

Влияние дипольных структур на полевую эмиссию широкозонных полупроводниковых катодов

© Л.М. Баскин,¹ П. Нейттаанмяки,² Б.А. Пламеневский³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, 190061 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: lev_baskin@mail.ru

² Университет г. Овяскюле, Факультет информационных технологий, Финляндия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет, 198504 Петергоф, Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 9 апреля 2010 г.)

Показано, что дипольные структуры, расположенные в тонком (менее 1 нм) приповерхностном слое полевого эмиттера, изготовленного из высокоомного материала, создают на поверхности катода области малых размеров, в которых напряженность электрического поля может превышать 10^8 В/см. Потенциал поверхности эмиттера в этих областях положителен, что обеспечивает эффективный транспорт электронов из объема катода к эмиссионной границе. Определены оптимальные ориентации диполей, обеспечивающих максимальные напряженности поля на поверхности. При поверхностной концентрации диполей, локализованных в приповерхностной области $\sim 10^6$ 1/см², можно ожидать среднюю по катоду плотность эмиссионного тока, превышающую 1 А/см². Дипольные структуры в приповерхностной области могут существовать вследствие внедрения примесных молекул, обладающих дипольным моментом, а также формироваться из случайной комбинации положительных зарядов ионизированных примесей и электронов, захваченных на глубокие ловушки. Асимметрия процесса заряда и разряда ловушек позволяет объяснить явление гистерезиса вольт-амперных характеристик эмиссии.

В настоящее время значительный интерес вызывает исследование полевой эмиссии из углеродных и алмазоподобных пленок, а также из систем, содержащих фуллерены и нанотрубки [1–3]. Низковольтные ненакапливаемые катоды на основе таких структур могут найти широкое применение в электровакuumных приборах различного типа.

Основной особенностью полевой эмиссии в таких структурах являются аномально малые значения напряженности порогового электрического поля E_{tr} , при которых начинается эмиссия. Величина E_{tr} изменяется в интервале 0.1–50 В/см [4,5], причем минимальные значения порогового поля характерны для мелкодисперсных структур [3]. Эти величины на 3–4 порядка меньше, чем для острых металлических катодов. Другой важной особенностью эмиссии является частота регистрируемая нелинейность вольт-амперных характеристик (ВАХ) в координатах Фаулера–Нордгейма. Во многих случаях обнаружен сильный гистерезис, проявляющийся в зависимости вида ВАХ от того, возрастает анодное напряжение или убывает [6]. Наконец, эмиссионные характеристики существенно зависят от толщины пленки. Все эти особенности не являются специфическими для углеродных систем, а часто встречаются в эмиттерах, изготовленных из широкозонных полупроводников, например, на микрокристаллах CdS [7] и In₂O₃ [8], пленках SiO_x [9].

Подобие между эмиссионными свойствами различных материалов дает основание предположить существование общего механизма, ответственного за вышеупомянутые аномальные свойства. Существуют несколько

вопросов, на которые необходимо ответить для интерпретации указанных эмиссионных свойств, но основным является вопрос — почему поля инициирования эмиссии у широкозонных полупроводниковых структур столь малы? Сразу укажем, что усиление поля на микровыступах может играть (и играет) существенную роль при эмиссии из нанотрубок, однако на обычных пленочных структурах необходимое усиление поля (в 10^3 – 10^4 раз) геометрический фактор обеспечить не может. Практически нереальным представляются и предположения об очень малой работе выхода (менее 0.1 eV) этих материалов.

В основе большинства моделей полевой эмиссии лежит предположение о пропорциональности поля на эмиссионной границе E_s анодному напряжению U_a . В работе [7] было замечено, что электроны, захваченные на глубокие ловушечные состояния, создают на поверхности электрическое поле эмиссионного знака. Поэтому предположение о том, что $E_s \approx U_a$ нарушается. Однако объемный заряд, локализованный на ловушках, создает большой отрицательный потенциал на поверхности, так что в рамках этой модели остается необъясненным механизм транспорта электронов сквозь полупроводниковую пленку к эмиссионной границе.

В настоящей работе показано, что любые примесные структуры, обладающие дипольным моментом и локализованные под эмиссионной поверхностью, могут создавать поля эмиссионного знака в малых областях поверхности. Чтобы создать эмитирующие поля, такие структуры должны иметь определенную ориентацию и быть локализованы на глубине $d \approx (0.2–1.0)$ нм. Ло-

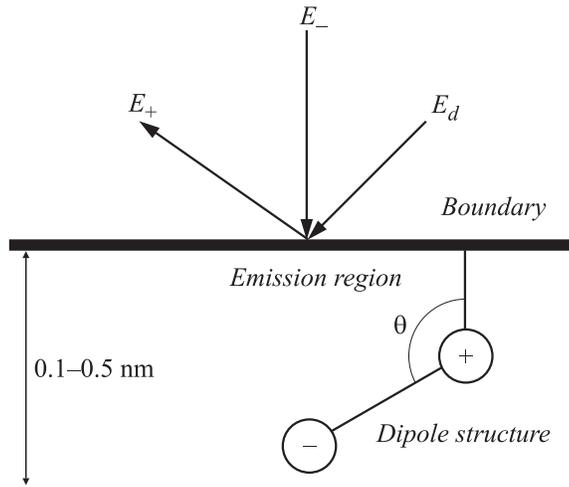


Рис. 1. Схема возникновения больших локальных эмиссионных полей за счет влияния дипольных структур.

кальная напряженность поля на эмиссионной границе в некоторых случаях может превышать 10^8 В/см. Более того, потенциал областей поверхности с большой напряженностью поля эмиссионного знака будет положительным, что обеспечивает эффективный перенос заряда из объема катода к поверхности в область сильных полей. В результате на поверхности эмиттера создаются „окна прозрачности“. В этих областях внешнее электрическое поле необходимо не столько для формирования барьера, сколько для транспорта электронов в эмиттере до эмиссионной границы и последующего движения в вакууме к

аноду. Площадь окна прозрачности, создаваемого одним диполем, очень мала и составляет $0.02–0.1$ нм².

Дипольные структуры, по нашему мнению, могут формироваться различными способами. Это могут быть обычные примесные молекулы с заметным дипольным моментом, локализованные в приповерхностной области. Не менее вероятным представляется организация диполей из ионизованных примесей и электронов, захваченных на глубокие ловушки.

Причина возникновения области сильного локального поля показана на рис. 1. Если диполь ориентирован так, как представлено на рисунке, то потенциал поверхности в окне — положителен. Это обусловлено тем, что часть диполя с положительным зарядом расположена ближе к окну прозрачности, чем часть с отрицательным зарядом. Поэтому первое условие инициирования эмиссии выполняется. Напряженность электрического поля E_- в окне, созданная отрицательной частью диполя, направлена практически перпендикулярно поверхности. Положительная часть диполя создает в окне поле E_+ , почти касательное к поверхности. Результирующее поле диполя в вакууме E_d имеет нормальную компоненту $E_{d,z}$ эмиссионного знака. Заметим, что влияние подповерхностных структур на поле на границе возможно лишь в том случае, когда поле, создаваемое диполем, не экранируется, т.е. толщина слоя Дебая $L_D \gg d$. Именно поэтому все указанные эффекты, обусловленные тем, что эмиссионная область расположена в ближней зоне диполя, возникают только в слабопроводящих катодах.

Потенциал, создаваемый дипольной структурой, локализованной под поверхностью катода, с координатами центра $(0, 0, z_0)$ является суммой потенциалов двух

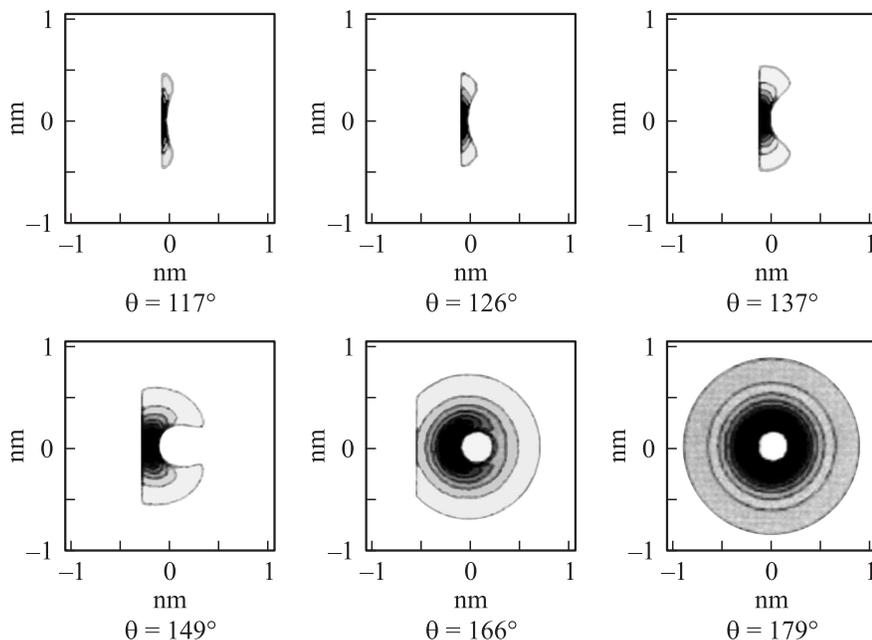


Рис. 2. Структура поля $E_{d,z}$ в области эмиссионного центра в зависимости от ориентации диполя. Расстояние от центра диполя до поверхности $z_0 = 0.15$ нм.

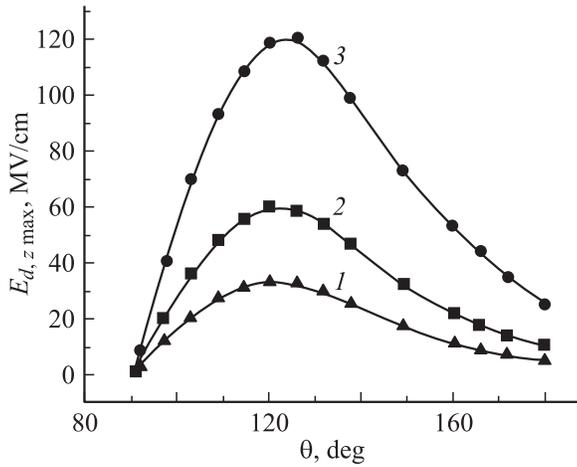


Рис. 3. Зависимости максимальной напряженности электрического поля $E_{d,z,max}$ в пятне от угла ориентации диполя θ для трех различных расстояний от центра диполя до поверхности z_0 , nm: 1 — 0.25, 2 — 0.20, 3 — 0.15.

зарядов Q диполя и двух наведенных зарядов. Вблизи поверхности катода с вакуумной стороны в точке с координатами (x, y, z) значение этого потенциала дается выражением

$$\varphi_d = -\frac{2Q}{1+\varepsilon} \left\{ \frac{1}{[(x+l\sin\theta)^2+y^2+(z-z_0-l\cos\theta)^2]^{1/2}} - \frac{1}{[(x-l\sin\theta)^2+y^2+(z-z_0+l\cos\theta)^2]^{1/2}} \right\},$$

где l — расстояние между зарядами диполя, ε — диэлектрическая постоянная, θ — угол между положительным направлением оси z и вектором дипольного момента (в вакууме величина $z > 0$). Напряженность поля на эмиссионной границе $\mathbf{E}_d = -\nabla\varphi_d|_{z=+0}$. Потенциал и поле, создаваемое совокупностью диполей, рассчитывается непосредственным суммированием величин от каждого диполя. Как показывают расчеты, заметное влияние на поле на границе оказывают только диполи, локализованные в приповерхностной области толщиной меньше 0.5 nm. Так как эта величина сравнима с периодом решетки, то, по-видимому, эффективная величина диэлектрической проницаемости несколько меньше статической величины. Все модельные расчеты проводились для следующих значений: $l = 0.1$ nm, $\varepsilon = 2$.

На рис. 2 приведены графики распределения нормальной компоненты напряженности электрического поля, создаваемого диполем $E_{d,z}$ в окне прозрачности (эмиссионном пятне). Назовем окном прозрачности область поверхности с положительным потенциалом, в котором величина $E_{d,z}$ имеет эмиссионный знак.

На рис. 3 приведены зависимости максимальной по пятну напряженности поля $E_{d,z,max}$ в зависимости от угла ориентации диполя для трех различных значений z_0 . Легко видеть, что максимальная напряженность

поля $E_{d,z,max}$ достигается в том случае, когда угол ориентации диполя θ составляет $\sim 120-130^\circ$. Оптимальный угол слабо зависит от глубины залегания центра диполя z_0 . Максимальная напряженность в пятне резко зависит от z_0 . При малых z_0 величина $E_{d,z,max}$ может превышать 10^8 V/cm. Обращает на себя внимание то, что при оптимальных углах ориентации форма эмиссионного пятна имеет специфическую подковообразную форму. При высоких концентрациях диполей, когда имеется заметная вероятность близкого расположения параллельно ориентированных диполей, возможны еще большие значения напряженности поля $E_{d,z,max}$.

Для корректного расчета ВАХ требуется решить задачу туннелирования электрона заданной энергии в электрическом поле, создаваемом как внешними источниками, так и двумя диполями (один из которых — фиктивный), расположенными в тонкой приповерхностной области. Такой анализ необходимо провести для диполей произвольной ориентации, а затем провести усреднение, как по ориентации диполей, так и по начальной энергии электронов. Данная задача является весьма сложной.

Поэтому нами проведены только достаточно грубые оценки величины эмиссионного тока. При этом предполагается, что поле E_s на эмиссионной границе со стороны вакуума складывается из поля дипольной структуры $E_{d,z}$ и внешнего поля E_0 , создаваемого анодным напряжением

$$E_s(x, y) = E_{d,z}(x, y) + E_0.$$

Для расчета плотности эмиссионного тока используется классическое выражение Фаулера–Нордгейма. Ток пятна I определяется путем интегрирования плотности тока по площади S эмиссионного пятна:

$$I = \int_S j_{FN}(E_s, \varphi) dx dy.$$

Полный ток с поверхности есть сумма токов пятен. Нами проведено вычисление полного тока J с участка поверхности, под которым на случайной глубине расположены произвольно ориентированные дипольные структуры. Работа выхода материала катода φ полагалась равной 4.5 eV. В приведенных расчетах число диполей составляло $2 \cdot 10^4$. Величина эмиссионного тока очень чувствительна к средней глубине залегания центров диполей z_0 . Так, для $z_0 = 0.28 \pm 0.02$ nm эмиссионный ток начинается при $E_0 = 2 \cdot 10^5$ V/cm и при $E_0 = 10^6$ V/cm достигал величины $J = 10^{-10}$ A. Если $z_0 = 0.25 \pm 0.05$ nm, то при $E_0 = 2 \cdot 10^5$ V/cm эмиссионный ток имел значение $J = 3 \cdot 10^{-8}$ A.

На рис. 4 представлены расчетные ВАХ для случая $z_0 = 0.22 \pm 0.07$ nm. Из приведенного графика видно, что при сравнительно малой напряженности поля $E_0 = 2 \cdot 10^5$ V/cm величина тока эмиссии может достигать 1 mA. Из рисунка видно, что величина J медленно растет с ростом E_0 . Такая слабая зависимость $J(E_0)$

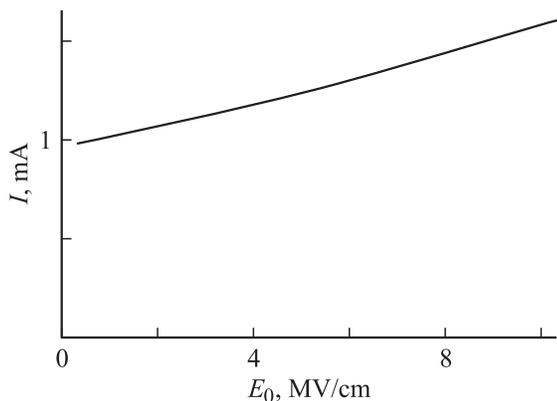


Рис. 4. Расчетная зависимость эмиссионного тока I от напряженности внешнего поля E_0 на эмиссионной границе. Количество случайно ориентированных диполей $N = 2 \cdot 10^4$. Центры диполей равномерно распределены на глубине 0.22 ± 0.07 nm.

воспринимается как эмиссия системы с очень малой работой выхода. Заметим, что в создании центров эмиссии участвует не более 15% всех диполей (имеющих подходящую ориентацию и находящиеся на минимальном расстоянии до эмиссионной границы). Если концентрация дипольных структур составляет 10^{13} cm^{-3} , то в приповерхностном слое толщиной ~ 1 nm локализовано примерно 10^6 диполей на сантиметр квадратный поверхности катода. При такой плотности центров можно ожидать среднюю по катоду плотность эмиссионного тока, превышающую 1 A/cm^2 .

В рамках изложенной модели естественным образом объясняется гистерезис вольт-амперных характеристик, обнаруженный экспериментально при исследовании полевой эмиссии из широкозонных материалов [6,7]. При возрастании анодного напряжения происходит увеличение концентрации электронов в зоне проводимости и происходит дополнительная зарядка глубоких ловушек. Естественно, при этом заметно возрастает число дипольных структур, локализованных в приповерхностном слое и создающих эмиссионные центры. При уменьшении напряжения эти центры остаются заряженными вследствие протекания тока. При полном снятии напряжения эти центры разряжаются за счет термического возбуждения. Время восстановления τ_{res} зависит от глубины залегания ловушечного уровня E_t . Так, при $T = 300 \text{ K}$ и $E_t = 0.4 \text{ eV}$ величина τ_{res} не превосходит нескольких микросекунд, а при $E_t = 1 \text{ eV}$ может достигать нескольких суток. Малые величины τ_{res} наблюдались экспериментально при эмиссии с углеродных пленок [6]. Большие — на образцах CdS, легированных Ni [6]. Освещение катода светом соответствующей частоты должно ускорять разрядку ловушек и уменьшать время восстановления.

Нетрудно понять причину, по которой похожие материалы могут обладать сильными различиями в эмиссионных характеристиках, а также причину того, что поро-

говые поля заметно уменьшаются для более мелкодисперсных систем. Для корректного сравнения необходимо контролировать число примесных атомов и молекул, особенно локализованных в приповерхностном слое. Такие примеси резко влияют на эмиссионные свойства и практически не меняют другие свойства материала. Более того, контролируемое внедрение соответствующих примесей может резко усилить величину эмиссионного тока. Такую же роль могут играть различные дефекты, на которых может происходить захват заряда. В [10] отмечено резкое увеличение эмиссионного тока с ростом концентрации дефектов в алмазных пленках. Для мелкодисперсных систем с сильно развитой поверхностью количество эмиссионных центров, естественно, больше, что позволяет объяснить уменьшение пороговых полей при уменьшении размеров кристаллитов в пленке [3].

Обратим особое внимание на то, что созданные примесями локальные поля на поверхности не только уменьшают пороги эмиссии, но могут заметно изменить кажущуюся геометрию поверхности при ее исследовании с помощью атомно-силового (АСМ) или туннельного микроскопа (ТМ). Это обусловлено тем, что поля примесей сильно меняют силы, действующие на иглу, в случае АСМ либо ток между иглой и подложкой — в случае ТМ. Простые оценки показывают, что область, где имеются большие локальные поля, будут восприниматься как микровыступы, высота которых зависит от чувствительности микроскопа. Поэтому в некоторых случаях микровыступы, обнаруживаемые экспериментально, являются „фантомами“ на реально гладкой поверхности.

Список литературы

- [1] Рахимов А.Т. // УФН. 2000. Т. 170. № 9. С. 996.
- [2] Елецкий А.В. // УФН. 2002. Т. 172. № 4. С. 401–438.
- [3] Obraztsov A.N., Pavlovsky I.Yu. et al. // *Diamond and Rel. Mat.* 1999. Vol. 8. P. 814.
- [4] Geis M.W., Twichell J.C. // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 67. N 9. P. 1328.
- [5] Бондаренко В.Б., Габдуллин П.Г. и др. // *ЖТФ.* 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 113.
- [6] Архипов А.В., Мишин М.В., Соминский Г.Г., Парыгин И.В. // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 104.
- [7] Баскин Л.М., Егоров Н.В., Птицын В.Э., Фурсей Г.Н. // Письма в *ЖТФ.* 1979. Т. 5. Вып. 22. С. 1345.
- [8] Evtukh A.A., Indutnyy I.Z. et al. // *Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics.* 2003. Vol. 6. N 1. P. 32.
- [9] Jia H., Zhang Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82. N 23. P. 4146.
- [10] Zhu W., Kochanski G.P., Jin S., Seibles L. // *Appl. Phys.* 1995. Vol. 78. N 4. P. 2707.