=ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИБОРЫ, МОДЕЛИ— И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

УДК 537.533.2

© В. Э. Птицын

АНОМАЛЬНАЯ ТЕРМОПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ С ПОВЕРХНОСТИ ZrO₂/W<100> НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ

Проведено исследование полевых эмиссионных свойств $ZrO_2/W<100>$ наногетероструктуры, образованной тонким (~ 10 нм) слоем ZrO_2 на поверхности острийного микрокристалла W<100>. Установлено, что при температуре вещества наногетероструктуры ~ 2000 К процесс эмиссии электронов возбуждается при низких значениях напряженности экстрагирующего (лапласова) поля (менее ~ 50 В/мкм). Показано, что в стационарном режиме электронной эмиссии с поверхности исследованной наногетероструктуры плотность эмиссионного тока может достигать аномально высоких значений (порядка ~ 10^8 A/см²). Предложена феноменологическая модель обнаруженного явления — аномальной термополевой эмиссии электронов с поверхности наногетероструктур вида проводник (металл)—тонкий слой диэлектрика.

введение

Как известно [1, 2], при воздействии на поверхность тугоплавкого металла электрического поля с напряженностью F_e от ~ 3.0 10⁷ В/см до $\sim 10^8$ B/см теоретическое значение плотности тока термополевой эмиссии (J_{TFE}) может варьироваться в пределах от ~ 10^4 A/cm² до ~ 10^9 A/cm². Однако на практике стационарный процесс термополевой эмиссии (TFE) уже при плотностях тока порядка $(10^{5}-10^{6})$ А/см² переходит в нестационарный, т. к. при взаимодействии с веществом сильных электрических полей (более ~ (4-5) 10⁷ В/см) в объеме вещества эмиттера и в его приповерхностном слое развиваются взаимосвязанные нестационарные термополевые процессы, такие как нагрев вещества протекающим током высокой плотности, огранка поверхности вершины микрокристалла эмиттера, термоактивированное испарение атомов, полевая ионизация испаряющихся нейтралей и ионная бомбардировка поверхности вещества эмиттера [3-6]. В этих условиях развивается неустойчивость процесса TFE, которая заканчивается фазовым переходом конденсированного вещества эмиттера в плотную плазму и вакуумным пробоем [5, 6]. (Заметим, что классическое явление термополевой эмиссии в статье обозначается ТЕ).

В силу указанных причин явление TFE практически не применяется для создания высокоинтенсивных стационарных источников электронов. В настоящее время TFE используется только в приборах растровой электронной микроскопии и установках электронной литографии, в которых источником электронов является так называемый Zr/W<100> Шоттки-катод [7]. Однако максимальное стационарное значение плотности тока эмиссии с поверхности Zr/W<100> Шоттки-катодов [7] не превышает ~ 10⁵ A/см², и соответственно пол-

ный ток эмиссии составляет менее ~ $2.0 \ 10^{-4} \ A$.

В настоящее время для реализации ряда научно-технологических проектов [8–14] необходимы интенсивные потоки электронов (с токами пучка от ~ 10^{-3} A до ~ 10^5 A) и с плотностью тока в потоке ~ (10^6-10^7) A/см². В связи с этим весьма актуальной представляется проблема создания новых высокостабильных источников электронов, эмиссионная способность¹⁾ которых существенно (на порядки величины) превосходила бы значения γ существующих TFE-источников электронов [8].

Отметим, что исследования возможностей создания источников электронов с высокой приведенной яркостью у ведутся уже сравнительно давно [3, 8, 15–18]. В результате проведенных исследований было показано, что полевые эмиссионные свойства низкоразмерных наноструктур (микрокристаллы CdS, алмазоподобные и углеродные пленки, углеродные нанотрубки и др.) обладают высокой эмиссионной способностью в условиях воздействия на вещество указанных наноструктур (НС) электрических полей с относительно низким уровнем пороговой напряженности поля (менее $\sim 5.0 \ 10^5 \ \text{B/cm}$). Вольтамперные характеристики (ВАХ) вакуумных диодов с полевыми эмиттерами на основе низкоразмерных НС не укладываются в рамки теории TFE. До настоящего времени природа особенностей (или аномалий) полевой эмис-

¹⁾ В настоящее время не существует общепринятого определения понятия "эмиссионная способность" источника электронов. В большинстве случаев по умолчанию под эмиссионной способностью источника электронов принято понимать плотность эмиссионного тока. По нашему мнению, для характеристики эмиссионной способности источника более корректно использовать известное определение физической величины, называемой "приведенной яркостью" (у, [A/(м² ср B])).

сии с поверхности низкоразмерных НС во многих аспектах остается неясной [18].

В следующих разделах работы приведены новые экспериментальные данные, демонстрирующие возможность формирования наноструктур с аномально высокой эмиссионной способностью, а также предложена модель, позволяющая дать адекватную интерпретацию наблюдающимся аномалиям процесса полевой эмиссии с поверхности низкоразмерных HC.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучались полевые эмиссионные свойства ZrO₂/W<100> наногетероструктуры (НГС), образованной слоем ZrO₂ на поверхности острийного микрокристалла (МК) W<100>. Исследования проводились для трех "состояний" поверхностного слоя ZrO₂ на вершине одного и того же МК W<100>: 1 — атомарно-чистая поверхность вершины МК W<100>; 2 — монослойное покрытие комплексами ZrO₂ и 3 — при толщине слоя ZrO₂ ~ 10 нм. Описание экспериментальной установки, технология формирования тонких диэлектрических слоев (ZrO₂) на поверхности вершины острийного микрокристалла W<100>, а также методика измерений термополевых эмиссионных свойств описаны в работах [19, 20].

Основные экспериментальные результаты показаны на рис. 1–3. Как представляется, содержание полученных результатов вполне понятно из подписей к соответствующим рисункам, на которых N_{t0} — плотность неионизованных локализованных состояний в пленке ZrO₂. Однако, т. к. на рис. 1–3 наряду с экспериментальными данными приведены и расчетные кривые, дополним подписи к рисункам соответствующими комментариями.

Показанные на вставках в рис. 1 эмиссионные изображения с точки зрения полевой эмиссионной микроскопии имеют существенные различия, которые заключаются в следующем. При толщине пленки ZrO₂, равной одному монослою (рис. 1, а), наибольший вклад (до ~ 70 %) в полный ток эмиссии вносит поток электронов, эмиттируемых с плоскости (100) W. При увеличении толщины пленки ZrO2 до ~ 10 нм эмиссионное изображение качественно изменяется (рис. 1, б). В этом состоянии $ZrO_2/W < 100 > H\Gamma C$ основной вклад (до ~ 80-90 %) в полный ток эмиссии вносят электроны, эмиттируемые в направлениях, перпендикулярных к граням типа {111} W. В результате эволюции эмиссионных свойств ZrO₂/W<100> структура эмиссионного изображения трансформируется к виду, показанному на рис. 1, б.

Кривые 1, 2 (рис. 2) получены из соответствующих экспериментальных кривых 1, 2 (рис. 1) на основании количественных оценок значений



Рис. 1. Зависимость тока эмиссии от напряженности поля на поверхности $ZrO_2/W<100>$ НГС для двух различных "состояний" поверхностного слоя НГС (экспериментальные данные): 1 — T = 2000 K, толщина слоя ZrO_2 равна одному монослою; 2 — T = 2000 K, толщина слоя ZrO_2 равна ≈ 10 нм.

а — эмиссионное изображение поверхности МК W<100>, покрытой монослоем ZrO₂;

б — структура эмиссионного изображения поверхности $ZrO_2/W<100>$ НГС (толщина слоя ZrO_2 равна ≈ 10 нм)

площади эмиттирующих участков поверхности ZrO₂/W<100> НГС по известным методикам полевой электронной и автоионной микроскопии [1, 21], дополненных электронно-микроскопическими измерениями геометрии вершины ZrO₂/W<100>.

На вставке в рис. 3 приведена характерная экспериментальная кривая, характеризующая зависимость тока эмиссии от температуры вещества ZrO₂/W<100>.

В заключение этого раздела важно отметить, что при толщине слоя ZrO_2 , равной ~ 10 нм, процесс эмиссии электронов при плотностях тока ~ $(10^7-10^8 \text{ A/cm}^2)$ отличается высокой стабильностью. Нестабильность эмиссионного тока не превышала ~ 0.2 % в течение нескольких (до 10) часов.

Таким образом, из приведенных экспериментальных данных следует, что при толщине слоя



Рис. 2. Зависимость плотности тока эмиссии от напряженности поля на поверхности $ZrO_2/W < 100 >$ HГС (экспериментальные (1, 2) и расчетные данные (3–6)). 1 — T = 2000 K, толщина слоя ZrO_2 равна одному монослою; 2 — T = 2000 K, толщина слоя ZrO_2 равна ≈ 10 нм; 3, 4, 5, 6 — T = 2000 K, $N_{10} \approx 10^{25}$ м⁻³, толщина слоя ZrO_2 равна ≈ 10 нм; 3 — для электронов, инжектированных в пленку ZrO_2 с граней типа {100}W по TE-механизму; 4 — для электронов, инжектированных в пленку ZrO_2 с граней типа {111}W по TE-механизму; 6 — для электронов, инжектированных в пленку ZrO_2 с граней типа {111}W по TFE-механизму; 6 — для электронов, инжектированных в пленку ZrO_2 с граней типа {111}W по TFE-механизму; 6 — для электронов, инжектированных в пленку ZrO_2 с граней типа {111}W по TFE-механизму; 6 — для электронов, инжектированных в пленку ZrO_2 с граней типа {111}W по TFE-механизму



Рис. 3. Расчетные (1–4) зависимости плотности тока инжекции (J_i) в пленку диэлектрика от температуры вещества $ZrO_2/W<100>$ НГС для различных (кристаллографических) направлений потоков инжекции из металла в пленку ZrO_2 и (на вставке) экспериментальная кривая (5) зависимости полного тока эмиссии от температуры вещества $ZrO_2/W<100>$ НГС при одном и том же фиксированном значении потенциала и напряженности экстрагирующего поля ($V_c = 6000$ В: $F_c \approx 1440$ В/мкм)

 $(V_e = 6000 \text{ B}; F_e \approx 1440 \text{ B/MKM}).$ $1 - N_{t0} \approx 10^{25} \text{ m}^{-3}, \tau \approx 10 \text{ нм}, инжекция$ электронов в направлении <111> W по механизму TFE; $2 - N_{t0} \approx 10^{25} \text{ m}^{-3}, \tau \approx$ $\approx 10 \text{ нм}, инжекция электронов в на$ правлении <111> W по механизму TE; $<math>3 - N_{t0} \approx 10^{25} \text{ m}^{-3}, \tau \approx 10 \text{ нм}, инжекция$ электронов в направлении <100> W по механизму TFE; $4 - N_{t0} \approx 10^{25} \text{ m}^{-3}, \tau \approx$ $\approx 10 \text{ нм}, инжекция электронов в на$ правлении <100> W по механизму TE;<math>5 - эксперимент, $\tau \approx 10 \text{ нм}$ ZrO₂, равной ~ 10 нм, активированный электрическим полем и нагревом вещества процесс эмиссии электронов с поверхности ZrO₂/W<100> HГС характеризуется рядом особенностей, которые не поддаются простой интерпретации в рамках известных теоретических представлений [1, 2] о туннельном механизме экстракции электронов с атомарно-чистой поверхности металлов или полупроводников под действием сильных электрических полей.

Для того чтобы отличать описанный выше процесс эмиссии электронов от классического явления TFE [1, 2] и для его классификации, введем для исследованного эмиссионного процесса специальную аббревиатуру — ATFE (Abnormal Thermal Field Emission). Отметим, что некоторые особенности ATFE такие, как низкий пороговый уровень напряженности поля возбуждения эмиссионного процесса и сравнительно слабая зависимость плотности тока от напряженности экстрагирующего поля наблюдались также и ранее в исследованиях полевых эмиссионных свойств MK CdS [3, 16], алмазоподобных углеродных пленок [18], а также углеродных нанотрубок [8].

МОДЕЛЬ ATFE

Модель построена на основе обобщения данных исследований полевых эмиссионных свойств низкоразмерных НС [3, 8, 16, 18]. Из этих данных, в частности, следует, что особенности (аномалии) процесса полевой эмиссии с поверхности таких НС в значительной мере определяются физикохимическими и структурными свойствами поверхностного слоя НС, который обычно представляет собой НГС, состоящую из высокопроводящей (металлической или полупроводниковой) подложки и тонкого диэлектрического слоя. Тонкий слой диэлектрика на поверхности подложки либо создается искусственно посредством современных технологических методов [18], либо образуется естественным путем в результате окисления поверхности НС [22].

Учитывая эти замечания, для построения модели ATFE с поверхности низкоразмерных HC реальный вакуумный диод моделировался 2D-структурой вида *металл—тонкая пленка диэлектрика*, находящейся в вакууме в однородном электростатическом поле напряженностью *F*_e. В модели полагалось:

 инжекция электронов из металла в свободную зону диэлектрика через межфазовую границу раздела (МФГ) раздела металл—диэлектрик может осуществляться как по механизму TFE, так и по термоэмиссионному (TE) механизму над барьером Шоттки; контакт металл—диэлектрик является запирающим [23] для электронов металла;

2) электрическое поле на интерфейсе металл—диэлектрик представляет собой суперпозицию внешнего (лапласова) поля (F_e), поля положительного пространственного заряда (ПЗ) ионизованных локализованных состояний в запрещенной зоне диэлектрика, а также поля ПЗ электронов, инжектированных в свободную зону диэлектрика;

 если концентрация электронов, инжектированных в пленку диэлектрика, меньше объемной концентрации ионизованных локализованных состояний, то полем ПЗ электронов, в первом приближении, можно пренебречь;

 ионизация локализованных состояний в пленке может осуществляться как посредством термополевого механизма, так и под действием электромагнитного излучения, поглощенного пленкой диэлектрика;

5) при малых толщинах диэлектрической пленки (порядка длины свободного пробега низкоэнергетических электронов) по отношению к процессу электрон-фононного рассеяния транспорт электронов в пленке осуществляется преимущественно по баллистическому механизму;

6) эмиттированный в вакуум поток электронов равен произведению вероятности туннелирования электронов через потенциальный барьер на МФГгранице диэлектрик—вакуум на инжектированный в диэлектрик поток электронов.

Распределение плотности пространственного заряда (ρ), образованного в результате термополевой ионизации локализованных состояний в запрещенной зоне диэлектрической пленки толщиной τ , аппроксимировалось функцией нормального распределения

$$\rho = \rho_0 \exp\left[-x^2/(\lambda^2 \tau^2)\right],$$
 (1)

где x ($x \le \tau$) — координата, отсчитываемая от МФГ металл—диэлектрик в направлении к МФГ диэлектрик—вакуум; λ — безразмерный параметр; $\rho_0 = qN_t/\varepsilon\varepsilon_0$. Здесь q — абсолютное значение заряда электрона; N_t — объемная плотность ионизованных локализованных состояний; ε — диэлектрическая проницаемость пленки; ε_0 — электрическая постоянная.

Решение уравнения Пуассона для потенциала поля $\varphi(x)$ в пленке с граничными условиями $\varphi|_{x=0} = 0; -\frac{d\varphi}{dx}\Big|_{x=\tau-0} = -\frac{F_e}{\varepsilon}$, где F_e — абсолютное значение напряженности поля на МФГ диэлектрик—вакуум (при $x = \tau + 0$), имеет вид

$$\varphi(x) = \frac{F_e}{\varepsilon} x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0 \cdot x + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \lambda \tau \rho_0$$

$$+\lambda^{2}\tau^{2}\frac{\rho_{0}}{2}\left[1-\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\lambda\tau}x\cdot\operatorname{erf}\left(\frac{x}{\lambda\tau}\right)+\exp\left(-\frac{x^{2}}{\lambda^{2}\tau^{2}}\right)\right)\right].$$
 (2)

Отметим, что уравнение (2) описывает распределение потенциала поля в пленке в так называемом приближении "нулевого тока" [2], т. е. в условиях, когда, согласно условию 3), ПЗ потока электронов не оказывает существенного влияния на распределение в пленке диэлектрика потенциала поля, созданного зарядом на внешних электродах, а также связанным зарядом в пленке. Данное приближение справедливо тогда, когда выполняется неравенство $N_t > n_e$, где n_e — концентрация электронов, инжектированных в пленку диэлектрика.

Плотность тока инжекции электронов из металла в пленку диэлектрика по механизму термотуннельной эмиссии (J_{TFE}) и по механизму TE (J_{TE}) над барьером Шоттки может быть описана следующими выражениями [23]:

$$J_{\text{TFE}} = \mathbf{A}^* \cdot T_s^2 \cdot \left(\frac{\pi E_{00}}{\mathbf{k}^2 T_s^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left[q\varphi_s + \frac{\phi_b}{\mathbf{ch}^2 \left(\frac{E_{00}}{\mathbf{k} T_s}\right)}\right]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \exp\left(-\frac{\phi_b}{E_0}\right) \cdot \exp\left(\frac{q\varphi_s}{E_1}\right), \tag{3}$$

где A^* — постоянная (Ричардсона), которая, вообще говоря, зависит от величины эффективной массы m^* , а также включает в себя квантовомеханический коэффициент отражения электронов от границы; T_s — температура вещества НГС; φ_s потенциал поверхности пленки на МФГ диэлектрик—вакуум; ϕ_b — высота потенциального барьера на МФГ металл—вакуум

$$\phi_b = \phi_m - \chi - \left[\frac{q^6 \cdot (\phi_m - \phi_d + q \cdot \varphi_s) \cdot N_t}{8\pi^2 \varepsilon^3 \varepsilon_0^3}\right]^{\frac{1}{4}}$$

 ϕ_m — работа выхода электрона из металла; χ — электронное сродство в пленке диэлектрика; ϕ_d — работа выхода электрона с поверхности диэлектрика;

$$E_{00} \equiv \frac{q\hbar}{4\pi} \left(\frac{N_t}{m^* \varepsilon \varepsilon_0} \right)^{1/2}; \qquad E_0 \equiv E_{00} \cdot \operatorname{cth} \left(\frac{E_{00}}{kT_s} \right);$$
$$E_1 \equiv E_{00} \cdot \left[\frac{E_{00}}{kT_s} - \operatorname{th} \left(\frac{E_{00}}{kT_s} \right) \right]^{-1};$$

h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана; *m*^{*} — эффективная масса электрона;

$$J_{\rm TE} = \mathbf{A}^* \cdot T_s^2 \cdot \exp\left(-\frac{\phi_b}{\mathbf{k}T_s}\right). \tag{4}$$

Значения $N_t(T_s, F_e)$ определялись по известному из физики полупроводников соотношению, определяющему зависимость концентрации ионизованных локализованных состояний от температуры и напряженности поля.

Для проведения численных расчетов по уравнениям (3) и (4) в качестве исходных параметров, характеризующих физико-химические и структурные свойства моделируемой НГС, были использованы данные работ [24-33]. С учетом этих замечаний при проведении расчетов использовался следующий ряд исходных значений: $\phi_m \approx 4.0$ эВ (для W(111)) [24]; $\phi_m \approx 4.5$ эВ (для W(100)) [24]; $\phi_d \approx$ ≈ 4.0 эВ (для ZrO₂) [24]; *m*^{*} ~ 0.5 *m*_e [32]; *χ* ≈ 3.0 эВ (для ZrO₂ [27]); толщина пленки диэлектрика принималась равной $\tau \approx 10$ нм; плотность неионизованных локализованных состояний (N_{t0}) в пленке ZrO₂ (по разным данным [28–30]) может составлять от $\approx 5.0~10^{24}~\text{м}^{-3}$ до $\approx 5.0~10^{25}~\text{m}^{-3}$; максимум плотности локализованных состояний расположен на глубине $E_d \approx 0.8$ эВ [26, 31] под дном зоны проводимости ZrO₂; согласно данным [27, 33], средняя длина свободного пробега электронов по отношению к электрон-фононному рассеянию в различных тонких оксидных пленках составляет от ~ 3 нм до ~ 10 (и более) нм. Вероятность туннелирования через МФГ диэлектрик-вакуум принималась равной прозрачности потенциального барьера, вычисленной в ВКБ-приближении [1, 2].

Результаты моделирования приведены на рис. 2, 3. Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Эмиссионная способность ZrO₂/W<100> НГС значительно (на ~ 3−4 порядка величины) выше, чем у Шоттки-катода (рис. 1 и 2; кривые 1 и 2).

2. В области сравнительно низких значений напряженности поля (F_e < 500 В/мкм) поток эмиссии с поверхности ZrO₂/W<100> НГС ($\tau \approx 10$ нм) формируется в основном из электронов, инжектированных в пленку ZrO₂ в результате процесса TE над барьером Шоттки с поверхности граней (100) и {111} МК W<100>. В соответствии с экспериментом (см. рис. 1, 2) при $F_e \ge 500$ В/мкм (когда прозрачность барьера становится равной 1 как для ТЕ-, так и для ТFE-электронов инжекции) ток эмиссии весьма слабо зависит от Fe. В этих условиях основной (до ~ 90 %) вклад в эмиссионный поток вносят электроны, инжектированные в пленку ZrO₂ по механизму TFE с плоскостей {111} W (рис. 2, кривая 6). Остальные ~ 10 % потока эмиссии составляют ТЕ-электроны, инжектированные в пленку ZrO₂ с грани (100) W.

3. Поведение расчетных кривых для зависимо-

сти плотности тока инжекции (J_i) от температуры (рис. 3, кривые 1–4) при фиксированном значении F_e определяется ростом напряженности поля на МФГ в процессе нагрева НГС (за счет увеличения плотности связанного ПЗ в условиях термополевой ионизации локализованных состояний в запрещенной зоне ZrO₂). Поведение экспериментальной кривой (рис. 3, кривая 5) на участке роста тока удовлетворительно согласуется с результатами моделирования. Наблюдающийся максимум на экспериментальной кривой (рис. 3, кривая 5), повидимому, обусловлен частичной компенсацией ПЗ локализованных состояний зарядом инжектированного потока электронов высокой плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложенная феноменологическая модель АТFE удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

2. АТFE обусловлено формированием в поверхностном слое низкоразмерной HC положительного связанного ПЗ высокой плотности.

3. В условиях АТFE поток эмиттированных с поверхности НГС в вакуум электронов формируется из электронов, инжектированных в пленку диэлектрика как по механизму ТЕ (над барьером Шоттки), так и по термотуннельному (TFE) механизму. Другими словами, физический механизм АТFE является комплексным и не сводится к механизму какого-либо одного из этих классических эмиссионных явлений.

4. Эмиссионные свойства ATFE — высокая эмиссионная способность и стабильность процесса, сравнительно невысокий уровень F_{e} , а также высокая плотность мощности (до ~ 10⁸ BT/см²) эмиссионного потока могут быть использованы [34] в области микро- и наноэлектроники, включая электронику больших мощностей для создания высокоинтенсивных стационарных источников электронов, а также в области энергетики для создания эффективных систем преобразования тепловой энергии в электрическую энергию.

5. Исследованная в работе $ZrO_2/W<100>$ НГС, как представляется, не является уникальной по своим физико-химическим и структурным свойствам. Для формирования новых НГС — эффективных АТFE-эмиттеров электронов (как на основе 1D и 2D структур, так и упорядоченных массивов НГС), обладающих априорно заданными эмиссионными свойствами (в частности, способных к АTFE тока высокой плотности при $T \approx 300$ K), необходимы дополнительные специальные исследования с привлечением современных методов моделирования процесса послойного эпитаксиального роста тонких диэлектрических пленок на поверхности переходных металлов (а также сильно легированных полупроводников n-типа) и методов "зонной инженерии" [35–37].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-08-33545-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Модинос А*. Авто-, термо- и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. 320 с.
- 2. Ненакаливаемые катоды / Ред. М.И. Елинсон. М.: Сов. Радио, 1974. 336 с.
- 3. *Птицын В.Э.* Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб.: ИАнП РАН, 1996.
- *Птицын В.Э.* К проблеме пробоя вакуумной электроизоляции // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55, № 6. С. 325.
- Ptitsin V.E. // Advances in imaging and electron physics / Ed. P.W. Hawkes. Academic Press, 2000. V. 112. P. 165.
- Dyke W.P., Dolan W.W. Advances in electronics. N.Y., 1956. V. 8. P. 88.
- Swanson L.W. and Schwindt G.A. Handbook of charged particle optics / Ed. by J. Orloff. CRC Press, Roca Raton, FL, 1999. 77 p.
- 8. *Гуляев Ю.В.* // Вестник РАН. 2003. Т. 73, № 5. С. 389.
- Brau C.A. High-brightness electron beams small free-electron lasers // Nucl. Instr. Meth. A. 1998. V. 407. P. 1–7.
- Tsai C.C., Foster C.A., Milora S.L. et al. Electron-beam rocket acceleration of hydrogen pellets // J. Vac. Sci. Technol. A. 1993. V. 11, N 4. P. 1252–1257.
- Klimenkov M., Matz W., Nepijko S.A., Lehman M. Crystallisation of Ge nanoclusters in SiO2 caused by electron irradiation in TEM // Nucl. Instr. Meth. B. 2001. V. 179, N 2. P. 209–214.
- 12. Patent WO 2005001492. 2005.
- Bernard J., Alonso J., Beier T. et al. Electron and positron cooling of highly charged ions in a cooler Penning trap // Nucl. Instr. Meth. A. 2004. V. 532, N 1-2. P. 224–228.
- 14. *Месяц Г.А.* Эктоны в вакуумном разряде: пробой, искра, дуга. М.: Наука, 2000. 424 с.
- 15. Spindt C.A., Brody J., Humphry L., Westerberg E.R. Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones // J. Appl. Phys. 1976. V. 47, N 12. P. 5248–5263.
- 16. Баскин Л.М., Птицын В.Э., Егоров Н.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. С. 1345.
- Lerner P., Cutler P.H., Miskovsky N.N. Theoretical analysis of field emission from a metal diamond cold cathode emitter // J. Vac. Sci. Techn. B. 1997. V. 15. P. 337–342.

НАУЧНОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, 2006, том 16, № 4

- 18. *Forbes R.G.* Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: hypotheses about emission mechanism // Solid-State Electronics. 2001. V. 45, N 6. P. 779–808.
- 19. Птицын В.Э., Максимов С.В. // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 4. С. 5–11.
- 20. Птицын В.Э., Бардин Б.В., Волкова Н.А. и др. Система автоматизации исследований эмиссионных свойств термополевых источников электронов // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 4. С. 3–9.
- 21. *Мюллер Э., Цонг Т.* Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. 360 с.
- 22. Цырлин Г.Э., Тонких А.А., Птицын В.Э. и др. Влияние сурьмы на морфологию и свойства массива Ge / Si(100)-квантовых точек // ФТТ. 2005. Т. 47, № 1. С. 58–62.
- 23. *Као К., Хуанг В.* Перенос электронов в твердых телах / Под ред. Г.Е. Пикуса. М.: Мир, 1984. Часть 1, 350 с.
- Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1981. 340 с.
- Sayan S., Ngyen N.V., Ehrstein J. et al. Structural, electronic, and dielectric properties of ultrathin zirconia films on silicon // Applied Physics Letters. 2005. V. 86, N 15. 152902 (3 pages).
- Houssa M., Stesmans A. and Heyns M.M. Model for the trap-assisted tunnelling current through very thin SiO2/ZrO2 gate dielectric stacks // Semicond. Sci. and Technol. 2001. V. 16, N 6. P. 427–432.
- Sayan S., Bartynsky R.A., Zhao X., Gusev E.P. et al. Valence and conduction band offsets of a ZrO2/SiOxNy/n-Si CMOS gate stack: A combined photoemission and inverse photoemission study // Phys. Stat. Sol. 2004. V. 241, N 10. P. 2246–2252.
- Chang J.P., Lin Y.-S., Berger S., Kepten A. et al. Ultrathin zirconium oxide films as alternative gate dielectrics // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19, N 6. P. 2137–2143.

- Chatterjee S., Nandi S.K., Maikap S. et al. Electrical properties of deposited ZrO2 films on ZnO/n-Si substrates // Semicond. Sci. Technol. 2003. V. 18, N 2. P. 92–96.
- 30. Goossens A., Vazquez M., Macdonald D.D. The nature of electronic states in anodic zirconium oxide films part 1: The potential distribution // Electrochemica Acta. 1996. V. 41, N 1. P. 35–45.
- Chakraborty S., Bera M.K., Dalapati G.K. et al. Leakage current characteristics and the energy band diagram of Al/ZrO2/Si0.3Ge0.7 hetero-MIS structures // Semicond. Sci. Technol. 2006. V. 21, N 4. P. 467–472.
- 32. Christenko V.A., Meerson E.E., Morokov Yu.N. Thermally assisted hole tunneling at the Au-Si3N4 interface and the energy-band diagram of metalnitride-oxide-semiconductor structures // Phys. Rev. B. 1997. V. 57, N 4. P. R2081–R2083.
- Ludeke R. Hot-electron effects and oxide degradation in MOS structures studied with ballistic electron emission microscopy // IBM J. Res. Develop. 2000. V. 44, N 4. P. 517–534.
- 34. *Птицын В.Э.* Новый высокоинтенсивный "точечный" источник электронов // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 4. С. 18–26.
- 35. Алфёров Ж.И. Двойные гетероструктуры: концепция и применения в физике, электронике и технологии (Нобелевские лекции по физике — 2000) // УФН. 2002. Т. 172, № 9. С. 1068–1086.
- 36. Алфёров Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии // Нано- и микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3–13.
- 37. Велихов Е.П. Наноэлектронные приборы и технологические процессы // Вестник РАН. 2003. Т. 73, № 5. С. 395.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 29.06.2006.

ABNORMAL THERMAL-FIELD EMISSION FROM THE ZrO₂/W<100> NANOHETEROSTRUCTURE SURFACE

V. E. Ptitsin

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper presents a study of field emission properties of a $ZrO_2/W<100>$ nanoheterostructure formed by a thin (~10 nm) ZrO_2 layer at the point W<100> microcrystal surface. It is found that at ~2000 K electron emis-

НАУЧНОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, 2006, том 16, № 4

sion in the nanoheterostructure material starts at low extracting (Laplace) field strengths (below ~50 V/ μ m). It is shown that in the stationary mode of electron emission from the nanoheterostructure surface, the emission current density may reach abnormally high values (about ~10⁸ A/cm²). A phenomenological model of the revealed effect — abnormal thermal-field electron emission from the surface of the conductor (metal)—thin dielectric layer type heterostructures is offered.