

УДК 537.533.2

© В. Э. Птицын

## ТЕРМОПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С ПОВЕРХНОСТИ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР

Проведен краткий обзор существующих представлений о физическом механизме "низковольтной" полевой эмиссии электронов с поверхности различных низкоразмерных наноструктур (НС) — микрокристаллов широкозонных полупроводников, углеродных нанотрубок и алмазоподобных пленок. Отмечено, что предложенные модели не позволяют дать адекватную интерпретацию результатам, полученным ранее в исследованиях "низковольтной" полевой эмиссии. Для выяснения физического механизма "низковольтной" полевой эмиссии электронов разработана и создана оригинальная нанотехнология формирования наногетероструктур (НГС), образованных тонким (~5–10 нм) слоем диэлектрика ( $ZrO_2$ ) на поверхности острых микрокристаллов W. Выполнено исследование полевых эмиссионных свойств  $ZrO_2/W$  НГС. Установлено, что при температуре вещества  $\sim 1900\text{ K} < T < \sim 2100\text{ K}$   $ZrO_2/W$  НГС характеризуется аномально высокой приведенной яркостью (до  $\sim 10^{10}$  А/(м<sup>2</sup>·ср·В)) и высокой стабильностью полевых эмиссионных свойств. Показано, что возбуждение термополевой эмиссии с поверхности  $ZrO_2/W$  НГС происходит при относительно низких значениях (менее 50 В/мкм) напряженности поля. Отмечено, что функциональная зависимость плотности тока эмиссии от напряженности поля на поверхности исследованной НГС не согласуется с общепризнанной теорией явления термополевой эмиссии электронов с поверхности гомогенных веществ (металлов и полупроводников n-типа). На основании проведенных исследований высказано предположение о том, что независимо от структурных особенностей вещества и морфологии НС механизм явления "низковольтной" полевой эмиссии с поверхности НС различной размерности обусловлен процессами формирования в приповерхностном слое наноструктуры связанного пространственного положительного заряда. Отмечено, что уникальные термополевые эмиссионные свойства исследованных НГС могут использоваться как для создания высокоинтенсивных "низковольтных" источников электронов, так и высокоэффективных систем преобразования тепловой энергии в электрическую энергию.

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, вследствие малых линейных размеров (порядка  $\sim 10$  нм) и высокого структурного совершенства низкоразмерные наноструктуры (такие как углеродные нанотрубки, алмазоподобные и углеродные пленки; квантовые точки, ямы и проволоки) являются весьма перспективными физическими объектами для создания нового поколения интенсивных стационарных полевых<sup>1)</sup> ис-

точников электронов (точечных, многоострийных и планарных (2D)) для многочисленных приложений как в области микро- и нанoeлектроники, так и электроники больших мощностей [1–5].

В результате проведенных ранее исследований полевых эмиссионных свойств микрокристаллов (МК) широкозонных полупроводников (CdS), алмазоподобных пленок и углеродных нанотрубок было установлено [1–3], что процесс интенсивной эмиссии электронов с поверхности указанных наноструктур (НС) возбуждается при весьма низких ("пороговых") значениях напряженности поля ( $F_{c1}$ ) на межфазовой границе (МФГ) раздела (поверхность НС—вакуум) (менее 50 В/мкм). Эта особенность полевой эмиссии с поверхности некоторых НС представляет значительный практический интерес с точки зрения возможности создания нового класса интенсивных "низковольтных" (менее  $10^2$ – $10^3$  В) полевых источников электронов, а также дисплеев [1–3].

Однако процесс полевой эмиссии с поверхности низкоразмерных НС является весьма неста-

<sup>1)</sup> В тексте статьи словом "полевой" характеризуются процессы, протекающие при воздействии электростатического поля на вещество наноструктуры (или наногетероструктуры) при температуре  $T \leq 300\text{ K}$ ; причем в этих условиях процесс эмиссии электронов с поверхности вещества может как иметь, так и не иметь место. Если же в условиях полевого воздействия температура вещества  $T \geq 300\text{ K}$  и фактор теплового воздействия на вещество нельзя игнорировать, то в широком смысле такие процессы именуется как "термополевые". В тех случаях, когда речь идет о конкретных классических полевых эмиссионных явлениях, таких как Шоттки- (Schottky) эмиссия, автоэлектронная эмиссия, термоавтоэлектронная эмиссия, а также термоэмиссия, в тексте будут использоваться распространенные в англоязыч-

ной литературе аббревиатуры — соответственно SE, FE, TFE, TE.

бильным, а эмиссионные свойства одной и той же (по своей морфологии) НС в значительной мере зависят как от технологических методов ее формирования, так и от физических условий проведения экспериментов [2]. В силу указанных причин низкоразмерные НС пока не нашли широкого практического применения в качестве низковольтных полевых источников электронов. Природа указанных особенностей полевых эмиссионных свойств НС в значительной мере пока остается неясной.

В литературе представлены три основные точки зрения на механизм возбуждения процесса полевой эмиссии с поверхности НС при низких значениях  $F_{el}$  [2, 3].

Описания, по-видимому, впервые сделанных наблюдений эффекта полевой эмиссии электронов при низких значениях  $F_{el}$  даны в [3, 6]. Обнаруженный эффект был объяснен [3] формированием связанного пространственного заряда (ПЗ) на локализованных состояниях в запрещенной зоне микрокристаллов CdS. Позднее аналогичная точка зрения для 2D НС на основе алмазоподобных и углеродных пленок была высказана в [7]. В ряде работ низкий уровень  $F_{el}$  для алмазоподобных и углеродных пленок связывается с отрицательным электронным средством, а также с наличием субмикронных каналов ("включений") высокой проводимости в диэлектрической пленке [2].

В дополнение к сказанному отметим, что возбуждение процесса полевой эмиссии электронов с поверхности низкоразмерных НС существенно зависит [2] от технологических методов получения НС, толщины диэлектрической пленки, причем  $F_{el}$  может варьироваться в широких пределах от  $\sim 5.0$  до  $\sim 10^3$  В/мкм.

Таким образом, исходя из известных литературных данных, можно констатировать, что на сегодняшний день закономерности и особенности полевых эмиссионных свойств НС различной размерности и морфологии во многих аспектах остаются неясными и пока не имеют адекватной интерпретации. Более того, до настоящего времени нет определенного ответа на, казалось бы, весьма "простой" вопрос фундаментального характера, а именно: что же является основной физической причиной наблюдаемых особенностей (аномалий) в явлении "низковольтной" полевой эмиссии с поверхности НС и обусловлены ли эти аномалии физико-химическими и структурными свойствами объема НС или же определяющим фактором являются только свойства поверхностного слоя НС?

В связи с описанным выше положением вещей цель настоящей работы состояла в проведении специальных исследований, которые бы позволили получить дополнительные данные, проясняющие физический механизм низковольтной полевой эмиссии электронов с поверхности низкоразмерных НС.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

При постановке задачи исследований мы исходили из того, что любую НС можно формально рассматривать как суперпозицию двух взаимосвязанных подсистем: 1) исходного ("материнского") гомогенного вещества НС и 2) приповерхностного слоя НС.

Очевидно, что приповерхностный слой НС по своим физико-химическим и структурным свойствам в общем случае может как существенно отличаться от материнского вещества НС (в частности, вследствие адсорбции на поверхности НС атомов (молекул) из окружающей НС газовой (воздушной) среды или же в результате специального направленного выращивания тонкой пленки), так и быть тождественным гомогенному материнскому веществу НС. Данный подход позволяет упростить описание объекта исследований и условно рассматривать любую НС как НГС с двумя МФГ раздела.

В рамках предложенного методологического подхода удобно ввести безразмерный параметр  $\theta \equiv \tau/\delta$ , где  $\tau$  — толщина приповерхностного слоя, состоящего из атомов или молекул вещества заданного химического состава,  $\delta$  — толщина монослоя этого же вещества. Тогда при  $\theta = 0$  НГС "вырождается" либо в НС с атомарно-чистой поверхностью (в частности, это может быть острый микрокристалл (МК) или единичная квантовая точка, проволока, углеродная нанотрубка и др.), либо в атомарно-чистую поверхность подложки (если в качестве НГС рассматривать 2D-структуры, например, алмазоподобные или углеродные тонкие пленки, выращенные на поверхности проводящей подложки). Очевидно также, что при  $\theta = 0$  обе МФГ "вырождаются" в единственный потенциальный барьер на границе раздела (вещество НС—вакуум) и соответственно процесс полевой эмиссии с поверхности НС должен описываться известными закономерностями для полевых эмиссионных явлений FE, SE или TFE [8]. Следующий частный случай, который следует специально отметить, соответствует  $\theta = 1$ . Это состояние поверхностного слоя НГС примечательно тем, что полевые эмиссионные свойства систем (атомарно-чистая поверхность металла (полупроводника)—монослой адсорбата) широко исследовались ранее и по этому вопросу к настоящему времени накоплен и систематизирован значительный объем научных данных [9, 10].

Таким образом, если в качестве объекта исследований выбрать НГС с априорно известными полевыми эмиссионными свойствами при  $\theta = 0$  и  $\theta = 1$ , то такой выбор дает возможность провести как количественное, так и качественное сопоставление полевых эмиссионных свойств одной и той же НГС в трех различных "состояниях" ее поверх-

ностного слоя, т. е. при  $\theta = 0$ ,  $\theta \approx 1$  и  $\theta \gg 1$ , и соответственно ответить на вопрос о соотношении влияния факторов "объема" и "поверхности" НС на полевые эмиссионные свойства НС.

Принимая во внимание вышеизложенное, в качестве объекта исследований была выбрана  $ZrO_2/W$  НГС. Роль подложки в исследованной НГС играл острый МК W с радиусом закругления вершины от  $\sim 0.2$  до  $\sim 0.5$  мкм.

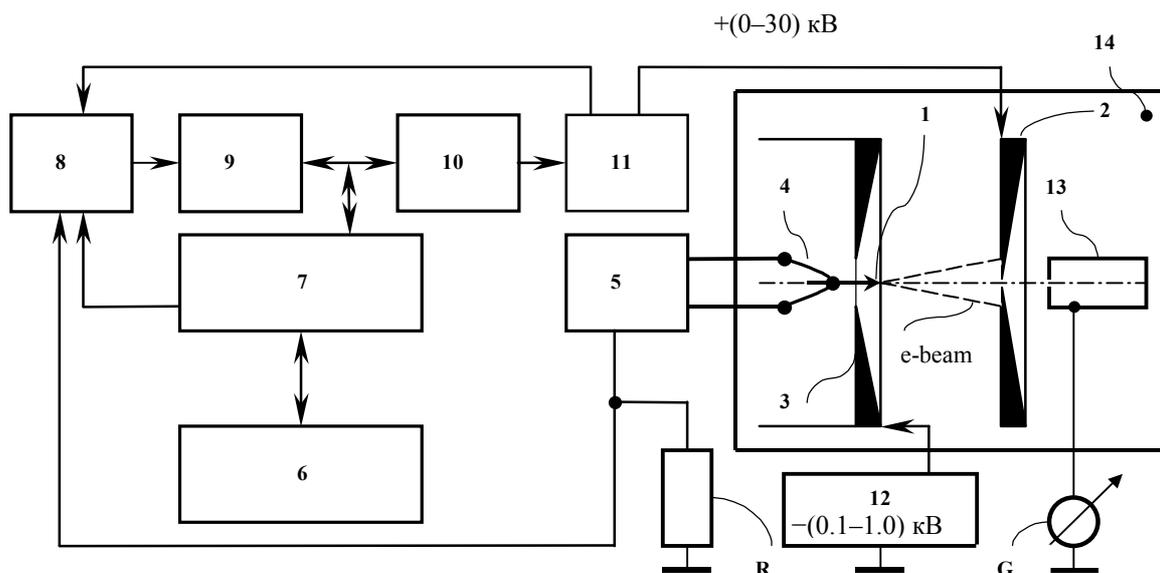
При выборе объекта исследований было учтено, что термополевые эмиссионные свойства как исходного МК W с атомарно-чистой поверхностью, так и НГС (монослой  $ZrO_2$  на поверхности МК W) хорошо изучены [10, 11].

В дополнение к сказанному выше отметим, что в последние годы проводились интенсивные исследования физико-химических и структурных свойств тонких оксидных пленок переходных металлов с высокой диэлектрической проницаемостью, и в частности  $ZrO_2$ , которые рассматриваются в качестве перспективных материалов для замены пленок  $SiO_2$  в элементной базе приборов и

устройств микро - и наноэлектроники. По этому вопросу получен значительный объем научных данных [4, 12–18].

Для проведения исследований при  $\theta \gg 1$  толщина пленки задавалась, исходя из следующих соображений. Прежде всего геометрическая толщина пленки  $ZrO_2$  должна быть соизмерима (или близка) к характерным значениям толщин алмазоподобных или углеродных пленок, при которых аномалии полевых эмиссионных свойств проявляются в наибольшей мере [2]. Согласно [2],  $\tau$  составляет от  $\sim 2$  до  $\sim 25$  нм. Также принималось во внимание, что исследования физико-химических и структурных свойств оксидных пленок переходных металлов проводились для диапазона толщин пленок от  $\sim 1-2$  до  $\sim 15$  нм [4, 12–18]. Для проведения исследований выбирались промежуточные значения толщин пленки, а именно  $\tau \sim 5-10$  нм.

В ходе всего цикла экспериментов как микрогеометрия исследуемого объекта, так и макрогеометрия полезадающих электродов (в пределах погрешности) оставалась строго фиксированной.



**Рис. 1.** Блок-схема автоматизированного модуля экспериментальной установки для исследования полевых эмиссионных свойств НГС.

1 —  $ZrO_2/W<100>$  острый эмиттер; 2 — экстрагирующий электрод (коллектор), покрытый слоем люминофора; 3 — супрессорный электрод; 4 — дужка из поликристаллической W-проволоки (диаметром 0.127 мм); 5 — стабилизированный источник постоянного тока для нагрева W-дужки; 6 — компьютер; 7 — процессор; 8 — коммутатор напряжения; 9 — аналого-цифровой преобразователь; 10 — цифро-аналоговый преобразователь; 11 — стабилизированный высоковольтный источник напряжения (НВ 30/Р); 12 — стабилизированный источник напряжения, задающий потенциал супрессора; 13 — цилиндр Фарадея для измерения тока в приосевой части пучка; 14 — камера сверхвысоковакуумной установки; G — гальванометр; R — резистор

Следует отметить, что неизменность микро- и макрогеометрии (т. е. соответственно объекта исследований и системы полезадающих электродов) в процессе измерений полевых эмиссионных свойств НГС является необходимым условием для корректной интерпретации результатов, полученных методами полевой электронной микроскопии.

## МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Формирование  $ZrO_2/W$  НГС, а также исследование полевых эмиссионных свойств проводились в физико-технологической установке, состоящей из двух модулей:

- 1) технологического модуля (ТМ) для формирования исходной НС и НГС и
- 2) автоматизированного модуля (АМ) для исследования эмиссионных свойств НГС.

Описание ТМ-установки приведено в [19]. После выполнения технологических операций НГС устанавливалась на оси АМ-установки (посредством поворота оси НГС на заданный угол). Блок-схема АМ показана на рис. 1. При проведении измерений рабочая температура ( $T_s$ ) вещества НГС задавалась посредством пропускания определенного тока накала через поликристаллическую W-проволоку ("дужку") (4). Разность потенциалов (до 30 кВ) между коллектором (2) и НГС (1) формировалась высокостабилизированным источником напряжения (11), на вход которого подавалось управляющее напряжение (в пределах от 0 до 10 В). Для измерения полного тока эмиссии использовался калиброванный прецизионный резистор (R). Процессор (7), аналого-цифровой преобразователь (9), цифро-аналоговый преобразователь (10) и коммутатор напряжения (8) сопрягались с управляющим компьютером (6) при помощи интерфейсного канала RS232 на выходе COM-порта компьютера. Укажем, что цифро-аналоговый преобразователь (10) предназначен для формирования управляющего напряжения высоковольтного источника (11) в диапазоне от 0 до 10 В, а аналого-цифровой преобразователь через коммутатор напряжения (8) производит как измерение тока эмиссии (посредством преобразования падения напряжения на резисторе R в цифровой код), так и измерение напряжения высоковольтного источника (11). Программное обеспечение работает в средах Windows 98 и Windows XP. Более подробное описание АМ приведено в [20].

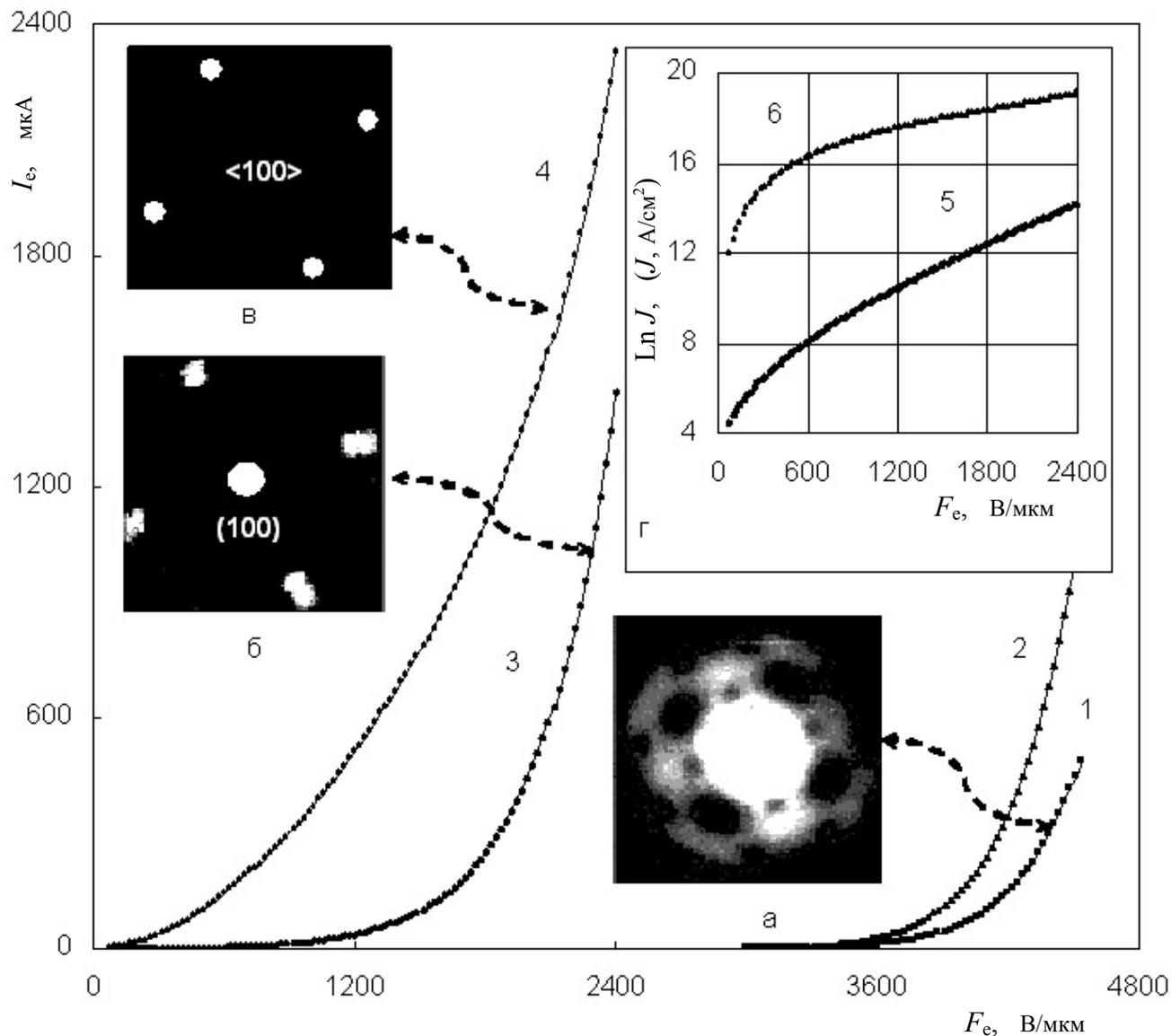
Эпитаксиальный рост слоев  $ZrO_2$ , формирование топологии  $ZrO_2/W$  НГС [19, 20], а также исследования полевых эмиссионных свойств сформированных НГС проводились в сверхвысоком вакууме ( $\sim 10^{-7}$  Па).

Основные экспериментальные результаты представлены на рис. 2–5. На рис. 2 приведены

вольт-амперные характеристики (ВАХ) для различных "состояний" приповерхностного слоя  $ZrO_2/W<100>$  НГС (кривые 1–4) и соответствующие эмиссионные изображения эмитирующей поверхности  $ZrO_2/W<100>$  НГС (рис. 2, а, б, в). На вставке (рис. 2, г) приведены кривые зависимости плотности тока эмиссии от напряженности экстрагирующего поля для двух "состояний" поверхности НГС:  $\theta = 1$  и ( $\tau \sim 10$  нм). Отметим, что для построения кривых 1–6 (рис. 2) предварительно (с помощью известной методики обработки ВАХ для процесса FE [8]) определялось численное значение так называемого  $\beta$ -фактора, который является коэффициентом пропорциональности в соотношении:  $F_e = \beta V_e$ , где  $F_e$  — среднее (или эффективное) значение напряженности поля на скругленно-сглаженной высокотемпературным прогревом (при  $T_s \sim 2500$ – $3000$  К) атомарно-чистой поверхности МК при заданном значении экстрагирующего потенциала ( $V_e$ ). Найденное значение  $\beta$ -фактора использовалось затем при построении кривых 1–6 (рис. 2). Кривая 1 на этом рисунке соответствует исходному состоянию НГС, когда поверхность МК  $W<100>$  является атомарно-чистой. Соответствующее этому состоянию эмиссионное изображение приведено на рис. 2, а. Кривая 2 является ВАХ для атомарно-чистой поверхности МК  $W<100>$  при температуре  $T \sim 2000$  К. Кривые 1, 2 (рис. 2) описываются известными аналитическими зависимостями для классических явлений FE и TFE [8]. Измеренные ВАХ (рис. 2, кривые 1, 2) использовались в дальнейшем для количественного сопоставления с ВАХ для  $ZrO_2/W<100>$  НГС (при  $\theta \approx 1$  и  $\tau \sim 10$  нм). Кривая 3 (рис. 2) является ВАХ  $ZrO_2/W<100>$  НГС, когда толщина слоя  $ZrO_2$  примерно равна одному монослою. Соответствующее этому состоянию НГС эмиссионное изображение приведено на рис. 2, б. Сравнив кривые 1, 2 с кривой 3, легко видеть, что (как принято считать [10]) вследствие уменьшения работы выхода эмитирующей поверхности от  $\sim 4.5$  до  $\sim 3.0$  эВ происходит "смещение" ВАХ в область более низких пороговых значений напряженности поля  $F_{e1}$ . Отметим, что кривая 3 на рис. 2 представляет собой ВАХ так называемого Шоттки- (Schottky) катода, а поведение этой кривой описывается известным выражением для SE (или, более корректно, для расширенной (Extended) Шоттки-эмиссии (ESE) [10]).

При увеличении толщины слоя  $ZrO_2$  до  $\sim 10$  нм был обнаружен ряд существенных изменений в физике эмиссионного процесса (см. рис. 2, кривая 4, и рис. 2, в).

Если говорить о качественных изменениях, то прежде всего следует отметить, что при вариации температуры вещества НГС эмиссионный процесс утрачивает свойственную явлениям TE, SE, ESE



**Рис. 2.** Зависимость тока эмиссии от напряженности поля на поверхности  $ZrO_2/W<100>$  НГС для трех различных "состояний" поверхностного слоя НГС.

а — эмиссионное изображение исходной атомарно-чистой поверхности МК  $W<100>$ ; б — эмиссионное изображение поверхности МК  $W<100>$ , покрытой монослоем  $ZrO_2$ ; в — эмиссионное изображение поверхности  $ZrO_2/W<100>$  НГС (толщина слоя  $ZrO_2$  равна  $\approx 10$  нм).

г — зависимости плотности эмиссионного тока от напряженности поля на межфазовой границе ( $ZrO_2$ —вакуум): 5 —  $ZrO_2/W<100>$  НГС,  $T = 2000$  К,  $\tau/\delta \approx 1$ ,  $r = 0.4$  мкм,  $\beta = 2400$  см $^{-1}$ ; 6 —  $ZrO_2/W<100>$  НГС,  $T = 2000$  К, толщина слоя  $ZrO_2$  равна  $\approx 10$  нм,  $r = 0.4$  мкм,  $\beta = 2400$  см $^{-1}$ .

1 — ВАХ МК  $W<100>$  ( $T = 300$  К,  $r = 0.4$  мкм,  $\beta = 2400$  см $^{-1}$ );

2 — ВАХ МК  $W<100>$  ( $T = 2000$  К,  $r = 0.4$  мкм,  $\beta = 2400$  см $^{-1}$ );

3 — ВАХ  $ZrO_2/W<100>$  НГС ( $T = 2000$  К,  $r = 0.4$  мкм,  $\beta = 2400$  см $^{-1}$ , толщина слоя  $ZrO_2$  равна одному монослою);

4 — ВАХ  $ZrO_2/W<100>$  НГС ( $T = 2000$  К,  $r = 0.4$  мкм,  $\beta = 2400$  см $^{-1}$ , толщина слоя  $ZrO_2$  равна  $\approx 10$  нм)

и TFE монотонную зависимость эмиссионной способности<sup>2)</sup> вещества эмиттера от температуры [8].

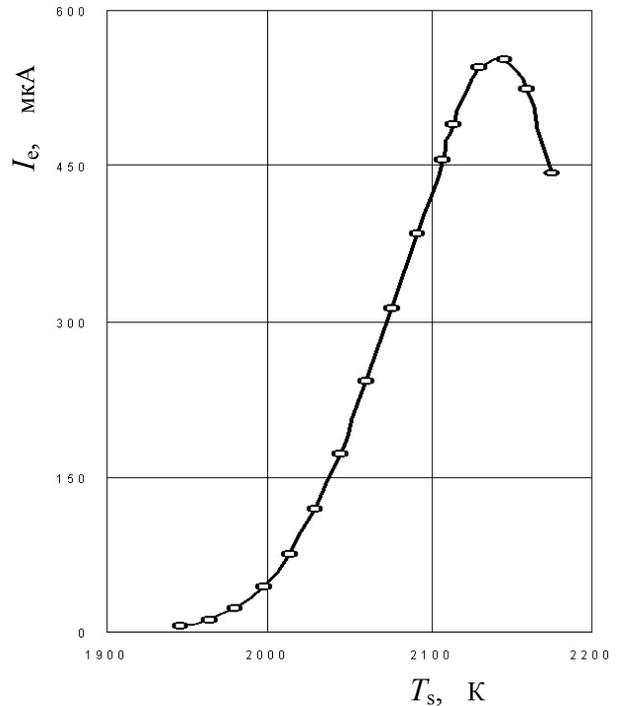
Оказалось (рис. 3), что при заданных фиксированных значениях потенциала экстракции  $V_e$  и потенциала супрессорного электрода  $V_s$  вещество НГС проявляет селективную "восприимчивость" к тепловому воздействию. Из рис. 3 видно, что интервал тепловой восприимчивости  $ZrO_2/W<100>$  НГС является весьма узким  $\Delta T \approx 2000 \pm 100$  К.

Следующее качественное изменение состоит в трансформации изображения эмитирующей поверхности при изменении толщины слоя  $ZrO_2$  от монослоя до значений  $\sim 10$  нм (см. рис. 2, б и в). Сравнивая эмиссионные изображения для различных состояний НГС, легко видеть, что в условиях эмиссии с поверхности  $ZrO_2/W<100>$  НГС интенсивная эмиссия электронов имеет место только с поверхности локальных участков, прилегающих к вершине трехгранного тетраэдрического угла в направлениях  $W$  [111]. Кроме того, необходимо отметить, что угол расходимости потоков электронов, эмитированных в направлениях  $W$  [111] (см. рис. 2, в), оказывается значительно меньшим (по нашим оценкам, в 2–3 раза), чем у центрального потока электронов, экстрагированного с плоскости (100)  $ZrO_2/W<100>$  в режиме Шоттки-эмиссии (см. рис. 2, б).

Что касается количественных изменений, то здесь следует выделить следующие характерные особенности. Во-первых, ВАХ  $ZrO_2/W<100>$  НГС (кривая 4, рис. 2) "сдвигается" в область еще более низких значений  $F_{el}$  (менее  $\sim 50$  В/мкм) и, во-вторых, функциональная зависимость полного тока эмиссии ( $I_e$ ) от напряженности поля  $F_e$  имеет вид степенной функции  $I_e \propto F_e^n$  ( $n \approx 2 \pm 0.3$ ) и, следовательно, не подчиняется известным классическим закономерностям TE, SE, ESE или же TFE. В условиях, когда на вершине МК  $W<100>$  сформирован тонкий слой  $ZrO_2$ , полный ток эмиссии с поверхности  $ZrO_2/W<100>$  НГС (рис. 2, кривая 4) значительно превосходит полный ток эмиссии с поверхности Шоттки-катода (рис. 2, кривая 3). Практически же, соотношение между полными максимальными стационарными токами эмиссии для состояний ( $\theta \approx 1$  и  $\tau \approx 10$  нм) достигает 10 и более крат.

Однако наиболее отчетливо возрастание эмиссионной способности  $ZrO_2/W<100>$  НГС видно из

<sup>2)</sup> 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  $\gamma$  ( $[\gamma] \equiv A/(m^2 \cdot sr \cdot V)$ ).



**Рис. 3.** Зависимость тока эмиссии с поверхности  $ZrO_2/W$  НГС от температуры при фиксированном значении экстрагирующего потенциала ( $V_e = 6000$  В). ( $ZrO_2/W$  НГС образована тонким слоем ( $\sim 10$  нм)  $ZrO_2$  на поверхности МК  $W<100>$ )

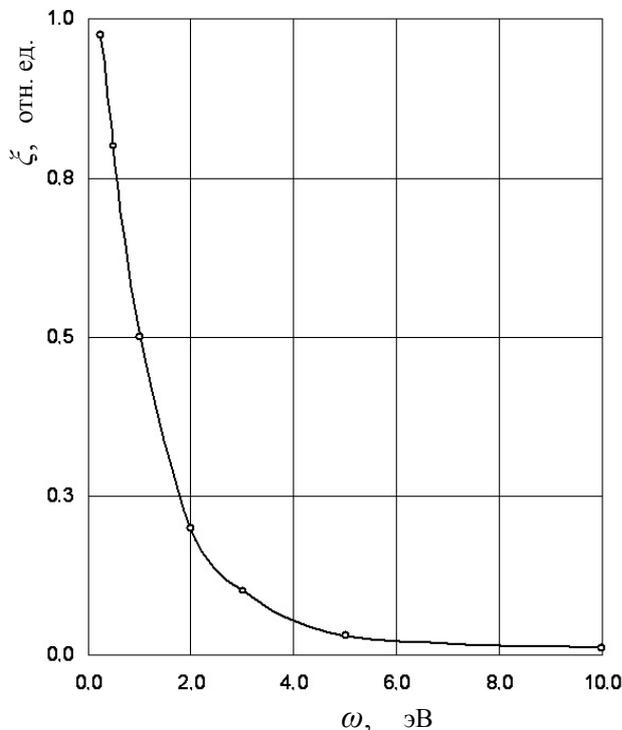
рис. 2, г, на котором для сравнения приведены кривые, полученные в результате оценочных расчетов плотности тока эмиссии как для поверхности НГС с монослойным покрытием (кривая 5), так и после образования тонкой ( $\sim 10$  нм) диэлектрической пленки  $ZrO_2$  (кривая 6). Численные данные для плотности тока (рис. 2, г, кривые 5 и 6) легко пересчитать в значения  $\gamma$ . Оказалось, что  $\gamma$  для  $ZrO_2/W<100>$  НГС более чем на два порядка величины превышает максимальное значение приведенной яркости Шоттки-катода, которая, согласно [10], составляет  $\gamma \sim 10^8$  А/( $m^2 \cdot sr \cdot V$ ).

Наряду с измерениями ВАХ в различных "состояниях" поверхностного слоя  $ZrO_2/W<100>$  НГС были выполнены измерения, позволяющие получить количественную оценку распределения по начальной энергии ( $\omega$ ) электронов, эмитированных с поверхности НГС при  $\tau \sim 10$  нм. С этой целью для фиксированных значений температуры НГС и потенциала экстракции ( $V_e$ ) проводились измерения зависимости  $I_e = f(V_s)$ . Затем для полученной экспериментальной кривой находилось аналитическое выражение для функции аппроксимации, которая после дифференцирования и нор-

мирования преобразовывалась в кривую  $\xi(\omega) = \alpha f' / I_e$ , где  $\alpha$  — коэффициент нормировки. Типичная кривая  $\xi(\omega)$  приведена на рис. 4. Из вида этой кривой следует, что основной вклад (до  $\sim 80\%$ ) вносят электроны с начальной энергией менее  $\sim 5.0$  эВ. Зондовые измерения величин тока в направлениях W [111] (рис. 2, в) показали, что в пределах погрешности токи эмиссии в каждом из четырех пучков равны между собой, а суммарный ток эмиссии в указанных направлениях составляет до  $\sim (85-90)\%$  от полного тока эмиссии.

На заключительной стадии экспериментов для  $ZrO_2/W<100>$  НГС (при  $\tau \approx 10$  нм) проводились измерения стабильности эмиссионных свойств НГС. Результаты автоматизированных измерений зависимости полного тока эмиссии от времени показаны на рис. 5. Из полученных данных следует, что при полном токе эмиссии  $\sim 10^{-3}$  А ( $\gamma \sim 10^{10}$  А/(м<sup>2</sup>·ср·В)) нестабильность полного эмиссионного тока с поверхности  $ZrO_2/W<100>$  НГС не превышает  $\sim 0.2\%$  в течение нескольких часов. Отметим, что для Шоттки-катодов этот параметр составляет  $\sim 1.0\%$  [11].

Помимо исследований полевых эмиссионных свойств  $ZrO_2/W<100>$  НГС также проводились исследования свойств  $ZrO_2/W<111>$  НГС. Как и следовало ожидать, изменение кристаллографической



**Рис. 4.** Функция  $\xi$ , характеризующая распределение эмитируемых электронов по полной начальной кинетической энергии  $\omega$

ориентации МК W не привело к сколько-нибудь существенному изменению основных закономерностей в явлении термополевой эмиссии по сравнению с описанными выше для  $ZrO_2/W<100>$  НГС.

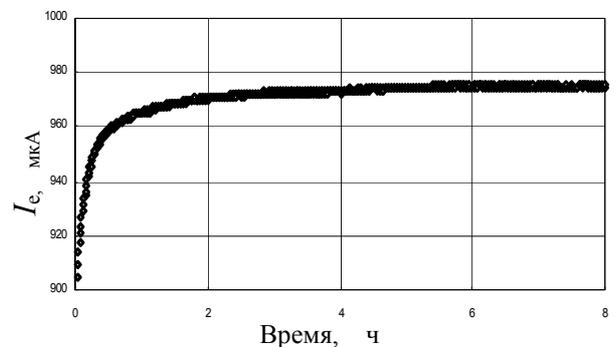
### ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше результаты исследований эмиссионных свойств  $ZrO_2/W$  НГС не поддаются адекватной интерпретации в рамках существующих представлений о механизмах известных классических полевых эмиссионных явлений [8].

Как следует из полученных данных, эмиссионный процесс с поверхности  $ZrO_2/W$  НГС активируется электростатическим полем и, следовательно, относится к полевым эмиссионным явлениям. С другой стороны, этот процесс демонстрирует неординарную зависимость тока эмиссии с поверхности НГС от температуры (рис. 3), а также характеризуется весьма широким спектром начальных энергий (рис. 4). Формально исследованный процесс естественно было бы назвать "термополевой" эмиссией, однако в англоязычной и в русскоязычной литературе этот термин (Thermal Field Emission) обычно используется для наименования классического явления TFE [8]. Принимая во внимание эти замечания, процесс термополевой эмиссии электронов с поверхности  $ZrO_2/W<100>$  НГС (при  $\tau \approx 10$  нм) был назван [21] "аномальной термополевой эмиссией" (ATFE).

Обсудим теперь наиболее существенные, на наш взгляд, новые данные фундаментального характера, которые позволяют прояснить физический механизм "низковольтной" полевой эмиссии с поверхности низкоразмерных НС.

Прежде всего важно отметить, что в результате направленного изменения структуры поверхность-



**Рис. 5.** Типичная кривая временной стабильности полного тока эмиссии с поверхности  $ZrO_2/W$  НГС, образованной тонким слоем ( $\sim 10$  нм)  $ZrO_2$  на поверхности МК W<100>

ного слоя W МК при "переходе" из "состояния" с  $\theta \equiv 0$  в "состояние" с  $\theta \gg 1$  ( $\tau \sim 10$  нм) происходит радикальное изменение полевых эмиссионных свойств эмиттера электронов. Во-первых, существенно изменяется характер функциональной зависимости тока (плотности тока) эмиссии от напряженности поля ( $F_e$ ) на границе раздела (эмитирующая поверхность—вакуум) и, во-вторых, наблюдается значительное (более 10 крат) уменьшение уровня  $F_{el}$ . Отметим, что в результате такого "перехода" ВАХ полевого эмиссионного процесса  $I_e = I_e(V_e)$  с поверхности  $ZrO_2/W < 100 >$  НГС описывается степенной функцией с показателем  $n \approx 2 \pm 0.3$ . Следует подчеркнуть, что ВАХ полевой эмиссии для таких "низковольтных" эмиттеров, как алмазоподобные пленки и нанотрубные структуры [1, 2], также можно аппроксимировать функциональной зависимостью степенного вида с близкими численными значениями показателя степени.

Таким образом, из этого сопоставления можно сделать весьма важное качественное заключение о том, что имеющие место физические особенности (аномалии) явления "низковольтной" полевой эмиссии не зависят от структуры и морфологии материнского вещества НС, а в основном определяются физико-химическими и структурными свойствами приповерхностного слоя НС. Разумеется, физико-химические и структурные свойства поверхностного слоя ("nanofilm") будут в значительной мере обусловлены [2] как технологическими особенностями формирования НС, так и физическими условиями проведения исследований (прежде всего это вакуумные и температурные условия).

Далее из полученных результатов (рис. 2) следует, что средняя стационарная плотность тока эмиссии с поверхности локальных участков, прилегающих к вершинам тетраэдрических углов  $[111]$  МК  $W < 100 >$ , достигает значений более  $10^8$  А/см<sup>2</sup>.

Так как погрешность полученной оценки для плотности тока не превышает  $\sim 30\%$ , то возможность формирования в пленке  $ZrO_2$  в условиях эмиссии микро- и наноструктур с высокой (металлической) проводимостью, как это предполагается в [2], представляется маловероятной, ибо при таких плотностях тока процесс TFE с поверхности таких микро- и нанокристаллов по своей природе является нестационарным и завершается развитием вакуумного пробоя [22, 23]. Кроме того, ВАХ полевой эмиссии с поверхности возможных "точек сопряжения" высокопроводящих каналов (включений) со второй МФГ должна была бы подчиняться уравнению Мерфи—Гуда [8].

Таким образом, аномалии процесса эмиссии с поверхности  $ZrO_2/W < 100 >$  НГС невозможно интерпретировать в рамках представлений [2] о возможном влиянии проводящих каналов в пленке

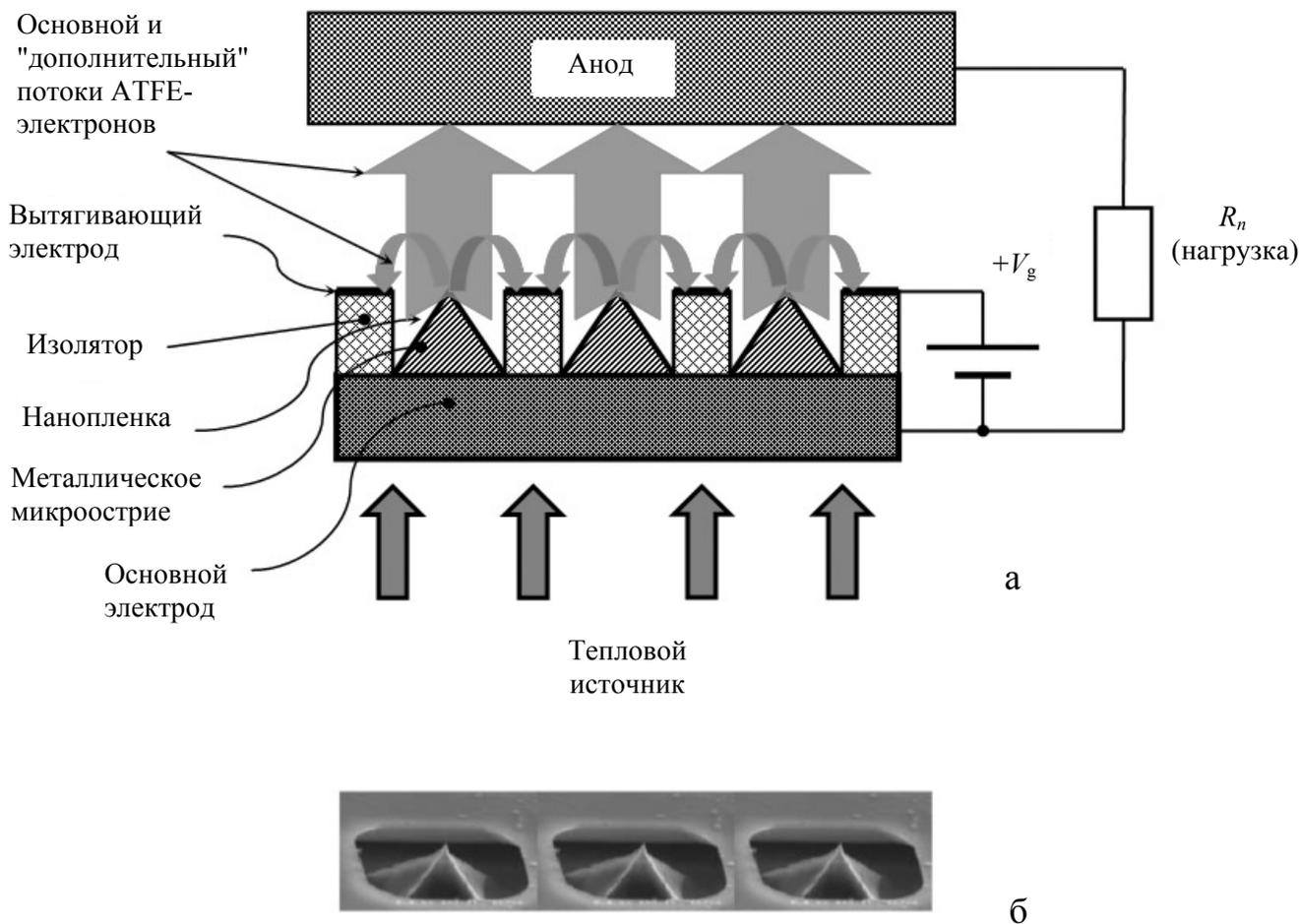
диэлектрика на процесс полевой эмиссии с поверхности алмазоподобных и углеродных пленок.

Далее, т.к. многочисленные исследования энергетической электронной структуры пленок  $ZrO_2$  различными современными методами [12–15] не выявили кристаллографических направлений, в которых пленки  $ZrO_2$  обладали бы отрицательным электронным сродством, то отсюда следует, что этот фактор также не может быть привлечен для интерпретации механизма термополевой эмиссии с поверхности  $ZrO_2/W < 100 >$  НГС.

Таким образом, исходя из результатов проведенных исследований и с учетом представлений и результатов работ [3, 7, 21] имеются достаточные основания полагать, что электростатические поля на МФГ (W—пленка диэлектрика ( $ZrO_2$ )), необходимые для экстракции из металла потоков электронов высокой плотности ( $\sim 10^8$  А/см<sup>2</sup>), создаются в результате образования в запрещенной зоне диэлектрика локализованного положительного ПЗ. Как представляется, аналогичный механизм возбуждения полевой эмиссии электронов при сравнительно низких "пороговых" значениях напряженности экстрагирующего поля  $F_{el}$  имеет место и для НС другой морфологии и размерности (квантовые точки и алмазоподобные пленки). В пользу данной точки зрения свидетельствуют известные данные [2] о том, что при прочих равных условиях допирование алмазоподобных и углеродных пленок атомами N, а также В приводит к понижению численных значений  $F_{el}$  и росту эмиссионной способности указанных пленок. В согласии с этой точкой зрения находятся и результаты, приведенные в [24], а также характер экспериментальной кривой (рис. 3). Согласно оценкам, с учетом данных [12–18] кривая  $I_e = I_e(T_e)$  на рис. 3 отражает процесс термополевой ионизации локализованных состояний, расположенных на глубине  $\sim 0.9$  эВ под дном зоны проводимости пленки  $ZrO_2$ . Ионизация этих состояний, согласно [21], приводит к росту напряженности поля на МФГ (W— $ZrO_2$ ) и соответственно к росту плотности тока инжекции из металла в диэлектрик.

Таким образом, ответ на первую часть вопроса, сформулированного во Введении, заключается в том, что основной физической причиной, приводящей к возбуждению процесса полевой эмиссии с поверхности НС различной размерности, является фактор формирования сильного электростатического поля эмиссионного знака на МФГ (проводящая подложка—пленка диэлектрика). Источником сильного поля является локализованный в пленке положительный ПЗ. Вопрос о механизме формирования ПЗ, его распределении, плотности и физических носителях является предметом исследования.

Приведенные выше данные позволяют сделать следующие выводы.



**Рис. 6.** Возможная схема построения системы преобразования тепловой энергии в электрическую энергию на основе явления АТФЕ.

а — схема устройства энергетического конвертера на базе НГС, сформированных по технологии создания так называемых катодов Спиндта; б — фрагмент массива из катодов Спиндта, на эмитирующей поверхности которых выращена тонкая пленка диэлектрика

1. Создание на поверхности исходной НС (МК W) тонкого ( $\sim 10$  нм) слоя  $ZrO_2$  приводит к качественному изменению полевых эмиссионных свойств НС вследствие формирования НГС ( $ZrO_2/W<100>$ ).

2. Результаты проведенных исследований могут найти широкое применение как в области микро- и нанoeлектроники, так и в электронике больших мощностей для создания на основе НГС различной размерности источников электронов с уникальными эмиссионными свойствами. В частности, явление АТФЕ может быть использовано для создания новых высокоинтенсивных стабильных источников горячих электронов с аномально высокими уровнями приведенной яркости (до  $\sim 10^{10}$  А/(м<sup>2</sup>·ср·В)), а также для формирования

электронных пучков с плотностью мощности до  $\sim 100$  МВт/см<sup>2</sup> на поверхности изображения источника электронов [25]. Важно отметить, что, согласно экспериментальным данным, в качестве "точечного" электронного источника (функционирующего в режиме АТФЕ), для аксиально-симметричных электронно-оптических систем формирования микронных и субмикронных пучков (микрозондов) следует использовать  $ZrO_2/W<111>$  НГС, т. к. при такой ориентации МК эмиссионный поток с грани (111) W будет направлен вдоль электронно-оптической оси системы формирования пучка.

Другой областью применения эффекта АТФЕ является энергетика как больших, так и малых мощностей. На данном этапе исследований весьма

перспективной представляется возможность создания высокоэффективных систем (устройств) преобразования тепловой энергии в электрическую энергию. Последнее высказывание основано на том, что эмитируемый с поверхности НГС в условиях АТФЕ поток электронов является носителем концентрированного (до  $\sim 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>) потока энергии. В этой связи основная научно-технологическая проблема разработки и создания реальных систем и устройств преобразования энергии на основе явления АТФЕ, по-видимому, будет заключаться в том, чтобы с минимальными энергетическими потерями осуществить перенос концентрированного потока энергии от источника электронов к коллектору системы. Возможная схема реализации системы преобразования тепловой энергии в электрическую энергию показана на рис. 6.

3. Как представляется, ZrO<sub>2</sub>/W НГС не является уникальной по своим физико-химическим и структурным свойствам. Для формирования новых НГС — эффективных АТФЕ-эмиттеров электронов (как на основе 1D и 2D структур, так и упорядоченных массивов НГС), обладающих априорно заданными эмиссионными свойствами (в частности, способных к АТФЕ тока высокой плотности при  $T \approx 300$  К), 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" [4, 5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (в рамках государственного финансирования ИАНП РАН для проведения работ по НИР) и ИНТАС (грант № 06-1000012-8863).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуляев Ю.В. Углеродные нанотрубные структуры — новый материал для эмиссионной электроники // Вестник РАН. 2003. Т. 73, № 5. С. 389–393.
2. 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.
3. Птицын В.Э. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб.: ИАНП РАН, 1996.
4. Велюхов Е.П. Наноэлектронные приборы и технологические процессы // Вестник РАН. 2003. Т. 73, № 5. С. 395–399.

5. Алфёров Ж.И., Копьев П.С., Суриц Р.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии // Нано- и микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3–13.
6. Баскин Л.М., Птицын В.Э., Егоров Н.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. С. 1345.
7. 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.
8. Модинос А. Авто-, термо- и вторичноэлектронная эмиссионная спектроскопия. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990. 320 с.
9. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 340 с.
10. Swanson L.W. and Schwindt G.A. Handbook of Charged Particle Optics / Ed. by J. Orloff. CRC Press, Boca Raton, FL, 1999. 77 p.
11. Ненакаливаемые катоды / Ред. М.И. Елинсон. М.: Сов. радио, 1974. 336 с.
12. 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).
13. Houssa M., Stesmans A. and Heyns M.M. Model for the Trap-Assisted Tunnelling Current through Very Thin SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Gate Dielectric Stacks // Semicond. Sci. and Technol. 2001. V. 16, N 6. P. 427–432.
14. Sayan S., Bartynsky R.A., Zhao X., Gusev E.P. et al. Valence and Conduction Band Offsets of a ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>x</sub>Ny/n-Si CMOS Gate Stack: A Combined Photoemission and Inverse Photoemission Study // Phys. Stat. Sol. 2004. V. 241, N 10. P. 2246–2252.
15. 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.
16. Chatterjee S., Nandi S.K., Maikap S. et al. Electrical Properties of Deposited ZrO<sub>2</sub> Films on ZnO/n-Si Substrates // Semicond. Sci. Technol. 2003. V. 18, N 2. P. 92–96.
17. Goossens A., Vazquez M., Macdonald D.D. The Nature of Electronic States in Anodic Zirconium Oxide Films. Part 1: The Potential Distribution // Electrochimica Acta. 1996. V. 41, N 1. P. 35–45.
18. Chakraborty S., Bera M.K., Dalapati G.K. et al. Leakage Current Characteristics and the Energy Band Diagram of Al/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.3Ge0.7 Hetero-MIS Structures // Semicond. Sci. Technol. 2006. V. 21, N 4. P. 467–472.
19. Птицын В.Э., Максимов С.В. Термополевой катод с двойной локализацией эмиссии // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 4. С. 5–11.
20. Птицын В.Э., Бардин Б.В., Волкова Н.А. и др. Система автоматизации исследований эмисси-

- онных свойств термополевых источников электронов // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 4. С. 3–9.
21. *Птицын В.Э.* Аномальная термополевая эмиссия // Журнал технической физики. 2007. Т. 77, вып. 4. С. 113–118.
22. *Птицын В.Э.* К проблеме пробоя вакуумной электроизоляции // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55, № 6. С. 325.
23. *Ptitsin V.E.* Non-Stationary Thermal Field Emission // Advances in imaging and electron physics / Ed. P.W. Hawkes. Academic Press, 2000. V. 112. P. 165–231.
24. *Dong Z.-C., Trifonov A.S., Suetin N.V., Minaikov P.V.* Electroluminescence of Diamond Films Induced by a Scanning Tunneling Microscope // Surface Science. 2004. V. 549. P. 203–210.
25. *Птицын В.Э.* Новый высокоинтенсивный "точечный" источник электронов // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 4. С. 18–26.

*Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 30.05.2008.

## THERMAL FIELD ELECTRON EMISSION FROM THE LOW DIMENSIONAL NANOSTRUCTURE SURFACES

V. E. Ptitsin

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

The short review of existing representations on the physical mechanism of a "low-voltage" field electron emission from a surface of various low dimensional nanostructures (NS): microcrystals of high gap semiconductors, carbon nanotubes and diamond like films was made. The offered models were found to be unable to give adequate interpretation to the results obtained earlier in examinations of a "low-voltage" field emission. To elucidate physical mechanism of "low-voltage" field electron emission original nanotechnology for the formations of nanoheterostructures (NHS), formed by a thin (~5–10 nm) layer of dielectric (ZrO<sub>2</sub>) on the surface of point microcrystals W was developed. Examination of field emission properties ZrO<sub>2</sub>/W NHS was performed. It was found, that at substance temperature ~1900 K  $< T < \sim 2100$  K ZrO<sub>2</sub>/W NHS is characterized by abnormally high reduced luminosity (to  $\sim 10^{10}$  A/(m<sup>2</sup>·sr·V)) and high stability of field emission properties. It was shown, that excitation of a thermal field emission from the surface of ZrO<sub>2</sub>/W NSH occurs at a rather low values (less than 50 V/μm) of field intensity. Functional dependence of emission current density on field intensity on the surface of NHS studied was shown not to coincide with the conventional theory of the phenomenon of thermal field emission of electrons from the surface of homogeneous substances (metals and electron semiconductors). The performed experiments suggest that irrespective of structural features of a substance and NS morphology the mechanism of the phenomenon of a "low-voltage" field emission from NHS surface of various dimensionality is due to the processes of formation in the sub-surface layer of nanostructure of the bound spatial positive charge. The unique thermal field emission properties of NHS studied can be used both for creation high-intensity "low-voltage" sources of electrons and highly effective systems of transformation of thermal energy in electrical energy.