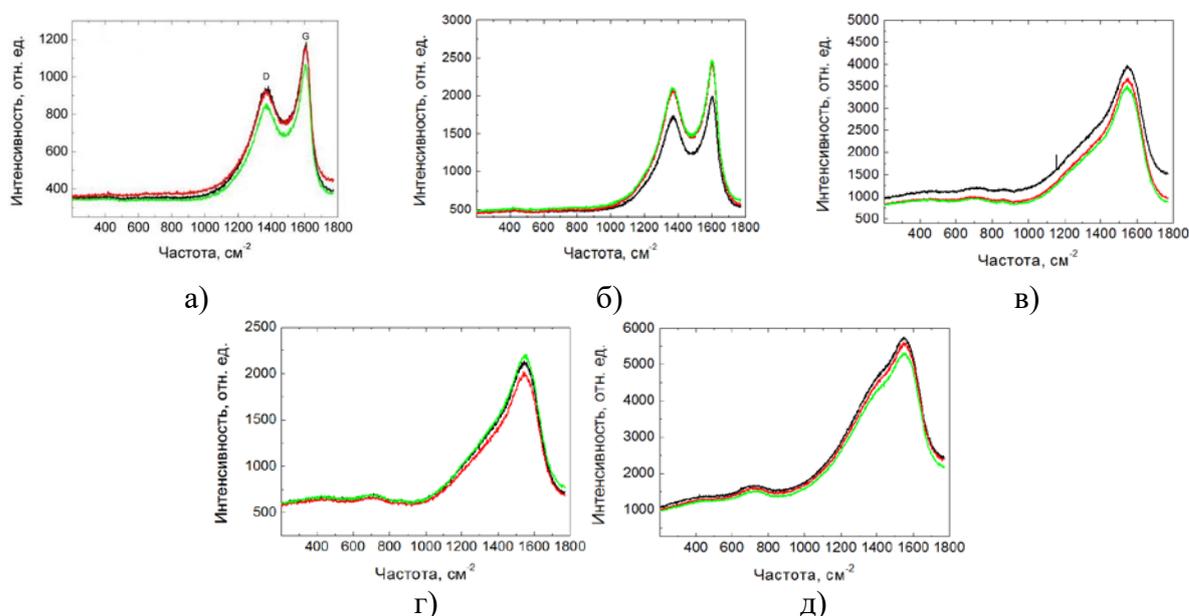


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния алмазографитовых пленочных структур, полученных до (а) и после облучения ионами N^+ с различными дозами: $1 \cdot 10^{14}$ (б), $3 \cdot 10^{15}$ (в), $3 \cdot 10^{16}$ (г) и $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ (д). (Разные кривые на рисунках соответствуют различным точкам поверхности).

На рис. 4, по данным спектров рамановского рассеяния приведенных на рис. 3, построена зависимость доли алмазоподобной фазы в нанокompозитных алмазографитовых структурах, полученные путем разложения на гауссианы, от дозы внедренных ионов азота (количества смещенных атомов). Видно, что влияние облучения на дозовую зависимость доли sp^3 - связей в пленках 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 доля, напротив, существенно увеличивается и достигает 87%.

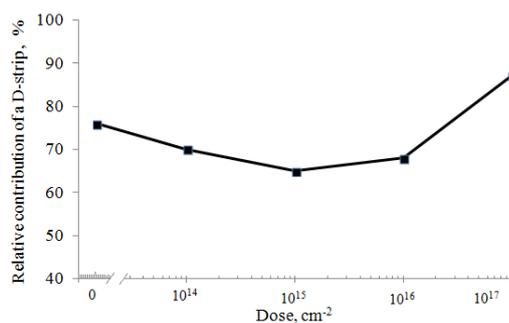


Рис. 4. Зависимость относительной доли D-полосы от дозы облучения ионами N⁺ алмазграфитовых пленочных структур, полученных при смещении – 300 V.

Использование ионной имплантации азота в алмазграфитовые структуры для повышения эксплуатационных свойств автоэмиссионных катодов, изготовленных на их основе, обусловлено потенциальной возможностью регулировать эмиссионные свойства поверхности, а также объемную проводимость материала пленки, которая для обеспечения эффективной электронной автоэмиссии должна быть достаточно высокой. Эмиссионные свойства поверхности зависят от типа химических связей (влияющих на работу выхода электронов) и рельефа поверхности (концентраторов поля). Стабильность вакуумных катодов (эмиттеров) в процессе их эксплуатации связана с постепенным распылением поверхности катода ионами при ионизации остаточного газа. Коэффициент распыления углеродных катодов в общем случае зависит от типа связи, и для sp² связей, как показывают эксперименты по ионному распылению, он выше, чем для более прочных sp³ связей. Поэтому с точки зрения эмиссионных свойств поверхности и стабильности при эксплуатации преобладание в пленке sp³ связей является предпочтительным, тогда как с точки зрения проводимости может иметь место обратная ситуация [3].

При ионном облучении структурно-фазовые превращения (от которых зависит соотношение вклада связей sp³ и sp²) происходят за счет атомных смещений (если не учитывать химическое влияние имплантированных атомов). При малых дозах, когда можно пренебречь ионным распылением, распределение имплантированных ионов по глубине рассчитывается по программе SRIM [4] (рис.5). Как видно из рис. 5а, при энергии ионов N⁺, равной 20 keV, толщина модифицированного слоя без учета распыления меньше первоначальной толщины пленки. Обеднение радиационными дефектами прилегающей к поверхности области, которые определяют свойства имплантированного слоя при малых дозах облучения, выражено относительно слабо (рис. 5б).

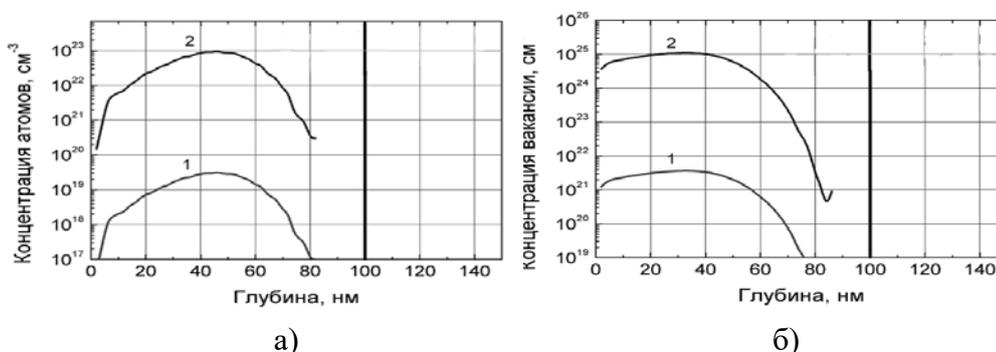


Рис. 5. Расчетные распределения в углероде ионов N⁺ (а) и смещенных атомов (вакансий) (б) при различных дозах облучения: 1- 1·10¹⁴ cm⁻²; 2- 3·10¹⁷ cm⁻². Вертикальной линией показана толщина пленки 100 нм.

С учетом примесных и вакансионных распределений, приведенных на рис. 5, зависимость относительной доли D-полосы от дозы облучения ионами N^+ алмазографитовой матрицы (рис.4), можно интерпретировать как результат влияния термических пиков на траекториях внедренных ионов, сопровождающихся формированием термоупругих механических напряжений, которые способствуют переходу одной модификации углерода в другую [5]. При относительно малых дозах наряду с тенденцией перехода $sp^2 \rightarrow sp^3$ имеет место обратный процесс – графитизация за счет накопления дефектов [6], с одной стороны, и высокой теплопроводности алмазной модификации в нанокompозитной структуре исходной пленки, которая препятствует быстрому повышению температуры в термических пиках, с другой. При увеличении дозы растет концентрация дефектов и связей C-N [7,8], рассеивающих фононы и тем самым снижающих теплопроводность. В результате увеличивается температура (и связанные с ней термоупругие напряжения) в области интенсивного торможения внедренных ионов, а следовательно – возрастает интенсивность процесса $sp^2 \rightarrow sp^3$. Наибольшее содержание доли алмазоподобной фазы достигается при высоких дозах облучения ($3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), когда концентрация внедренных атомов азота становится сравнимой с концентрацией атомов углерода в алмазе и графите (в алмазе концентрация атомов углерода равна $1.76 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$, в графите – $1.13 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$).

Резкое увеличение максимальных плотностей автоэмиссионных токов при дозе облучения $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, 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 кристаллической решетки ультрадисперсных алмазов, электрической активации внедренных в междуузлия ионов азота и увеличению электропроводности приповерхностного слоя алмазографитовой структуры (рис. 2б,в). Следствием этого является уменьшение мощностей джоулевых тепловыделений в эмиссионных центрах и увеличение максимальных плотностей автоэмиссионных токов.

При высоких дозах облучения ($3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) увеличение содержания алмазной фазы в объеме алмазографитовой структуры (рис. 4) резко уменьшает ее электропроводность (рис.2в) (алмаз, в котором имеют место sp^3 -связи, обладает на много порядков более высоким удельным сопротивлением по сравнению с графитом (sp^2 -связи)). Высокое удельное сопротивление затрудняет доступ электронов к поверхности пленки. Увеличение напряженности внешнего электрического поля для увеличения плотностей автоэмиссионных токов приводит к повышенному локальному джоулеву тепловыделению в эмиссионных центрах (выступах). Результатом этого является деструкция морфологии поверхности и снижение максимальных плотностей автоэмиссионных токов.

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

Библиографический список

1. Зайцев Н., Горнев Е., Орлов С., Красников А., Свечкарев К., Яфаров Р. Наноиндустрия. 2011. №5. С.36-39.
2. Яфаров Р.К. Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. 216 с.
3. Яфаров Р.К. ЖТФ, **76** (1), 42 (2006).
4. The Stopping and Range of Ions in Matter / J.F. Ziegler. Режим доступа: <http://www.srim.org>, свободный.
5. Алмазы в электронной технике: Сб. ст. Отв. ред. В.Б. Квасков. Энергоатомиздат. М. 1990. 248 с..
6. Vavilov V.S. et al. Rad. Eff. 1994. V.22, №2. P.141-143.
7. Link F., Baumann H., Markwitz A., Krimmel E.F., Bethge K. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1996. V.113. P.235-238.
8. Xin H., Lin Ch., Zhu Sh., Zou Sh., Shi X., Zhu H., Hemment P.L.F. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1995. V.103. P.309-312.