

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
Московский физико-технический институт  
(государственный университет)  
Факультет общей и прикладной физики  
Кафедра физики и техники низких температур  
Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН

---

Выпускная квалификационная работа магистра

## Тонкопленочный низкотемпературный эмиттер электронов

Студент  
Халдеев С.И.

Научный руководитель  
к.ф.-м.н., с.н.с., Завьялов В.В.

Рецензент  
аспирант Лемзяков С.А.

Зав. кафедрой  
академик РАН Андреев А.Ф.

Москва 2018

# Оглавление

Введение . . . . .	2
<b>1 Модельные и теоретические предпосылки</b>	<b>4</b>
1.1 Физические основы работы эмиттера . . . . .	4
1.2 Фотоэффект на МІМ структуре . . . . .	5
1.3 Об оксидных пленках алюминия . . . . .	5
1.3.1 Пористые оксиды алюминия . . . . .	6
1.3.2 Барьерные оксиды . . . . .	7
<b>2 Конструкции и изготовление образцов</b>	<b>8</b>
2.1 Образцы на основе тантала Ta и ниобия Nb . . . . .	8
2.2 Образцы из вольфрамовой W проволоки . . . . .	11
2.3 Образцы на основе алюминия Al . . . . .	12
2.4 Изготовление образцов . . . . .	14
2.4.1 Напыление основного слоя базового металла . . . . .	14
2.4.2 Оксидирование алюминия . . . . .	16
2.4.3 Напыление поверхностного слоя рабочего металла . . . . .	19
Контроль толщины . . . . .	20
Хранение и монтаж образцов . . . . .	21
<b>3 Экспериментальные результаты</b>	<b>22</b>
3.1 Временные характеристики образцов . . . . .	22
3.2 Оксиды в атмосфере кислорода. . . . .	24
3.3 Рабочие характеристики образцов . . . . .	24
3.3.1 Схема измерения . . . . .	24
3.3.2 Типовые параметры . . . . .	25
3.3.3 Коэффициент выхода . . . . .	26
3.4 Фотоэффект на тонкопленочном эмиттере . . . . .	28
<b>4 Модернизация, улучшения и пути развития прибора</b>	<b>30</b>
4.1 Диссипация энергии . . . . .	30
4.2 Материал рабочего электрода . . . . .	31
4.2.1 Работа выхода $\phi_s$ . . . . .	31
4.2.2 Электрон-электронное рассеяние в рабочем металле $e - e$ . . . . .	32
4.2.3 Долговечность и живучесть образцов . . . . .	33
4.3 Структура барьерного слоя . . . . .	34
4.3.1 Оптимизация толщины слоя диэлектрика . . . . .	35
4.3.2 Ловушки для зарядов в объеме диэлектрика . . . . .	36
4.4 Внешние воздействия . . . . .	36
<b>Заключение</b>	<b>37</b>
Список литературы . . . . .	39

# Введение

Существует множество различных способов получения свободных электронов в вакууме или в конденсированной среде. Конкретно, для низкотемпературных измерений и исследований, используются, как правило, лишь некоторые из них, и каждый из этих способов обладает теми или иными существенными недостатками. Автоэлектронный эмиттер и тлеющий разряд требуют для своей работы приложения потенциала в несколько сотен вольт и рожают высокоэнергетичные электроны с энергией много выше потенциала ионизации атомов гелия, термоэлектронный эмиттер создает сильные тепловые потоки, фотоэлектронный эмиттер нуждается в подводе коротковолнового УФ излучения внутрь экспериментальной криокамеры, а радиоактивный источник рождает электроны с энергией в несколько  $keV$ .

В этой связи, описанный в работе [1] тонкопленочный низкотемпературный эмиттер является решением многих из перечисленных проблем. Данный эмиттер представляет собой структуру металл-изолятор-металл (МИМ), в которой металлы выполняют роль электродов. Металлы разделены между собой тонким слоем диэлектрика, толщиной  $30 \div 150 \text{ \AA}$ , в зависимости от материала, метода формирования и ожидаемых результатов. Подобный барьерный слой допускает протекание небольшого «туннельного» тока между электродами. В качестве верхнего электрода, как правило, используется тонкое золото, толщиной порядка  $100 \text{ \AA}$ . Благодаря небольшой толщине барьерного слоя и поверхностного металла, электрон имеет шанс достигнуть поверхности эмиттера не диссипировав полностью приобретенную энергию и, если его энергия превысит работу выхода металла верхнего электрода, покинуть его по аналогии с «горячим» электроном при внешнем фотоэффекте. При этом энергия вылетевших электронов не может превышать разности потенциалов на структуре (рабочее напряжение  $< 15 \text{ V}$ ), а их энергетический разброс составляет не более нескольких  $eV$ .

Основную сложность при изготовлении подобных тонкопленочных структур в имеющихся условиях представляют трудности, связанные с браком образцов, а также не самой лучшей воспроизводимостью результатов. Кроме того, в столь тонких структурах, могут сказаться различные дефекты, которые очень трудно проконтролировать в процессе фабрикации и которые также приводят к различным непредсказуемым результатам.

В данной работе описаны результаты, полученные нами для эмиттеров, изготовленных на основе оригинальной работы [1], проработанной нашими предшественниками, а также для различных модификаций модели, конструкции, идеи, методов изготовления и измерения, материалов и условий эксплуатации, выполненных нами с целью оптимизации параметров прибора и максимизации его эффективности для выполнения поставленных нами задач, а именно низкотемпературных экспериментов с зарядами в конденсированной среде, проводимых в ИФП РАН. Кроме того, было ис-

следовано влияние ультрафиолетового излучения на тонкопленочную эмиссию, не изучавшееся ранее экспериментально.

Во избежание путаницы, логических «перескоков» и для целостности восприятия в первых двух главах будет представлен обзор литературы и наработок без предъявления полученных нами экспериментальных данных, а все измерения будут собраны воедино и представлены в главе 3 Экспериментальные результаты. Пункты, содержащие ссылку в названии, полностью основаны на указанной в ней работе. В конце будет представлена сравнительная обобщающая таблица, наглядно демонстрирующая результаты исследований.

# Глава 1

## Модельные и теоретические предпосылки

### 1.1 Физические основы работы эмиттера

Поперечное сечение одного из вариантов конструкции эмиттера показано на рис. 1.2. Внесем ясность в терминологию на основе данного рисунка для облегчения дальнейшего прочтения. Синонимами являются названия «нижний», «базовый», «основной» слой/металл для отрицательного электрода, являющегося источником электронов (алюминий); «диэлектрик», «изолятор», «барьерный»/«оксидный» слой для промежуточного элемента; «поверхностный», «верхний», «рабочий» для наружного металла, непосредственно с поверхности которого происходит эмиссия (золото).

Упрощенная зонная диаграмма работающего эмиттера представлена на рис. 1.1. При приложении напряжения  $V_D$  между обкладками изолятора возникает небольшой «туннельный» ток  $I_d$ . Электрон набирает энергию, соответствующую преодолению им разности потенциалов, но, также, диссипирует часть этой энергии в процессе транспорта из основного металла отрицательного электрода к поверхности металла положительного электрода. Если энергия электрона, оказавшегося на границе, по каким-либо причинам превысит работу выхода металла рабочего электрода, такой электрон имеет шанс покинуть поверхность эмиттера, образовав тем самым ток эмиссии  $I_e$ , который нас и интересует.

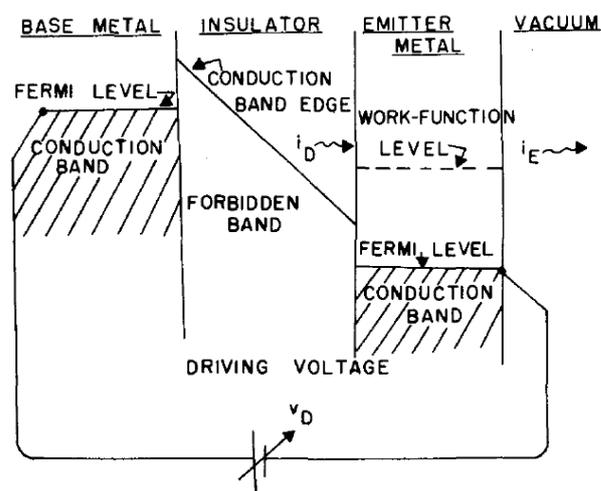


Рис. 1.1: Схематическая зонная диаграмма тонкопленочного электронного эмиттера. [1]

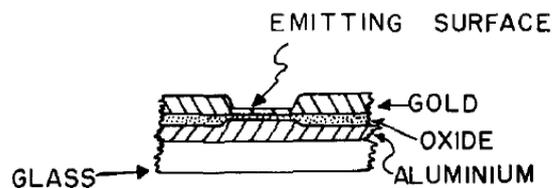


Рис. 1.2: Поперечное сечение эмиттера. [1]

Для того, чтобы минимизировать рассеиваемую электроном энергию, толщины барьерного слоя и рабочего металла должны быть как можно меньше. Тем не менее, существуют технологические и физические ограничения, накладываемые на минимальную толщину элементов прибора. В классическом варианте толщина барьерного слоя находится в диапазоне  $30 \div 300 \text{ \AA}$ , в зависимости от рода исследований, а в качестве верхнего электрода выступает золото либо вариации слоев редкоземельных металлов толщинами  $50 \div 100 \text{ \AA}$ . Более подробно и полноценно о технологии и принципах изготовления данного эмиттера будет рассказано в главе 2.

Возможны различные механизмы проводимости через оксидный слой, включая прямое тунеллирование в зону проводимости оксида, тепловое возбуждение в зону проводимости, а также туннелирование через примеси, нити и другие дефекты в оксидном слое. Прямое квантовомеханическое подбарьерное тунеллирование из металла в металл обычно наблюдается при толщине барьерного слоя  $< 50 \text{ \AA}$  [1] [2] и редко используется в подобных приборах. Более полное рассмотрение механизмов транспорта электронов через барьерный слой так же будет приведено ниже, в главе 4, посвященной подробному изучению факторов, влияющих на эффективность работы данного устройства.

## 1.2 Фотоэффект на МІМ структуре

Так как основным параметром, определяющим механизм процесса и работоспособность эмиттера, является энергия, можно предположить, что различные внешние воздействия, переносящие энергию, будут оказывать влияние на работу данного устройства. Одним из методов такого воздействия является облучение поверхности эмиттера ультрафиолетовым излучением. Существует несколько теоретических работ, описывающих туннельный эффект, сопровождающийся поглощением фотонов [3] [4].

В предполагаемой нами модели, дополнительное облучение образца ультрафиолетом с энергией фотона около  $5 \text{ eV}$  может «помочь» электрону, претерпевшему переход через барьерный слой, «добавив» ему при поглощении энергию, недостающую для выхода из металла. Нами были произведены измерения тока эмиссии под действием УФ-излучения в вакууме и жидком  ${}^4\text{He}$  на одном из образцов, с целью выяснить, можно ли использовать подобную модернизацию данного эмиттера для улучшения его характеристик.

## 1.3 Об оксидных пленках алюминия

Нами, как и в большинстве работ, представленных здесь, образцы эмиттеров изготавливаются на основе алюминия и его оксида, потому не лишним будет привести краткий обзор – описание типов и свойств оксидных пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , дабы упростить и конкретизировать дальнейшее понимание вопроса. Выбор в качестве материала алюминия обусловлен относительным удобством и технологичностью работы с ним, доступностью, а также большим опытом и широкой изученностью его свойств в промышленности и металлургии.

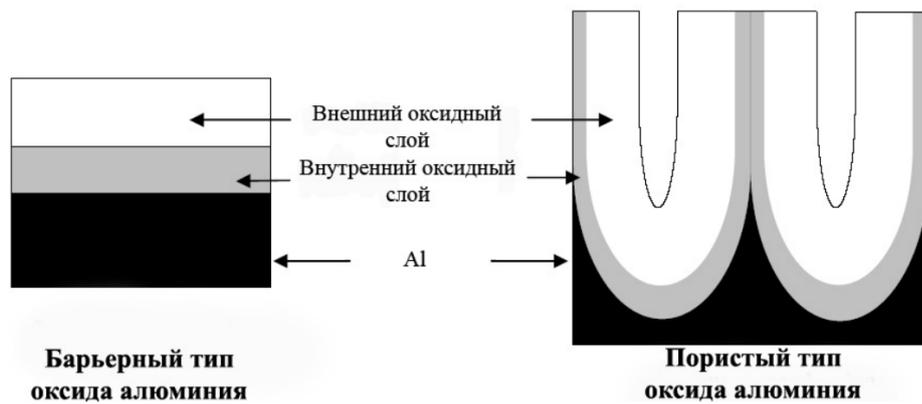


Рис. 1.3: Схематическое изображение оксидов алюминия. [Картинка из интернета]

### 1.3.1 Пористые оксиды алюминия

Как известно, алюминий имеет несколько типов оксидных пленок. Первый из них и самый распространенный - пористый оксидный слой. Такой оксидный слой представляет собой гексагональные трубки (рис. 1.4), растущие, при электролитическом оксидировании, пропорционально приложенному напряжению и времени анодирования. Такой рост возможен благодаря тому, что поры в трубках не препятствуют протеканию электрического тока, а также в результате подтравливания оксида раствором электролита. Как правило, получают такие оксиды, используя растворы агрессивных к окислу кислот, таких как серная или фосфорная кислоты.

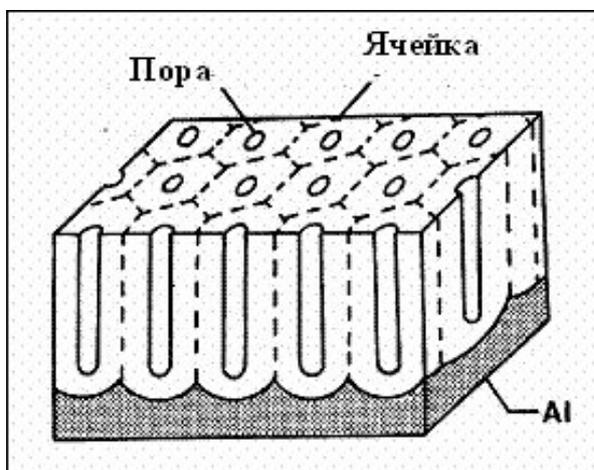


Рис. 1.4: Трубки пористого оксида алюминия. [Картинка из интернета]

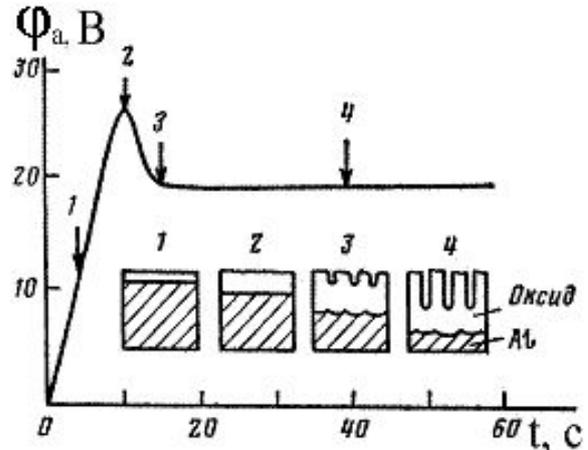


Рис. 1.5: Формирование трубок оксида алюминия. [Картинка из интернета]

Процесс формирования таких пленок показан на рис. 1.5. На первом этапе начинает расти барьерный оксид, толщина которого пропорциональна приложенному напряжению. На следующем этапе в барьерном слое возникают дефекты и микротрещины, являющиеся зародышами для пор. И, наконец, на этих трещинах формируются поры, которые продолжают расти при постоянном напряжении сколь угодно долго, пока это напряжение приложено. Данный широкоизвестный и широкораспространенный метод позволяет получать оксидные слои толщинами вплоть до нескольких микрометров и повсеместно используется в промышленности - в качестве защиты от механических

воздействий, для покраски алюминиевых изделий, для электроизоляции и др.

### 1.3.2 Барьерные оксиды

Для наших целей, напротив, необходим барьерный слой, препятствующий протеканию электрического тока. Подобие такого слоя формируется на первом этапе роста оксидных трубок, либо при анодировании алюминия в слабых растворах неагрессивных к оксиду алюминия кислот. Как правило, это различные тартраты и бораты ( $5 < pH < 7$ ). При приложении постоянного напряжения, плотность тока при анодировании не остается постоянной, как в случае с пористыми оксидами, а экспоненциально убывает со временем, что и означает барьерный тип оксидной пленки (кривая  $j_b$  на рис. 1.6)

Таким образом, толщина барьерного оксида пропорциональна только приложенному напряжению и не зависит от времени анодирования. Для растворов тартратов, по разным источникам, эта толщина для алюминия находится в интервале  $8 \div 15 \text{ \AA}/V$  (предпочтительное значение  $13 \text{ \AA}/V$ ), то есть для получения оксида толщиной около  $100 \text{ \AA}$  достаточно напряжения порядка  $10 V$ . Также для улучшения качества оксидной пленки алюминия и других металлов, зачастую, в процессе анодирования, один или несколько раз инвертируют напряжение, при этом часть оксидного слоя подтравливается, предупреждая развитие и рост таких дефектов, как трещины или поры, а также ликвидируя участки «взрывного роста» оксида при взаимодействии поверхности чистого алюминия с кислородом воздуха.

Кроме того, при технологиях изготовления с нарушением вакуума, алюминий, приведенный в контакт с кислородом воздуха, всегда имеет тонкую пленку ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ) естественного окисла. Структура и качество этого окисла сильно зависит от начальных условий, а именно, от давления кислорода при формировании этого естественного слоя. В случае длительного воздействия кислорода при низком давлении, слой формируется равномерно и аккуратно, а при резком контакте с кислородом при парциальном давлении его в атмосфере воздуха, происходит так называемый «взрывной рост», когда образуется оксидный слой, чем-то напоминающий пену, из за быстрой и неконтролируемой реакции окисления поверхности. Данные естественные окислы так же используются для получения туннельных структур в науке и промышленности, а так же использовались нами, в качестве одного из этапов обработки технологии фабрики образцов.

В дальнейшем, говоря об оксидных пленках и барьерных слоях, речь пойдет именно о барьерном слое  $Al_2O_3$ , если специально не оговорено иное.

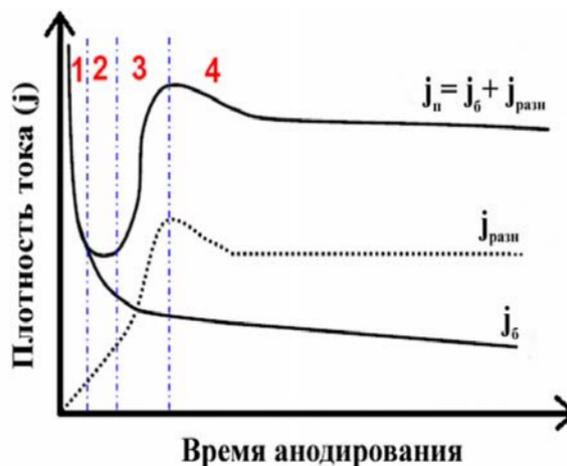


Рис. 1.6: Кинетика изменения плотности тока при постоянном потенциале на начальном этапе процесса анодирования.  $j_b$  – барьерный оксид,  $j_n$  – пористый. [Картина из интернета]

## Глава 2

# Конструкции и изготовление образцов

В качестве материалов для изготовления данного эмиттера могут выступать различные металлы, сплавы и их сочетания. Данная глава посвящена обзору основных, наиболее широко использовавшихся вариантов исполнения прибора, а также в ней подробно описан цикл фабрикации образцов, изготавливаемых нами.

### 2.1 Образцы на основе тантала Ta и ниобия Nb [5]

Одними из металлов, дающих хорошие барьерные оксиды, являются тантал и ниобий, в соединении вида  $X_2O_5$ . Два этих металла, стоящие в одной группе периодической таблицы, обладают очень схожими свойствами и зачастую встречаются нераздельно друг от друга. По этой причине, сплав тантала с ниобием также является подходящим материалом для изготовления барьерных пленок. Оксидировать данный сплав, равно как и данные металлы по отдельности, можно как в растворах различных электролитов, так и термическим образом.

Для оксидирования методом анодирования, как правило, используются растворы солей серной кислоты, например,  $Na_2SO_4$ , а также самой серной кислоты  $H_2SO_4$  и буферные растворы борной кислоты. Ток анодирования при использовании таких растворов, как и должно быть при получении именно барьерных оксидов, экспоненциально убывает со временем при неизменном напряжении анодирования, а толщины оксидных слоев пропорциональны только приложенному напряжению и составляют порядка  $15 \text{ \AA}/V$ .

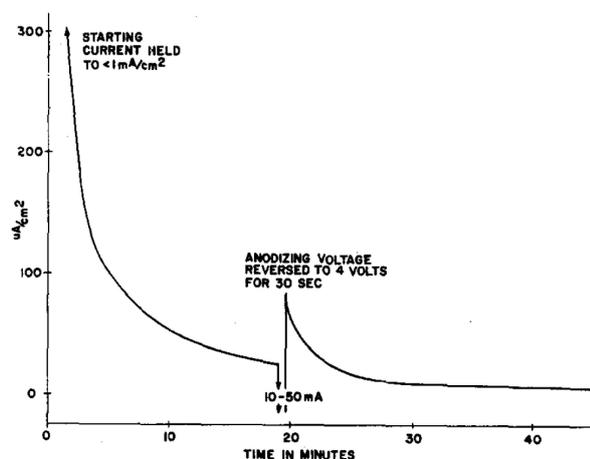


Рис. 2.1: Зависимость тока от времени для напряжения 10 V и кратковременной инверсии. [5]

Однако, простое анодирование дает плоховоспроизводимые результаты, и параметры оксидных пленок могут сильно колебаться не только от образца к образцу, но даже для разных частей одного образца. Решить эту проблему помогает известный и широко распространенный способ, а именно кратковременная инверсия напряжения на одном из этапов анодирования. В момент инверсии через оксидный слой протекает довольно большой ток, гораздо больше затухающего тока анодирования, и участками наибольшей плотности тока являются различные слабые места и дефекты оксидного слоя, так как они обладают наименьшим сопротивлением. Резкая смена полярности буквально вырывает слабые и дефективные части оксидного слоя, обнажая металл, находившийся под ними. При возвращении напряжения анодирования после инверсии, виден большой скачок тока, сильно превышающий ток анодирования до инверсии, однако, уже через несколько минут, ток возвращается до прежнего уровня (рис. 2.1). Такая процедура позволяет сильно повысить качество оксидного слоя и воспроизводимость результатов от образца к образцу.

Другой способ получения оксидов - термическое оксидирование - дает те же характеристики барьерного слоя, что и пленки той же толщины, полученные в результате электрохимической реакции.

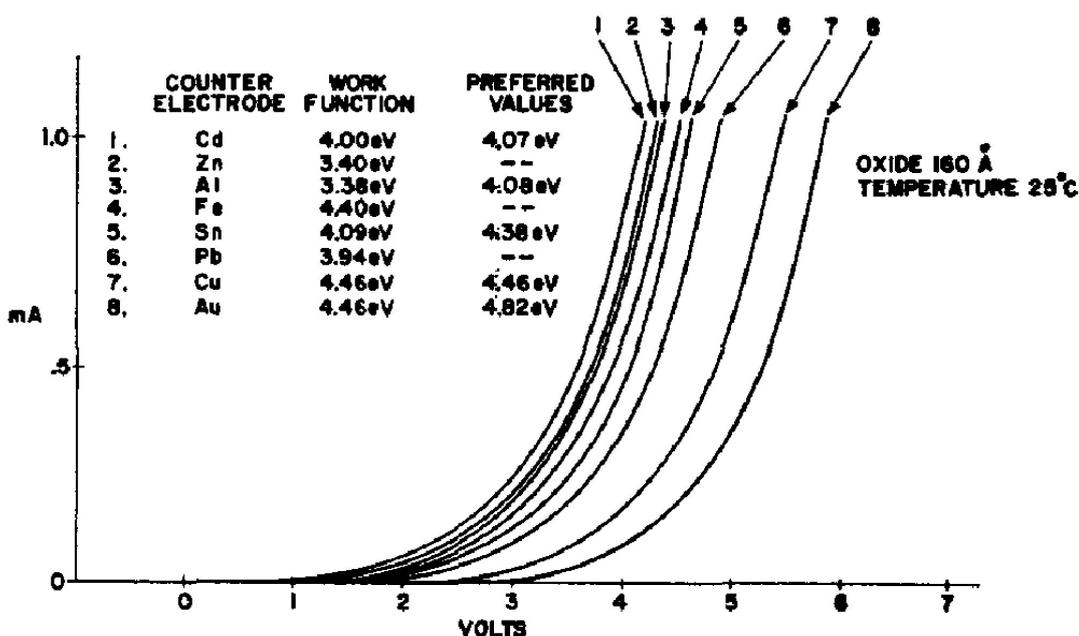


Рис. 2.2: Вольт-амперные характеристики барьерного оксида для различных материалов второго электрода (тантал - отрицательный). [5]

Также авторами работы были проведены исследования вольт-амперных характеристик образцов в зависимости от материала второго электрода, результаты которых представлены на рис. 2.2. Для некоторых пар металлов не наблюдается скольнибудь заметных токов, пока напряжение не достигнет какого то определенного значения, после чего ток начинает стремительно расти с увеличением напряжения. Другая группа ученых, исследовавшая данный феномен, утверждает, что этим критическим напряжением является разница в работе выхода двух используемых металлов [6]. В таком случае, при изменении полярности электродов, рост тока должен начинаться как только подано сколь угодно малое напряжение. Однако, на деле не было заме-

чено корреляций между предложенной моделью и результатами измерений. Вольт-амперные характеристики данных переходов при обратной полярности представлены на рис. 2.3. Также стоит заметить интересный факт, а именно что некоторые структуры разрушались при некотором небольшом значении тока, например, переходы с использованием в качестве электрода золота - основного материала, позволяющего использовать такие переходы как эмиттер электронов.

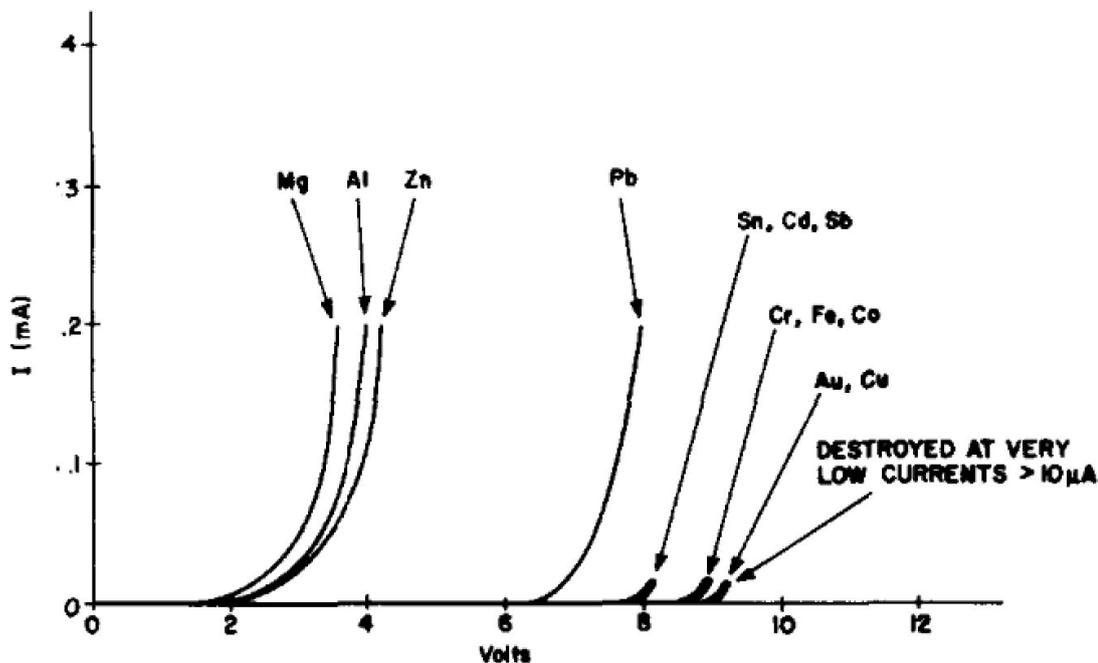


Рис. 2.3: Вольт-амперные характеристики барьерного оксида для различных материалов второго электрода (тантал - положительный). [5]

Нами были предприняты попытки получить барьерные слои, используя фольгу из сплава тантала с ниобием, различными методами - методом анодирования и методом термического оксидирования в печи. Результаты анодирования, в частности, хроноамперные характеристики процесса, совпадали с результатами авторов, в чем можно убедиться, сравнивая рис. 2.4 с рис. 2.1.

В качестве второго (рабочего) электрода использовался висмут Bi, как вещество, имеющее в кристаллической форме большие длины свободного пробега электрона, что, по предположению, могло способствовать эмиссии электронов наружу. Оксидирование в печи также позволило получить некоторые результаты, однако, такой метод имел плохую воспроизводимость и большой разброс в оценке толщины барьерного слоя, так как эта толщина зависит от многих параметров, таких, как давление воздуха или кислорода, температура, время окисления, которые довольно трудно контролировать одновре-

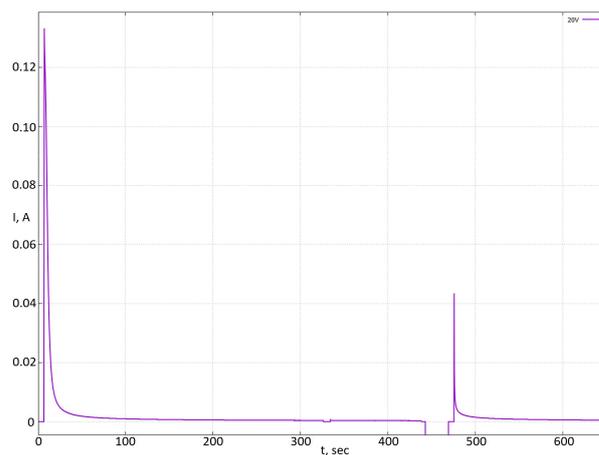


Рис. 2.4: Хроноамперная характеристика процесса анодирования при напряжении 20 V.

менно с большой точностью. Нами были получены вольт-амперные характеристики для некоторых образцов, похожие на приведенные выше, а именно резкое возрастание тока с ростом напряжения, начиная с какого то критического значения разности потенциалов. Однако, большая часть образцов была плохого качества, и на них либо вовсе не удавалось наблюдать скольнибудь угодно мало заметный ток, что могло свидетельствовать о слишком большой толщине оксидного слоя или плохом контакте с верхним электродом, либо ток был слишком большим и имел явно омический характер, что может быть объяснено дефектами поверхности фольги и оксидного слоя. На образцах, дающих подходящий туннельный ток, не удалось наблюдать эмиссию электронов наружу, что говорит о большой толщине верхнего электрода или непригодности висмута для подобных целей.

## 2.2 Образцы из вольфрамовой W проволоки [7]

Принципиально другую конструкцию имеют эмиттеры, изготовленные из тонкой проволоки вольфрама. Схематическое изображение этой конструкции представлено на рис. 2.5. Стандарным методом, а именно методом травления в щелочи, получают проволоки с тонким острием. Затем эти проволоки анодируются в воде при напряжении  $10\text{ V}$  в течение длительного времени, в процессе чего ток со временем убывает, как и должно быть для барьерного типа оксида. Это дает толщину оксида порядка  $20\text{ nm}$ , а так

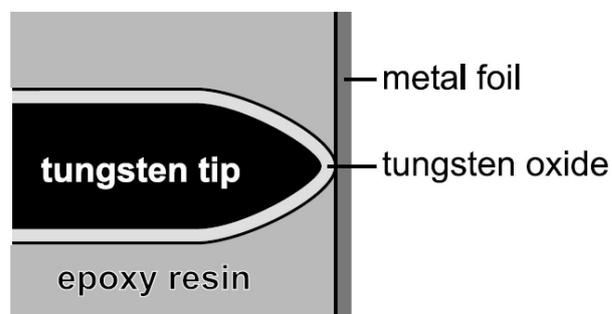


Рис. 2.5: Схема эмиттера на основе вольфрамовой проволоки. [7]

как процесс происходит при комнатной температуре, ожидается, что это именно оксид  $WO_3$ . Далее, на предварительно очищенное стекло, наносится слой эпоксидной смолы, и проволочка погружается в эту смолу до контакта со стеклом. После затвердевания эпоксидного слоя, стекло удаляется, обнажая тем самым кончик проволоки, после чего на смолу напыляется золото в качестве верхнего электрода.

Данная конструкция очень сложна в изготовлении, в виду того, что нужно привести тонкое острие проволоки в контакт со стеклом, при этом не испортив образец. Приложив силу порядка  $10^{-4}\text{ N}$ , при площади острия порядка  $100\text{ nm}^2$ , на него оказывается давление примерно  $10^5\text{ bar}$ . На рис. 2.6 видно, что такой контакт деформирует оксид (белый), обнажая голый металлический конец иглы.

Помимо приведения в контакт, проволока также должна быть неподвижно зафиксирована на длительное время, порядка суток, до полного затвердевания эпоксидной смолы. Авторам работы пришлось изготовить сложную конструкцию, изображенную на рис. 2.7, чтобы решить эту задачу.

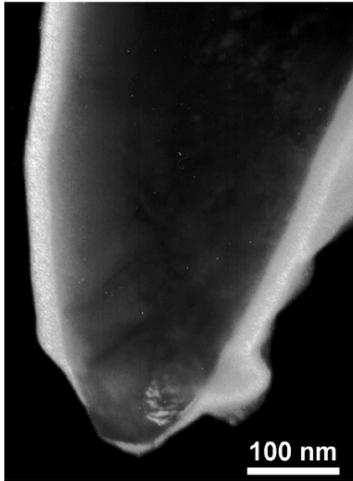


Рис. 2.6: Фотография туннельной микроскопии иглы после контакта со стеклом. [7]

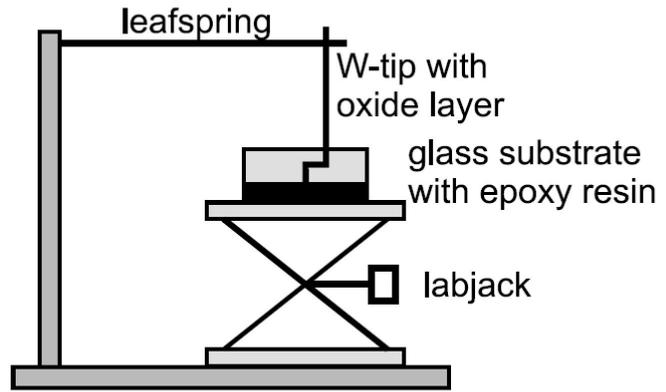


Рис. 2.7: Установка для фиксации иглы напротив подложки. [7]

В результате проделанной работы, авторам статьи удалось получить ток эмиссии в вакууме. Некоторые результаты их измерений представлены на рис. 2.8 и рис. 2.9.

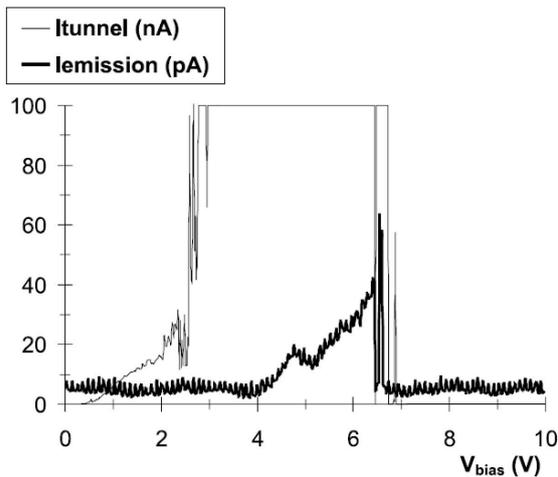


Рис. 2.8: Туннельный ток и ток эмиссии в зависимости от напряжения. [7]

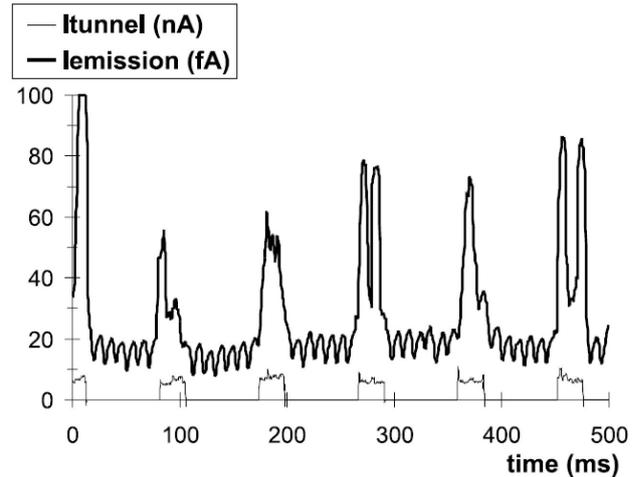


Рис. 2.9: Токи в импульсном режиме, для импульса 5 V, 20 ms. [7]

## 2.3 Образцы на основе алюминия Al [1] [8]

На данный момент, алюминий является самым популярным материалом для изготовления и изучения различных туннельных структур, ввиду хорошей изученности и отлаженности методик работы с ним и получения его оксидов. В данном пункте будет кратко описан процесс фабрикации эмиттера и его свойства согласно оригинальной работе, а в следующем будет подробно описан процесс изготовления рабочих образцов непосредственно нами, с последующим описанием полученных результатов и характеристик.

Образцы на основе алюминия, как правило, изготавливаются методом вакуумного напыления, с промежуточным этапом электролитического оксидирования, за что

данный эмиттер и получил свое название «тонкопленочный». Первым шагом при изготовлении образцов является подготовка подложки и напыление относительно толстого ( $1000 \div 2000 \text{ \AA}$ ) слоя алюминия в качестве базового металла. Далее, образцы извлекаются из вакуумной камеры, помещаются в раствор электролита, после чего методом электролитического анодирования на образце формируется барьерный слой требуемой толщины. В области вокруг рабочей зоны специально формируется оксид большей толщины (рис. 1.2), чтобы локализовать рабочую поверхность и исключить влияние краевых эффектов и высокой напряженностей полей на краях образца при его работе. Сразу после анодирования, образцы промываются и вновь помещаются в вакуумную камеру, для выполнения завершающего этапа изготовления образца, а именно напыления тонкого слоя рабочего металла, выступающего в роли поверхности эмиттера. Как правило, для этих целей используются тонкие пленки ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) золота.

Важнейшим фактором, который необходимо учитывать при работе с таким прибором, является наличие некоторой критической температуры, выше которой нельзя использовать или просто проверять работоспособность эмиттера, так как это приводит к стремительной порче образца. По различным исследованиям, эта температура составляет порядка  $200 \text{ K}$ , что является вполне приемлемой границей при проводимых нами исследованиях. При работе выше этой температуры появляется зависимость тока от температуры, а токи, получаемые с помощью такого образца, могут достигать огромных по меркам эмиссии значений, что сопровождается, однако, выходом из строя образца за времена порядка минуты.

Вторым важным критерием сохранения работоспособности эмиттера является наличие критического напряжения, превышение которого даже при непревышении критической температуры приводит к деградации и порче образца. На рис. 2.10 представлен график, иллюстрирующий данное свойство эмиттера.

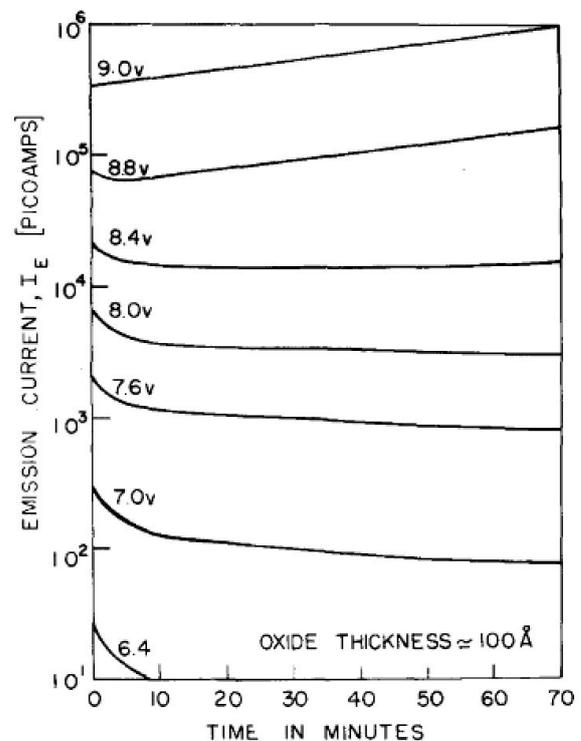


Рис. 2.10: Зависимость тока эмиссии от времени для различного напряжения на структуре. [1]

При помощи данного эмиттера удавалось получить токи эмиссии порядка  $10 \text{ nA}$  с рабочей площади около  $0.1 \text{ cm}^2$ , при этом ток через барьерный слой не превышал  $15 \text{ \mu A}$ . Готовый эмиттер начинает работать при приложении напряжения в диапазоне  $7 \div 15 \text{ V}$ , в зависимости от толщины барьерного слоя. Описанные в некоторых других работах результаты, а именно: ток эмиссии порядка микроампер и ток через образец

порядка миллиампер, удавалось получить лишь при температурах выше критической и/или в режиме быстрого разрушения исследуемого образца.

## **2.4 Изготовление образцов**

Прототипом конструкции эмиттеров, изготавливаемых нами, послужил описанный в предыдущем пункте тонкопленочный эмиттер [1] на основе алюминия. Процесс изготовления образцов состоит из трех последовательных этапов, каждый из которых представляет собой формирование одного из трех элементов эмиттера. Остановимся подробно на каждом из них.

### **2.4.1 Напыление основного слоя базового металла**

Помимо многократно указанных выше преимуществ работы с алюминием, неизбежно имеется также и ряд недостатков и технологических сложностей, возникающих при работе с ним.

#### **Подготовка поверхности подложки**

Первое, с чем приходится столкнуться, – это весьма низкая адгезия алюминия к большинству веществ. Это свойство данного металла накладывает весьма строгие и неукоснительные требования к чистоте подложки и технологии напыления. На начальном этапе работы, когда нами еще не была отработана технология очистки поверхности подложки, нередким было явление, когда, при погружении образца в раствор электролита или спирт, свеженапыленная пленка алюминия отваливалась от подложки, на некоторых участках, образуя своеобразные хлопья, или даже целиком, оставаясь листом сверхтонкой фольги.

Нам удалось добиться стабильной чистоты поверхности подложки, обеспечивающей повторяемость качественного прилипания напыляемого слоя к стеклу, используя следующий цикл подготовки поверхности. Новые предметные стекла из коробки не являются сильно загрязненными, потому избыточной оказывается очистка поверхности с использованием ультразвуковой ванны (УЗВ). На первом этапе очистки используется обычное бытовое обезжиривающее средство Fairy™. Им покрывается поверхность стекла и оставляется на время порядка минуты, после чего чистящее средство смывается проточной водопроводной водой. Далее поверхность промывается дистиллированной деионизованной водой и подложка высушивается, подвешенная чистой поверхностью вниз, чтобы уменьшить вероятность попадания пыли. После высыхания стекла оно устанавливается в специальный подогреваемый столик, закрывается теневой маской для напыления и помещается в камеру вакуумной напылительной установки.

#### **Вакуумное напыление**

В имеющейся в нашем распоряжении напылительной установке в качестве высоковакуумного насоса используется классический пароструйный маслянный диффузионный насос. Несмотря на использование в конструкции установки азотной ловушки, некоторое количество паров масла неизбежно попадает в рабочий объем камеры. Снизить количество масла на поверхности подложки позволяет ее подогрев. Также

выяснено, что подогрев подложки благоприятно влияет на адгезию алюминия к стеклу, причиной тому может быть как согласование с предыдущим фактом о масле на поверхности, так и то, что горячим атомам напыляемого металла проще термализоваться и «прилипнуть» к горячей подложке, нежели чем к находящейся при комнатной температуре. Опыт показал, что нагрев подложки до  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  является достаточным и оптимальным для качественного оседания алюминия на поверхность при напылении. Температура подогреваемого столика – держателя образца контролируется при помощи термопары медь-константан (термоЭДС в этом диапазоне  $\sim 0.04\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$ ).

Еще одним известным и широкораспространенным способом устранения проблем с напылением алюминия на стекло является напыление адгезионного подслоя хрома толщиной  $\sim 100\text{ \AA}$ , также с предварительным подогревом подложки до примерно таких же температур. Данный способ был испробован нами и показал прекрасный результат, вплоть до того, что разделение образцов одной серии методом «процарапывания» пленки между ними стало затруднительным в виду высокой прочности полученного напыления. Однако, от данного метода мы вынуждены отказаться, так как для наших целей он оказывается неприменимым, по причине того, что в цикле фабрикации образцов имеется этап, накладывающий множество ограничений на методы и способы изготовления структур, а именно мокрое электролитическое анодирование с нарушением вакуума. В частности, при попадании хромированной области в раствор электролита, происходит ее вытравливание с окрашиванием электролита в зеленоватый оттенок, по цвету указывающий на оксид хрома. Таким образом, нам остается уповать лишь на чистоту поверхности стекла.

Применение такого нехитрого способа очистки поверхности в сочетании с подогревом подложки позволило снизить количество забракованных после первого этапа изготовления партий, по меньшей мере, до  $1/20$ , что является более чем приемлемым и стабильным результатом при наших условиях.

Предельный достигавшийся на данной установке вакуум составляет  $8 \times 10^{-6}\text{ mmHg}$ , фактически напыление мы начинаем при вакууме порядка  $2 \times 10^{-5}\text{ mmHg}$ . По меркам современных технологий, такой вакуум не считается высоким и не позволяет получать чистые образцы из-за реакции напыляемого металла с атомами остаточного газа. Гарантированная оценка снизу, основанная на числе атомов, ударяющихся в единицу времени о единицу площади поверхности, дает для напыления  $1500\text{ \AA}$  алюминия в течении 5 секунд чистоту полученного металла 95%. Однако, мы предполагаем, что примесь оксида алюминия, являясь диэлектриком, может лишь отражаться на свойствах самого алюминиевого электрода, являющихся несущественными для работы эмиттера, и не может в отрицательную сторону повлиять на качество и характеристики получаемого впоследствии барьерного слоя, выполняемого из этого же самого оксида, являющегося ключевым элементом для работы эмиттера. Давление в вакуумной камере измерялось при помощи абсолютного манометра – ионизационной лампы ПМИ-2 с использованием вакуумметра ВИТ-2.

Само напыление алюминия производится термическим образом, с использованием массивной воронки из тугоплавкого металла. Так как алюминий при нагреве до высоких температур растворяет большинство используемых для термического напыления металлов, например вольфрам или тантал, напыление его с лодочки оказывается малоприменимым в виду прожигания в ней отверстий уже после первого напыления.

Также нами были испробованы оксидированные лодочки для напыления активных металлов, однако, большой эффективности от них добиться не удалось.

Алюминий является легкоплавким металлом с большим давлением насыщенного пара уже при температурах до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , так что для его напыления годится использование массивных воронок с относительно низкой выделяемой мощностью. В качестве источника тока используется прибор TDK Lambda с диапазоном токов  $0 - 50\text{ A}$  при напряжениях  $0 - 30\text{ V}$ . Фактическая максимальная выделяемая мощность на всей цепи (массивные медные тоководы и воронка-испаритель) при токе  $50\text{ A}$  составляет до  $100\text{ W}$ , что, согласно цветам каления, позволяет получать температуру порядка  $700 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в процессе испарения, и температуру выше  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  когда испаряемый металл заканчивается, что видно по резкому увеличению яркости свечения воронки-испарителя.

На данном этапе мы напыляем на подложку слой алюминия толщиной порядка  $1500\text{ \AA}$ . Так же, через отверстия в маске, помимо рабочей части эмиттера, напыляются отдельные изолированные островки алюминия, выполняющие впоследствии роль контактных площадок для напыленного на них тонкого слоя верхнего металла.

Особое внимание также стоит уделить завершающему этапу напыления – моменту нарушения вакуума. Как было отмечено ранее, существенно важен момент контакта поверхности свеженанпыленного алюминия с кислородом. При резком напуске атмосферного кислорода в вакуумный объем происходит взрывное формирование тонкого слоя естественного оксида, при этом его структура получается рыхлой и неоднородной, вспененной, что может в итоге сказаться на характеристиках и работоспособности образцов.

Для борьбы с этим эффектом, по завершении напыления, образец остается под откачкой на время порядка 10 минут, остывая попутно до температуры порядка  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а его поверхность все это время взаимодействует с кислородом при остаточном его давлении в вакуумной камере. Затем откачка прекращается и в камеру напускается инертный теплопроводный газ (азот), через трубку, погруженную транспортный дьюар. Выбор для напуска газа именно жидкой фазы обусловлен тем, что малая неизбежная примесь растворенного кислорода в азоте так же способствует медленному и равномерному формированию естественного слоя окисла. В таких условиях образец остается еще в течении 20 минут, до практически полного остывания его до комнатной температуры, после чего колпак снимается и образец извлекается из установки.

## **2.4.2 Оксидирование алюминия**

Как уже было сказано выше, для наших целей нам необходимо получить оксид барьерного типа, не допускающий прямого протекания тока. Добиться такого оксида можно разными способами, нами были испробованы несколько из них.

### **Оксидирование в атмосфере кислорода**

Одним из распространенных и популярных методов получения барьерных слоев при изготовлении туннельных структур является формирование оксидного слоя в атмосфере кислорода при различных давлениях газа и температурах образца. На одном из

этапов отработки методики фабрикации образцов нами также был испробован данный способ, он зарекомендовал себя с положительной стороны для изготовления туннельных структур. Однако, для наших целей данные структуры оказались неподходящими, потому что механизм эмиссии электронов наружу предъявляет более строгие требования к характеристикам прибора, нежели просто наличие туннельного эффекта.

В качестве рабочего газа мы использовали чистый кислород, полученный методом конденсации из атмосферы воздуха в колбе азотной ловушки. Сразу после напыления алюминия, без нарушения вакуума, подложка догревалась до определенной температуры, прекращалась откачка и под колпак вакуумной установки напускался чистый кислород при некотором небольшом давлении. После определенной выдержки, вновь открывался клапан откачки высоковакуумным насосом, выключался нагреватель столика и происходило остывание образца по вышеописанному сценарию. Наше оборудование, к сожалению, не позволяет менять маски «на горячую», поэтому, перед финальным этапом изготовления образца, нам все таки приходилось нарушать вакуум, чтобы сменить маску и подготовить испаритель к напылению верхнего слоя металла.

Нами были изготовлены образцы, с температурой выдержки в кислороде в диапазоне  $180 \div 430$  °C, при давлениях кислорода  $0.1 \div 3$  mmHg и временах выдержки 1-5 минут. Для данных образцов были измерены вольтамперные характеристики, показавшие их пригодность в качестве туннельных структур. Однако, сколь бы качественными и стабильными не получались структуры, рабочее напряжение на них (здесь и далее «рабочим» будем называть напряжение, обеспечивающее протекание тока величиной  $\sim 1$   $\mu$ A) оказывалось в пределах  $1 \div 2$  V, что, при любой величине протекаемого тока, по фундаментальным причинам, не сможет обеспечить возникновение тока эмиссии, так как максимальная энергия электрона, притерпевшего туннелирование, не может оказаться выше работы выхода из металла верхнего электрода (т.е. существует некоторая «красная граница», по аналогии с фотоэффектом, некоторое напряжение, ниже которого подобная структура не может работать в качестве эмиттера). Таким образом, от весьма технологичного и распространенного на сегодняшний день метода получения туннельных структур нам пришлось отказаться в пользу метода мокрого электролитического анодирования.

### **Электролитическое анодирование**

Нами, как и в оригинальной работе [1], для этих целей используется 5%-й раствор винно-каменной кислоты (tartaric acid). Однако, данный раствор имеет  $pH = 2.9$ , что является неподходящим для подобных целей, поэтому, после разведения раствора, его титрируют до  $pH = 5.5$  при помощи жидкого аммиака, что делает раствор близким к нейтральному. Для данного раствора ожидается толщина оксидного слоя для алюминия порядка  $14 \text{ \AA}/V$  [8].

Процесс приготовления раствора весьма прост. Подготавливается сосуд с дистиллированной водой, возможно, подогретой, для ускорения растворения кристаллов кислоты и реакции нейтрализации ее аммиаком. В соответствии с количеством воды, подготавливается навеска кислоты, 5% по массе. Кристаллы соли также можно измельчить для ускорения их растворения. После полного растворения кристаллов кис-

лоты начинаем небольшими порциями вливать концентрированный аммиак, перемешивая и давая постоять около 30 секунд после каждой порции. После этого, при помощи классического рН-метра SanXin PHB-3, калиброванного в буферном растворе при  $pH = 7.0$ , измеряется текущий уровень кислотности раствора. Вдали от требуемого уровня  $pH$  добавление больших порций аммиака приводит к небольшому изменению уровня кислотности. Однако, по мере приближения к требуемому значению, начиная, примерно, с  $pH = 4.5$ , раствор становится крайне чувствителен к добавлению аммиака, и, вблизи требуемой точки, добавление даже нескольких капель на литр раствора может привести к промаху и скачку уровня  $pH$  на несколько десятых. После приготовления, так как раствор, будучи органическим, является хорошей питательной средой для микроорганизмов, он кипятится в течении нескольких минут в СВЧ-печи, предупреждая возникновение и рост плесени при длительном его хранении. Готовый и прокипяченный раствор хранится в плотно закрытой колбе, по меньшей мере, до полугода, без каких либо изменений уровня  $pH$  и его свойств.

Анодирование можно производить в различных режимах, таких как: режим стабилизации тока, потенциостатический режим, когда постоянная разность потенциалов устанавливается скачком и выдерживается в течении длительного времени, развертывание потенциала с постоянным шагом в течении определенного времени, а также кратковременное инвертирование потенциала, с целью предупреждения развития и роста различных дефектов и устранения дефектов, сформированных ранее, при образовании естественного оксидного слоя, и различные их комбинации. Кроме того, при режимах анодирования с использованием в качестве определяющей величины напряжения, необходимо использовать классическую схему с включенным последовательно ограничивающим резистором, не допускающим протекание токов огромной плотности на начальных этапах анодирования.

Наш опыт показал, что использование потенциостатического метода приводит к формированию структур, проявляющих впоследствии нестабильные характеристики, выражающиеся в появлении микропробоев, эффекта состаривания, гистерезисных явлений и некоторых других. Это может быть вызвано тем, что окисел, при резком приложении напряжения порядка  $10\text{ V}$ , вырастает, по аналогии со «взрывным ростом», бурно и неупорядоченно, что приводит к возникновению различных дефектов, полостей, ловушек для зарядов и слабых мест, выливающих, в итоге, в различные нетривиальности вольтамперных характеристик.

По описанным выше причинам, нами используется метод развертывания напряжения. Требуемое значение напряжения, в районе  $10\text{ V}$ , устанавливается за времена порядка 30 минут, что обеспечивает скорость роста оксида менее  $5\text{ \AA}/\text{min}$  и его толщину около  $130\text{ \AA}$ , после чего образец может какое-то время оставаться под действием постоянного потенциала, или сразу извлекаться из электролитической ванны.

После завершения процесса анодирования, образцы промываются от остатков электролита деионизованной водой, просушиваются, монтируются на столик, накрываются соответствующей маской и вновь помещаются в камеру вакуумного поста, где производится финальный этап изготовления образца - напыление тонкого слоя металла на поверхность барьерного слоя.

### 2.4.3 Напыление поверхностного слоя рабочего металла

Завершающим этапом является напыление тонкого слоя металла на рабочую поверхность эмиттера, выполняющего роль положительного электрода, вытягивающего электроны через барьерный слой и допускающего вероятность пролета электрона «насквозь» без потери существенной части энергии.

Чтобы минимизировать потери электроном энергии при различных взаимодействиях в материале верхнего электрода, его толщина должна быть как можно меньшей, в идеале - минимально достаточной для металлической проводимости и протекания электрического тока. Для этих целей в классическом исполнении используется золото. Оно, являясь благородным металлом, не подвержено окислению и порче в атмосфере воздуха, что существенно для столь тонких пленок, а также является относительно доступным среди редкоземельных металлов и обладает приемлемой для термического напыления зависимостью давления насыщенного пара от температуры. Кроме того, его весьма высокая удельная проводимость в объемной форме обеспечивает низкую вероятность рассеяния энергии электроном, а также оно показывает одни из наилучших результатов по выходу электронов наружу.

Известно, что золото в тонких пленках имеет аморфную структуру и осаждается кластерами, отдельными островками, и, потому, имеет нетривиальную зависимость проводимости от толщины. Здесь возможно два качественно различных механизма проводимости - режим, когда пленка представляет собой совокупность проводящих областей (островков), разделенных непроводящими либо слабопроводящими промежутками, при котором проводимость ее весьма мала, и режим, наступающий при увеличении толщины пленки, когда островки начинают накладываться друг на друга, пересекаться, с резким возрастанием проводимости пленки (явление перколяции). Опытным путем выявлено, что толщина золота порядка  $100 \text{ \AA}$  является достаточной для обеспечения проводимости и работоспособности данного эмиттера.

Напыление производится при тех же условиях, что и напыление базового слоя алюминия. Различие заключается лишь в конструкции испарителя - золото мы напыляем с самодельной лодочки относительно высокого сопротивления, что позволяет выделять на ней большую мощность и, соответственно, достигать больших температур. Фактическая выделяемая мощность на всей цепи оказывается в районе  $150 \text{ W}$ , что позволяет испарять навеску золота за несколько секунд.

Золото толщиной порядка  $100 \text{ \AA}$  через маску напыляется поверх оксида алюминия, перекрывая напыленные ранее контактные площадки из алюминия, а также отдельными фрагментами, поверх основной контактной зоны алюминиевого электрода, с целью защиты и обеспечения лучшего электрического контакта с ним в дальнейшем.

На выходе мы получаем образцы с рабочей площадью порядка  $1 \div 2 \text{ mm}^2$ . Величина этой площади крайне важна, так как, несмотря на то, что в дальнейшем мы всюду будем говорить о протекающих через образец токах, определяющим параметром является именно величина плотности электрического тока  $A/cm^2$ .

## Контроль толщины

В качестве основного метода контроля толщины напыляемых пленок мы используем метод контроля по массе навески, из геометрических соображений, по формуле для воронки

$$d = \frac{m}{4\rho\pi h^2}$$

где  $m$  - масса навески,  $\rho$  - плотность напыляемого металла, а  $h$  - расстояние от испарителя до поверхности подложки. Это является классическим методом при термическом напылении, дающим оценку сверху, весьма неплохо соотносящуюся с реально получаемой толщиной.

Кроме того, нами был изготовлен прибор для измерения толщины напыляемых пленок, так называемые «кварцевые весы». Прибор представляет собой схему генератора на микросхеме К155ЛН1 с включенным в него кварцевым резонатором. Целостность защитного кожуха кварцевого резонатора нарушается и кварц помещается в вакуумную камеру в непосредственной близости с подложкой, на том же расстоянии от испарителя, что обеспечивает равенство толщин напыляемых слоев на образец и на кварц. Далее, измеряя частоту колебательного контура и ее изменение, можно оценить присоединенную к кварцу массу, и, по известной площади окна в защитном кожухе кварца, толщину напыленного слоя. Например, для окна диаметром  $\varnothing 8 \text{ mm}$  для алюминия ( $\rho = 2.7 \text{ g/cm}^3$ ) толщиной  $1000 \text{ \AA}$  ожидается, согласно несложному геометрическому расчету,  $\Delta m = 0.01 \text{ mg}$ . Масса же кварца, используемого качестве весов, составляет  $m = 160 \text{ mg}$ . Тогда, пользуясь малостью присоединенной массы по сравнению с исходной, ожидаемый побег частоты можно оценить по формуле

$$\nu \sim \frac{1}{\sqrt{m}} \quad \Delta m \ll m \quad \frac{\Delta \nu}{\nu} = -\frac{\Delta m}{2m}$$

Подобные весы используются повсеместно в промышленности и на современных напылительных установках, и при более точном расчете и калибровке они дают очень высокую точность контроля толщины.

Однако, помимо изменения частоты по причине присоединенной массы, частота также уплывает за счет нагрева кварца в результате осаждения горячих атомов металла и облучения кварца довольно мощным потоком светового излучения от испарителя при термическом напылении. Особенно это существенно для напыления тонких пленок высокотемпературных материалов с низким давлением насыщенных паров, когда напыление требуемого слоя осуществляется в течении длительных времен при высокой температуре испарителя. В частности, для напыления  $100 \text{ \AA}$  золота с лодочки при наших условиях, изменение частоты из-за нагрева кварца превышает изменение из-за напыленного слоя более чем на порядок, судить об этом можно после полного остывания кварца без нарушения вакуума и сравнения конечной частоты с исходной. Ввиду простоты конструкции самодельных весов и, как следствие, отсутствия в них температурной стабилизации, учет подобных факторов непосредственно в процессе напыления оказывается невозможен для напыления золота, то есть именно на том шаге, на котором и важен точный контроль толщины, а измерения толщины дают оценку постфактум, что делает данные весы применимыми, в основном, при отработке и отладке методики и для того, чтобы удостовериться, что расчетная формула по массе навески дает близкие к действительности результаты, другими словами, для

калибровочных измерений. Для напыления же алюминия, такая точность оказывается и вовсе избыточной, потому как к его толщине не предъявляются конкретные требования, и она может находиться в диапазоне  $1000 \div 2000 \text{ \AA}$ , что, при отработанной технологии, используя в качестве материала одну и ту же проволоку постоянного сечения, позволяет отмерять навеску известным методом «от руки и на глаз».

## Хранение и монтаж образцов

В качестве подложки мы используем предметные стекла для микроскопа размерами  $75 \times 25 \text{ mm}$  ( $3 \times 1 \text{ inches}$ ). Маски для напыления устроены таким образом, что за один цикл фабрикации на одной подложке формируется 6 одинаковых образцов, называемых «партией» (рис. 2.11).

На данный момент, монтаж образцов с обеспечением электрического контакта осуществляется посредством подпружиненных пинов, то есть методом прижимного контакта. При надлежащей фиксации и жесткости конструкции, такое соединение обеспечивает качественный и надежный электрический контакт на время измерения и позволяет монтировать один и тот же образец несколько раз. Тем не менее, различные вибрации и термоциклирование приводит к появлению в местах прижима к контактным площадкам потертостей и царапин на поверхности пленок, что приводит, через некоторое время, к порче контактных поверхностей.

С улучшением уровня технического оснащения лаборатории и переходом на новую конструкцию и типоразмер образцов, монтаж электрических контактов будет осуществляться при помощи установки ультразвуковой микросварки, что обещает улучшить качество, надежность и долговечность контактов прибора, и, как следствие, привести к большей продуктивности и результативности исследований.

Со временем, характеристики готовых образцов изменяются, вплоть до полной потери ими работоспособности, видимо, из-за диффузии золота в оксидный слой и алюминий или других причин, как под действием электрических полей и различных стрессовых нагрузок при измерениях, так и просто при хранении их на открытом воздухе или в эксикаторе. По этой причине, измерения и исследования свойств данных эмиттеров необходимо производить как можно быстрее после их изготовления, не допуская длительного хранения образцов «без дела».

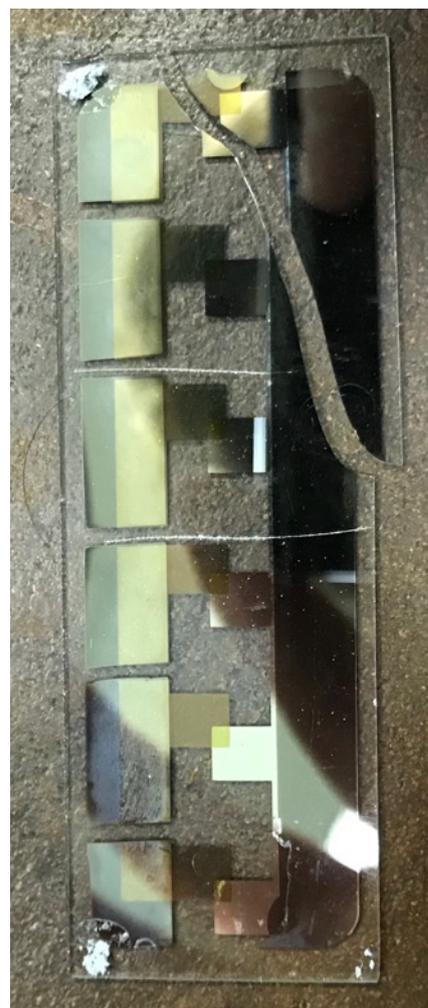


Рис. 2.11: Пример изготовленной партии образцов.

## Глава 3

# Экспериментальные результаты

В данной главе, помимо основных результатов работы, полученных на данный момент, будут выборочно представлены результаты различных шагов и изысканий, сделанных нами в процессе выработки и отладки методики фабрикации рабочих образцов.

### 3.1 Временные характеристики образцов

Так как образцы являют собой чувствительные тонкопленочные структуры с туннельным контактом, для них возможны различные изменения характеристик от времени хранения и наработки. В частности, им присущи такие явления, как деградация или старение, пробой и микропробой, а также эффект «тренировки». Поподробнее остановимся на этих эффектах, пояснив и проиллюстрировав их результатами измерений.

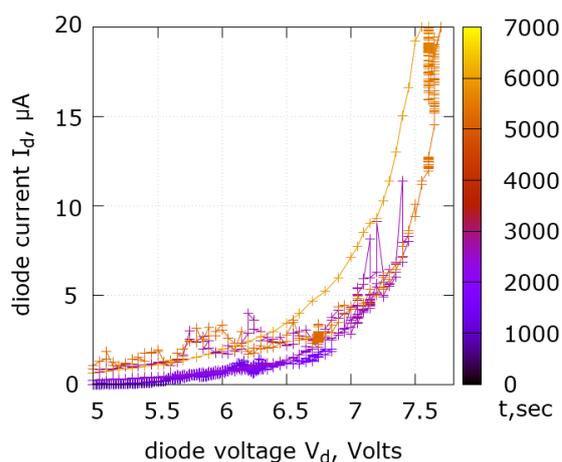


Рис. 3.1: Вольтамперная характеристика во времени для нестабильного образца (оксидирование потенциостатическим методом).

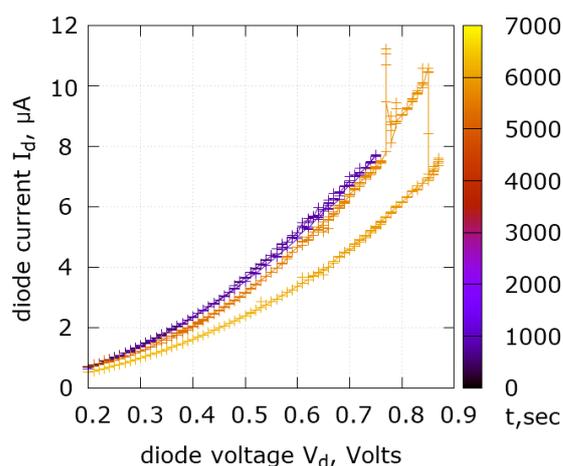


Рис. 3.2: Состаривание образца при многократных проходах по напряжению (оксидирование в атмосфере кислорода).

Пробой и микропробой являются сопутствующими некачественным оксидным слоям эффектами. Проявляются они в нестабильности и «негладкости» зависимости туннельного тока от напряжения или от времени, резких скачках тока, зачастую на мно-

го порядков вверх, с последующим возможным устранением пробоя самопроизвольно или при уменьшении напряжения. Причиной таких явлений может являться пористость и неоднородность оксидного слоя, наличие в нем дефектов, а также локальный перегрев. После выключения напряжения (т.е. устранения тока пробоя) возможны все три варианта, а именно: образец начинает работать как низкоомный резистивный элемент, то есть необратимо теряет туннельные свойства, становясь проводником; образец перестает проводить ток при любых значениях напряжения, то есть разрушается; образец продолжает демонстрировать туннельные свойства, с тем же, или, чаще, другим ходом зависимости тока от напряжения («перескакивая» на новую ветку). В последнем случае, обратимый характер пробоя указывает на наличие так называемого «pinhole»-эффекта, когда каналами для протекания тока выступают локальные участки (дефекты, слабые места), которые, в результате пробоев, могут как ликвидироваться («отгореть»), так и возникнуть, как раз и вызывая резкое повышение тока. На рис. 3.1 изображена характеристика нестабильного образца с множеством микропробоев. Хорошо видно, что параметры образца сильно зависят от времени наработки и условий эксплуатации.

Кроме того, характеристики туннельного перехода также могут изменяться со временем и в отсутствие явных пробоев и скачков тока, когда, при многократных развертках по напряжению туда-обратно, зависимость тока от напряжения описывается каждый раз новой кривой (т.н. состаривание), иногда с тенденцией к повторяемости при большом числе проходов (эффект «тренировки»). Это может быть объяснено стабилизацией каналов проводимости при «pinhole»-эффекте, вызванной протекающими в них локальными процессами. Рис. 3.2 иллюстрирует данное свойство для одного из образцов.

Помимо прочего, как уже было сказано ранее, имеет место возрастание, необратимый «разгон» туннельного тока (рис. 3.3), и, как следствие, тока эмиссии (рис. 2.10) начиная с некоторой величины разности потенциалов. Причиной такой деградации может являться диффузия атомов золота рабочей поверхности эмиттера в барьерный слой  $Al_2O_3$  под действием высокой напряженности электрического поля (для  $10\text{ V}$  и  $100\text{ \AA}$  напряженность  $E = 10^9\text{ V/m}$ ).

Первые два эффекта, как правило, сопутствуют образцам, изготовленным на основе оксидов, полученных в атмосфере кислорода или при анодировании потенциостатическим методом, с резким приложением постоянного напряжения требуемой величины. Оба эти процесса сопровождаются явлением «взрывного роста» оксида, что и приводит к возникновению слабых мест и дефектов, являющихся причиной «pinhole»-эффекта. Улучшение методов формирования оксидного слоя и его качества ликвидирует данные эффекты и повышает стабильность и живучесть образцов. Последнее же явление, а именно разгон тока при превышении некоторого напряжения, может быть

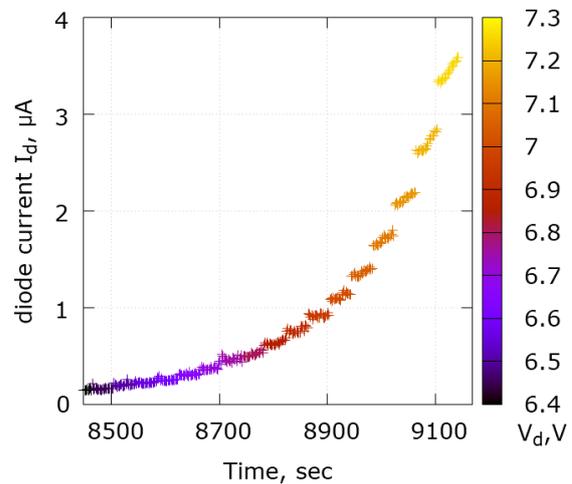


Рис. 3.3: Зависимость туннельного тока от времени для различного напряжения на структуре (аномирование с плавной разверткой по напряжению).

устранено путем изысканий и ухищрений при формировании верхнего слоя рабочего металла (металлов при многослойной структуре). Это является предпочтительным методом решения проблемы, так как данный эффект накладывает ограничения на условия эксплуатации данного прибора.

## 3.2 Оксиды в атмосфере кислорода.

Ранее мы упоминали о наших попытках использовать туннельные переходы, полученные оксидированием алюминия в атмосфере кислорода. Результаты измерений характеристик нескольких серий образцов представлены на рис. 3.4 и рис. 3.5. Лучшим результатом, который нам удалось получить, является образец с рабочим напряжением  $\sim 2 V$ . Даже если электрон, протуннелировавший при таком напряжении, без диссипации достигнет поверхности эмиттера, его энергии ( $2 eV$ ) будет недостаточно для того, чтобы преодолеть работу выхода металла и покинуть его поверхность.

Относительно большой разброс рабочего напряжения в рамках одной партии образцов обусловлен величиной предэкспоненциальных множителей в теории туннельного эффекта: в некоторых случаях, изменение толщины барьерного слоя на  $1 \text{ \AA}$  (т.е. менее одного атомного слоя) меняет сопротивление на порядок величины.

На рис. 3.5 совпадение линейного хода графика для образцов 3 и 5 говорит о наличии прямого омического контакта между алюминием и золотом, а величина сопротивления  $\sim 2000 \text{ Ohm}$  может быть обусловлена низкой проводимостью тонкой пленки золота.

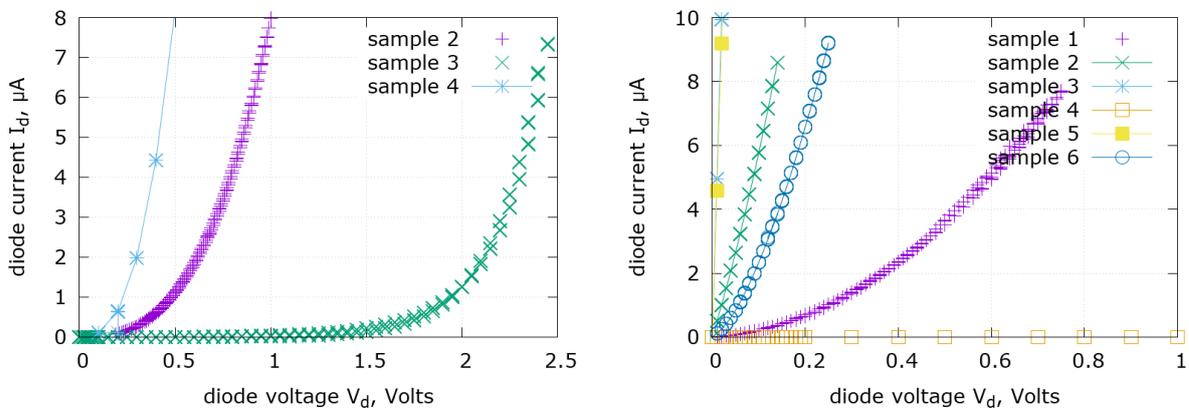


Рис. 3.4:  $T = 430 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 2 \text{ mmHg}$ ,  $t = 2 \text{ min}$ . Рис. 3.5:  $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 1 \text{ mmHg}$ ,  $t = 2 \text{ min}$ . Вольтамперные характеристики переходов, оксидированных в атмосфере кислорода.

## 3.3 Рабочие характеристики образцов

### 3.3.1 Схема измерения

Для регистрации и измерения тока эмиссии, над структурой располагается электрод-коллектор с приложенным к нему вытягивающим потенциалом. Как правило, мы используем неизменное в процессе измерения постоянное напряжение  $150 \div 200 V$  при зазоре  $3 \text{ mm}$ , кроме специальных случаев, когда нужно сделать развертку по вытягивающему потенциалу или провести измерения с использованием метода запирающего

поля. Электрод может представлять собой сплошной лист металлической фольги или же мелкую полупрозрачную никелевую сетку в экспериментах по фотоэффекту.

На рис. 3.6 изображена схема измерительных цепей в эксперименте. В работе используются два прибора, *Keithley 6487* и *Keithley 6430 remote preamp* с внешним преусилителем (рис. 3.7). Оба эти прибора классифицируются как *SourceMeter*<sup>®</sup>, то есть могут сами выступать в роли источника напряжения и одновременно измерять протекающий в цепи ток.

Для приложения напряжения  $V_d$  к структуре и измерения больших туннельных токов используется менее чувствительный прибор *Ke6487*, способный, при специальных условиях, измерять токи вплоть до пикоампер на пределе чувствительности. Таким образом, для измерения получаемых нами туннельных токов на уровне  $10^{-6}$  А его характеристик более чем достаточно.

На несколько порядков меньшие токи эмиссии же измеряются более высокочастотным и чувствительным прибором *Ke6430*. Использование внешнего преусилителя с высококачественными малошумящими электронными компонентами, находящегося в непосредственной близости к разъему на капке криостата, в сочетании со специальной схемой подключения с экранированным коаксиальным кабелем, позволяет минимизировать помехи и наводки, захватываемые измерительной цепью, а так же токи утечек, перезарядки емкостей и поляризации диэлектриков, достигая при этом субфемтоамперного разрешения на пределе чувствительности. При этом, исследуемые в данной работе токи эмиссии в диапазоне  $10^{-12} \div 10^{-8}$  А при плавных развертках по напряжению можно измерять, не прибегая к специальным ухищрениям и методам постановки эксперимента, таким как очистка разъемов в УЗВ, контроль влажности в помещении, температурная стабилизация прибора и преусилителя и некоторым другим.

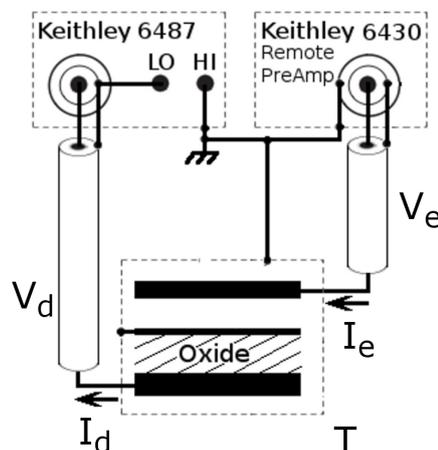


Рис. 3.6: Схема измерения образцов туннельных эмиттеров.



Рис. 3.7: Измерительные приборы.

### 3.3.2 Типовые параметры

Типовые характеристики тонкопленочного эмиттера представлены на рисунках 3.8 и 3.9. Остановимся подробно на основных особенностях и параметрах, получаемых при ра-

боте эмиттера.

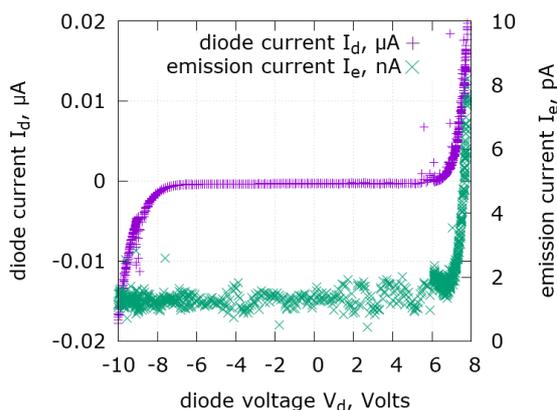


Рис. 3.8: Вольтамперная характеристика эмиттера в широком диапазоне.

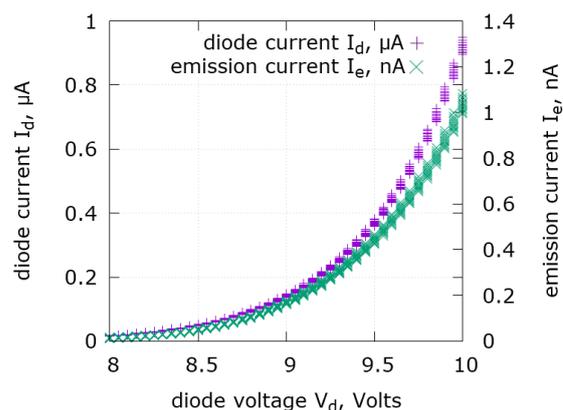


Рис. 3.9: Увеличенный край вольтамперной характеристики эмиттера.

Прежде всего, на рис. 3.8 отчетливо видно возникновение тока эмиттер-коллектор при приложении напряжения в «правильном» направлении, и не наблюдается сколь угодно мало заметного тока при обратной полярности, как и должно быть. Это качественное наблюдение говорит о том, что наблюдаемый эффект является именно возникновением эмиссии, а не различного рода наводками, пробоями и проч. Второе качественное наблюдение – явная асимметрия вольтамперной характеристики туннельного тока относительно начала координат (сдвиг по оси напряжения «влево»). Это свидетельствует, немного забежав вперед, о согласовании предполагаемой и истинной моделей работы прибора. Нелишним будет заметить, что получившая в данном случае разница (удвоенное значение разности  $\phi_1$  и  $\phi_2$ , рис. 4.1 и формула 4.2) по значению совпадает с удвоенной разностью работ выхода алюминия и золота.

Рисунок 3.9, в свою очередь, иллюстрирует количественные характеристики образца. В данном случае, при рабочем напряжении 10 V, выделяемая на образце мощность составляла менее  $10^{-5}$  W при токе эмиссии свыше 1 nA. Данный результат демонстрирует исключительную пригодность данного прибора для низкотемпературных экспериментов.

### 3.3.3 Коэффициент выхода

Практический интерес для нас представляет абсолютная величина получаемого на выходе тока эмиссии. Тем не менее, технически и технологически более оправданно характеризовать образцы двумя параметрами, такими как плотность тока  $J$  и коэффициент выхода (transfer ratio)  $J_e/J_d$  (то же, что и  $I_e/I_d$ ), отношение тока эмиссии к туннельному току, протекающему через образец, или, по физическому смыслу, какая часть протуннелировавших электронов «вылетает» наружу. Такие характеристики бо-

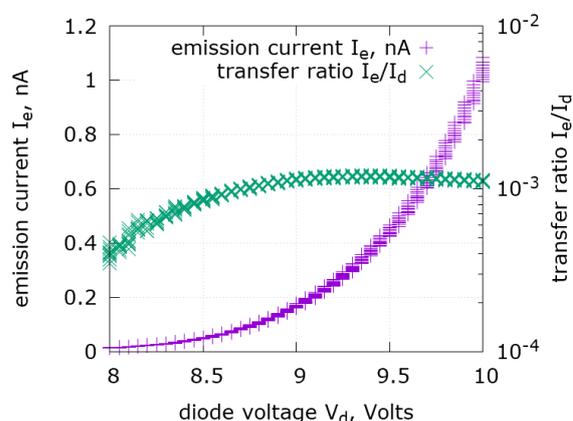


Рис. 3.10: Ток эмиссии и коэффициент выхода для одного из образцов.

лее наглядно и полно говорят об условиях эксплуатации и эффективности работы образца. Именно величина коэффициента выхода  $J_e/J_d$  определяет работоспособность и применимость данного эмиттера в конкретном эксперименте, и в его максимизации заключается основная цель дальнейшей работы. Поведение коэффициента выхода, пересчитанного для измерений, представленных на рис. 3.9, изображены на рисунке 3.10. Видно, что коэффициент выходит на насыщение с ростом напряжения и его максимальное значение составляет, для данного образца, 0.1%.

### Размножение заряда

Пора уточнить, что все проводимые нами измерения осуществляются при низких температурах, над поверхностью какой-либо криогенной жидкости (гелий, азот), при атмосферном давлении или под непрерывной откачкой форвакуумным насосом. Несмотря на низкое значение давления при откачке, среда между эмиттером и коллектором по-прежнему представляет собой весьма плотный газ с высокой концентрацией частиц. Так как значение вытягивающего потенциала велико, в процессе пролета электрона от поверхности эмиттера до коллектора он получает энергию, на порядок превышающую порог ионизации атомов используемых газов. Это означает, что фактическое измеряемое значение тока эмиссии может являться завышенным в результате явления размножения заряда и зажигания тлеющего разряда.

В связи с этим, нами был поставлен специальный эксперимент по измерению туннельной эмиссии в глубоком вакууме с гарантированным бесстолкновительным пролетом электрона от поверхности эмиттера до коллектора. Измерительный столик с образцом помещался в объем вакуумной рубашки, который откачивался до вакуума порядка  $10^{-2} \text{ mmHg}$  при комнатной температуре, после чего погружался в объем жидкого гелия, что приводило к дополнительной сорбции остаточного газа. Далее проводились классические измерения параметров эмиттера.

Ввиду неполного, на момент проведения эксперимента, понимания механизмов и процессов, протекающих в эмиттере, измерения были ошибочно истолкованы, а результаты - неверно интерпретированы. Было произведено наивное сравнение коэффициентов выхода  $I_e/I_d$  в двух случаях, для представленного выше эксперимента над гелием и для свежеполученных измерений в вакууме другого образца, изготовленного, однако, с полным повторением технологии, использовавшейся в первом случае. Коэффициенты выхода составили, соответственно,  $10^{-3}$  и  $10^{-4}$ , на основании чего был сделан вывод, что лишний порядок тока эмиссии «набегает» именно в результате размножения зарядов.

Позднее, после детального изучения физических процессов, сопутствующих дан-

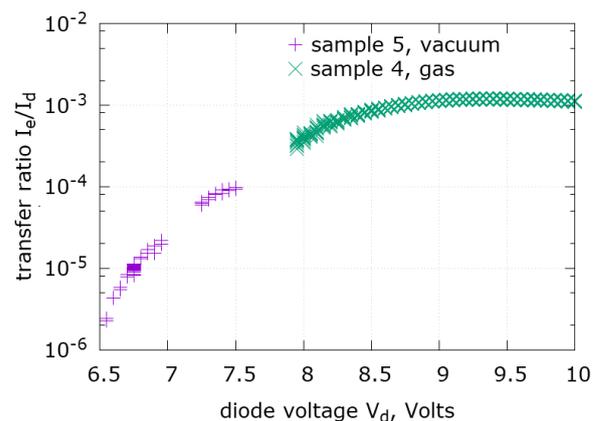


Рис. 3.11: Зависимость коэффициента выхода  $I_e/I_d$  от напряжения  $V_d$  для различных образцов и условий измерений.

ной эмиссии, стало ясно, что коэффициент выхода сильно зависит от режима эксплуатации прибора. Возвратившись и переосмыслив полученные результаты, мы поняли, что причиной такого различия выступали не явления размножения заряда, а разные напряжения  $V_d$ , при которых и сравнивался коэффициент. Наглядно эта зависимость изображена на рис. 3.11. Несмотря на то, что измерения проведены для двух образцов из разных партий и при разных внешних условиях, две кривые вполне гладко склеиваются в одну зависимость, находящуюся, ко всему прочему, в прекрасном согласии с результатами других исследователей (см. рис 4.3). На основании этого мы делаем вывод, что процессы размножения заряда если и имеют место быть в нашей конфигурации измерительной ячейки, то их вклад в ток эмиссии незначителен и незаметен.

### 3.4 Фотоэффект на тонкопленочном эмиттере

В экспериментах по фотоэффекту используется ртутная лампа ПРК-8 с рабочей линией  $\lambda = 254 \text{ nm}$  ( $4.9 \text{ eV}$ ), свет от которой доставляется в криогенную камеру посредством кварцевого световода в алюминиевой оболочке (QQUV600/660Al фирмы ООО «Политроник») с высоким коэффициентом пропускания в данном диапазоне (порядка  $50\%/m$ ). На поверхность образца свет падает, проходя прямо через электрод-коллектор, представляющий из себя никелевую сетку с прозрачностью  $70\%$  и периодом  $130 \mu\text{m}$ . Ключевание света происходит путем механического перемещения непрозрачной заслонки между лампой и фокусной линзой со световодом, что гарантирует, после прогрева лампы, отсутствие наводок и переходных процессов, связанных с включением и выключением лампы, то есть постоянство характеристик излучения по времени в процессе эксперимента. Развертка по напряжению производится с чередованием измерений при открытой и закрытой заслонке, после чего делается шаг по напряжению. Таким образом, параллельно измеряются вольтамперные характеристики темнового тока и фототока. Тонкая пленка золота практически прозрачна в видимом диапазоне, и есть основания полагать, что она будет пропускать и какую-то часть ультрафиолетового излучения (по крайней мере, она, не являясь сплошной, содержит в своей структуре «окна»). Оксид алюминия также прозрачен для света в данном диапазоне.

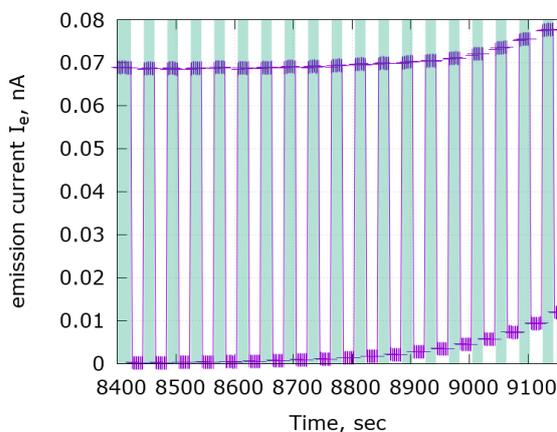


Рис. 3.12: Зависимость тока эмиссии от времени при разворачивании потенциала (закрашено - лампа включена).

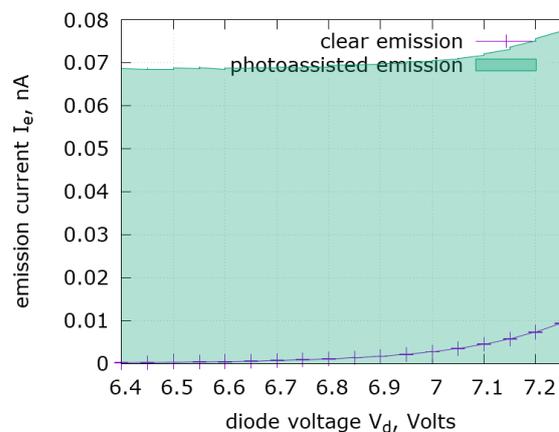


Рис. 3.13: Вольтамперная характеристика эмиссии (закрашено - лампа включена, кривая - темновой ток).

Фотоэффект на тонкопленочном эмиттере.

Таким образом, в предполагаемой нами модели, фотон, поглощенный электроном в любом из слоев на любом из этапов работы эмиттера, получит дополнительную к разности потенциалов энергию, способствующую увеличению коэффициента выхода и тока эмиссии. К сожалению, полученные нами результаты измерений не подтвердили данную модель. На рис. 3.12 и 3.13 изображены зависимости тока эмиссии при наличии излучения (закрашенные области) и при его отсутствии (белые области на графике слева, фиолетовая кривая справа). Наглядно видно, что процессы фотоэффекта и туннельной эмиссии складываются независимо, не приводя к ожидаемому сдвигу вольтамперной характеристики «влево» по напряжению и/или возрастанию коэффициента выхода  $I_e/I_d$ . Вызвано это может быть тем, что электрон, поглотивший фотон в алюминиевом электроде, диссипирует всю полученную избыточную энергию в процессе пролета к поверхности, рассеивая ее согласно механизмам, подробно рассмотренным в главе 4, вероятность которых возрастает с увеличением энергии «горячего» электрона. Вероятность же поглощения фотона уже протуннелировавшим электроном в почти прозрачной тонкой несплошной пленке золота, видимо, оказывается мала, и данный эффект незаметен на фоне чистого фотоэффекта.

Тем не менее, вопрос влияния излучения на туннелирование и эмиссию остается малоизученным и открытым, и в наши планы входит постановка более качественного и подготовленного эксперимента с целью разрешить возможные возникающие при данном процессе слабые эффекты, а также изучить их в зависимости от материалов и параметров образцов.

## Глава 4

# Модернизация, улучшения и пути развития прибора

Так как данный эмиттер представляет собой сложную структуру, состоящую из нескольких ключевых элементов, для улучшения свойств и характеристик прибора, а так же для увеличения эффективности его работы (коэффициента выхода), можно двигаться в различных направлениях, как исследуя новые материалы и решения при изготовлении образца, так и применяя различные методы внешнего воздействия на уже имеющийся образец. Начнем с обещанного ранее подробного разбора механизмов диссипации энергии электроном при туннелировании и пролете через металл. Дальнейшие несколько разделов будут основаны на исследованиях, проводимых группой японских ученых [9] [10], использовавших подобные эмиттеры в качестве катодов для пикселей дисплеев. Ими проделан многолетний путь по изучению эмиссии с таких структур при комнатных температурах, и многие их наработки являются подходящей и ценной находкой в нашем исследовании. По результатам описанных ниже изысканий им удалось достигнуть коэффициентов выхода  $I_e/I_d \gtrsim 10^{-2} = 1\%$

### 4.1 Диссипация энергии [10]

На рис. 4.1 изображена зонная диаграмма работающего эмиттера. Закрашенные участки отражают распределение электронов по энергиям на каждом этапе движения. Символами  $\phi_1$  и  $\phi_2$  обозначены высота барьера на границе базовый металл - изолятор и смещение зоны на границе изолятор - рабочий металл, а символом  $\phi_S$  - работа выхода с поверхности. При приложении напряжения  $V_d$  между базовым и рабочим электродами, электроны начинают туннелировать через потенциальный барьер в зону проводимости диэлектрика согласно механизму Фаулера-Нордгейма (аналог авто-

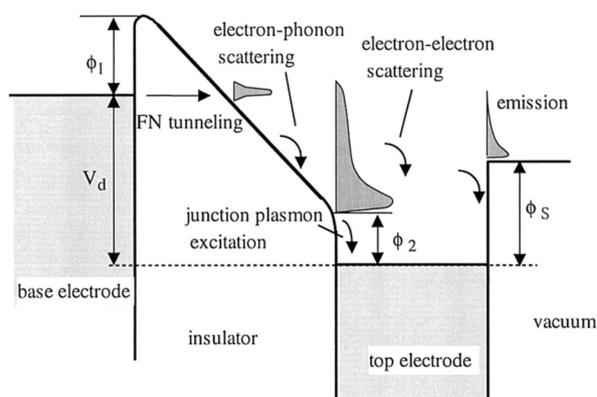


Рис. 4.1: Зонная диаграмма и процессы рассеяния электрона в МИМ структуре.

электронной эмиссии из металла в вакуум). Плотность возникающего тока описывается формулой

$$J_d = AF^2 \exp(-B/F) \quad (4.1)$$

где  $A$  и  $B(\propto \phi_1^{3/2})$  – постоянные, а  $F$  – внутреннее электрическое поле, определяемое как

$$F = (V_d + \phi_1 - \phi_2)/d_{ox} \quad (4.2)$$

где  $d_{ox}$  – толщина оксидного слоя.

После туннелирования электроны, ускоряемые электрическим полем, двигаются по направлению в верхнему электроду, претерпевая на своем пути процессы электрон-фононного рассеяния в диэлектрике. При достижении электронами границы с рабочим металлом, они теряют часть энергии на возбуждение поверхностных плазмонов при входе в металл. Оставшуюся часть пути в металле верхнего электрода электроны рассеивают энергию в процессе электрон-электронного взаимодействия (длина свободного пробега для электрон-фононного взаимодействия при данных условиях, как правило, оказывается значительно больше толщины пленки). Наконец, только малая часть электронов, чья энергия по прежнему превосходит  $\phi_S$ , могут покинуть поверхность эмиттера. Таким образом, существует 4 фактора, влияющих на работу эмиттера:

- $e - ph$  – электрон-фононное рассеяние в диэлектрике
- $SP$  – возбуждение поверхностных плазмонов при попадании электрона в рабочий металл
- $e - e$  – электрон-электронное рассеяние в рабочем металле
- $\phi_S$  – работа выхода из рабочего металла

Влияние каждого из этих факторов может и должно быть изучено с целью достижения максимальных показателей эмиссии. Кратко пройдемся по вариантам и методам изыскания лучших решений при изготовлении образцов.

## 4.2 Материал рабочего электрода [10]

В классическом варианте исполнения эмиттера, в качестве верхнего электрода используется золото толщиной порядка  $10 \text{ nm}$ . Замена рабочего поверхностного металла на иной приводит к изменению всех четырех факторов, влияющих на диссипацию энергии и вероятность вылета электрона наружу. Чтобы однозначно трактовать тенденции и зависимости при изучении одного из факторов, необходимо исключить или нивелировать влияние всех остальных.

### 4.2.1 Работа выхода $\phi_S$

Самым понятным и самым простым для исключения его влияния фактором является работа выхода. Выступая в роли ограничителя, этот параметр определяет минимальную величину энергии электрона, который может покинуть поверхность, являясь своеобразной «красной границей» для эмиссии. Таким образом, минимизация этой

величины при прочих равных должна однозначно приводить к возрастанию коэффициента выхода. Эта модель подтверждается возрастанием коэффициента выхода  $J_e/J_d$  при увеличении напряжения  $V_d$ .

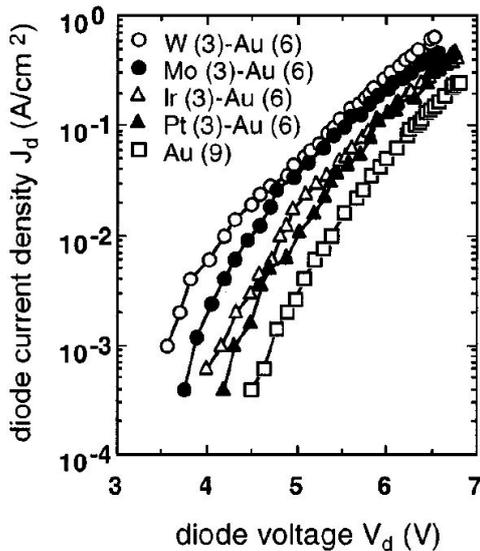


Рис. 4.2: Плотность туннельного тока  $J_d$  от напряжения  $V_d$  для двуслойных верхних электродов. Номер в скобках указывает толщину (nm). [10]

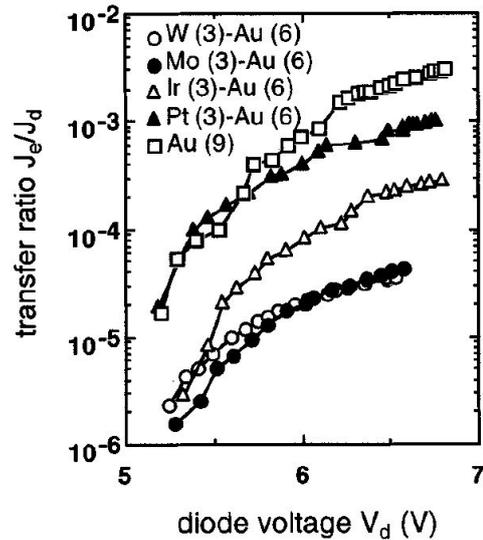


Рис. 4.3: Коэффициент выхода  $J_e/J_d$  от напряжения  $V_d$  для двуслойных верхних электродов. Номер в скобках указывает толщину (nm). [10]

Для исключения этого фактора при экспериментах с различными металлами верхнего электрода, вместо простого напыления поверхностного слоя пылится двухслойная структура ( $M - Au$ ), где исследуемый металл  $M$  соприкасается с диэлектриком, а нанесенный поверх него слой золота обеспечивает неизменность работы выхода с поверхности. Рисунки 4.2 и 4.3 иллюстрируют зависимости характеристик эмиттера от материала верхнего электрода.

#### 4.2.2 Электрон-электронное рассеяние в рабочем металле $e - e$

После исключения вклада работы выхода, остается только три эффективных механизма рассеяния, влияющих на характеристики эмиттера. В то время, как  $e - e$  рассеяние является характеристикой вещества, процессы  $e - ph$  и  $SP$  зависят от соприкасающейся пары диэлектрик - металл. Если энергия поверхностных плазмонов  $SP$  определяется свойствами материалов, то зависимость процессов  $e - ph$  рассеяния в диэлектрике от материала электрода, в который электрон попадает после пролета этого диэлектрика, требует пояснения.

Дело в том, что, в зависимости от соотношений  $\phi_1$  и  $\phi_2$ , определяемых родом соприкасающихся веществ, меняется «наклон» границы потенциального барьера (рис. 4.1). Это приводит как, согласно (4.2), к изменению величины внутреннего электрического поля, и, как следствия, плотности протекаемого через оксид тока, так и к изменению расстояния внутри диэлектрика, которое электрону требуется пройти после туннелирования до попадания в слой верхнего металла. Именно этим расстоянием, по отношению к длине свободного пробега электрона, и определяется вероятность процесса  $e - ph$  рассеянием.

Оценить суммарный вклад этих двух процессов,  $e-ph$  и  $SP$ , по отношению к процессу  $e-e$  рассеяния, равно как и разом отсечь их влияние на характеристики прибора, можно весьма нехитрым образом, а именно - используя вместо двухслойной структуры ( $M-Au$ ) трехслойную структуру ( $Au-M-Au$ ). В такой конфигурации, оба параметра, зависящие от границы раздела, а заодно и работа выхода с поверхности, будут такими же, как для цельнозолотого слоя, и все отклонения характеристик эмиссии от известных будут обусловлены только процессом, протекающим в промежуточном металле, то есть  $e-e$  рассеяние.

Представленный на рис. 4.4 график показывает, что изменение коэффициента выхода, вызванное заменой материала рабочего металла ( $e-e$ ), превосходит изменение, вызванное совокупностью  $e-ph$  и  $SP$ , на несколько порядков. Таким образом, мы видим, что доминирующим процессом является электрон-электронное рассеяние  $e-e$ , а иные процессы оказывают лишь незначительное влияние на их фоне.

Считается, что электрон теряет  $2/3$  своей энергии при каждом акте  $e-e$  рассеяния [11]. Это означает, что электрон с начальной энергией менее  $7 eV (V_d)$  не сможет превзойти работу выхода  $\phi_S$  ( $4.8 eV$  для  $Au$ ) после единичного столкновения. Таким образом, коэффициент выхода пропорционален  $\exp(-d/\lambda)$ , где  $d$  и  $\lambda$ , соответственно, толщина и длина свободного пробега для верхнего электрода. Это позволяет, зная длину свободного пробега для «горячего» электрона в одном из металлов, использовать данные структуры для изучения длин свободного пробега в других материалах. В частности, авторами работы, взяв за исходную известную длину свободного пробега электрона в золоте ( $4 nm$  при  $6 eV$  [12]), были вычислены длины пробега для платины  $Pt$  ( $1.6 nm$ ), иридия  $Ir$  ( $1 nm$ ), молибдена  $Mo$  ( $0.6 nm$ ) и вольфрама  $W$  ( $0.55 nm$ ).

### 4.2.3 Долговечность и живучесть образцов

Помимо различных физических явлений и факторов, влияющих на вольтамперные и токовые характеристики эмиттера, существует еще и ряд химических и физических процессов, влияющих на характеристики прибора во времени. Такие процессы также накладывают ряд ограничений на используемые материалы и технологии и должны быть исследованы для улучшения стабильности и времени жизни образцов.

Прежде всего, операции с подобными сверхтонкими пленками возможно производить только с благородными и стойкими к атмосферным газам металлами, в противном случае, слой естественных окислов, зачастую превышающий по толщине исполь-

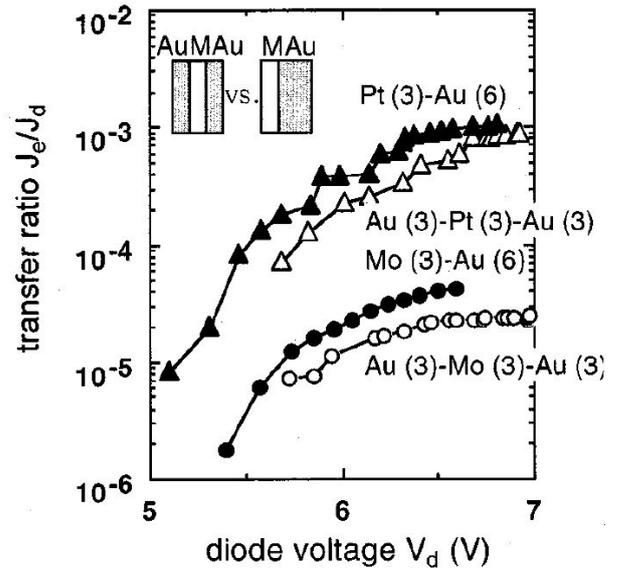


Рис. 4.4: Сравнение коэффициента выхода  $J_e/J_d$  для двухслойных и трехслойных электродов. Номер в скобках указывает толщину ( $nm$ ). [10]

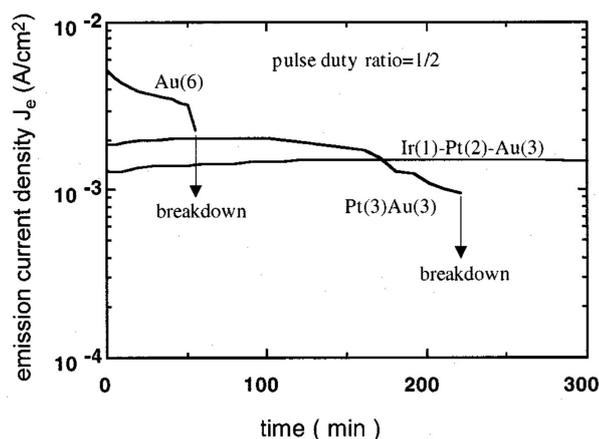


Рис. 4.5: Тест стабильности эмиссии во времени. Начальная плотность тока для всех образцов составляла  $J_d = 1.28 \text{ A/cm}^2$ . [10]

зуемые пленки, может свести на нет все труды и планы при фабрикации образцов.

Во вторых, на времятоковые характеристики и времена жизни образца может влиять диффузия атомов верхнего электрода в объем диэлектрика как под действием большой напряженности электрического поля, так и просто при хранении готовых образцов.

В этой связи, имеются также некоторые наработки касательно инертности и стойкости материалов относительно длительной работы прибора. Авторам удалось добиться максимального времени жизни, используя в качестве верхнего электрода трехслойную структуру  $Ir (1 \text{ nm}) - Pt (1.5 \text{ nm}) - Au (2.5 \text{ nm})$ , суммарной толщиной  $50 \text{ \AA}$ . Стоит заметить, что данные значения авторами выбраны не случайно. Это становится ясно, если еще раз взглянуть на длины свободного пробега для электрона с энергией  $E_f + 6eV$  в данных металлах, равных, соответственно,  $1 \text{ nm}$ ,  $1.6 \text{ nm}$  и  $4 \text{ nm}$ . Используя подобную композицию, они убивают сразу нескольких зайцев, а именно:

- увеличивают долговечность и живучесть образцов, при помощи тонкого слоя иридия и платины экранируя и предотвращая диффузию золота в оксидный слой, при этом слои платины и золота защищают иридиевый слой от окисления на воздухе (рис. 4.5)
- ликвидируют проблемы с проводимостью в тонких пленках золота
- достигают значительно меньшей толщины верхнего электрода, что, в свою очередь, сказывается на эффективности работы данного прибора, уменьшая вероятность  $e - e$  рассеяния при пролете электрона.

### 4.3 Структура барьерного слоя

Для увеличения коэффициента выхода из структуры, электрон, при приближении к поверхности эмиттера, должен обладать как можно большей энергией, так как это уменьшает вероятность отсечки его работой выхода металла. Один из эффективных методов достижения цели, оптимизация толщины и состава верхнего электрода, был описан в предыдущем разделе. Другим методом увеличения энергии электрона является повышение рабочего напряжения  $V_d$ . Однако, приложение больших напряжений без ущерба для структуры возможно только при увеличении толщины барьерного

слоя, что, в свою очередь, приводит к повышению вероятности  $e - ph$  рассеяния, так как электрон вынужден будет проходить большее расстояние в диэлектрике. Необходимо найти некоторую «золотую середину» между энергией электрона и толщиной диэлектрика, обеспечивающую максимальное значение коэффициента выхода.

### 4.3.1 Оптимизация толщины слоя диэлектрика [9]

Для оптимизации толщины диэлектрика необходимо, в первую очередь, научиться правильно эту толщину контролировать и измерять.

Согласно классическим представлениям, толщина барьерного оксида в толстых пленках определяется по формуле

$$d_{ox} = C_{Al} \times V_{ox} \quad (4.3)$$

где  $C_{Al}$  — постоянная, для алюминия, согласно различным данным, примерно равная  $1.4 \text{ nm/V}$ .

Однако, для тонких пленок толщинами менее  $20 \text{ nm}$  мы не можем пренебречь влиянием  $V_{diff}$ , контактной разности потенциалов для материалов электродов при анодировании. В соответствии с этим, формула (4.3) должна быть заменена на

$$d_{ox} = C_{Al} \times (V_{ox} + V_{diff}) \quad (4.4)$$

Различные расчеты и измерения полученной толщины оксидного слоя, произведенные авторами, показали, что эта формула дает прекрасно согласующиеся с фактическими значения для толщины барьера.

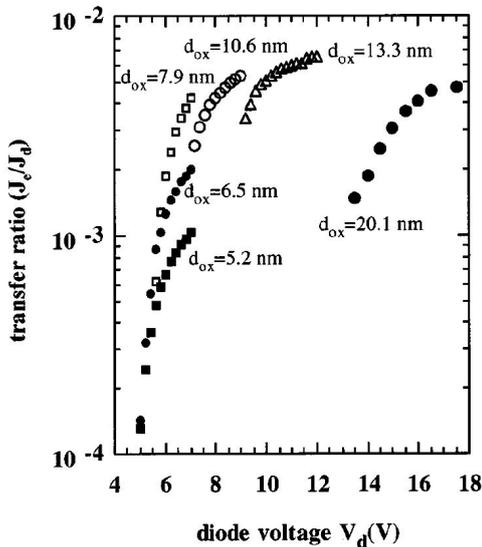


Рис. 4.6: Коэффициент выхода  $J_e/J_d$  для различной толщины диэлектрика. [9]

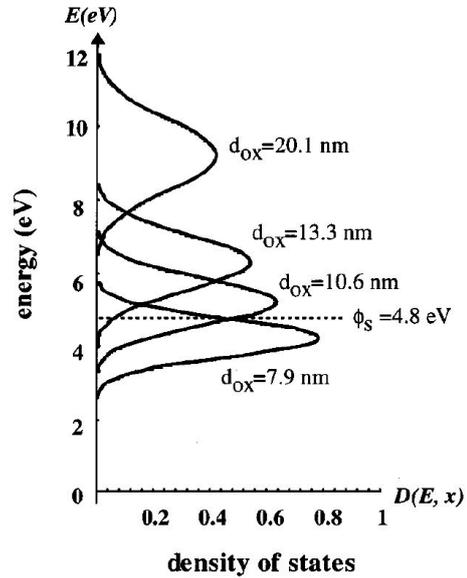


Рис. 4.7: Расчетное распределение по энергии горячих электронов на границе раздела изолятор – рабочий металл. [9]

На рис. 4.6 представлена зависимость коэффициента выхода  $J_e/J_d$  от напряжения для различных толщин барьерного слоя  $d_{ox}$ . Отчетливо видно, что до толщины  $13.3 \text{ nm}$  коэффициент выхода монотонно возрастает, достигая насыщения. Насыщение наступает в тот момент, когда диссипируемая при  $e - ph$  взаимодействии энергия сравнива-

ется с приобретаемой за время свободного пролета. Так же видно, что, при дальнейшем увеличении толщины барьерного слоя, коэффициент выхода несколько уменьшается. Причинами этого явления могут выступать несколько различных механизмов. Один из них - уменьшение длины свободного пробега для  $e - e$  рассеяния в металле верхнего электрода, как было описано выше, вызванной увеличением энергии горячего электрона. Другой возможный влияющий на эмиссию фактор - возрастание числа ловушек для зарядов по мере увеличения толщины оксидного слоя. При неидельном росте оксида и/или наличии примесей в алюминии, число таких ловушек будет пропорционально объему диэлектрика, а сами эти ловушки, в свою очередь, накапливая электроны, экранируют внутреннее электрическое поле, уменьшая, тем самым, ускорение, испытываемое электронами.

Таким образом, оптимальная толщина барьерного слоя находится в районе 13 *nm*. Однако, неисключено, что, при улучшении качества получаемых оксидов и допировании базового металла теми или иными примесями, этот оптимум может сместиться как в меньшую, так и в большую сторону.

### 4.3.2 Ловушки для зарядов в объеме диэлектрика [13]

Не вдаваясь в подробности и различные результаты исследований, коротко упомянем о возможности существования такого эффекта, как экранирование внутреннего поля электронами в ловушках для зарядов.

Такие ловушки возникают из-за дефектов роста диэлектрического оксида, а так же из-за наличия или допирования базового металла различными примесями, из-за разницы диэлектрических проницаемостей оксидов. В случае с ростом оксидного слоя, число подобных ловушек может быть минимизировано путем оптимизации тока анодирования при развертке по напряжению, а так же, возможно, инвертированием потенциала.

Данные ловушки проявляют себя, помимо экранирования эффективного поля в диэлектрике, в момент изменения значения напряжения  $V_d$ , из-за перераспределения плотности объемных зарядов. При экспериментах с допированием материалов требуется уделить этому явлению особое внимание, так как оно может привести к большим неточностям или ошибкам в толковании качественных результатов.

## 4.4 Внешние воздействия

Как уже было сообщено ранее, нами была предпринята попытка повысить эффективность работы прибора и ослабить строгость предъявляемых к барьерному и рабочему слоям требований с помощью дополнительного облучения поверхности эмиттера вакуумным ультрафиолетом. Помимо этого, безынерционность и удобство ключевания света механической заслонкой является многообещающим способом контроля эмиссии в импульсном режиме.

Несмотря на то, что наши попытки не увенчались успехом, неисключено наличие каких-либо слабых эффектов, которые нам не удалось разрешить на момент измерений, из-за несовершенства методики и/или измерительной схемы. Кроме того, возможно, эти эффекты могут возникнуть при определенной комбинации материалов, длины волны и режимов работы прибора и дать начало новым областям и методам исследований.

# Заключение

По итогам проделанной и описанной выше работы имеем:

- изготовлено и налажено оборудование и приборы для изготовления образцов методом вакуумного напыления;
- получена и отработана методика фабрикации работоспособных образцов с хорошей воспроизводимостью;
- измерены типовые характеристики образцов эмиттера при различных условиях и режимах эксплуатации;
- изучена и подтверждена физическая модель протекающих при работе эмиттера процессов;
- исследовано влияние ультрафиолетового излучения на процесс туннельной эмиссии электронов.

Для образца  $Al$  (150 nm) –  $Al_2O_3$  (13 nm) –  $Au$  (10 nm) при оптимальном режиме работы типовыми являются следующие характеристики: коэффициент выхода  $I_e/I_d \approx 0.1\%$ , рабочее напряжение  $V_d \approx 10$  V, выделяемая мощность  $P < 10$   $\mu$ W при токе эмиссии  $I_e \gtrsim 1$  nA (плотность тока  $J_e \approx 100$  nA/cm<sup>2</sup>).

Цели дальнейшей работы включают в себя:

- исследование новых и применение уже известных способов увеличения коэффициента выхода и тока эмиссии;
- изучение комбинированной фото-/тонкопленочной эмиссии;
- использование данных эмиттеров в качестве источников зарядов для экспериментов в конденсированной среде (жидкий и твердый гелий)

Помимо прочего, данный эмиттер, заключая в себе множество физических механизмов, позволяет исследовать также и некоторые другие явления и величины, например, длины свободного пробега электрона в металлах и диэлектриках, проводимости тонких пленок металлов, работы выхода для различных материалов и другие.

Таким образом, данный эмиттер может выступать как в роли непосредственно объекта исследования, так и в роли средства для изучения иных фундаментальных физических вопросов.

Таблица 4.1: Сравнительные характеристики результатов, полученных при использовании различных материалов, технологий и методов измерения образцов.

Материал, технология, метод	Вариант использования	Существенные недостатки	Источник
$Ta - Ta_2O_5 - M$	Туннельные переходы		Собственные данные, [5]
$W - WO_3 - Au$	Туннельные переходы, эмиссия электронов	Сложность и деликатность в изготовлении	[7]
$Al_2 - Al_2O_3 - Au$ оксидирование в газе	Туннельные переходы	Плохая воспроизводимость, возможная нестабильность	Собственные данные
$Al_2 - Al_2O_3 - Au$ потенциостатическое анодирование	Туннельные переходы, эмиссия электронов	Нестабильность характеристик	Собственные данные
$Al_2 - Al_2O_3 - Au$ плавная развертка по напряжению	Туннельные переходы, эмиссия электронов	Малая живучесть и долговечность	Собственные данные, [1], [10]
$Al_2 - Al_2O_3 - Au$ + облучение ультрафиолетом	Комбинированная эмиссия, изучение явления	Недостаточная изученность	Собственные данные
$Al_2 - Al_2O_3 - M$ (металл или многослойная структура)	Эмиссия электронов, изучение широкого спектра свойств материалов	Требования к оборудованию при изготовлении	[10]
$Al_2 - Al_2O_3 - IrPtAu$	Пленочная эмиссия с высочайшей эффективностью	Требования к оборудованию, редкоземельные металлы	[10]

# Литература

1. D. G. Onn, P. Smejtek, and M. Silver. Cryogenic thin-film electron emitters. *Journal of Applied Physics*, 45:119-125, January 1974.
2. C. A. Mead. Electron Transport Mechanisms in Thin Insulating Films. *Phys. Rev.*, 128:2088-2093, Dec 1962.
3. B. I. Ivlev and V. I. Melnikov. Quantum Tunneling in a High-Frequency Field. *Quantum Tunneling in Condensed Media*, pages 265-312, 1992.
4. W. Franz. Photon-Assisted Tunneling (Franz-Keldysh Effect). *Tunneling Phenomena in Solids*, pages 207-217, 1969.
5. C. L. Standley and L. I. Maissel. Some Observations on Conduction through Thin Tantalum Oxide Films. *Journal of Applied Physics*, 35(5):1530-1534, 1964.
6. C. A. Mead. Operation of Tunnel-Emission Devices. *Journal of Applied Physics*, 32:646-652, April 1961.
7. R.H. van Aken, M.A. P. M. Janssen, C.W. Hagen, and P. Kruit. A simple fabrication method for tunnel junction emitters. *Solid State Electronics*, 45:1033-1038, June 2001.
8. J. W. Diggle, Thomas C. Downie, and C. W. Goulding. Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 69(3):365-405, June 1969.
9. T. Kusunoki, Masakazu Sagawa, M. Suzuki, A. Ishizaka, and K. Tsuji. Emission current enhancement of MIM cathodes by optimizing the tunneling insulator thickness. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 49(6):1059-1065, Jun 2002.
10. T. Kusunoki and M. Suzuki. Increasing emission current from mim cathodes by using an ir-pt-au multilayer top electrode. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 47(8):1667-1672, Aug 2000.
11. John J. Quinn. Range of excited electrons in metals. *Phys. Rev.*, 126:1453-1457, May 1962.
12. H. Kanter. Slow-electron mean free paths in aluminum, silver, and gold. *Phys. Rev. B*, 1:522-536, Jan 1970.
13. M. Suzuki, M. Sagawa, T. Kusunoki, E. Nishimura, M. Ikeda, and K. Tsuji. Enhancing electron-emission efficiency of mim tunneling cathodes by reducing insulator trap density. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 59(8):2256-2262, Aug 2012.
14. T. W. Hickmott. Surface plasmon polariton-assisted electron emission and voltage-controlled negative resistance of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au diodes. *Journal of Applied Physics*, 107(9):-, 2010.