

Д. т. н. А. Ф. БЕЛЯНИН, д. ф.-м. н. М. И. САМОЙЛОВИЧ,
к. т. н. В. Д. ЖИТКОВСКИЙ

Россия, г. Москва, ЦНИТИ "Техномаш"
E-mail: samoylovich@technomash.ru

Дата поступления в редакцию
22.10 2004 г.

Оппонент д. т. н. В. К. КОМАРЬ
(Институт монокристаллов, г. Харьков)

3D СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ НЕКАЛИВАЕМЫХ КАТОДОВ И АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ФОТОДИОДОВ

Представлены характеристики некаливируемых катодов и фотодиодов, сформированных на основе слоистых структур со слоем правильных кубических упаковок наносфер SiO₂ и алмазоподобных материалов.

Фотонные кристаллы (например, трехмерные (3D) упорядоченные упаковки наносфер SiO₂ — опаловые матрицы) являются новым классом материалов электронной техники, чьи свойства определяются периодичностью изменения диэлектрической константы (ϵ), что при определенных условиях приводит к появлению запрещенных и разрешенных частотных полос («фотонных зон»). Физический смысл данного явления обусловлен не только периодичностью ϵ , но и зависимостью фазовой скорости распространения света (фотонов) от ϵ . В отличие от обычных кристаллов дифракция для фотонных кристаллов имеет место не в рентгеновском диапазоне, а в оптической области, при этом края зон играют роль брегговских плоскостей.

Создание трехмерных высокоупорядоченных (на уровне кристаллических структур) наносистем оказалось довольно трудным. Лишь в последние пять лет эта проблема начала находить свои решения, в том числе за счет использования материалов со структурой опала. Опаловые матрицы представляют собой плотноупакованные (в основном по кубическому закону) близкие по диаметру наносферы SiO₂, размеры которых в зависимости от условий их формирования могут варьироваться от 200 до 400 нм. Регулярная упаковка наносфер SiO₂ образует трехмерную решетку с указанной периодичностью, которая может быть охарактеризована как 3D-сверхрешетка, а вся система в целом — как фотонный кристалл или материал с запрещенной фотонной зоной [1].

Целью настоящей работы являлось изучение строения 3D правильных упаковок наносфер SiO₂, формирование многослойных структур, включающих эти упаковки, и создание на их основе устройств электронной техники с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Получение кубических упаковок наносфер SiO₂ (опаловых матриц)

Процесс формирования наноструктуры на основе кубических упаковок наносфер SiO₂ с размерами

сфер от 200 до 400 нм проводился с использованием специального технологического оборудования. Применялся способ получения сферических частиц кремнезема (аморфный SiO₂), основанный на реакции гидролиза тетраэфира ортокремниевой кислоты (тетраэтаксилан Si(OC₂H₅)₄) в этаноле (C₂H₅OH) в присутствии гидроксида аммония (NH₄OH) [1]. На первой стадии реакции гидролиза образуются мелкие разветвленные полимерные частицы кремнезема, которые за счет внутренней поликонденсации превращаются в аморфные частицы сферической формы. После отстаивания суспензии и удаления гидролизата упорядоченный осадок представляет собой гидрогель с содержанием жидкости до 50—60 мас. %, мелкоподобный, легко ломающийся и иризирующий в отраженном свете. Сферические частицы SiO₂ в такой структуре имеют соприкосновение, близкое к точечному, поэтому последовательно проводились операции по упрочнению образцов, включая удаление интермицеллярной жидкости. Слои опаловых матриц на подложках различных материалов (Si, поликор, ситалл, плавленный кварц и др.) формировали по специально разработанным методикам, включающим процессы сушки и седиментации.

После формирования правильной упаковки наносфер SiO₂ на их основе различными методами (магнетронное распыление, CVD-методы, осаждение из раствора и другие) изготавливаются слоистые структуры. Для введения различных материалов в межсферические пустоты опаловой матрицы и формирования слоистых структур применялось серийное и специально разработанное и изготовленное оборудование [2].

Строение опаловых матриц, сформированных из наносфер SiO₂ диаметром примерно 200 нм, анализировали методами электронной растровой (рис. 1, а), просвечивающей (рис. 1, б) и атомно-силовой микроскопии (рис. 1, в).

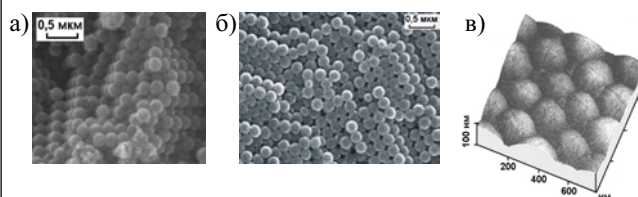


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки опаловой матрицы:

а — объемный фрагмент; б — поверхность; в — атомно-силовая микроскопия поверхности опаловой матрицы

На рис. 2 показаны результаты изучения реального строения трехмерных упаковок наносфер SiO_2 . При формировании свободных (не на подложке) опаловых матриц большую роль в инициировании дефектов играет форма и размер образующих матрицу частиц SiO_2 . Наличие разницы в диаметрах наносфер $\Delta D > 10\%$ (рис. 2, а, б) приводит к формированию зернистого строения (рис. 2, в). Дислокации в такой структуре невозможны, т. к. опаловая матрица сформирована слабдеформируемыми сферами.

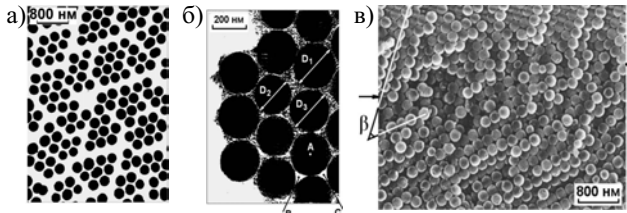


Рис. 2. Формирование в растворе твердых частиц наносфер SiO_2 (а) и их объединение в объемную структуру (б); в — зернистое строение объемного фотонного кристалла на основе плотнейшей упаковки наносфер (граница зерен показана стрелками, β — угол разориентации зерен)

Фрагмент поверхности правильно упакованных наносфер SiO_2 представлен на рис. 3, а. Каждая сфера SiO_2 (шар А на рис. 3, б) в плоском плотнейшем слое окружена 6 треугольными зазорами — по 3 пары зазоров с противоположной ориентацией вершин. Общее число треугольных зазоров между сферами в два раза больше числа сфер. Поэтому верхний слой сфер SiO_2 относительно нижнего может быть ориентирован либо по положениям В, либо по положениям С (рис. 3, б). При условии правильности упаковки (заполнение зазоров только В, или только С) число различных плотнейших упаковок при укладке каждого слоя бесконечно велико. В соответствии с обозначениями, введенными Н. В. Беловым, при использованных в работе условиях из наносфер SiO_2 формировались трехслойные (кубические) структуры .../АСВ/АСВ/...=.../ккк/ккк/... (рис. 3) [3, с. 8—29].

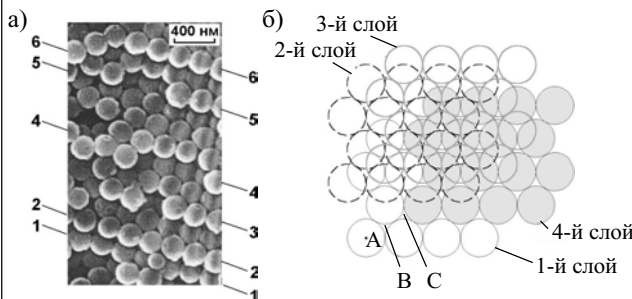


Рис. 3. а — электронно-микроскопический снимок фрагмента ступенчатой поверхности опаловой матрицы (1—6 — ступени по краям плоскостей $\{111\}$); б — модель четырех (1—4 на рис. 3, а) последовательно плотноупакованных слоев наносфер SiO_2

Правильность кубической упаковки наносфер SiO_2 сохраняется и при введении в процессе формирования опаловых матриц в межсферические нанопоры различных веществ.

Ненакаливаемые катоды на основе кубических упаковок наносфер SiO_2

Перспективы применения плоских дисплеев, обладающих улучшенными характеристиками, связаны с разработкой ненакаливаемых (автоэмиссионных) катодов на основе широкозонных полупроводниковых (алмаз, алмазоподобный углерод, AlN и других) материалов, обладающих при определенных условиях отрицательным электронным сродством [4, 5]. Стабильные эмиссионные характеристики наблюдаются у острых катодов [6, 7], но поскольку при их создании применяются литографические методы, то возможности получения центров эмиссии (острий) высокой плотности на поверхности большой площади достаточно ограничены. В настоящей работе высокая плотность (до $2,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$) центров эмиссии на площади более $200 \times 200 \text{ мм}$ достигалась использованием опаловых матриц (до 10 слоев), сформированных на подложках из Si , ситалла и плавленого кварца [8].

Поверхность опаловых матриц представляет систему острых катодов. Изменение конфигурации (заострение) сфер SiO_2 , лежащих на поверхности, проводят нанесением на них слоев эмитирующего материала (алмазоподобный углерод (АПУ), AlN), при этом могут быть использованы пассивные слои из металла или диэлектрика, на которые наносят эмитирующий слой. При использовании методов распыления эффект заострения связан с изменением скоростей формирования участков пленки, расположенных под различными углами относительно источника распыления [9] (рис. 4, а, б). В зависимости от толщины осажденного слоя меняется форма поверхности, получаемой при заострении сферы SiO_2 (рис. 4, в—д).

В качестве плоского ненакаливаемого катода устройств отображения информации использовались слоистые структуры, включающие слои на основе опаловой матрицы (ОМ): $\text{OM}/\text{Ni}/\text{АПУ}$, $\text{OM}/\text{Ni}/\text{АПУ}/\text{AlN}$, $\text{OM}/\text{АПУ}/\text{ZnO}$, $\text{OM}/\text{Ti}/\text{АПУ}$ и др.

Для осаждения Ni , Ti , АПУ, AlN и ZnO применялся метод магнетронного распыления. Пленки Ni и Ti получали магнетронным на постоянном токе распылением мишеней из Ni или Ti в Ar -плазме. Пленки AlN , ZnO и АПУ формировали ВЧ магнетронным распылением Al , Zn или графита в газовой смеси $\text{Ar} + \text{N}_2$, $\text{Ar} + \text{O}_2$ или $\text{Ar} + \text{H}_2$. Оптимальные условия осаждения пленок при формировании слоистых структур OM/AlN , $\text{OM}/\text{Ni}/\text{АПУ}$ и других приведены в таблице. Пленки алмазоподобного углерода на поверхность опаловых матриц осаждали также из газовой смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ методами тлеющего и СВЧ-разрядов (рис. 5).

Эмитирующим материалом ненакаливаемых катодов служили пленки алмазоподобного углерода, содержащие фазу кристаллического алмаза (степень кристалличности $< 2 \text{ об.}\%$). При осаждении углеродных материалов создавались условия, позволяющие формировать пленки с минимальным размером областей когерентного рассеяния, т. к. именно им соответствуют максимумы тока эмиссии.

Эмиссионные свойства углеродных пленок значительно улучшаются с увеличением их дефектности вплоть до формирования рентгеноаморфного материала. Для таких эмиттеров пороговое значение на-

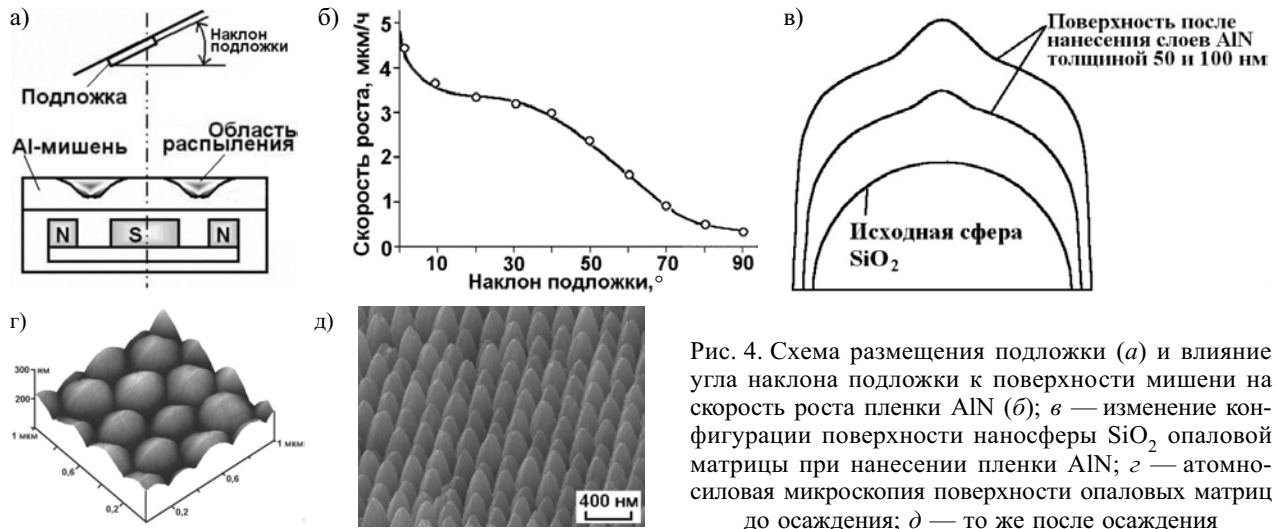


Рис. 4. Схема размещения подложки (а) и влияние угла наклона подложки к поверхности мишени на скорость роста пленки AlN (б); в — изменение конфигурации поверхности наносферы SiO₂ опаловой матрицы при нанесении пленки AlN; з — атомно-силовая микроскопия поверхности опаловых матриц до осаждения; д — то же после осаждения

Оптимальные условия осаждения пленок методом магнетронного распыления при формировании слоистой структуры OM/ZnO(AlN, Ni, Ni + АПУ)

Параметр	ZnO	AlN	Алмазоподобный углерод	Ni	Ti
Состав газовой смеси	Ar + +(90... 100) об.% O ₂	Ar + +(40... 60) об.% O ₂	Ar + +(10... 20) об.% H ₂	Ar	Ar
Давление в вакуумной камере, Па	0,5—2	0,5—2	0,5—2	0,5—2	1—2
Напряжение ВЧ-разряда, В	130—250	300—550	300—600	—	—
Мощность ВЧ-разряда, Вт	80—150	120—200	150—200	—	—
Температура подложки, К	373—573	373—573	373—573	373—573	373—573
Напряжение разряда постоянного тока, В	—	—	—	300—400	250—300
Ток разряда постоянного тока, А	—	—	—	1	2

пряженности электрического поля, при котором наблюдается полевая эмиссия электронов, находится в пределах от 2 до 20 В/мкм. Разработанная установка [2] позволила формировать при низких температурах (<550 К) рентгеноаморфные пленки АПУ (концентрация алмазной фазы <2 об.%), что обеспечивает сохранность строения опаловой матрицы и эмиссионных свойств углеродной пленки. Применение для формирования пленок АПУ метода тлеющего разряда осложнено размягчением и плавлением опаловой матрицы при температурах >900 К, необходимых для получения углеродных пленок с хорошими функциональными характеристиками.

Кристаллические и аморфные пленки AlN, ZnO и других материалов наносили на ростовую поверхность пленок алмазоподобного углерода для снижения порога эмиссии. Сплошная пленка АПУ осаждается

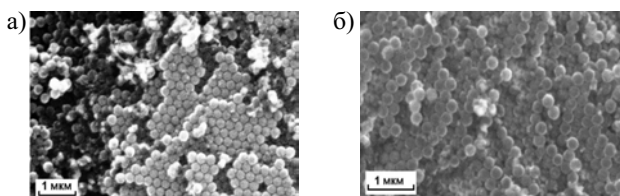


Рис. 5. Строение поверхности опаловой матрицы после осаждения методами магнетронного распыления и СВЧ-разряда двухслойной структуры: слой никеля толщиной 0,1 мкм и слой алмазоподобного углерода толщиной 0,3 мкм: а — снимок сделан перпендикулярно плоскости {111} опаловой матрицы; б — под углом 10° к плоскости {111}

толщиной до 1,5 мкм. При осаждении АПУ на опаловую матрицу методом тлеющего разряда (1200 К) эмитирующая поверхность искривлялась, поэтому зазор между катодом и анодом в процессе исследования эмиссионных свойств был различным по поверхности эмиттера (при этом отдельные наносферы сохраняют свою индивидуальность — см. рис. 6).

Измерение эмиссионных характеристик планарных катодов на основе опаловых матриц проводилось в импульсном режиме при давлении $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па [10]. Использовали специально разработанную вакуумную установку. Зазор между катодом и анодом в процессе исследования эмиссионных свойств составлял $\Delta = 160 \dots 500$ мкм (рис. 7). Величина напряженности электрического поля в зазоре между анодом и катодом (подложкой с нанесенной слоистой структурой)

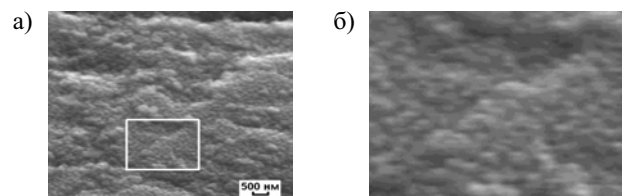


Рис. 6. Строение поверхности опаловой матрицы (а) после осаждения двухслойной структуры — методом магнетронного распыления слоя титана толщиной 0,5 мкм и методом тлеющего разряда — слоя алмазоподобного углерода толщиной 1,5 мкм; б — увеличенный фрагмент, выделенный на а прямоугольником

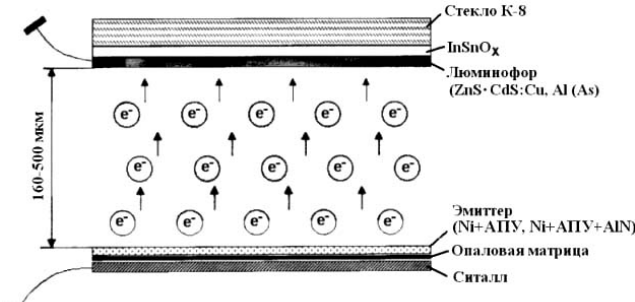


Рис. 7. Схема устройства для измерения вольт-амперных характеристик и оценки числа эмиссионных центров не накаливаемых катодов на основе слоистой структуры "подложка/SiO₂/эмитирующий слой"

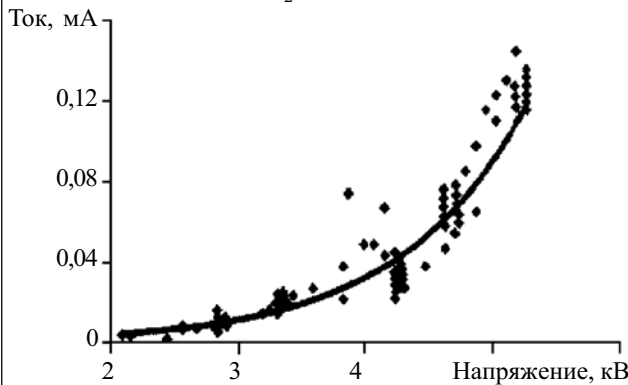


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика слоистой структуры "опаловая матрица/алмазоподобный углерод"

равна $E = U/\Delta$, где U — разность потенциалов между электродами.

На рис. 8 представлена вольт-амперная характеристика структуры ОМ/АПУ, в которой слой алмазоподобного углерода получен методом тлеющего разряда. При этом расстояние между соседними остриями (центрами эмиссии) их правильных рядов равнялось диаметру наносфер SiO₂ и составляло примерно 200 нм. Измерение вольт-амперной характеристики проводили при следующих условиях: зазор между анодом и катодом 500 мкм, частота 50 Гц, длительность импульса 30 мкс.

Фотодиоды на основе 3D слоистых структур

Получена возможность изготовления фотодиодов на основе 3D слоистых структур. Повышенная эффективность таких фотодиодов связана с большей на порядок активной площадью фотовольтаической структуры. Наиболее перспективный путь увеличения эффективной площади поверхности фотовольтаических структур при минимальном объеме — использование в качестве подложки опаловых матриц.

При формировании фотодиодов использовали слоистую структуру AlN:Zn/алмаз:В, содержащую AlN, легированный цинком, и алмаз, легированный бором [11]. Структуру Si/AlN:Zn/алмаз:В получали последовательным формированием AlN и алмаза на слое наносфер SiO₂, осажденных на Si{100}-подложке. Легирование пленок AlN цинком в процессе их формирования проводилось методом ВЧ магнетронного распыления составной мишени, изготовленной за-

креплением на Al-мишени пластины из Zn [9]. Для синтеза содержащих алмазную фазу углеродных слоев методом нагретой нити применялась специально разработанная установка. Осаждение алмаза производилось в H₂+CH₄ газовой смеси при давлении 3 кПа, расходе газа 5 л/ч, температурах W-активатора 2273 К и подложки — 800—1000 К. Для придания алмазу полупроводниковых свойств его в процессе выращивания легировали бором, который вводился в алмазную пленку испарением из графитового контейнера (температура кристаллизации алмаза 1273 К, температура контейнера с бором 610—890 К).

С увеличением концентрации легирующей примеси в пленках AlN содержание кристаллической фазы уменьшается и при концентрации примерно 2 ат.% не превышает 50 об.%. Легирующая примесь размещается в виде отдельных атомов как в кристаллической, так и в аморфной фазах AlN, а также осаждается в виде включений металла и соответствующего нитрида по границам волокон (рис. 9), которые, по данным оже-электронной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии, вплоть до концентрации примеси 10 ат.% — рентгеноаморфные.

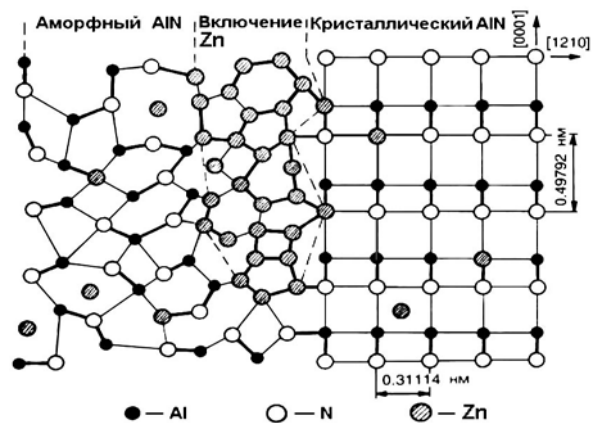


Рис. 9. Схема атомного строения сильно легированных цинком пленок AlN

Концентрация примеси (C_{Zn}) в пленках AlN, полученных распылением составных мишеней, зависела от соотношения площадей Al и пластины Zn — источника примеси на поверхности мишени в области распыления (S_{Al} и S_{Zn}), их коэффициентов распыления (K_{Al} и K_{Zn}) и условий процесса роста (расположение подложки относительно мишени и др.). Содержание примеси Zn в пленке AlN, полученной распылением составной мишени, рассчитывается по соотношению $C_{Zn} = S_{Zn} S'_{Zn} K_{Zn} / (S_{Al} S'_{Al} K_{Al})$, где S'_{Al} и S'_{Zn} — площади профиля областей распыления Al и пластины Zn, измеренные по профилограммам.

При легировании примесь Zn содержится в виде отдельных атомов как в кристаллической, так и в аморфной фазах нитрида алюминия. Суммарную концентрацию примеси контролировали методом электронно-зондового спектрального анализа, при этом содержание примеси в аморфной и кристаллической фазах AlN определяли методом инверсионной вольт-амперометрии (применялась методика контролируемого селективного растворения фаз пленки). При

размещении подложки вне зоны воздействия паров металла распылением составной мишени с площадью Zn-пластины на поверхности области распыления Al-мишени примерно 0,3% получены пленки AlN:Zn, содержащие суммарную концентрацию Zn примерно 0,156 ат.%. При поступлении паров Zn его концентрация в пленке превышала 15 мас.% и наблюдалось выделение рентгеноаморфных и кристаллических фаз Zn и ZnN_x (Zn_3N_2).

При воздействии УФ-облучения на контактных площадках (слой полупрозрачного Ti), нанесенных на AlN и АПУ, возникло напряжение до 0,8 В (рис. 10). В исследованной гетероструктуре AlN содержал Zn с суммарной концентрацией 0,156 ат.% (отношение концентраций Zn в аморфной и кристаллической фазах пленки AlN составляет 2,3 при степени кристалличности пленки 40 об.%), а концентрация бора в алмазе составляла примерно 10^{19} см^{-3} .

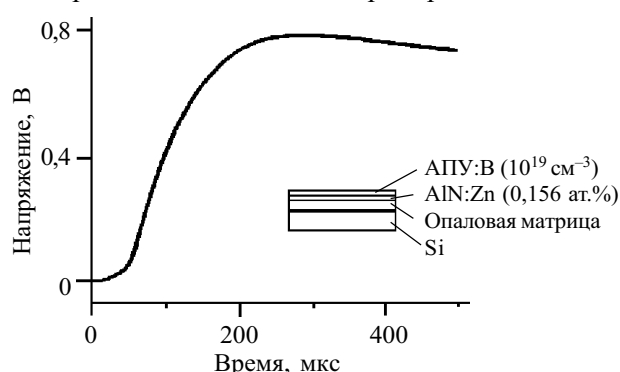


Рис. 10. Напряжение, возникающее на контактных площадках слоистой структуры АПУ:В/AlN:Zn при УФ-облучении

Применение опаловых матриц в качестве подложек позволяет увеличить облучаемую поверхность активной полупроводниковой структуры при том же объеме устройства. Следует отметить, что в 1 см^3 опаловой матрицы с диаметром наносфер SiO_2 200 нм суммарная поверхность наносфер составляет 10 м^2 .

В процессе работы были исследованы структуры, содержащие слои GaSb, AlN:Sm (Eu, Tb и др.), ZnO, BN и др.

Заключение

Таким образом, разработаны технологии получения опаловых матриц (правильных кубических упаковок наносфер SiO_2) в виде объемных материалов и слоев на различных подложках.

Одновременно показана возможность использования материалов на основе правильных упаковок наносфер SiO_2 в составе слоистых структур "опаловая матрица/полупроводник(диэлектрик)" в качестве острийных ненакаливаемых катодов с плотностью центров эмиссии до $2,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Применение упорядоченных наноструктур на основе опаловых матриц позволяет более чем на порядок увеличить эффективную площадь активной структуры фотодиодов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф. и др. Исследование свойств и перспективы применения трехмерных наноконструктов на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема / В кн.: Материалы, оборудование и технологии нанoeлектроники и микрофотоники.— Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2003.— С. 223—268.
2. Белянин А. Ф., Гурьянов А. В., Дзбановский Н. Н. и др. Установка для формирования многослойных структур и введения веществ в межсферические поры наносфер опаловых матриц // Мат-лы 1 Межрегионального семинара "Нанотехнологии и фотонные кристаллы".— Йошкар-Ола.— 2003.— С. 60—75.
3. Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз.— М.: Изд-во АН СССР, 1947.
4. Himpel F. J., Knapp J. A., Van Vechten J. A. et al. Quantum photoyield of diamond (111) — a stable negative-affinity emitter // Phys. Rev.— 1979.— Vol. B 20.— P. 624—627.
5. Benjamin M. C., Wang V., Davis R. F. et al. Observation of a negative electron affinity for heteroepitaxial AlN on a-(6H)—SiC(0001) // Appl. Phys. Lett.— 1994.— Vol. 64 (24).— P. 3288—3290.
6. Spitsyn B. V., Zhirmov V. V., Blaut-Blachev A. N. et al. Field emitters based on Si tips with AlN coating // Diamond and Related Materials.— 1998.— N 7.— P. 692—694.
7. Елинсон М. И., Кудинцева Г. А., Кулопин Ю. А. и др. Ненакаливаемые катоды.— М.: Сов. радио, 1974.
8. Белянин А. Ф., Самойлович М. И., Житковский В. Д. и др. Ненакаливаемые катоды на основе 3D материалов с запрещенной фотонной зоной (опаловые матрицы) // Мат-лы Междунар. науч.-практ. конф. "Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения".— Москва.— 2003.— С. 20—22.
9. Белянин А. Ф. Получение пленок AlN (обзор) // Мат-лы 7 Междунар. симпоз. "Тонкие пленки в электронике".— Йошкар-Ола.— 1996.— С. 167—212.
10. Белянин А. Ф., Семенов А. П., Семенова И. А. и др. Эмиссионные свойства слоистых структур Si/алмаз и Si/алмаз/AlN // Мат-лы 8 Междунар. науч.-техн. конф. "Высокие технологии в промышленности России".— Москва.— 2002.— С. 112—121.
11. Teremetskaya I. G., Vamin V. P., Polyakov V. I. et al. Characterisation of diamond films grown on AlN/silicon substrates and of heterostructures with such films / In book: Applications of Diamond Films and Related Materials.— USA, Gaithersburg, 1995.— P. 469—472.



К сведению авторов и читателей журнала

Редакция журнала "Технология и конструирование в электронной аппаратуре" работает в режиме книжно-журнального издательства и принимает заказы на изготовление книг и брошюр.

Сотрудничество с нами — это экономическая поддержка журнала.

Приглашаем!

☎ Справки по тел. +38-(048) 728-18-50



Редакция журнала "ТКЭА"