

11;12

Энергетические распределения электронов, эмитированных с поверхности вольфрамовых острий, покрытых алмазоподобными пленками

© С.А. Пшеничнюк,¹ Ю.М. Юмагузин²¹ Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, 450075 Уфа, Россия² Башкирский государственный университет, 450074 Уфа, Россия
e-mail: sapsh@anrb.ru

(Поступило в Редакцию 5 марта 2003 г. В окончательной редакции 29 августа 2003 г.)

Представлены энергетические распределения электронов, эмитированных с поверхности алмазоподобных острийных катодов под действием сильного электрического поля. Алмазоподобные покрытия были получены на очень тонких вольфрамовых остриях методом ионно-лучевого осаждения в сверхвысоком вакууме. Структура углеродных пленок на вольфрамовых остриях исследована методом полевой эмиссионной микроскопии. Также в работе представлены результаты по временной стабильности полевого эмиссионного тока изготовленных автокатодов и вольт-амперные характеристики Фаулера–Нордгейма. На основе приведенных результатов предложена модель автокатаода с относительно тонким алмазоподобным покрытием, объясняющая полученные распределения по энергии.

Введение

Углеродные пленки с алмазной структурой являются одним из перспективных материалов для изготовления катодов электровакуумных устройств, работа которых основана на полевой электронной эмиссии [1]. Основной проблемой на пути широкого практического использования острийных катодов является нестабильность их характеристик, обусловленная в основном быстрым загрязнением поверхности эмитирующего острия молекулами остаточных газов в условиях технического вакуума. Алмаз позволяет решить эту проблему, так как его поверхность является химически инертной и малочувствительна к адсорбции [2]. Еще одна важная особенность алмаза — отрицательное электронное сродство грани (111) природного полупроводящего алмаза типа Пб [3], что позволяет значительно снизить (до 10^5 V/cm) значения полей, используемых при полевой эмиссии электронов [4]. В настоящее время широко исследуются эмиссионные свойства алмазных покрытий как на плоских поверхностях [5,6], так и на очень тонких металлических и полупроводящих остриях [7,8]. Существует ряд теоретических работ, посвященных расчетам свойств алмазных структур, имеющих отношение к полевой эмиссии [9–11]. Экспериментальные результаты по автоэлектронной эмиссии алмазоподобных пленок в основном ограничены вольт-амперными характеристиками Фаулера–Нордгейма и соответствующими оценками работ выхода, встречаются данные по стабильности полевого тока алмазных катодов. В печати практически отсутствуют данные по энергетическим распределениям эмитированных электронов, полученные в условиях сверхвысокого вакуума с использованием анализаторов с высокими разрешающими способностями. Результаты

такого типа несут в себе богатую информацию об эмиссионном процессе и на данном этапе исследований совершенно необходимо сравнение их с данными по ВАХ и эмиссионными изображениями острий, покрытых алмазоподобными пленками. Сравнительный анализ этих данных также позволил бы подтвердить или опровергнуть приводимые в настоящее время модельные представления о системе тонкое острие/алмазоподобная пленка.

В данной работе исследованы алмазоподобные покрытия на поверхностях вольфрамовых острий методом полевой эмиссионной спектроскопии. Получены энергетические распределения электронов в зависимости от величины электрического поля у поверхности катода. Также получены результаты по ВАХ, временной зависимости полевого тока и структуре пленок на остриях методом полевой эмиссионной микроскопии. На основе этих данных предложена модель острийного вольфрамового эмиттера с алмазной пленкой малой толщины.

Эксперимент

а) Напыление алмазоподобных пленок. Напыление алмазоподобных покрытий на вольфрамовые острия в данной работе осуществлялось методом ионно-лучевого осаждения. Положительные ионы углерода с энергиями 10–100 eV и током 1–25 μ A направлялись на поверхность острий через систему формирования пучка, включающую в себя электростатическую линзу и отклоняющие пластины. Осаждение производилось в вакууме 10^{-7} Торр, полученном средствами безмаслянной откачки. Перед осаждением поверхности острий очищались прогревом до высоких температур ($\sim 1500^\circ\text{C}$)

и бомбардировкой ионами аргона с энергией 500 eV. Источник положительных ионов углерода и конструкция всей установки для ионно-лучевого осаждения алмазоподобных пленок детально описана в [12].

б) Полевые эмиссионные характеристики. Для изготовления острий, на которых в дальнейшем осуществлялся рост алмазоподобной пленки, использовалась поликристаллическая вольфрамовая проволока диаметром 0.08 mm с преимущественной (011) ориентацией кристаллитов в направлении ее вытягивания. Из этой же проволоки изготавливалась дужка для крепления и прогрева острия при пропускании через нее тока. Проволока заострялась с помощью электрохимического травления в насыщенном водном растворе щелочи КОН. Радиус кривизны кончика острия не превышал 1 μm . Далее полученное острие промывалось в дистиллированной воде и переносилось в высоковакуумную камеру для осаждения алмазоподобного слоя. Непосредственно перед осаждением для удаления слоя адсорбированных загрязнений острие прогревалось путем пропускания тока через дужку до температур $\sim 800^\circ\text{C}$ в непрерывном режиме и затем до $\sim 1500^\circ\text{C}$ вспышками. После этого эмиттер подвергался бомбардировке ионами Ag^+ с энергией $\sim 500\text{ eV}$ для получения атомарно-чистой поверхности. В данной работе исследованы три образца алмазопокрываемых катодов (во всех случаях энергия ионов при осаждении пленок была 65–70 eV, ток положительных ионов углерода на подложке 1 μA): 1) толстая пленка (время осаждения 2 h), 2) тонкая пленка (время осаждения 1 h) и 3) углеродный кластер на грани (111) W острия (время осаждения 1 h).

Толщина полученных на остриях слоев не поддавалась прямому измерению, а приблизительно оценивалась по времени осаждения и не превышала нескольких десятков монослоев атомов углерода при образовании непрерывной пленки.

Система для исследования автоэлектронной эмиссии острийных катодов детально описана в [13]. Остаточное давление в камере, получаемое средствами безмаслянной магниторазрядной откачки, было не выше 10^{-10} Torr. Управление работой установки и обработка получаемых данных осуществлялась компьютером IBM 5 \times 86 66 MHz с помощью интерфейса в стандарте КАМАК. Сверхвысоковакуумная камера спектрометра была снабжена системой вращения и перемещения острия с целью настройки на определенные эмитирующие участки, отображаемые на люминесцентном экране с увеличением порядка 10^6 раз. Измерение распределений по полной энергии эмитированных электронов производилось с помощью дисперсионного анализатора энергий, состоящего из семи электростатических линз. Диаметры входной и выходной диафрагм были соответственно 0.5 и 0.17 mm, разрешение анализатора 20 meV, ширина диапазона измерений 2.5 eV. Пройдя выходную диафрагму анализатора, электроны попадали на вход вторичного электронного умножителя ВЭУ-6, работающего в режиме счета электронов. Высокий коэффициент

усиления ВЭУ (порядка 10^7) позволял регистрировать слабо эмитирующие участки на поверхности острия.

Результаты

а) Полевая эмиссионная микроскопия. Типичный вид эмиссионной картины алмазоподобного покрытия на поверхности W острия приведен на рис. 1. Подобные изображения с отсутствующей эмиссией непосредственно в центре картины, т.е. с грани (011) вольфрамового острия, являются типичными для всех исследованных образцов. Видно, что в случае тонкого покрытия (рис. 1, а) картина является симметричной, что говорит в росте алмазоподобного слоя с правильной кристаллической структурой на начальной стадии. При увеличении времени осаждения (рис. 1, б) правильная структура слоя нарушается и образуются скопления атомов углерода по краям центральной грани (011) подложечного острия. Эти скопления образуют микровыступы на острие, с которых в основном и происходит эмиссия при значительной толщине напыленного слоя. Разрушение этих кристаллитов начинается лишь при температуре 1000°C [14]. Расположение этих скоплений атомов углерода, по-видимому, связано с кристаллической структурой исходного острия, поскольку эмиссионная картина в этом случае обладает некоторой общей симметрией, а именно эмиссия в основном происходит с областей, расположенных по краям центральной грани (011) острийной вольфрамовой подложки.

В некоторых случаях алмазное покрытие на острие представляет собой отдельные кластеры атомов углерода. На рис. 2 приведена последовательность эмиссионных картин для чистого W острия (а), после напыления алмазоподобного кластера (б, в) и после испарения кластера путем нагрева острия до температуры порядка 1500°C . Стрелками отмечено положение входной диафрагмы анализатора энергий. Видно, что удалось восстановить практически исходную картину эмиссии.

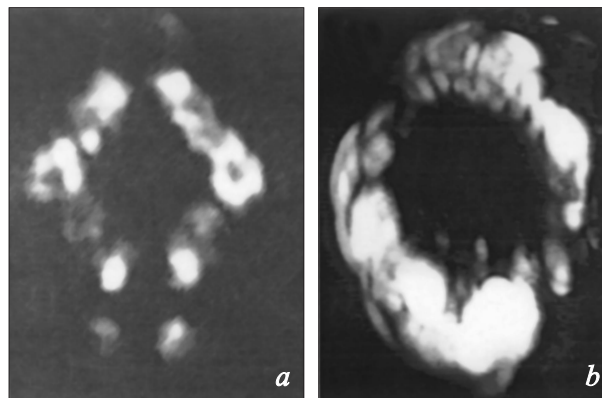


Рис. 1. Типичные изображения вольфрамового острия, покрытого тонкой (а) и толстой (б) алмазоподобной пленкой, полученные методом полевой эмиссионной микроскопии.

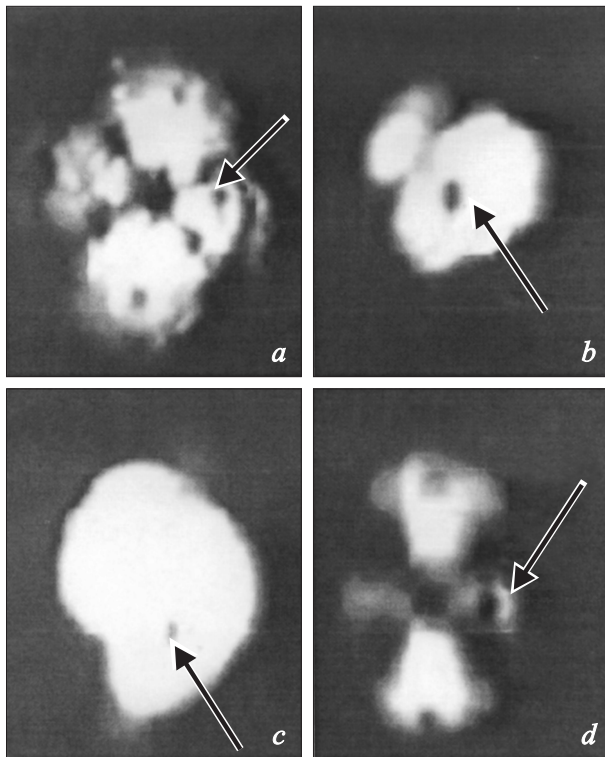


Рис. 2. Изображения образца 3, полученные методом полевой эмиссионной микроскопии: чистое вольфрамовое острие (*a*), алмазоподобный кластер на грани (111) вольфрамового острия (*b, c*), то же острие после удаления алмазоподобного кластера путем прогрева (*d*); соответствующие эмиссионные напряжения 3.4, 1.5, 1.9 и 4.0 kV соответственно.

б) Энергетические распределения электронов. Распределения эмитированных электронов по полной энергии приведены при различных значениях эмиссионного напряжения (серия распределений), снятые последовательно в течение одного программного цикла. За время снятия серии эмиссионная картина оставалась стабильной. На вставках показаны соответствующие эмиссионные изображения, где стрелками отмечено положение входной диафрагмы энергоанализатора, т.е. область на острие, с которой измерялись распределения.

В первую очередь приведем серию распределений электронов по энергиям, полученную с чистого вольфрамового острия (рис. 3). Соответствующая эмиссионная картина характерна для несглаженного прогрева, так называемого „ребристого“ вольфрамового острия [15]. Положение максимума кривых распределения (-4.51 eV) практически не зависит от эмиссионного напряжения. Полная ширина на половине высоты имеет малое значение (~ 0.28 eV), что является характерным для эмиссии с поверхностей металлов. Отметим также плавное увеличение интенсивности эмиссии при увеличении эмиссионного напряжения.

Характерный вид спектров, полученных с покрытого толстой алмазоподобной пленкой вольфрамового острия

(образец 1), показан на рис. 4. Участок эмиссионной картины (на вставке), с которого получены спектры, представляет собой вышеупомянутый микровыступ, образованный скоплением атомов углерода. Заметно резкое увеличение интенсивности эмиссии при увеличении эмиссионного напряжения, что наблюдалось для многих исследованных алмазопокрытых острий. Возможно, что это связано с переходом к области II на ВАХ. Положение максимума этих спектров (-4.9 eV для наиболее интенсивной кривой) не соответствует распределению с чистого W острия. Значительное смещение положения максимума при увеличении эмиссионного поля для трех последних спектров обусловлено началом падения напряжения на алмазопокрытом острие, т.е. области II на ВАХ. Это характерно для полевой эмиссии с полупроводящих поверхностей. На кривых, соответствующих низкому эмиссионному напряжению, хорошо виден второй максимум, положение которого практически соответствует единственному пику в спектрах чистого вольфрама. Этот второй пик ассоциируется с электронами, туннельно прошедшими относительно тонкий алмазоподобный слой с уровня Ферми вольфрама, что подтверждается слабой зависимостью его положения от эмиссионного напряжения.

Предположение о туннельном проходе электронов через алмазоподобную пленку подтверждается видом энергетических распределений, полученных в случае малой толщины слоя на W острие (образец 2, рис. 5, *a*). Хорошо заметен интенсивный пик электронов с уровня Ферми вольфрама при энергии -4.51 eV. Широкая часть спектра, имеющая тонкую структуру, относится собственно к алмазоподобной пленке. Положение основного максимума здесь меняется в интервале от -5.8 до -6.2 eV. Возможно объяснить широкий пик в этой серии с эмиссией из зоны проводимости пленки. Это возможно лишь при очень сильном наклоне энергетических зон по всей длине углеродного слоя, что может произойти при наибольших значениях эмиссионного напряжения. В пользу этой трактовки говорит достаточно высокая интенсивность пика электронов из вольфрамовой подложки, что возможно при малой толщине полупроводящего покрытия в области снятия распределений по энергии, а это в свою очередь способствует сильному наклону энергетических зон и соответствующему расширению энергетического распределения.

Образец 2 прогревался при высокой температуре ($\sim 1500^\circ\text{C}$) с целью удаления углеродного слоя. Соответствующая серия спектров приведена на рис. 5, *b*. По эмиссионному изображению (на вставке) видно, что острие приобрело характерную для вольфрама „ребристую“ форму. Положение максимума теперь соответствует энергии около -4.51 eV, что соответствует чистому W острию. Известно, что малое количество атомов углерода на поверхности острия блокирует миграцию атомов вольфрама [15]. Это действительно наблюдалось на опыте: эмиссионная картина и вид энергораспреде-

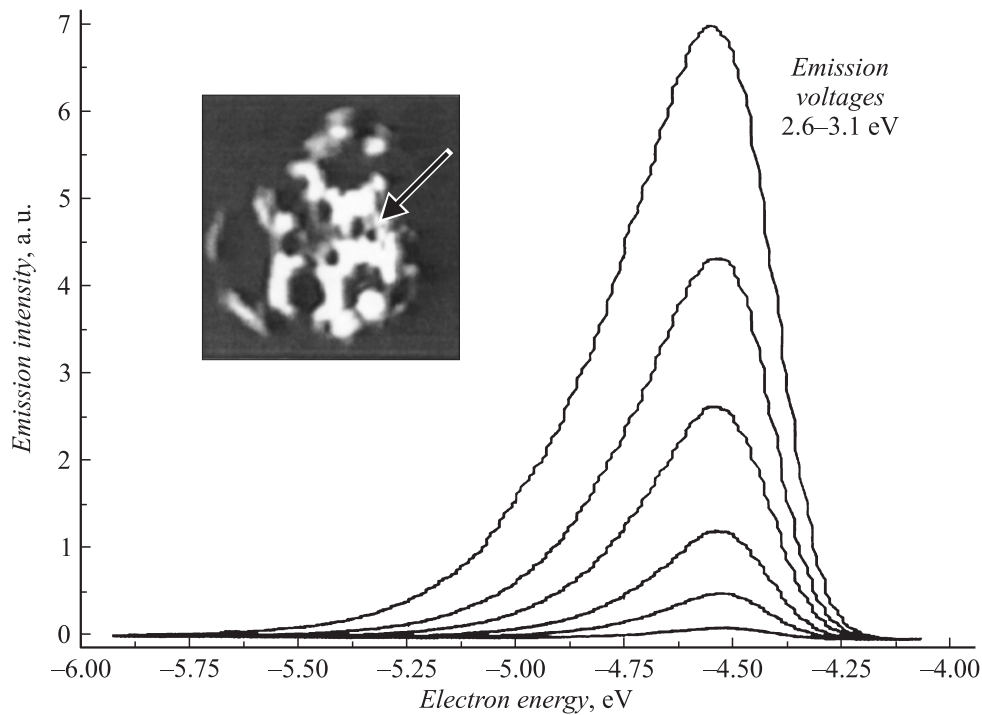


Рис. 3. Энергетические распределения электронов, эмитированных с поверхности чистого вольфрамового острия при различных эмиссионных напряжениях и соответствующее изображение острия (на вставке), полученное методом полевой эмиссионной микроскопии.

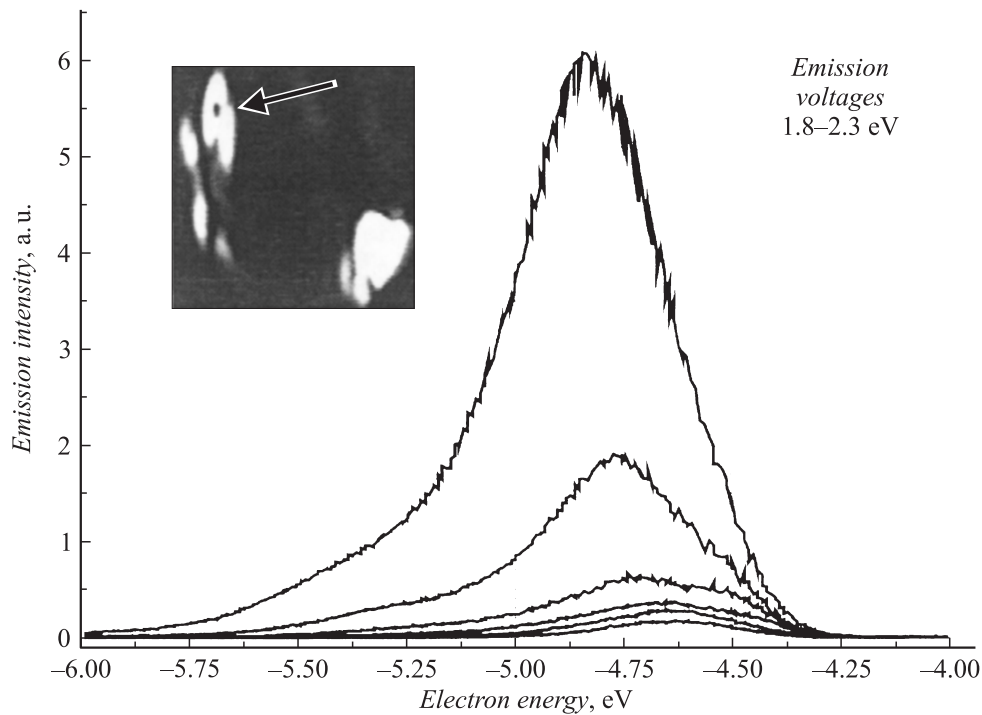


Рис. 4. Энергетические распределения электронов, эмитированных с поверхности вольфрамового острия, покрытого толстой алмазоподобной пленкой (образец 1) при различных эмиссионных напряжениях.

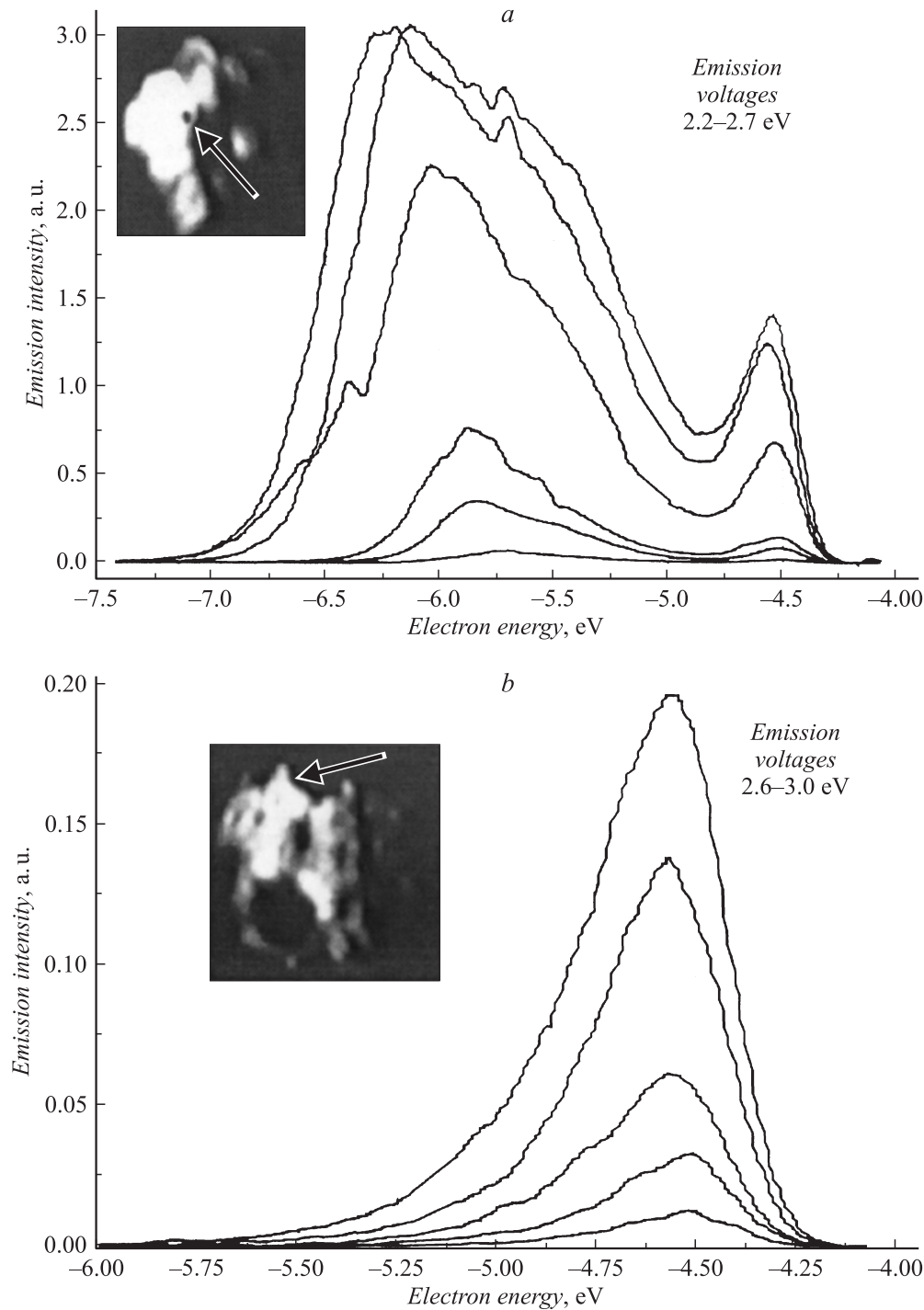


Рис. 5. Энергетические распределения электронов, эмитированных с поверхности образца 2: тонкое алмазоподобное покрытие на вольфрамовом острие (*a*), чистое вольфрамовое острие после удаления алмазоподобной пленки путем прогрева (*b*) при различных эмиссионных напряжениях.

лений более не изменились при нагреве до высоких температур ($\sim 2000^\circ\text{C}$) в течение длительного времени.

в) Стабильность эмиссионного тока и вольт-амперные характеристики Фаулера–Нордгейма. По приведенным на рис. 2 данным полевой электронной микроскопии можно судить об увеличении интенсивности эмиссии образца 3 после осаждения

углеродного кластера. Это хорошо видно на рис. 2, *b*, где наблюдается высокая яркость изображения при сравнительно низком значении эмиссионного напряжения. Соответствующие вольт-амперные характеристики Фаулера–Нордгейма для амтомарно-чистого вольфрамового острия и после напыления на его поверхность алмазоподобной пленки приведены на рис. 6. Этим кривым

соответствуют эмиссионные изображения на рис. 2 для W (*a*) и W–C (*b*). Как правило, вольт-амперные характеристики Фаулера–Нордгейма используют для оценки изменения работы выхода электронов при напылении на поверхность тонкой пленки, что можно осуществить, лишь предполагая, что величина электрического поля у поверхности одинакова до и после напыления покрытия. Здесь же в соответствии с эмиссионными изображениями на рис. 2, *a* и *b*, по-видимому, происходит сильное изменение локальной кривизны поверхности острия в месте нахождения углеродного кластера и имеет место соответствующее локальное усиление электрического поля у поверхности, что делает невозможной непосредственную оценку работы выхода для поверхности, покрытой алмазоподобной пленкой.

Далее приведены экспериментальные результаты, позволяющие говорить об увеличении долговременной стабильности полевого тока острий с алмазоподобным углеродным покрытием. На рис. 7, *a* представлены нормированные на максимальное значение зависимости полного эмиссионного тока острий с углеродным покрытием и без него от времени. Эти кривые получены при давлении в вакуумной системе не выше 10^{-8} Торр. Полный ток чистого вольфрамового острия с течением времени испытывает необратимое падение, что не наблюдается для пленочного эмиттера. Уменьшение полевого тока вольфрамового острия объясняется сильным загрязнением поверхности металла за счет ее бомбардировки ионами остаточных газов при подаче на острие высокого напряжения. Это подтверждается эмиссионными изображениями этого острия в начальный момент времени и после снятия всей зависимости (рис. 7, *b*). Хорошо заметно, что на поверхности формируется устойчивый

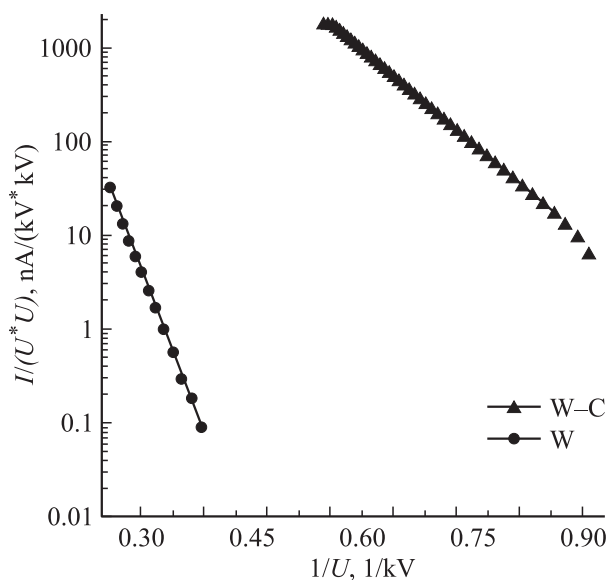


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики Фаулера–Нордгейма для алмазоподобного кластера (W–C) и чистого вольфрамового острия (W); соответствующие эмиссионные изображения приведены на рис. 2, *b* и *a* соответственно.

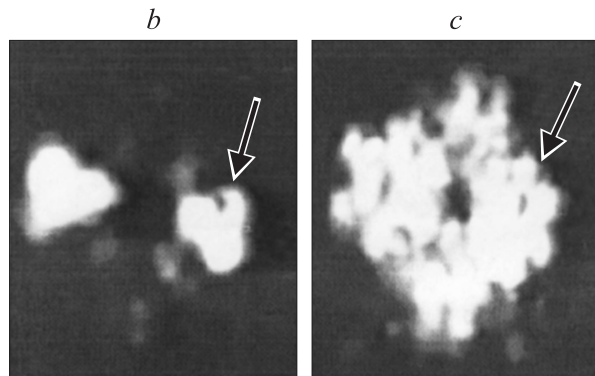
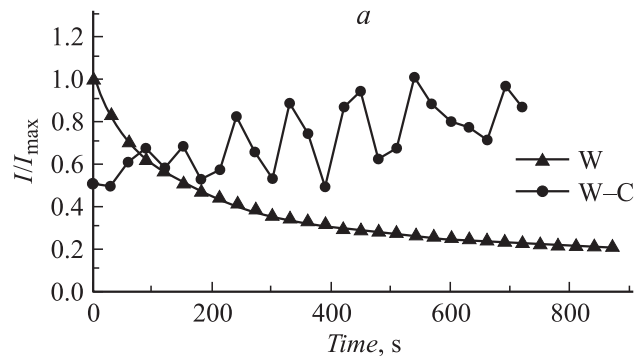


Рис. 7. Зависимость эмиссионного тока от времени для вольфрамового острия, покрытого алмазоподобной пленкой (W–C) и чистого вольфрамового эмиттера (W) (*a*), эмиссионные изображения вольфрамового эмиттера до (*b*) и после (*c*) этого измерения.

слой адсорбированных атомов, который может быть удален лишь путем прогрева. Эмиссионная картина острия, покрытого алмазоподобной пленкой, за все время проведения измерений оставалась неизменной (как на рис. 2, *b*), что говорит о малой чувствительности поверхности полученной пленки к бомбардировке ионами остаточных газов. Достаточно сильные временные флуктуации эмиссионного тока острия с алмазоподобным покрытием (рис. 7, *a*) с течением времени затухают.

Обсуждение

В случае небольшого (или отрицательного) сродства к электрону χ поверхности алмазоподобного покрытия в широком диапазоне значений ширины запрещенной зоны пленки E_g выполняется условие

$$\frac{E_g}{2} + \chi < \phi, \quad (1)$$

ϕ — работа выхода вольфрама.

При этом в области контакта со стороны пленки образуется обедненная область, т.е. потенциальный порог для инжектирующихся из металла электронов. Дно зоны проводимости полупроводящего слоя лежит выше уровня Ферми системы, за исключением случая сильного вырождения, когда пленка имеет донорную примесь

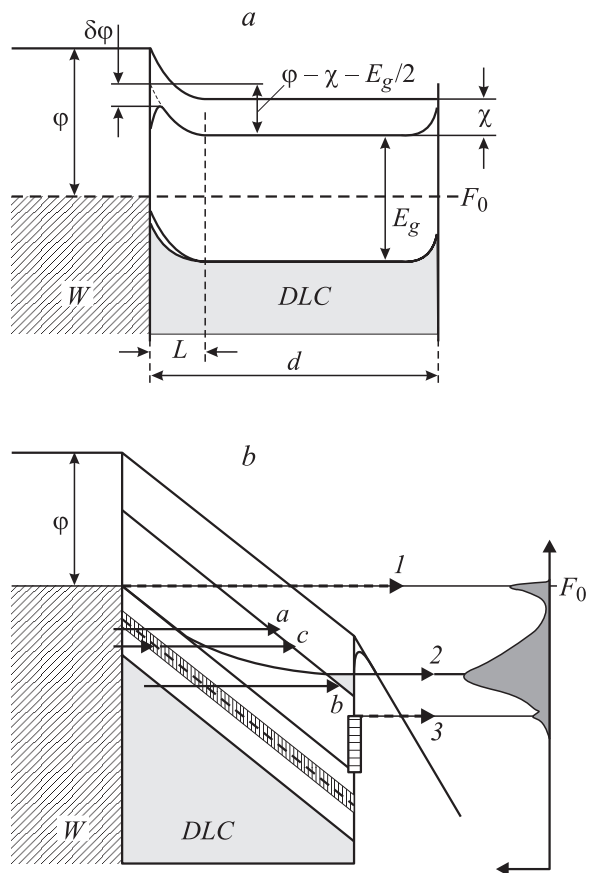


Рис. 8. Энергетическая зонная диаграмма вольфрамового полевого эмиттера, покрытого тонкой алмазоподобной пленкой: *a* — без приложенного напряжения, *b* — при приложении высокого напряжения и протекания эмиссионного тока; *W* — вольфрамовая подложка, *DLC* — алмазоподобная пленка.

с достаточной концентрацией. Зонную диаграмму для этого случая в отсутствие эмиссионного напряжения и тока через острие можно представить в виде, показанном на рис. 8, *a*. Оценка протяженности обедненной области при комнатной температуре дает величину *L* порядка 100 nm, т.е. в нашем случае она простирается по всей толщине алмазоподобной пленки. С учетом эффекта Шоттки это означает наличие потенциального барьера, а не порога, даже в отсутствие внешнего поля. Возможно, этим и обусловлена эмиссия при столь низких полях.

В обратном случае толстых слоев, т.е. когда $L < d$, инжекция электронов с уровня Ферми металла в зону проводимости алмазоподобного слоя невозможна до тех пор, пока проникающее внешнее сильное поле не вызовет дополнительного наклона энергетических зон в пленке. В результате потенциальный порог превратится в барьер (даже если учесть наличие термических возбужденных электронов, находящихся выше уровня Ферми системы). Отсюда становится понятным ограничение на максимальную толщину алмазного слоя на острие, о чем упоминается в некоторых работах [16,17], а именно если глубина проникновения внешнего поля $\delta < d - L$, то

инжекция электронов в зону проводимости невозможна и для обеспечения и объяснения стабильного подвода носителей заряда к поверхности эмиттера придется привлекать другие механизмы: формирование проводящих каналов, проводимость по энергетическим зонам дефектов, по границам зерен и т.д.

Приложение внешнего поля и его проникновение в полупроводящую углеродную пленку при малой ее толщине вызывает наклон энергетических зон на протяжении всего слоя. В нашем случае особо малых толщин пленок и сильных полей реализуется ситуация, когда дно зоны проводимости в приповерхностной области оказывается ниже уровня Ферми системы, т.е. образуется сильно вырожденная область. При этом основной вклад в ток автоэмиссии дадут следующие группы электронов (рис. 8, *b*).

1) Туннельно прошедшие тонкий полупроводниковый слой без потерь энергии с уровня Ферми вольфрамовой подложки, при малом значении электронного сродства слоя эти электроны пройдут над барьером на границе раздела пленка/вакуум („эффективное“ отрицательное электронное сродство).

2) Эта группа электронов выходит в вакуум из зоны проводимости. Чем сильнее наклон зон, тем более широкий максимум в распределении по энергии будет соответствовать этой составляющей полного эмиссионного тока. Поставка носителей заряда из металла в зону проводимости пленки может осуществляться а) электронами первой группы, испытавшими рассеяние при движении через зону проводимости на тепловых колебаниях решетки или на дефектах структуры; б) электронами валентной зоны, перешедшими в зону проводимости в результате эффекта Зиннера при сильном наклоне энергетических зон; в) электронами, попавшими в зону проводимости через локальные состояния или энергетические зоны дефекта как при зиннеровской эмиссии, так и из вольфрамовой подложки.

Заключение

В работе исследованы тонкие вольфрамовые острия, покрытые алмазоподобными пленками, напыленными методом ионно-лучевого осаждения. Полученные алмазопокрываемые автокатоды исследованы методами полевой эмиссионной спектроскопии и полевой эмиссионной микроскопии. Данные по ВАХ эмиссионного тока показали, что алмазоподобное покрытие на вольфрамовом острие снижает чувствительность эмитирующей поверхности к адсорбции остаточных газов, в результате чего увеличивается долговременная стабильность эмиссионных характеристик. На основе экспериментально полученных энергетических распределений эмитированных электронов предложена зонная диаграмма системы вольфрамовое острие/алмазоподобная пленка, позволяющая качественно объяснить полученные результаты по

энергетическим распределениям эмитированных электронов. Точное количественное рассмотрение требует учета различных механизмов рассеяния электронов в пленке и выхода их в вакуум.

Список литературы

- [1] *Zhu W., Kochanski G.P., Jin S.* // Science. 1998. Vol. 282. P. 1471–1477.
- [2] *Davis G.* The Properties and Growth of Diamond. London, 1994. 325 p.
- [3] *Himpsel F.J., Knapp J.A., Van Vechten J.A.* et al. // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 20. P. 624–631.
- [4] *Zhu W., Kochanski G.P., Jin S.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. Vol. 14. P. 2011–2019.
- [5] *Xu N.S., Tzeng Y., Latham R.V.* // J. Phys. D. 1994. Vol. 27. P. 1988–2005.
- [6] *Geis M.W., Twichell J.S., Macaulay J.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. P. 1328–1332.
- [7] *Chuang F.Y., Sun C.Y., Cheng H.F.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 68. P. 1666–1679.
- [8] *Myers A.F., Camphausen S.M., Cuomo J.J.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. Vol. 14. P. 2024–2027.
- [9] *Cutler P.H., Huang Z.-H., Miskovscy N.M.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. Vol. 14. P. 2020–2025.
- [10] *Miskovscy N.M., Cutler P.H., Huang Z.-H.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1996. Vol. 14. P. 2037–2043.
- [11] *Cutler P.H., Miskovscy N.M., Lerner P.B.* // Extended Abstracts of the 2nd Intern. Vacuum Electron Source Conf. Tsukuba, 1998. P. 275–276.
- [12] *Пшеничнюк С.А., Юмагузин Ю.М., Бахтизин Р.З.* // ПТЭ. 1998. № 6. С. 143–144.
- [13] *Бахтизин Р.З., Лобанов В.М., Юмагузин Ю.М.* // ПТЭ. 1987. № 4. С. 246–249.
- [14] *Muller E.W.* // *Ergebn. Exact. Naturwissenschaften*, 1953. Vol. 27. P. 290–298.
- [15] *Комар А.П., Таланин Ю.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1956. Т. 10. С. 1137–1141.
- [16] *Choi W.B., Ding M.Q., Zhirnov V.V.* et al. // Technical Digest of the 10th Intern. Vacuum Microelectronic Conf. Kyongju, 1997. P. 527–529.
- [17] *Wojak G.J., Zhirnov V.V., Choi W.B.* et al. // *Ibid.* P. 146–148.