Структурные и эмиссионные свойства графена и углеродных наностенок при вакуумном отжиге и повторном росте

^{*,**}А.Ф. Белянин, ^{***}А.Б. Ринкевич, ^{****}В.В. Борисов, ^{*}С.А. Налимов ^{*} Москва, АО Центральный научно-исследовательский технологический институт "Техномаш", ул. Ивана Франко, 4, E-mail: belyanin@cnititm.ru ^{**} Москва, МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78 ^{****} Екатеринбург, Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18 ^{*****} Москва, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы 1, стр.2

Слои графена и углеродных наностенок (C_H) выращивали из активированной газовой фазы. C_H , выращенные на подложках из Si (слоистая структура Si/ C_H), использовали при создании автоэмиссионных катодов. Второй слой C_H выращивали на первом слое (структура Si/ C_H/C_H) или на пленках Ni или NiO, осажденных на первом слое C_H (структуры Si/ C_H/NiC_H) и Si/ $C_H/NiO/C_H$). Методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифрактометрии исследованы состав и строение графена и слоистых структур на основе C_H . Отжиг в вакууме структуры Si/ C_H , наращивание второго слоя, а также нанесение пленок Ni или NiO перед наращиванием второго слоя C_H приводят к улучшению функциональных свойств автоэмиссионных катодов.

Structural and emission properties of graphene and carbon nanowalls after vacuum annealing and re-growth. A.F. Belyanin, A.B. Rinkevich, V.V. Borisov, S.A. Nalimov. Layers of graphene and carbon nanowalls (C_N) were grown from the activated gas phase. C_N grown on substrates of Si (of the layered structure of Si/ C_N) were used to create field emission cathodes. The second layer of C_N was grown on the first layer (Si/ C_N/C_N structure) or on Ni or NiO films deposited on the first layer of C_N (Si/ $C_N/Ni/C_N$ structures) and Si/ $C_N/NiO/C_N$). The composition and structure of graphene and layered structures based on C_N were studied by electron microscopy, Raman spectroscopy and x-ray diffractometry. Annealing in vacuum the structure of Si/ C_N , capacity of the second layer, and film deposition of Ni or NiO before the application of the second layer of C_N lead to the improvement of the functional properties of field emission cathodes on the basis of the C_N layers, the emitting electrons.

Введение

Углеродные материалы (алмаз, графит, фуллерен, нанотрубки, графен и другие), представляют практический интерес. При изготовлении устройств электронной техники более эффективно можно использовать не объемные углеродные материалы, а слоистые структуры. Углеродные материалы благодаря свойству автоэмиссии перспективны для создания автоэмиссионных катодов (автокатодов), используемых в рентгеновских трубках, катодолюминесцентных осветительных приборах, плоских дисплеях и других устройствах [1-5]. Рентгеноаморфные алмазоподобные углеродные пленки, полученные методами диодного ВЧ-разряда, распыления графита ВЧ-магнетронным разрядом, пучком ионизированной газовой смеси или другими тонкопленочными методами не эффективны при создании устройств эмиссионной электроники [2, 6]. Наиболее перспективными для создания автокатодов с низким барьером эмиссии электронов считаются углеродные наностенки (С_н) – слои пластинчатого углеродного материала [1, 2].

Слои углеродных материалов, в том числе C_H, формируемые плазменными методами, содержат смесь различных фаз углерода [7–9]. Проблемы применения C_H в автокатодах связаны с нестабильностью их эмиссионных параметров (величина и плотность катодного тока, а также степень однородности тока по площади катодов) из-за изменения состава и строения в процессе испытаний и эксплуатации [8]. Для восстановления эмиссионных свойств автокатодов, прошедших предварительные испытания, используют различные процедуры, например, отжиг [8]. Настоящая работа посвящена изучению влияния отжига в вакууме и наращивания второго слоя C_H на эмиссионные свойства слоистых автокатодов.

Методика эксперимента

Получение слоистых структур. Образцы C_H выращивали на подложках из Si из газовой смеси водорода (H₂) и метана (CH₄), активированной тлеющим разрядом постоянного тока **[2, 8]**. Эмиссионные характеристики полученных слоистых структур Si/C_H контролировали 0,5-часовыми испытаниями. Подвергнутые испытаниям слоистые структуры Si/C_H отжигали в вакууме ($10^{-3}-10^{-5}$ Па, 1,5 часа, 720 К (структура Si/C_H(от)) или на их поверхности наращивали второй слой C_H (структура Si/C_H/C_H). Кроме того, второй слой C_H наращивали на поверхности первого слоя C_H, покрытой Ni (толщина слоя Ni *h* = 10, 40, 80 и 160 нм) или NiO (структуры Si/C_H/Ni^{*h*}/C_H и Si/C_H/NiO/C_H). Пленку Ni получали магнетронным распылением [10], а NiO – термообработкой при температуре 420 К 0,25% водно-спиртового (C₂H₅OH) раствора Ni(NO₃)₂, нанесенного на C_H. Графен синтезировали на подложках из стекла и латунной фольги с использованием серийной установки выращивания графена.

Методы исследования материалов. Состав и строение слоистых структур исследовали с использованием растрового электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40-30-87, рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2500/PC (Си k_{α} -излучение) и лазерного спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) LabRAM *HR*800 (HORIBA Jobin-Yvon) (линия 632,8 нм He-Ne-лазера).

Вольт-амперные характеристики (BAX) и кривые старения получали с использованием источников стабилизированного импульсного тока Pw2500_v2_3kV_1a и стабилизированного постоянного тока Spellmann Sl30. Измерения проводились в диодных ячейках при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ Па. ВАХ и параметры автоэмиссии образцов регистрировали в импульсном режиме измерения тока. Автоэмиссионные испытания проводили по методике, представленной в работах [10, 11]. ВАХ строились в координатах (*E*, *J*), где $E = U/\Delta$ – напряженность электрического поля в зазоре между анодом и автокатодом, J = I/S – плотность тока, U – разность потенциалов между электродами; I – ток автокатода, S – рабочая площадь автокатода. По ВАХ строились диаграммы Фаулера–Нордгейма (ФН) в координатах (E^{-1} , $\ln(J/E^2)$).

Результаты и их обсуждение

Состав и строение углеродных материалов. C_H состоят из рентгеноаморфных и кристаллических фаз углерода в виде изогнутых пластин (рис. 1,*a*). Дифракционные максимумы на рентгеновских дифрактограммах принадлежат различным модификациям графита (пространственные группы $P6_3/mmc$; R3 и P3), карбину (гексагональная сингония), алмазу (пр. гр. Fd3m) и чаоиту (пр. гр. P6/mmm) [8].



Рис. 1. Растровая электронная микроскопия поверхностей слоистых структур: а) Si/C_H ; 6) – $Si/C_H/Ni^{160}/C_H$; 6) – $Si/C_H/NiO/C_H$.

В спектрах КРС, однозначно отражающих состав и строение C_H [12, 13], наблюдались интенсивные полосы *D*, *G* и 2*D*, расположенные при сдвиге КРС Δv 1330–1343 см⁻¹ (полуширина полосы (ширина на половине высоты) $\Delta v_{1/2} = 36-55$ см⁻¹), 1577–1591 см⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 19-45$ см⁻¹) и 2660–2673 см⁻¹ ($\Delta v_{1/2} = 60-70$ см⁻¹) соответственно. Одновременно фиксируются слабые полосы при Δv 233–243, 863–879; 1081–1167 см⁻¹ (полоса *x*); 1612–1627 (полоса *D'*); 2449–2482 (полоса *x*+*D*); 2909–2934 (полоса *D*+*G*) и 3221–3248 см⁻¹ (полоса 2*D'*).

На рис. 2 показан спектр КРС одного из образцов С_н. Отношения интенсивностей полос *D*, *G* и 2*D* спектров С_н в зависимости от условий роста варьируются в широких пределах: $I_D/I_G = 0,32-2,03$; $I_D/I_{2D} = 0,98-1,23$; $I_D/I_{D+G} = 14,1-17,6$; $I_D/I_{2D} = 13,0-16,1$ [8]. Слои графена в пластине образуют гексагональную решетку (двухслойная укладка атомов углерода) [2, 7, 8]. При растворении смесью кислот подложки из Si, спектр КРС поверхности контакта С_H с подложкой показал характерное для С_H расположение полос (рис. 3). Дополнительные полосы можно отнести к соединениям карбидов. Интенсивность дополнительных полос меняется в зависимости от условий зарождения С_H, при этом соотношение интенсивностей полос I_{973}/I_{989} варьируется в пределах 0,9–5,3.



Рис. 2. Спектры КРС слоистой структуры Si/C_H (на вставке – фрагмент спектра в диапазоне $\Delta v = 2590-2750 \text{ см}^{-1}$; исходного образца (1) и нагретого до температур 300 (2) и 500°С (3)).



Рис. 3. Спектр КРС (диапазоны 100–1200 и 1200–3500 см⁻¹) контактирующей с подложкой поверхности слоя С_{н.}

Толщина пластин C_H соответствует размеру кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) графитовой фазы, равному 8,5–9,5 нм. С учетом межплоскостного {0001} расстояния графита, равного 0,335 нм в пластинах C_H содержится до 30 слоев графена. В образцах Si/ $C_H/Ni^{160}/C_H$ и Si/ $C_H/NiO/C_H$ обнаружены утолщенные углеродные пластины со скругленными краями (рис. 1, *б,в*). Полоса 2D C_H, в отличие от полосы 2D графита, симметрична, что характерно для графена (рис. 4). Измерение спектров KPC C_H в процессе их нагрева показало, что с ростом температуры до 500°C полосы D, G и 2D смещаются в сторону меньших значений Δv (рис. 2). Различия полосы 2D в спектрах KPC C_H и графита вызваны значительным искривлением отдельных областей атомных слоев {0001} графита, что нарушает атомные связи в слоях и между слоями. В зависимости от степени искривления пластин C_H (радиус искривления ~600–800 нм) полоса 2D меняет форму, что отражает изменения в электронных зонах, соответствующих положениям атомов в решетке. Слои в таком кристаллите (пластины C_H) образуют гексагональную решетку (двухслойная укладка атомов углерода) [1, 8].



Рис. 4. Спектр КРС графена на подложке из стекла (на вставке – фрагмент спектра в диапазоне $\Delta v = 2560-2720 \text{ см}^{-1}$).

В спектрах КРС графена наблюдались интенсивные полосы D, G и 2D, расположенные при Δv , равном ~1330 см⁻¹, 1580 см⁻¹ и 2650 см⁻¹, соответственно (рис. 4). Узкая полоса в спектре КРС при Δv 2646 см–1 (вставка на рис. 4) указывает на присутствие углеводородных молекул на поверхности графена. Отношения интенсивностей полос D и G и 2D (I_D/I_G) (I_D/I_{2D}) на спектрах КРС графена в зависимости от материала подложки и их многослойности имеют значительный разброс. Отношение интенсивностей I_D/I_{2D} на спектрах КРС составляет 0,6-0,8, в то время как у С_н оно равно ~2.

Во втором слое C_H в ~2,5 раза большая плотность пластин, по сравнению с первым; а количество многостенных нанотрубок на порядок меньше. На спектрах КРС второго слоя C_H проявляется широкая полоса при $\Delta v = 2285$ см⁻¹, интенсивность которой увеличилась в ~4 раза у структуры Si/C_H/NiO/C_H (рис. 5, кривые *1–3*). Воздействие температуры приводит к изменению морфологии поверхности и фазового состава C_H (включая рентгеноаморфные фазы). Наличие и соотношение интенсивностей полос в спектрах КРС зависит от условий термической обработки. Широкая полоса при $\Delta v = 2262-2286$ см⁻¹ (уширение полосы $\Delta v_{1/2} = 120-160$ см⁻¹) проявлялась на спектрах КРС C_H после отжига при температуре термообработки > 600°C (рис. 5, кривые *4*, 5).



Рис. 5. Спектры КРС слоистых структур: Si/C_H (1); Si/C_H/C_H (2); Si/C_H/NiO/C_H (3); Si/C_H (отжиг при 615°С, 4,5 ч (4); 625°С, 4,5 ч (5).

Эмиссионные свойства автокатодов. Электрическое поле вокруг заостренного проводника усиливается и может быть представлено, как βE_0 , где β – коэффициент усиления

вблизи приблизительно поля одиночного эмиттера, равный аспектному числу (высота/поперечный размер) проводника; Е₀ – напряженность идеального электрического поля, равная U/A. В предположении о том, что все центры эмиссии имеют регулярную геометрию (одинаковые размеры и взаимное расположение), зависимости на диаграммах ФН описываются уравнением прямой y = Bx + C, где x = 1/E, $y = \ln(J/E^2)$. Тангенс угла наклона прямой B - Cвеличина, пропорциональная β , а величина exp(C) пропорциональна плотности эмисионных центров $D_{\rm F}(C$ – отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат). У рассматриваемых автокатодов на кривых диаграмм ФН можно выделить линейную область. Для относительного сравнения величин, характеризующих эмиссионные свойства автокатодов, достаточно считать, что в этой линейной области ток генерируют только эмиссионные центры с регулярной геометрией, а вклад остальных в результирующий ток незначителен. В качестве эмиссионных характеристик автокатодов рассматривались: порог автоэмиссии Е_П – минимальное значение Е, при котором регистрируется эмиссионный ток; В – оценка в регулярной геометрии аспектного числа одиночного эмиттера; $D_{\rm E}$ – оценка в регулярной геометрии плотности эмиссионных центров.

На рис. 6,*а* представлены ВАХ (E_{Π}) и описанные выше прямые ФН, полученные для частей одного образца слоистых структур. Как видно из представленных данных, структуры Si/C_H характеризуются высоким порогом автоэмисии ($E_{\Pi} \ge 5,6$ В/мкм), большим аспектным числом β (что подтверждает наличие на первом слое C_H значительного количества многостенных нанотрубок), малой плотностью эмиссионных центров D_E , а также низкой однородностью автоэмиссионных изображений. Слоистые структуры Si/C_H/NiO^{*}/C_H и Si/C_H/C_H) характеризуются более низким порогом автоэмисии ($E_{\Pi} \le 3,6$ В/мкм), меньшим значением β , большей плотностью D_E , а также лучшей однородностью изображений. Структура Si/C_H/NiO/C_H, а значения значениями параметров E_{Π} , β , V_3 , V_1 , чем структура Si/C_H/NiO/C_H, а значения параметра D_E для них практически одинаковы.



Рис. 6. а) ВАХ и их линейные представления в координатах ФН (на вставке), полученные для слоистых структур: 1 – A:Si/C_H; 2 – B:Si/C_H/NiO/C_H; 3 – B:Si/C_H; 4 – A:Si/C_H/C_H; 6, в) ВАХ слоистых структур (исходные образцы Si/C_H получены при разных условиях):
б) 1 – Si/C_H/NiO/C_H; 2 – Si/C_H/C_H; 3 – Si/C_H; 4 – Si/C_H; 6) 1 – Si/C_H/C_H; 2 – Si/C_H(om); 3 – Si/C_H.

Примеры расположения ВАХ образцов со структурами Si/C_H/NiO/C_H и Si/C_H(от) представлены на рис. 6,*б*,*в*. Измеренные ВАХ указывают на улучшение эмиссионных свойств автокатода со вторым слоем C_H, нанесенным на слой NiO, по сравнению с автокатодом со

вторым слоем C_H , без NiO, и автокатодом, прошедшим только отжиг первого слоя C_H . Независимо от использования Ni или NiO, наличие второго слоя C_H уменьшает значение порога автоэмиссии E_{Π} до примерно 2,3 В/мкм против 4,5 В/мкм для первого слоя C_H . Средние значения E_{Π} для второго слоя C_H структур с пленками Ni, NiO или без них отличаются примерно на 0,1%.

Заключение

Исследованы состав и строение графена и слоистых структур на основе C_H , пластины которого содержат до 30 слоев графена. Различия в спектрах КРС C_H и графена вызваны значительным искривлением отдельных областей атомных слоев графена в C_H , что нарушает атомные связи в слоях и между слоями. Эмиссионные свойства автокатодов со вторым слоем C_H и наличием пленки Ni или NiO между слоями C_H улучшились по сравнению с автокатодами, прошедшими восстановительный отжиг в вакууме первого слоя при 720 К. Из всех исследованных автокатодов со вторым слоем C_H лучшие эмиссионные характеристики показали автокатоды на основе слоистой структуры Si/ C_H /Ni/ C_H с островковыми пленками Ni толщиной 10 нм. Разработанная методика испытаний позволила производить корректное сравнение эмиссионных характеристик автоэмиссионных катодов до и после выращивания второго слоя C_H , а также после отжига в вакууме. Проведенные исследования указывают на возможность применения подобных катодов в устройствах вакуумной электроники.

Литература

- 1. 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.
- 2. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Багдасарян А.С. Наноструктурированные углеродные материалы в эмиссионной электронике // Российский технологический журнал. 2017. Т. 5, № 3. С. 22–40.
- 3. Collins J.L. Diamond-like carbon (DLC) a review // Industrial diamond review. 1998. V. 58. № 578. P. 90–92.
- Wang H-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A. Growth of a three dimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission devices // Carbon. 2010. V. 48. P. 4483–4488.
- 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.
- Семенов А.П., Белянин А.Ф., Семенова И.А., Пащенко П.В., Барнаков Ю.А. Тонкие пленки углерода. П. Строение и свойства // Журнал технической физики. 2004. Т. 74. Вып. 5. С. 101– 104.
- Tzeng Y, Chen W. L, Wu C., Lo J-Y., Li C-Y. The synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition // Carbon. 2013. V. 53. P. 120–129.
- 8. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Самойлович М.И., Багдасарян А.С. Влияние лазерного облучения и термической обработки на строение и автоэмиссионные свойства углеродных наностенок // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2017. № 3. С. 16–26.
- 9. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Тимофеев М.А., Ламский А.Н. Ненакаливаемые катоды на основе углеродных наноструктурированных слоистых структур // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2013. № 4. С. 31–36.
- 10. Belyanin A.F., Borisov V.V., Daghetsyan S.A., Evlashin S.A., Pilevsky A.A., Samorodov V.A. Carbon nanowalls in field emission cathodes // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2017. № 6. С. 34–43.
- 11. Белянин А.Ф., Борисов В.В., Налимов С.А., Багдасарян А.С. Особенности автоэмиссионных процессов в алмазоподобных углеродных наноструктурах // Наноматериалы и наноструктуры XXI век. 2017. Т. 8. № 3. С. 34–42.

- 12. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nanodiabatic effects // Solid state communications. 2007. V. 143. P. 47–57.
- 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.

Оптические свойства углеродных и фторуглеродных покрытий, сформированных в матричном режиме низкочастотным плазмотроном атмосферного давления

А.В. Шведов, В.М. Елинсон, Ю.Г. Богданова, С.М. Гамаюнов Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993, Российская федерация, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4 E-mail: seriousash@yandex.ru

В данной работе показаны результаты исследования свойств углеродных и фторуглеродных покрытий, которые были получены при помощи низкочастотного плазматрона атмосферного давления в матричном режиме нанесения. Исследован контактный угол смачивания полученных покрытий. Рассмотрены спектры поглощения и определена ширина запрещённой зоны углеродных и фторуглеродных покрытий по методу Тауца.

Optical properties of carbon and fluorocarbon coatings produced by low frequency plasmotron at atmospheric pressure in matrix mode of deposition. A.V.Shvedov, V.M. Elinson, Yu.G.Bogdanova, S.M. Gamayunov. This paper is devoted to investigation of optical properties of carbon and fluorocarbon coatings produced by low frequency plasmotron in matrix mode of depositionat atmospheric pressure. The contact wetting angle of the obtained coatings was investigated. The optical absorption spectra are considered and the band gap of carbon and fluorocarbon coatings is determined by the Tauc method.

Применение современной фотоэлектроники охватывает всё новые области народного хозяйства, в том числе в условиях, где наблюдается повышенная влажность и микробиологическая активность [1]. Для увеличения срока эксплуатации электронных и оптических компонентов и их корпусных деталей применяется ряд технологических решений среди которых широкое распространение получили ионно-плазменные методы формирования тонких защитных покрытий в вакууме. Углеродсодержащие покрытияпозволяют формировать слои с широким диапазоном свойств в зависимости от технологических параметров нанесения, за счёт химических качеств углерода, к которым относится возможность существовать в виде множества гетерофазных систем [2]. Использование осаждения из газовой фазы при атмосферном давлении позволяет получить защитный слой на поверхности подложек при отсутствии необходимости создания и поддержания вакуума [3], а также при отсутствии дорогостоящего и громоздкого оборудования. Использование низкочастотного (НЧ) дугового газового разряда атмосферного давления позволяет проводить точечное формирование воспроизводимых тонких пленок с заданными свойствами при незначительном влиянии атмосферы на протекающие процессы [4].

Для создания покрытий с заданными характеристиками по всей площади обрабатываемого изделия или подложки при помощи НЧ-плазмотрона в работе использовался матричный режим обработки. Он представляет собой процесс, при котором для создания развитой поверхности необходимо производить локальное формирование покрытия с