

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 РАН им. П.Л. Капицы

Тонкопленочный низкотемпературный
эмиттер электронов

Студент
Халдеев С.И.

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

Зав. кафедрой
академик РАН Андреев А.Ф.

Москва 2016

Оглавление

Введение	2
1 Теоретические предпосылки	3
1.1 Физические основы работы эмиттера	3
1.2 Оксидные пленки алюминия	4
2 Эксперимент	6
2.1 Изготовление образцов	6
2.1.1 Образцы на основе тантала Ta и ниобия Nb [1]	6
2.1.2 Образцы из вольфрамовой W проволоки [2]	9
2.1.3 Образцы на основе алюминия Al [3] [4]	10
Заключение	14
Список литературы	15

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 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 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 кэВ. [5].

В этой связи, описанный в работе [3] тонкопленочный низкотемпературный эмиттер является решением многих из перечисленных проблем. Данный эмиттер представляет собой структуру металл-изолятор-металл, в которой металлы выполняют роль электродов. Металлы разделены между собой тонким слоем диэлектрика, порядка 100 \AA . Такая толщина барьерного слоя позволяет получать очень высокие напряженности электрического поля и допускает протекание небольшого тока между электродами. Толщина верхнего положительного электрода так же порядка 100 \AA , что для некоторых материалов допускает пролет электронов насквозь, не рассеиваясь на чем либо. Прикладывая к электродам небольшую разность потенциалов, превышающую величину работы выхода из металла положительного электрода, можно получить небольшой ток с эффектом эмиссии электронов с поверхности положительного электрода. Замечательным свойством такого эмиттера является то, что он может эмитировать электроны не только в вакуум, но и в конденсированную криогенную жидкость, при этом энергию вылетевших электронов можно регулировать разностью потенциалов на структуре, а их энергетический разброс составляет $\sim 1 \text{ эВ}$.

Целью нашей работы является попытка повторить работу [3], проделанную нашими предшественниками, с целью воспроизведения описанного явления и изготовления работоспособного эмиттера для проводимых в ИФП РАН низкотемпературных экспериментов.

Особую сложность при изготовлении любых тонкопленочных приборов представляют трудности, связанные с большим количеством брака образцов, а так же плохой воспроизводимостью результатов. В столь тонких структурах могут сказаться различные дефекты, которые очень трудно проконтролировать и которые не позволяют получить необходимый барьерный слой.

В данной работе описаны попытки изготовить эмиттер, используя различные металлы и методы получения барьерных слоев, а так же различные варианты конструкции прибора.

Глава 1

Теоретические предпосылки

1.1 Физические основы работы эмиттера

Упрощенная схема энергетических уровней, участвующих в работе данного эмиттера, представлена на рис. 1.1. Слой основного металла (алюминий) покрыт оксидным слоем, толщиной, как правило, более 70\AA , который, в свою очередь, покрыт металлическим слоем (золото), толщиной порядка 100\AA . Напряжение, превышающее работу выхода золота, прикладывается между двумя металлическими слоями, и электроны проходят сквозь оксидный слой в золото. Некоторые из них сохраняют достаточно энергии чтобы покинуть поверхность золота, так как электрон-электронное рассеивание, основной механизм потерь в золоте, имеет длину свободного пробега, сравнимую с толщиной золотого слоя.

Возможны различные механизмы проводимости через оксидный слой, включая прямое тунеллирование в зону проводимости оксида, тепловое возбуждение в зону проводимости, и туннелирование через примеси, нити и другие дефекты в оксидном слое. Прямое тунеллирование из металла в металл невозможно при таких толщинах и обычно наблюдается при толщине барьерного слоя менее 50\AA [3] [6]. Поперечное сечение одного из вариантов конструкции эмиттера показано на рис. 1.2

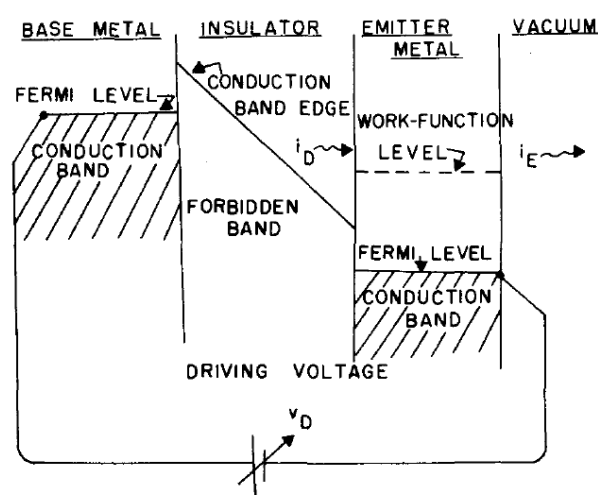


Рис. 1.1: Схематическая зонная диаграмма тонкопленочного электронного эмиттера.

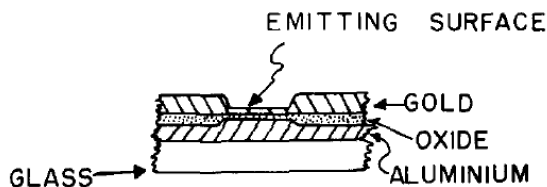


Рис. 1.2: Поперечное сечение эмиттера.

1.2 Оксидные пленки алюминия

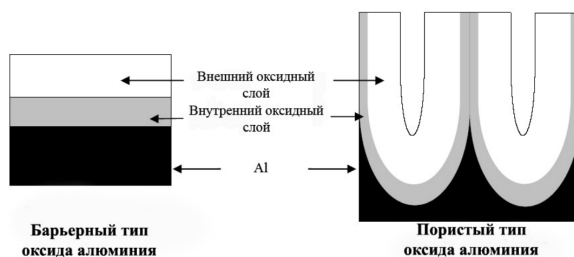


Рис. 1.3: Схематическое изображение пленок оксида алюминия.

Как известно, алюминий имеет несколько типов оксидных пленок. Первый из них и самый распространенный - пористый оксидный слой. Он используется повсеместно - в качестве защиты от механических воздействий, для покраски алюминиевых изделий, для электроизоляции и еще множества различных целей. 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 так же в результате подтравливания оксида раствором электролита. Как правило, получают такие оксиды, используя растворы агрессивных к окислу кислот, таких как серная или фосфорная кислоты.

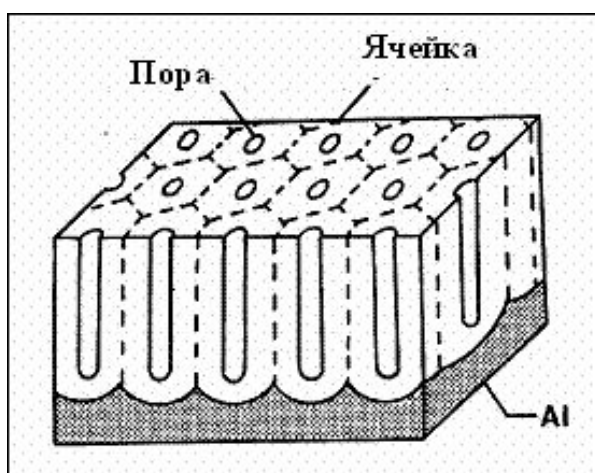


Рис. 1.4: Трубки пористого оксида алюминия.

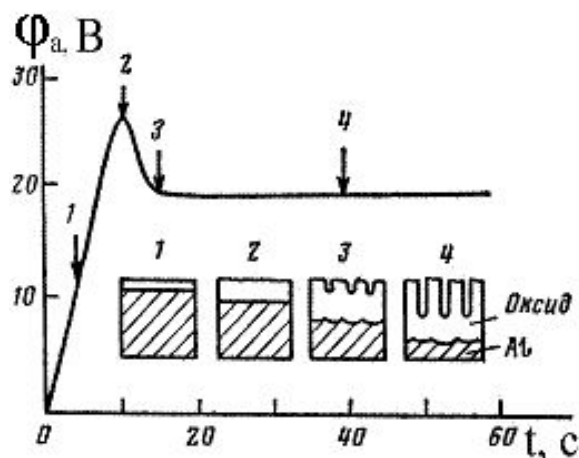


Рис. 1.5: Формирование трубок оксида алюминия.

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.

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 ($5 < \text{pH} < 7$). 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 (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 находится в интервале $8 \div 15 \text{ \AA}/V$, то есть для получения оксида толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$ достаточно напряжения порядка $10 V$. Так же, для улучшения качества оксидной пленки алюминия и других металлов, зачастую, в процессе анодирования, один или несколько раз инвертируют напряжение, при этом часть оксидного слоя немного подтравливается, предупреждая развитие и рост таких дефектов, как трещины или поры.

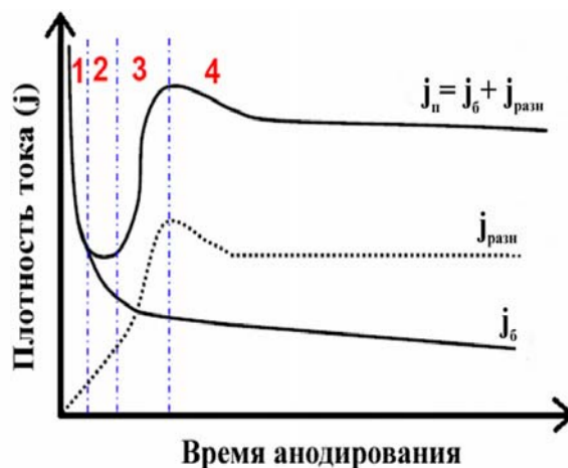


Рис. 1.6: Кинетика изменения плотности тока при постоянном потенциале на начальном этапе процесса анодирования.

Глава 2

Эксперимент

2.1 Изготовление образцов

Как уже было сказано выше, существует множество различных методик получения барьерного слоя между металлами, а так же несколько различных вариантов конструкций эмиттера. Поподробнее остановимся на некоторых из них.

2.1.1 Образцы на основе тантала Ta и ниобия Nb [1]

Одними из металлов, дающих хорошие барьерные оксиды, являются тантал и ниобий, в соединении R_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 так же 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 так же 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 \AA/V .

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

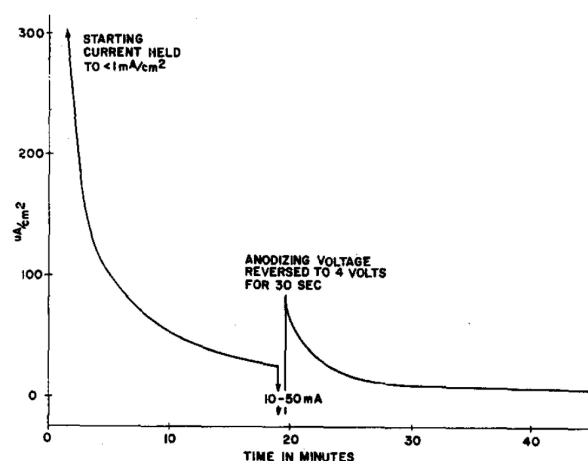


Рис. 2.1: Зависимость тока от времени для напряжения $10V$ и кратковременной инверсии.

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 химической реакции.

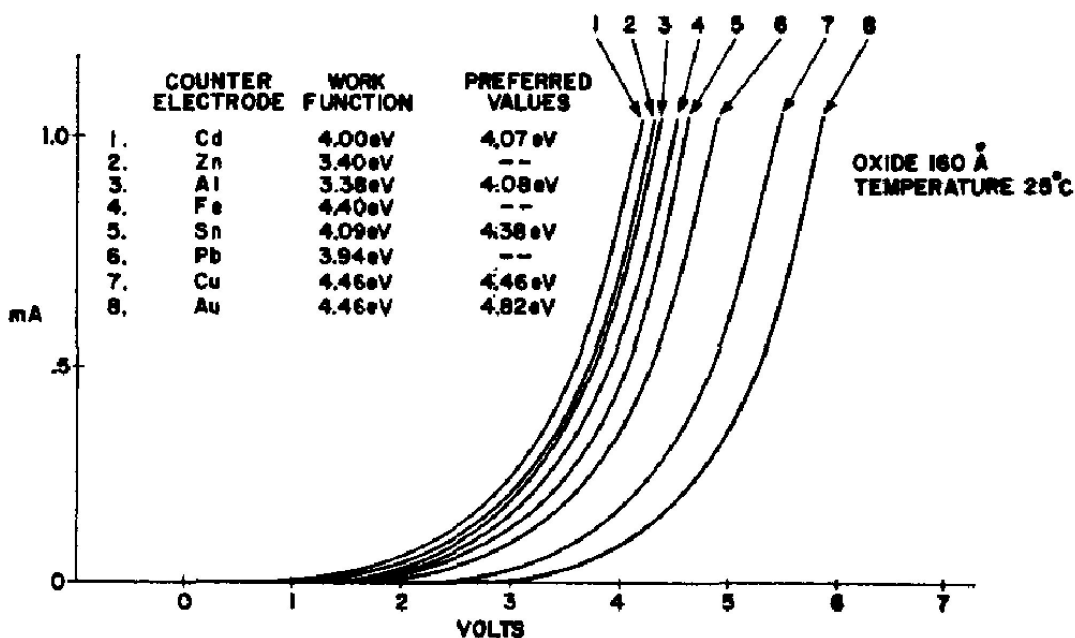


Рис. 2.2: Вольт-амперные характеристики барьерного оксида для различных материалов второго электрода (тантал - отрицательный).

Так же 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 [7]. В таком случае, при изменении полярности электродов, рост тока должен начинаться как только подано сколь угодно малое напряжение. Однако, на деле не было замечено корреляций между предложенной моделью и результатами измерений. Вольт-амперные характеристики данных переходов при обратной полярности представлены на рис. 2.3. Так же стоит заметить интересный факт, а именно, что некоторые струк-

туры разрушались при некотором небольшом значении тока, например, переходы с использованием в качестве электрода золота - основного материала, позволяющего использовать такие переходы как эмиттер электронов.

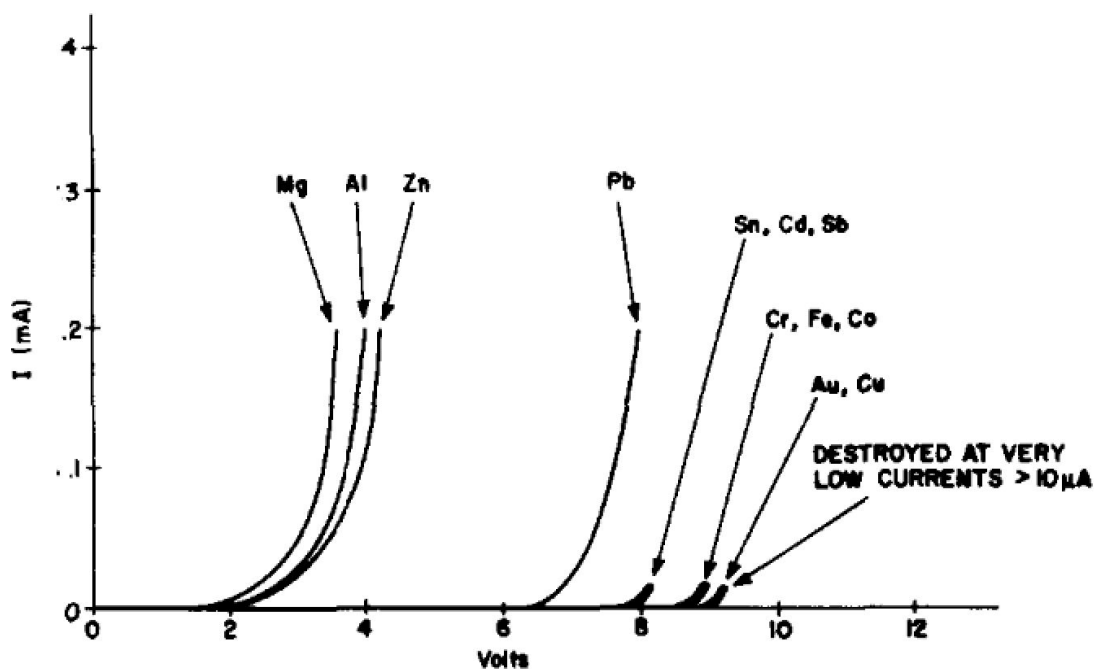


Рис. 2.3: Вольт-амперные характеристики барьерного оксида для различных материалов второго электрода (тантал - положительный).

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, глядя на рис. 2.4. В качестве второго электрода использовался висмут Bi , как вещество, имеющее в кристаллической форме большое межатомное расстояние, что, по предположению, могло способствовать эмиссии электронов наружу. Оксидирование в печи так же 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 одновременно 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 потенци-

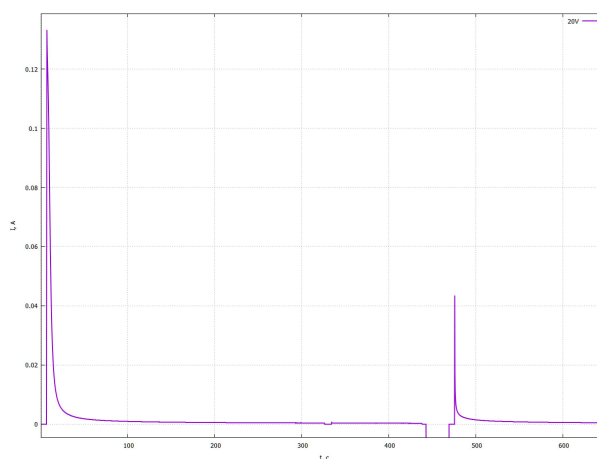


Рис. 2.4: Хроноамперная характеристика процесса анодирования при 20В.

алов. 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.

2.1.2 Образцы из вольфрамовой W проволоки [2]

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 10V 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 нм, а так 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.

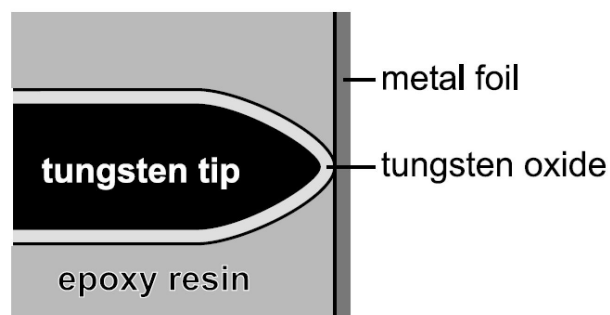


Рис. 2.5: Схема эмиттера на основе вольфрамовой проволоки.

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} Н, при площади острия порядка $(100 \text{ нм})^2$, на него оказывается давление примерно 10^5 бар. На рис. 2.6 видно, что такой контакт деформирует оксид (белый), обнажая голый металлический конец иглы.

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

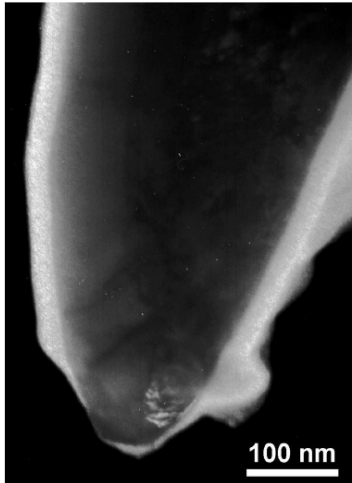


Рис. 2.6: Фотография туннельной микроскопии иглы после контакта со стеклом

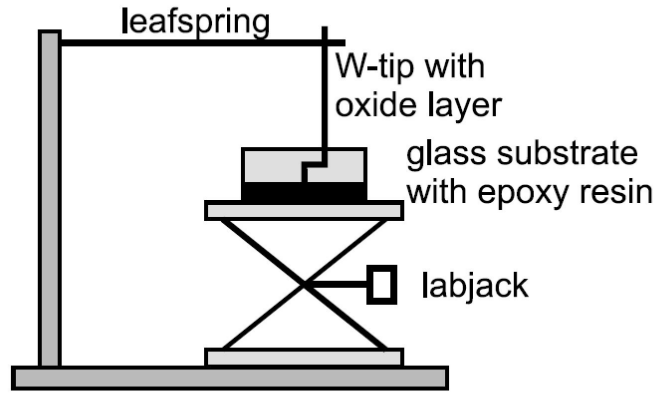


Рис. 2.7: Установка для фиксации иглы напротив подложки.

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.

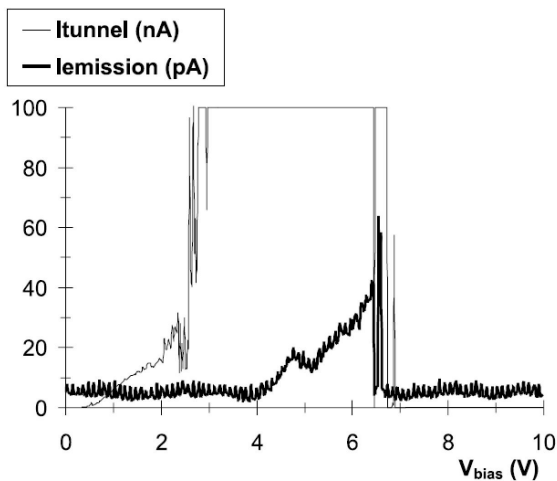


Рис. 2.8: Туннельный ток и ток эмиссии в зависимости от напряжения.

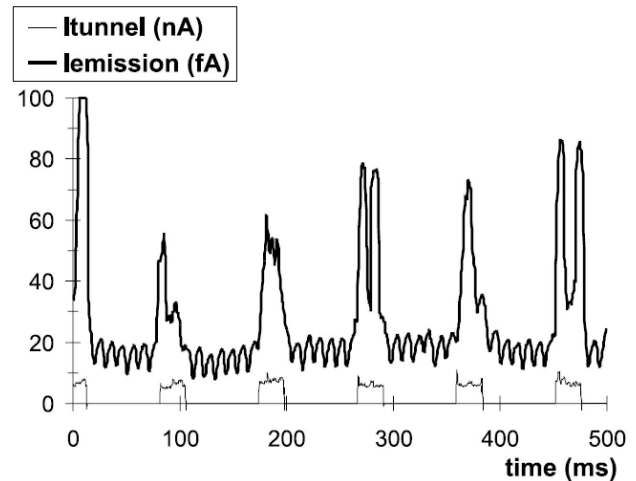


Рис. 2.9: Токи в импульсном режиме, для импульса 5 В, 20 мс.

2.1.3 Образцы на основе алюминия Al [3] [4]

Алюминий является предпочтительным материалом для использования его в качестве эмиттера, ввиду удобства и простоты работы с ним. Его можно напылять термическим образом, не прибегая к сложным методам напыления тугоплавких металлов. Кроме того, имеется большое количество исследований и работ, связанных с анодированием алюминия или иными способами получения оксидных слоев. Алюминий широко применяется во многих отраслях промышленности и потому подобные исследования проводятся повсеместно. Однако, в подавляющем большинстве случаев, это исследования оксидов пористого типа, позволяющих получать большие толщины оксидного слоя.

Как уже было сказано выше, для наших целей нам необходимо получить именно оксид барьерного типа, не допускающий прямого протекания тока. В оригинальной работе и нами, для этих целей, используется 5%-й раствор винно-каменной кислоты. 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 нашатырного спирта, что делает раствор близким к нейтральному. Для данного раствора ожидается толщина оксидного слоя порядка 14 \AA/V .

Для качественного напыления алюминия требуется очень тщательно подготовить подложку. Помимо удаления различных загрязнений с поверхности, как правило, органическими растворителями (ацетон, спирт) в ультразвуковой ванне, поверхность промывается деионизованной водой, либо деионируется непосредственно в камере ВУП при помощи разряда в атмосфере аргона или азота. Так же, для увеличения адгезии алюминия к стеклу, подложку нагревают до температур $100 - 400^\circ C$.

После подготовки поверхности подложки, на нее напыляется слой чистого алюминия, до толщины порядка 2000 \AA . Сразу после напыления алюминий электролитически окисляется, до толщин барьерного слоя порядка $70 \div 200 \text{ \AA}$. При этом напряжение, в зависимости от методики, может подаваться скачком и оставаться постоянным в течении всего процесса анодирования, либо подаваться плавно, небольшими шагами, в течении длительного времени. Так же в процессе окисления один или несколько раз инвертируется напряжение, что вызывает подтравливание или разрушение оксидного слоя в дефективных местах, что предупреждает развитие таких дефектов, как трещины или нити. Важным и сложным этапом на этом шаге является обеспечение надежного контакта с электродом из алюминия, ввиду невозможности его пайки. Некоторые варианты контактов - прижимной контакт с использованием прослойки из мягкого металла, например, индий In, предварительное напыление контактных площадок, либо предварительное приклеивание тонкой медной проволоки к стеклу с использованием эпоксидного клея.

После завершения процесса анодирования, образцы промываются от остатков электролита и вновь помещаются в камеру ВУП, где производится финальный этап изготовления образца - напыление тонкого слоя золота на поверхность барьерного слоя. Толщина золотого слоя может быть оценена расчетно, по навеске золота, либо измерена прямым методом, а именно помещением рядом с образцами отдельного элемента, позволяющего измерять какую-либо характеристику напыляемой пленки, например, сопротивление на квадрат.

Готовые эмиттеры можно в течении нескольких недель хранить в эксикаторе без особой порчи их характеристик, однако, в лабораторной атмосфере они живут не столь долго.

Важнейшим фактом, который необходимо учитывать при работе с таким эмиттером, 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, это температура порядка 200 K , что является вполне приемлимой границей при проводимых нами исследованиях. При исследованиях выше этой температуры появляется зависимость тока от температуры, а токи, получаемые с помощью такого образца могут достигать огромных по меркам эмиссии значений.

Вторым важным критерием сохранения работоспособности эмиттера является наличие критического напряжения, превышение которого даже при непревышении кри-

тической температуры приводит к состариванию и порче образца. На рис. 2.10 представлен график, иллюстрирующий данный критерий.

При помощи данного эмиттера удалось получить токи эмиссии порядка 10 нА с рабочей площади около 0.1 см², при этом ток через барьерный слой не превышал 15 мкА. 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 в режиме быстрого разрушения исследуемого образца.

Готовый эмиттер начинает работать при приложении напряжения в диапазоне 5 ÷ 15В, в зависимости от толщины барьерного слоя.

При изготовлении данного эмиттера встречается ряд трудностей и вещей, требующих высокого качества выполнения, от которых зависит в итоге работоспособность всего устройства, а именно:

- очистка поверхности подложки;
- обеспечение надежного электрического контакта с алюминием;
- получение качественного барьерного оксида на поверхности алюминия;
- напыление тонкого слоя золота и обеспечение контакта с ним.

Сложность изготовления данного эмиттера заключается в том, что ошибка либо дефект на любом из этапов изготовления приводит к неработоспособности всего образца или даже партии образцов в целом, и процедуру приходится вновь начинать сначала. Так же, ввиду непродолжительного времени жизни образцов, необходимо как можно быстрее производить все требуемые измерения после изготовления прибора.

Нами были получены некоторые результаты, например, измерены характеристики тока, протекающего через оксидный слой для одного из образцов. Результаты этих измерений представлены на рис. 2.11. В дальнейшем планируется отладить методику производства устройства на каждом из этапов и получить работоспособные образцы для проведения с их помощью различных криогенных исследований.

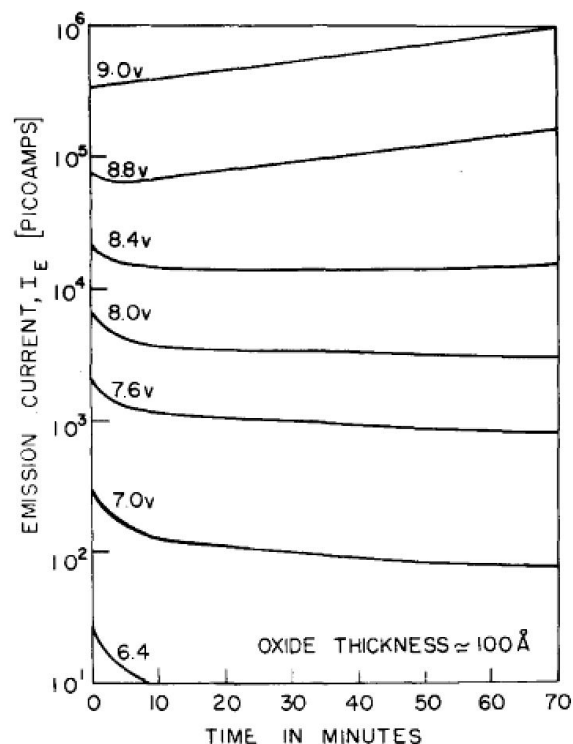


Рис. 2.10: Зависимость тока эмиссии от времени для различного напряжения на структуре.

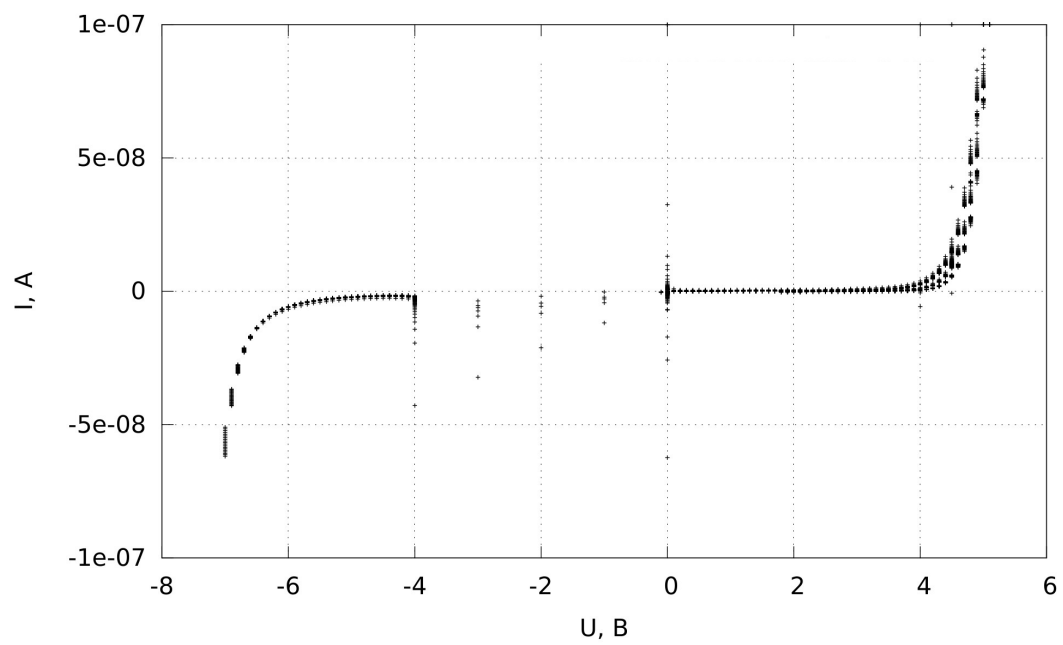


Рис. 2.11: Вольт-амперные характеристики барьерного оксида для образца на основе алюминия.

Заключение

В данной работе нами были рассмотрены несколько различных конструкций тонкопленочного эмиттера, а так же исследования свойств оксидов различных металлов на предмет применимости их в качестве эмиттера электронов. Кроме того, были представлены некоторые результаты собственных измерений и попыток воспроизвести оригинальную работу с целью получения низкотемпературного эмиттера для исследований, проводимых в ИФП РАН.

Литература

1. 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.
2. 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.
3. D. G. Onn, P. Smejtek, and M. Silver. Cryogenic thin-film electron emitters. *Journal of Applied Physics*, 45:119-125, January 1974.
4. J. W. Diggie, Thomas C. Downie, and C. W. Goulding. Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 69(3):365-405, June 1969.
5. James A. Jahnke and M. Silver. A Low Energy Electron Source for Mobility Experiments. *Review of Scientific Instruments*, 44(6):776-777, 1973.
6. C. A. Mead. Electron Transport Mechanisms in Thin Insulating Films. *Phys. Rev.*, 128:2088-2093, Dec 1962.
7. C. A. Mead. Operation of Tunnel-Emission Devices. *Journal of Applied Physics*, 32:646-652, April 1961.
8. T. W. Hickmott. Surface plasmon polariton-assisted electron emission and voltage-controlled negative resistance of Al-Al₂O₃-Au diodes. *Journal of Applied Physics*, 107(9):-, 2010.
9. S. Ikonopisov. The nitrite melts - a promising electrolyte for anodization of aluminium. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 2(4):303 - 314, 1974.
10. 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.