

ДАНИЛЬЦЕВ Н.В.

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени А.А.ЖДАНОВА

На правах рукописи

УДК 537.533.8

ДАНИЛЬЦЕВ Николай Владимирович

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАНИЯ И СИСТЕМ $\text{Ge}-\text{Au}$ И $\text{Ge}-\text{Ag}$ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОННОПОЛЕВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(Специальность - 01.04.07 - физика твердого тела)

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ленинград

1988

Работа выполнена на кафедре электроники твердого тела
физического факультета Ленинградского государственного
университета имени А.А. Жданова

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук МИЛЕШКИНА Н.В.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук ШРЕДНИК В.Н.

кандидат физико-математических наук СТАЖАРОВ В.М.

Ведущее научное учреждение: Ленинградский
политехнический институт имени М.И.Калинина

Защита состоится "29" декабря 1988 г., в "15"²⁰ час.
на заседании специализированного совета Д.063.57.32 по защите
диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-мате-
матических наук при Ленинградском государственном университе-
те им. А.А. Жданова по адресу: 199034, Ленинград, Универси-
тетская наб., 7/9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЛГУ.

Автореферат разослан "25" декабря 1988 г.

Ученый секретарь специализированного совета
доктор физ.-мат. наук

В.А.СОЛОВЬЕВ

Научная библиотека СПбГУ



1000461375

15314

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.



Актуальность. Важной задачей физики твердого тела является изучение энергетической электронной структуры приповерхностной области и тонкопленочных систем. Исследования в этой области представляют большой интерес как для развития общих, фундаментальных представлений о процессе формирования энергетической электронной структуры при образовании слоя, так и для полупроводниковой микроэлектроники. Основное преимущество электроннополевой спектроскопии заключается в том, что она позволяет непосредственно наблюдать электронные состояния приповерхностной области исследуемого материала в широком диапазоне энергий ниже уровня Ферми, практически от зоны проводимости до середины валентной зоны, в случае полупроводниковых эмиттеров. Уникальность данной методики обусловлена тем, что она позволяет одновременно проводить исследования практически во всех кристаллографических направлениях, в отличие от других методик, где обычно исследования проводятся только на одной определенной грани. Также необходимо отметить высокую пространственную разрешающую способность полевой эмиссии, характерные размеры на поверхности эмиттера, поддающиеся разрешению, составляют порядка 30 Å, что открывает широкие возможности при исследовании микрорельефа электронной структуры вдоль поверхности.



В большей степени вышеперечисленные возможности реализованы при исследовании металлических эмиттеров. В спектрах электронов полевой эмиссии обнаружено проявление зонной структуры и поверхностных состояний изучаемых материалов. Наблюдается эмиссия через уровни адсорбированных на поверхности атомов, обладающая резонансными свойствами. Однако широкого применения электроннополевая спектроскопия полупроводниковых материалов не получила, так как данная методика до сих пор является новой и в настоящее время не достаточно изучена как в теоретическом, так и в экспериментальном аспектах.

Высокоэнергетичный край спектра электронов полевой эмиссии полупроводниковых материалов соответствующий эмиссии из окрестности вершины валентной зоны обычно определяется величиной загиба зон на поверхности и распределением потенциала в приповерхностной области. Высокая разрешающая способность

8953

34

по энергии и возможность одновременно проводить исследования практически во всех кристаллографических направлениях и получать информацию о микрорельефе величины потенциала загиба зон на поверхности ставит данную методику в ряд с особо актуальными. Также необходимо отметить, что представляет интерес возможность осуществлять контролируемые воздействия на поверхность и при этом следить за изменением электронной структуры приповерхностной области.

Таким образом актуальным является как проведение экспериментальных исследований для широкого класса полупроводников и систем на их основе, так и развитие теоретических представлений о связи электронной структуры приповерхностной области с закономерностями полевой эмиссии.

Целью настоящей работы являлось развитие метода электронно-полевой спектроскопии и исследование на примере германия связи энергетической электронной структуры приповерхностной области монокристалла Ge с закономерностями полевой эмиссии. В качестве объектов исследования выбран широкий набор граней атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера. На этих гранях производилось контролируемое напыление при 300 К субмонослойных покрытий золота и серебра. Такой выбор объектов исследования обусловлен тем, что германий и системы германий-золото, германий-серебро являются перспективными в микроэлектронике.

Научная новизна работы состоит в следующем:

Показано, что применение спектрометра электронов полевой эмиссии, с разрешающей способностью не хуже 25 мэВ, позволяет проводить исследования в энергетическом интервале, который распространяется вглубь валентной зоны от уровня Ферми практически на 5 эВ, позволяет эффективно решать задачи, связанные с исследованием электронной структуры приповерхностной области и адсорбционных систем при субмонослойных покрытиях. С помощью этого спектрометра впервые обнаружено проявление зонной структуры германия в энергетических спектрах электронов полевой эмиссии. Впервые проведено направленное исследование влияния на форму спектров контролируемых воздействий на состояние поверхности. В результате были получены следующие результаты:

1. Показано, что на разных стадиях очистки (получения атомар-

но-чистой поверхности германиевого эмиттера) основной вклад в полевую эмиссию дают электронные состояния, расположенные ниже уровня Ферми.

2. Установлено, что форму спектра электронов определяют электронные состояния приповерхностной области. Основной вклад в полевую эмиссию и максимум в спектре электронов определяют электроны поверхностных состояний, структура на высокоэнергетичном крае спектра электронов определяется величиной загиба зон на поверхности и формой распределения потенциала в области пространственного заряда.

3. Показано, что высокоэнергетичный край спектра электронов наиболее чувствителен к величине температуры вершины эмиттера. При увеличении температуры до 400 К увеличивается протяженность высокоэнергетичного края спектра электронов, что свидетельствует о возрастании величины загиба зон на поверхности, а также максимум в спектре электронов смещается в высокоэнергетичную область, то есть при увеличении температуры происходит перераспределение спектра поверхностных состояний. Уменьшение температуры до 200 К приводит к падению напряжения на вершине эмиттера, что также резко изменяет спектр поверхностных состояний и степень локализации волновых функций поверхностных состояний.

4. Проведены качественные расчеты вклада в полевую эмиссию электронов валентной зоны и электронов области пространственного заряда, показано, что с учетом прозрачности внешнего барьера полевой эмиссии эти вклады могут быть сравнимы.

5. Обнаружено резонансное тунелирование через уровни $6p_{Au}$ и $5p_{Ag}$ при адсорбции данных атомов на разных гранях атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера.

Защищаемые положения:

1. Создан спектрометр электронов полевой эмиссии, позволяющий проводить исследования энергетических спектров электронов в широком диапазоне энергий и кристаллографических направлений с разрешением не хуже 25 мэВ при различных методах воздействия на поверхность и контроле за ее состоянием.

2. Разработана методика работы спектрометра с полупроводниковыми эмиттерами. Падение напряжения на вершине эмиттера наблюдается при начальных значениях эмиссионных полей на линей-

ном участке вольтамперных характеристик. Величина падения напряжения зависит от состояния поверхности и существенно влияет на форму энергетических спектров электронов.

3. Энергетические спектры электронов полевой эмиссии атомарно-чистой поверхности германия р-типа формируются следующими электронными состояниями приповерхностной области: высокоэнергетичный край спектра формируется электронами области пространственного заряда, а протяженность определяется величиной загиба зон вверх на поверхности; зона поверхностных состояний, расположенная в вершине валентной зоны, определяет положение максимума в спектре энергетического распределения; низкоэнергетичный край спектров формируется электронами валентной зоны германия.

4. Субмонослойные покрытия золота и серебра при температуре 400 К на поверхности германия дают практически одинаковые эмиссионные изображения. В спектрах электронов появляются особенности, связанные с резонансным тунелированием через возбужденные уровни $6p$ Au и $5p$ Ag. Обнаружена резкая зависимость положения пиков резонансного тунелирования от величины поля у поверхности эмиттера, в отличие от систем соответствующих адсорбции металлов на металлах.

Практическая ценность работы состоит в развитии метода электронно-полевой спектроскопии полупроводниковых материалов, продемонстрирована высокая чувствительность методики к состоянию поверхности. Применение ионного травления имеет большое значение для полевой эмиссии полупроводниковых материалов, так как развита технология не только очистки боковой поверхности, существенно упрощающая получение атомарно-чистой поверхности, но и позволяющая контролируемым образом изменять радиус кривизны вершины эмиттера. Это представляет непосредственный интерес для электронно-полевой спектроскопии, так как чем меньше радиус эмиттера, тем меньше энергия электронов, поступающих в спектрометр, и соответственно можно добиться лучшей разрешающей способности. Проведено исследование разрешающей способности спектрометра от основных потенциалов элементов входной и выходной электронно-оптических систем, а также от геометрического положения вершины эмиттера по отношению к оси спектрометра. Показано, что смещение в направлении перпендикулярном плоскости поворота анализатора на величину порядка

Ю мкм приводит к заметному ухудшению разрешающей способности. Показано, что метод измерения работы выхода по наклону вольт-амперных характеристик может давать не правильное значение, так как эмиссионные свойства при субмонослойных покрытиях, по крайней мере для золота и серебра на поверхности германия, определяются не работой выхода, а тунелированием электронов через уровни атома адсорбата. Получены экспериментальные результаты, представляющие интерес как для дальнейшего развития теории полевой эмиссии полупроводниковых материалов, так и для практических разработок в области эмиссионной электроники при создании эффективных эмиттеров.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XIX Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике /Ташкент, 1984/.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 печатных работы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитированной литературы. Она содержит 155 страниц в том числе 107 страниц машинописного текста, 77 рисунков на 43 страницах и список цитированной литературы на 6 страницах, включающий 49 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассматривается специфика методики электронно-полевой спектроскопии в применении к задачам исследования свойств поверхности твердого тела. Показана актуальность проблемы, сформулированы цель работы и основные защищаемые положения.

В первой главе "электронно-полевая эмиссия" приведен обзор литературы, посвященной явлению полевой эмиссии металлов и полупроводников и основанной на этом явлении методике исследования электронной структуры приповерхностной области.

В п. I.I рассмотрены общие положения теории полевой эмиссии. Обычно теоретическое рассмотрение процесса полевой

эмиссии проводится в рамках следующих приближений. Во-первых, процесс тунелирования предполагается упругим то есть полная энергия электрона сохраняется. Во-вторых, в приближении свободных электронов предполагается сохранение составляющей волнового вектора электрона \vec{k} , соответствующей движению электрона вдоль поверхности эмиттера $\vec{k}_{||}$. Последнее приближение основывается на том, что у поверхности эмиттера не существует сил, действующих вдоль поверхности. Таким образом в процессе тунелирования сохраняются две величины E и $\vec{k}_{||}$. Выражение для энергетического распределения электронов полевой определяется как произведение потока электронов на поверхность на плотность состояний и на величину вероятности тунелирования. Однако проведение расчетов в конкретных условиях осложняется в основном тем, что связь энергии электрона и волнового вектора достаточно сложна и, в лучшем случае, существует в виде таблиц расчета зонной структуры.

В п. 1.2 рассматривается вероятность тунелирования через внешний потенциальный барьер полевой эмиссии, который в первом приближении аппроксимируется треугольной формой. Одномерное рассмотрение процесса полевой эмиссии оправдано в силу специфики геометрии. Радиус полевых эмиттеров имеет величину порядка 10^5 \AA , в то время как ширина поверхностного потенциального барьера составляет 10 \AA , то есть по сравнению с шириной барьера поверхность эмиттера можно считать плоскостью. В результате для вероятности тунелирования было получено выражение зависящее только от величины составляющей части энергии электрона, соответствующей движению электрона вдоль поверхности эмиттера. Учет сил изображения в форме потенциального барьера приводит к существенному изменению выражения для вероятности тунелирования.

В п. 1.3 приводится анализ имеющихся экспериментальных и теоретических данных, касающихся проявлению зонной структуры в энергетических спектрах электронов полевой эмиссии металлов. Не всегда удается сопоставить особенности в спектрах электронов с расчетом зонной структуры. Сложность такого сопоставления обусловлена еще и тем, что вероятность тунелирования электронов ξ и α' состояний, существенно отличается, так как степень локализации волновых функций различна для этих

электронных состояний. Наибольший успех в данном направлении в настоящее время достигнут в экспериментальных и теоретических работах, посвященных исследованию W , а также элементов платиновой группы металлов.

В п. I.4 рассматривается возможность резонансного тунелирования в системе металл-атом адсорбата. Эффект резонансного тунелирования проявляется как дополнительная структура в спектрах электронов полевой эмиссии. При взаимодействии атома адсорбата с поверхностью эмиттера, невозмущенный энергетический уровень изолированного атома смещается на величину ΔE и расширяется на $\Delta \Gamma$. Величина $\Delta \Gamma$ характеризует ширину на полувысоте сформированного уровня. Если удастся определить величины ΔE и $\Delta \Gamma$, именно их позволяет определить электронно-полевая спектроскопия, то становится возможным оценить эффективный заряд атома адсорбата, дипольный момент системы металл-атом, энергию связи адатома. В зависимости от величины заряда q , связанного с атомом адсорбата, возможны следующие ситуации: связь считается ионной, если $q \approx \pm e$; нейтральной при $q \approx 0$ и металлической если $0 < |q| < e$. Основная особенность резонансного тунелирования заключается в том, что при изменении поля у поверхности эмиттера может возникнуть ситуация в которой вероятность тунелирования резко возрастает, а это приводит к резкому увеличению эмиссионного тока. Потенциал остова атома адсорбата разрезает внешний потенциальный барьер полевой эмиссии на две части. Таким образом электроны из объема эмиттера вначале тунелируют на уровень атома адсорбата, а затем, через существенно меньший барьер, в вакуум. Проявление резонансного тунелирования определяется положением уровня атома адсорбата по отношению к уровню Ферми и величиной $\Delta \Gamma$. Если уровень атома адсорбата находится выше уровня Ферми, то его влияние на полевою эмиссию приводит к изменению наклона низкоэнергетичного края спектра электронов. Если уровень атома адсорбата находится ниже уровня Ферми, то в спектре электронов появляется особенность. Положение особенности определяется в основном двумя факторами. Во-первых, уровень изолированного атома смещается при приближении атома к поверхности. Во-вторых, смещение уровня происходит под действием эмиссионного поля. В конце раздела проанализированы экспериментальные данные, полученные

методом электронно-полевой спектроскопии при адсорбции Са и Ва на разных гранях W эмиттера.

В п. I.5 рассматриваются результаты экспериментальных работ по исследованию энергетического распределения электронов полевой эмиссии полупроводниковых материалов. Несмотря на то, что к настоящему времени достигнут несомненный успех в исследовании энергетических распределений для металлических эмиттеров, изучению полупроводниковых эмиттеров посвящено всего несколько работ. Подобная ситуация объясняется тем, что получение атомарно-чистой поверхности полупроводниковых эмиттеров, по сравнению с металлическими представляет собой достаточно трудоемкий процесс. Также необходимо отметить, что интерпритация результатов существенно осложняется поверхностными явлениями, так как в приповерхностной области полупроводникового эмиттера присутствует загиб зон вызванный либо поверхностными состояниями, либо внешним эмиссионным полем.

В экспериментальных работах, представляющих наибольший интерес, спектры электронов полевой эмиссии полупроводниковых материалов соответствуют электронным состояниям, расположенным ниже уровня Ферми. В большинстве случаев эти спектры электронов сопоставляются с эмиссией из поверхностных состояний, расположенных в запрещенной зоне ниже уровня Ферми. Практически во всех работах отмечается независимость формы спектров электронов от степени легирования. Однако необходимо отметить, что экспериментальные возможности и форма, в которой обычно представляются спектры, не позволяют проводить точное сравнение, поэтому анализ в большинстве случаев является качественным. Сравнение осложняется и специфическими особенностями полевой эмиссии: экспоненциальным уменьшением прозрачности барьера, поэтому разные части спектра электронов могут отличаться на несколько порядков. Как показала практика, при исследовании полевой эмиссии металлов, выделить структуру в спектрах электронов удается только в результате вычисления величины $R(E)$, которая является отношением экспериментального и расчетного спектров. Вычисление структурного фактора $R(E)$ для полупроводниковых эмиттеров осложнено тем, что значительно труднее определить исходные параметры для расчетного спектра электронов, к ним относятся: работа выхода и величина поля у поверхности эмиттера.

Отличие экспериментальных результатов, скорее всего, определяется тем, что работ по электроннополевой спектроскопии полупроводников все еще мало. Однако, уже просматриваются общие закономерности, например, для полупроводниковых эмиттеров, поверхность которых очищалась только десорбцией полем.

Вторая глава "Техника эксперимента" посвящена методическим вопросам. В начале главы по данным литературного обзора сформулированы основные требования, которым следует руководствоваться при создании установки для исследования электронной структуры приповерхностной области методом электроннополевой спектроскопии. Приведено описание установки, созданной в процессе выполнения диссертационной работы, описано устройство и компоновка отдельных узлов спектрометра электронов полевой эмиссии, их основные параметры. Отмечено, что измерения выполнялись в сверх высоком вакууме, не хуже $1 \cdot 10^{-9}$ Тор. Описана конструкция и режимы работы ионной пушки, которая использовалась для очистки боковой поверхности эмиттера и формирования необходимой формы и радиуса кривизны вершины эмиттера. Рассматриваются конструктивные особенности спектрометра, созданного на основе 135° сферического энергоанализатора. Приведено описание системы регистрации спектрометра, созданной на основе мини ЭВМ ДЗ-28 и позволяющей в заданном режиме проводить накопление спектра, его предварительную обработку и вывод на графопостроитель.

В п.2.6 представлены результаты исследования разрешающей способности спектрометра электронов полевой эмиссии в зависимости от основных потенциалов элементов входной и выходной электроннооптических систем спектрометра, а также от геометрического положения вершины эмиттера по отношению к оси спектрометра. В результате подобраны режимы работы спектрометра обеспечивающие разрешение не хуже 25 мэВ при ускоряющем напряжении между эмиттером и анодом спектрометра, изменяющемся в пределах от 0.5 кВ до 4.0 кВ. Также было установлено, что смещение вершины эмиттера от оси спектрометра на величину порядка 10 мкм приводит к заметному ухудшению разрешающей способности спектрометра. Эти результаты определили требования, которым должен удовлетворять пяти степенной манипулятор, обеспечиваю-

ший выводение вершины эмиттера на ось спектрометра и практически любого кристаллографического направления, в пределах эмиссионного изображения.

В п.2.7 описана технология приготовления W и Ge эмиттеров, а также методы получения атомарно-чистой поверхности. В случае W эмиттера применялся температурный прогрев. Для очистки Ge эмиттера последовательно использовались: десорбция полем; температурный прогрев до 500 К; ионное травление с последующим температурным отжигом. В результате было получено контрастное симметричное эмиссионное изображение, соответствующее выбранной кристаллографической ориентации заготовки эмиттера. Контроль за состоянием поверхности осуществлялся по эмиссионному изображению.

В третьей главе "Экспериментальные результаты и обсуждение" представлено описание измерений и полученные результаты.

В п.3.1 приведены спектры электронов полевой эмиссии Ge р-типа, атомарно-чистая поверхность была получена только в результате десорбции полем. Механизм полевой эмиссии полупроводниковых эмиттеров в основном определяется состоянием поверхности. Поэтому исследования проводились таким образом, чтобы определить характерные особенности полевой эмиссии соответствующие различным этапам очистки поверхности. Спектры электронов, соответствующие атомарно-чистой поверхности, полученной в результате десорбции полем, расположены на энергетической шкале ниже положения уровня Ферми в объеме эмиттера. То есть основной вклад в полевую эмиссию дают электронные состояния, расположенные на уровне валентной зоны Ge . Сравнение экспериментального и расчетного спектров показало, что они достаточно хорошо совпадают в низкоэнергетичной части спектров. Расчет спектров электронов, соответствующий эмиссии из валентной зоны, проводился в приближении эффективной массы. При расчете учитывались две зоны с эффективными массами $0.33m_e$ и $0.04m_e$. Расчеты показали, что относительный вклад зон с эффективными массами $0.33m_e$ и $0.04m_e$ отличается практически на порядок, таким образом для качественных сравнений можно пользоваться расчетом, учитывающим только одну зону с эффективной массой $0.33m_e$. Вклад третьей зоны еще меньше, так как ее вершина расположена на 0.3 эВ ниже вершины валентной зоны, а эффективная

II.

масса меньше, чем эффективная масса второй зоны. В высокоэнергетической области наблюдается существенное отличие экспериментального и расчетного спектров, заключающееся в том, что протяженность высокоэнергетического края экспериментального спектра существенно больше. Обнаружено падение напряжения на вершине эмиттера даже при начальных значениях эмиссионных полей, то есть на линейном участке вольтамперных характеристик. По порядку величины оно составляет десятки вольт, а сопротивление вершины эмиттера оценивается величиной порядка 10^8 ом. Таким образом незначительная нестабильность эмиссионного тока приводит к резкому изменению падения напряжения на вершине эмиттера и соответственно к смещению спектра электронов на величину существенно превышающую разрешающую способность спектрометра, что делает практически невозможной запись спектров в таком режиме. То есть диапазон эмиссионных токов, в котором можно измерять спектры электронов, соответствующие атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера, полученной в результате десорбции полем, очень ограничен. Также для такой поверхности характерна резкая зависимость спектров электронов от кристаллографического направления. Сравнение этих спектров позволяет сделать заключение, что их отличие не может быть объяснено разницей работы выхода и величины поля у поверхности эмиттера. Оказалось, что максимум в спектрах электронов, соответствующих двум кристаллографическим направлениям, расположенных в пределах 10° , может отличаться больше чем на порядок. Расчеты проведенные с учетом гофрированности изоэнергетических поверхностей, показали, что такая зависимость спектров электронов не может быть объяснена особенностями строения валентной зоны германия. Охлаждение эмиттера до 200 К приводит к тому, что падение напряжения на вершине эмиттера начинает появляться при еще меньших значениях эмиссионного тока, то есть при меньших значениях поля у поверхности эмиттера.

Температурный прогрев до 500 К после десорбции полем позволил получить атомарно-чистую поверхность, которой соответствует контрастное эмиссионное изображение с повышенной эмиссионной способностью в окрестности грани (100). После температурного отжига падение напряжения на вершине эмиттера стало появляться при существенно больших значениях эмиссионных токов, то

есть существенно расширился диапазон эмиссионных полей, в котором можно записывать спектры. Характерный спектр электронов, соответствующий кристаллографическому направлению (100), представлен на рис. I. На этом же рисунке пунктиром изображен спектр, рассчитанный в приближении эффективной массы. В данном случае

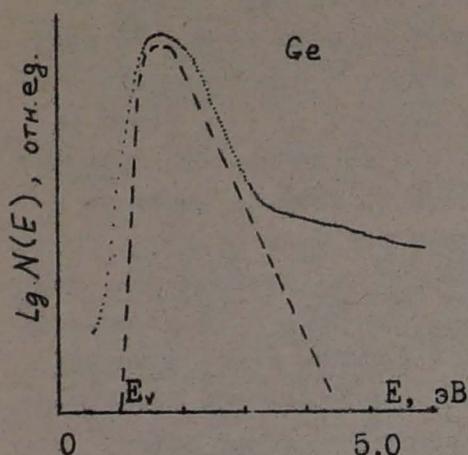


рис. I.

зависимость спектров электронов от кристаллографического направления выражается в том, что при переходе от (111) к (100) спектры практически пропорционально возрастают, сохраняя форму. Отличие спектров в высокоэнергетичной области, то есть в окрестности вершины валентной зоны, связано с наличием на поверхности загиба зон вверх, практически не зависящего от кристаллографического направления, и с эмиссией через по-

верхностные состояния. Расчет вклада в полевую эмиссию электронов области пространственного заряда показал, что с учетом прозрачности внешнего барьера, он может быть сравним с вкладом в полевую эмиссию электронов валентной зоны. Таким образом высокоэнергетичный край спектра электронов формируется электронными состояниями области пространственного заряда и электронами зоны поверхностных состояний, расположенной в окрестности вершины валентной зоны.

Измерение спектров электронов при 400 К приводит к существенному увеличению протяженности высокоэнергетичного края и не значительному смещению максимума в спектре к уровню Ферми. При увеличении температуры, как показывает расчет, и неизменном значении поля у поверхности Ge p-типа возрастает величина загиба зон вверх. Таким образом изменение высокоэнергетичного края спектра связано с увеличением загиба зон на поверхности эмиттера. Смещение максимума в спектре электронов связано с тем, что максимум в спектре поверхностных состояний при увеличении температуры также смещается к уровню Ферми.

Отличие экспериментального и расчетного спектров в низ-

коэнергетичной области энергий связано с отличием приближения эффективной массы от реальной зонной структуры германия. Именно в этой области энергий плотность состояний рассчитанная в приближении эффективной массы резко отличается от плотности состояний полученной в результате использования расчета зонной структуры Ge. Измерение спектров при 200 К, во-первых, приводит к появлению падения напряжения на вершине эмиттера, порядка ширины запрещенной зоны. Во-вторых, изменения высокоэнергетичного края в спектре электронов свидетельствует о существенных изменениях в зоне поверхностных состояний, расположенной в окрестности вершины валентной зоны. Анализ показывает, что данные изменения связаны с изменением степени локализации волновых функций поверхностных состояний при наличии в приповерхностной области градиента потенциала.

В п.3.2 рассматриваются результаты исследования изменения спектров электронов при адсорбции Au на атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера. Обнаружена резкая зависимость связи атомов Au с разными кристаллографическими гранями Ge. На

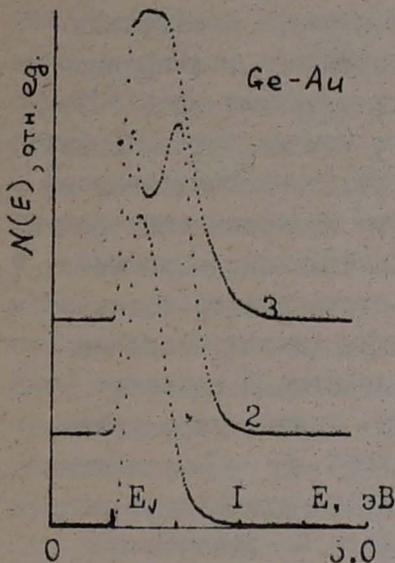


рис.2.

рис.2 представлена характерная серия спектров электронов измеренная в окрестности грани (100) для разных значений величины поля у поверхности эмиттера. В спектрах наблюдается появление структуры, связанное с резонансным тунелированием через возбужденные бр уровни атома Au. При малых значениях величины поля у поверхности эмиттера бр уровни Au расположены выше вершины валентной зоны и их влияние проявляется в том, что они определяют наклон в низкоэнергетической части спектра в полупологарифмическом масштабе. При увеличении

поля у поверхности эмиттера уровни атома Au начинают смещаться к вершине валентной зоны, пересекают ее и затем начинают перемещаться к дну валентной зоны. Таким образом в спектре электронов, вначале, появляется одна особенность, то есть вершину валентной зоны пересек первый уровень, затем появляется вторая. Энергетический интервал между особенностями хорошо со-

впадает по величине с энергетическим интервалом между этими уровнями в изолированном атоме Au . Таким образом при адсорбции атомов Au на атомарно-чистой поверхности Ge увеличение эмиссии связано с резонансным тунелированием, а не с изменением работы выхода, как это считалось раньше.

В п.3.4 рассматриваются результаты исследования изменения спектров электронов полевой эмиссии при адсорбции атомов Ag на атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера. Форма эмиссионного изображения после температурного прогрева до 400 К субмонослойных покрытий Au и Ag на поверхности Ge практически одинакова. Это свидетельствует о том, что связь атомов Au и Ag с разными кристаллографическими гранями атомарно-чистой поверхности Ge практически одинакова. В спектрах

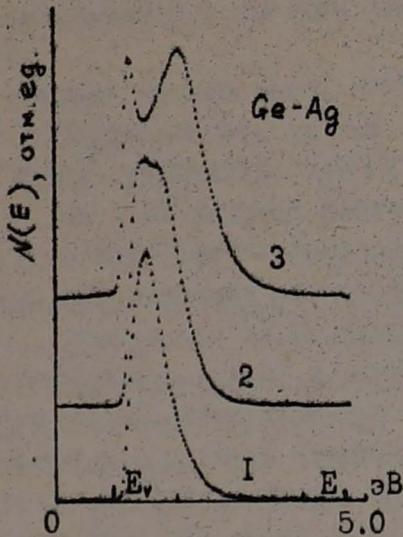


рис. 3.

электронов полевой эмиссии также наблюдается резонансное тунелирование в направлении кристаллографических граней соответствующих светлым областям на эмиссионном изображении. На рис.3 представлены спектры электронов в кристаллографическом направлении близком к направлению (100), практически в том же, что и спектры электронов, представленные на рис.2. Спектры измерены при трех значениях величины анодного напряжения, то есть при трех значениях величины эмиссионного по-

поля у поверхности эмиттера. Начиная со спектра 2 в низкоэнергетической части появляется особенность, связанная с резонансным тунелированием через $5p$ уровни атома Ag . При дальнейшем увеличении поля у поверхности эмиттера происходит резкое возрастание по величине этой особенности по сравнению с максимумом, расположенным в окрестности вершины валентной зоны и связанным с эмиссией из валентной зоны германия. Также наблюдается смещение пика резонансного тунелирования к дну валентной зоны. Необходимо отметить, что в обоих случаях, как при адсорбции Au , так и при адсорбции Ag смещение пика резонансного тунелирования при увеличении поля у поверхности

эмиттера существеннее, чем при адсорбции металлов на металлах. Для полей меньших, чем то при котором измерен спектр электронов I, уровни атома Ag находятся выше вершины валентной зоны и не проявляются в спектрах электронов. В кристаллографических направлениях, соответствующих темным областям на эмиссионном изображении, во-первых, наблюдается увеличение эмиссии по сравнению с атомарно-чистой поверхностью Ge . Во-вторых, изменяется форма спектров электронов. Эти изменения не могут быть связаны с изменением таких характеристик поверхности, как работа выхода и величина эмиссионного поля. Однако более тщательный анализ спектров в этих направлениях затруднен еще и тем, что в настоящее время не существует удовлетворительной методики, позволяющей исследовать и выделять структуру в спектрах электронов полевой эмиссии, если она не проявляется явно.

В п.3.5 представлены результаты исследования спектров электронов полевой эмиссии Ge эмиттера, поверхность которого подвергалась ионному травлению. В результате ионного травления удается не только существенно расширить окрестность вершины эмиттера, очищенную от загрязнений по сравнению с десорбцией полем, но и уменьшить радиус кривизны. В спектрах электронов при увеличении поля у поверхности эмиттера, также как и в случае субмонослойных покрытий Au и Ag , в низкоэнергетической части спектра появляется особенность, увеличивающаяся с увеличением поля. Таким образом после ионного травления изменилась связь поверхностных атомов Ge и стало возможным резонансное тунелирование через $4p$ уровни атома Ge . Резонансное тунелирование стало характерным для всех кристаллографических направлений в пределах эмиссионного изображения. После незначительного прогрева до 400 K поверхность релаксировала к практически атомарно-чистой.

В оставшейся части главы проводится анализ и сравнение, полученных результатов в процессе выполнения работы.

В заключении приведены основные итоги диссертации:

I. Создана экспериментальная установка, позволившая сделать существенный шаг вперед в развитии метода электронно-полевой спектроскопии полупроводниковых материалов и систем на их основе. Ее отличительной чертой является возможность проведения экспериментов в широком диапазоне энергий и кристаллографических направлений при контролируемых воздействиях

на поверхность эмиттера.

2. Показано, что основной вклад в полевую эмиссию дают электронные состояния, расположенные ниже уровня Ферми. В спектрах электронов полевой эмиссии атомарно-чистой поверхности отсутствует вклад электронных состояний зоны проводимости. В результате исследования удалось сопоставить отдельные участки в спектре электронов с электронными состояниями приповерхностной области.

3. При интерпритации экспериментальных результатов используются расчеты: вклада в полевую эмиссию электронных состояний валентной зоны и области пространственного заряда; зависимости формы спектров от величины поля и работы выхода у поверхности эмиттера, а также от кристаллографического направления.

4. Исследовано изменение электронной структуры приповерхностной области при субмонослойных покрытиях Au и Ag на атомарно-чистой поверхности Ge , обнаружено резонансное тунелирование через уровни атомов Au , Ag . Показана существенная разница связи атомов Au , Ag с разными кристаллографическими гранями атомарно-чистой поверхности Ge .

5. Обнаружено проявление области поверхностных состояний, расположенной в окрестности вершины валентной зоны, в спектрах электронов, показана ее зависимость от кристаллографического направления и от градиента потенциала в приповерхностной области.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Данильцев Н.В. Исследование [redacted] полевых электронов эмиттированных из Ge р-типа // Тр. XIX Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике: Тез. докл. - Ташкент, 1984. - сер. III, IV, V. - С. 53.
2. Данильцев Н.В., Милешкина Н.В. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии Ge р-типа // ФТТ. - 1986. - Т. 28, вып. II. - С. 3533-3536.
3. Данильцев Н.В., Милешкина Н.В. Исследование энергетического распределения электронов полевой эмиссии полупроводниковых материалов // Вестник ЛГУ. - 1987. - Вып. 4(27). - С. 76-80.

Д

15314

8953

М-33632. Подписано к печати 03.03.88. Заказ 3452.
Формат 60x84/16. Объем 1 п. л. Тираж 100 экз. Бесплатно.

Ломоносовская типография Ленуприздата,
188510, г. Ломоносов, пр. Юного ленинца, 9.

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ А.А.ЖДАНОВА

Физический факультет

На правах рукописи

УДК 537.533.74



ДАНИЛЬЦЕВ Николай Владимирович

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМАНИЯ И СИСТЕМ $Ge-Au$ И $Ge-Ag$ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОНОПОЛЕВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

От.04.07 - физика твердого тела



ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Научный руководитель -
кандидат физ.-мат. наук,
старший научный сотрудник
Милешкина Н.В.

Ленинград - 1987

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЭЛЕКТРОННОПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ	12
I.1. Выражение для энергетического распределения и плотности тока электронов полевой эмиссии	12
I.2. Вероятность тунелирования	16
I.3. Проявление зонной структуры в спектрах электронов полевой эмиссии	19
I.4. Резонансное тунелирование	24
I.5. Результаты экспериментальных работ	33
I.6. Основные выводы и постановка задачи исследования .	42
ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	44
2.1. Вакуумная часть спектрометра	46
2.2. Конструкция ионной пушки	48
2.3. Манипулятор и держатель эмиттера	49
2.4. Спектрометр электронов полевой эмиссии	53
2.5. Система регистрации	57
2.6. Разрешающая способность спектрометра электронов полевой эмиссии	64
2.7. Приготовление и очистка эмиттеров	70
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ . .	73
3.1. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии Ge p-типа	74
3.2. Адсорбция Au на атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера	102
3.3. Адсорбция Ag на атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера	113
3.4. Ионное травление	121

3.5. Влияние состояния поверхности и зонной структуры Ge на форму спектров электронов полевой эмиссии.	130
3.6. Расчет вклада в полевую эмиссию полупроводнико- вых эмиттеров электронов области пространствен- ного заряда	135
3.7. Влияние поверхностных состояний на форму спек- тров электронов полевой эмиссии	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	147
ЛИТЕРАТУРА	150

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных направлений исследований современной физике является изучение закономерностей полевой эмиссии. Многие свойства поверхности твёрдого тела определяются её энергетической структурой. В связи с этим возникает необходимость в развитии методов контроля состояния поверхности, позволяющих получать информацию непосредственно об энергетической структуре этой области пространства.

Исследование энергетического распределения электронов полевой эмиссии даёт возможность изучать электронную структуру приповерхностной области. Данная методика позволяет контролируемым образом достигать атомарной чистоты поверхности и проводить исследования одновременно в широком диапазоне кристаллографических направлений. В настоящее время получены многочисленные экспериментальные результаты по влиянию на полевую эмиссию электронной зонной структуры металлов. Обнаружено достаточно хорошее согласие экспериментальных данных с расчётами для W и Ni . При исследовании платиновой группы металлов удалось определить соответствие между особенностями в спектрах энергетического распределения и локальной плотностью состояний. Такой анализ оказался возможным в силу специфики полевой эмиссии. Так как вероятность тунелирования экспоненциально уменьшается с изменением энергии, то основной вклад в полевую эмиссию дают электроны локализованные в узком телесном угле относительно кристаллографического направления в котором ведутся исследования. Также было установлено, что вклад в полевую эмиссию различен для электронов разных состояний, так например, вероятность тунелирования d -электронов существенно меньше вероятности тунелирования s -электронов, что связано с различной степенью локализации волновых функций соответствующих электронных

состояний.

Сравнение наклонов вольт-амперной характеристики и низкоэнергетичного края энергетического распределения электронов полевой эмиссии даёт возможность определять абсолютное значение работы выхода. Данная методика широко применяется при исследовании адсорбционных воздействий на полевую эмиссию. Однако необходимо отметить, что применение данного способа при малых покрытиях, где обычно наблюдается резкое изменение работы выхода, необходимо осуществлять с осторожностью, так как в таких системах могут наблюдаться процессы резонансного тунелирования, изменяющие наклон в энергетическом спектре, тогда как работа выхода может оставаться неизменной.

Практически во всех работах по изучению энергетического распределения электронов полевой эмиссии полупроводниковых материалов наблюдается вклад в полевую эмиссию электронных состояний, расположенных ниже уровня Ферми в запрещённой зоне, что связывается с эмиссией из поверхностных состояний. Однако в настоящее время не удается разделить вклады в полевую эмиссию соответствующие валентной зоне и поверхностным состояниям. Такое разделение затрудняется и тем фактом, что положение поверхностных состояний на энергетической шкале может перекрываться с областью пространственного заряда. В настоящее время вклад электронов области пространственного заряда, например при загибе зон вверх и эмиссии из валентной зоны, не рассматривается. Таким образом разделение вкладов в полевую эмиссию затрудняется ещё одним фактором. Однако принципиальная возможность исследовать электронную структуру поверхностных состояний очень важна. А так как характерный элемент поверхности эмиттера, который может быть исследован составляет 30 \AA , то появляется возможность изучать и микрорельеф электронной структуры поверхности.

Электронно-полевая спектроскопия открывает большие возможности при исследовании адсорбционных покрытий на поверхности эмиттера. Для малых покрытий, при взаимодействии, например, Са и Ва с поверхностью W эмиттера, удалось определить основные параметры данной системы. К ним относятся: величина смещения уровня в изолированном атоме адсорбата при приближении к поверхности ΔE и расширение $\Delta \Gamma$. Данные параметры, например, позволяют определить величину заряда связанного с атомом адсорбата. Анализ адсорбции на гранях с разной работой выхода позволяет установить соответствие между структурой в спектре электронов и уровнями в изолированном атоме. При увеличении толщины покрытий возможно наблюдение перехода от электронной структуры подложки к электронной структуре массивных образований адсорбата.

Необходимо отметить, что в настоящее время механизм полевой эмиссии полупроводников до конца не ясен. Существует ряд проблем требующих рассмотрения. Так, например, вольтамперные характеристики полупроводниковых эмиттеров обладают участком насыщения, обычно это объяснялось проникновением поля в эмиттер и омическим падением напряжения. Однако, эксперименты показали, что омическое падение напряжения на вершине эмиттера появляется и на так называемом прямолинейном участке. Оно может быть непосредственно измерено и оценено омическое сопротивление вершины эмиттера. Полученное значение существенно превышает расчётное с учётом геометрических размеров эмиттера. Также пока остаётся открытым вопрос о фото и термочувствительности полупроводниковых эмиттеров р-типа. Обычно увеличение эмиссионного тока на участке насыщения при увеличении температуры или освещённости вершины эмиттера объясняется увеличением количества электронов в зоне проводимости. Поскольку ширина и высота

барьера полевой эмиссии на уровне зоны проводимости меньше, то и прозрачность больше, то есть должно наблюдаться увеличение эмиссионного тока. Однако практически во всех экспериментах наблюдается один пик расположенный ниже уровня Ферми и не наблюдается пика соответствующего эмиссии из зоны проводимости.

Актуальность темы. Основное преимущество данной методики заключается в том, что она позволяет непосредственно наблюдать электронные состояния приповерхностной области исследуемого материала в широком диапазоне энергий ниже уровня Ферми, практически от зоны проводимости до середины валентной зоны в случае полупроводниковых эмиттеров.

Уникальность данной методики определяется тем, что она обеспечивает возможность одновременно проводить исследования практически во всех кристаллографических направлениях, в отличие от других методик, где, обычно, исследования проводятся на одной определённой грани. Также необходимо отметить высокую пространственную разрешающую способность полевой эмиссии, характерные размеры на поверхности эмиттера, поддающиеся разрешению, составляют 30 \AA , что открывает широкие возможности при исследовании микрорельефа электронной структуры вдоль поверхности. В большей степени вышперечисленные возможности реализованы при исследовании металлических эмиттеров. Однако широкого распространения электронополевая спектроскопия полупроводниковых материалов не получила, так как данная методика до сих пор является новой и в настоящее время недостаточно изучена как в теоретическом, так и в экспериментальном аспектах. В связи с этим актуальным является как проведение экспериментальных исследований для широкого класса полупроводников, так и развитие теоретических представлений о связи электронной структуры с закономерностями полевой эмиссии.

Научная задача настоящей работы состояла в развитии метода электронолевой спектроскопии для исследования, на примере германия, связи электронной структуры приповерхностной области и закономерностей полевой эмиссии полупроводниковых эмиттеров. Цель работы состояла:

1. Проведение исследований энергетических спектров электронов соответствующих атомарно-чистой поверхности германиевого эмиттера как для поверхностей, очистка которых проводилась различными способами, так и на различных стадиях получения атомарно-чистой поверхности.
2. Проведение исследований в широком диапазоне кристаллографических направлений и энергий, для определения электронных состояний дающих основной вклад в полевую эмиссию.
3. Исследование влияния на электронную структуру приповерхностной области адсорбционных воздействий и температуры.

Научная новизна. Показано, что применение спектрометра электронов полевой эмиссии с энергетическим интервалом распространяющимся вглубь валентной зоны от уровня Ферми практически на 5 эВ и с высоким разрешением позволяет эффективно решать задачи, связанные с исследованием электронной структуры приповерхностной области. С помощью данного спектрометра впервые обнаружено проявление зонной структуры в энергетических спектрах электронов полевой эмиссии. Впервые проведено направленное исследование влияния на форму спектров контролируемых изменений состояния поверхности, возникающих в результате различных воздействий. Показано, что основные изменения при внешних воздействиях происходят в структуре зоны поверхностных состояний, расположенной в окрестности вершины валентной зоны. Проведены качественные расчёты вклада в полевую эмиссию электронов валентной зоны и области пространственного заряда. Показано, что они могут быть сравнимы, а структура наблюдаемая в высокоэнер-

гетичной части спектров, связана с наличием на атомарно-чистой поверхности загиба зон вверх и эмиссией электронов из области пространственного заряда. Впервые обнаружено резонансное тунелирование в системах $Ge-Au$ и $Ge-Ag$, показано, что увеличение эмиссионного тока при субмонослойных покрытиях Au и Ag в основном связано с резонансным тунелированием через ад-атомы, а не с изменением работы выхода поверхности.

Защищаемые положения:

1. Создан спектрометр электронов полевой эмиссии, позволяющий проводить исследования энергетических спектров электронов в широком диапазоне энергий и кристаллографических направлений, с разрешением не хуже 25 мэВ, при различных методах воздействия на поверхность и контроле за её состоянием.
2. Разработана методика работы спектрометра с полупроводниковыми эмиттерами. Падение напряжения на вершине эмиттера наблюдается при начальных значениях эмиссионных полей на линейном участке вольтамперных характеристик. Величина падения напряжения зависит от состояния поверхности и существенно влияет на форму энергетических спектров электронов.
3. Энергетические спектры электронов полевой эмиссии атомарно-чистой поверхности германия р-типа формируются следующими электронными состояниями приповерхностной области: высокоэнергетичный край спектра формируется электронами области пространственного заряда, а протяжённость определяется величиной загиба зон вверх; зона поверхностных состояний, расположенная в вершине валентной зоны, определяет положение максимума в спектре энергетического распределения; низкоэнергетичный край спектров формируется электронами валентной зоны германия.
4. Субмонослойные покрытия золота и серебра при температуре 400 К на поверхности германия дают практически одинаковые эмис-

сионные изображения. В спектрах электронов появляются особенности связанные с резонансным тунелированием через возбуждённые уровни $6p$ Au и $5p$ Ag. Обнаружена резкая зависимость положения пиков резонансного тунелирования от величины поля у поверхности эмиттера, в отличие от систем соответствующих адсорбции металлов на металлах.

Практическая ценность работы состоит в развитии метода электронополевой спектроскопии, продемонстрирована высокая чувствительность методики к состоянию поверхности. Применение ионного травления имеет большое значение для полевой эмиссии полупроводниковых материалов, так как развита технология не только очистки боковой поверхности, существенно упрощающая получение атомарно-чистой поверхности, но и позволяющая контролируемым образом изменять радиус кривизны вершины эмиттера. Это представляет непосредственный интерес для электронополевой спектроскопии, так как чем меньше радиус эмиттера, тем меньше энергия электронов, поступающих в спектрометр, и, соответственно, можно добиться меньшей разрешающей способности. Показано, что метод измерения работы выхода по наклону вольтамперных характеристик может давать не правильное значение, так как эмиссионные свойства при субмонослойных покрытиях, по крайней мере для золота и серебра на поверхности германия, определяются не работой выхода, а тунелированием электронов через уровни атома адсорбата. Получены экспериментальные результаты, представляющие интерес как для дальнейшего развития теории полевой эмиссии, так и для практических разработок в области эмиссионной электроники при создании эффективных эмиттеров.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XIX Всесоюзной конференции по эмиссионной электронике /Ташкент, 1984/.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 печатных

ГЛАВА I. ЭЛЕКТРОННОПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ

I. I. Выражение для энергетического распределения и плотности тока электронов полевой эмиссии

В условиях полевой эмиссии у поверхности эмиттера создается квазитреугольный потенциальный барьер. Величина создаваемого у поверхности поля обычно $1 \div 5 \cdot 10^7$ В/см, а характерный размер ширины барьера для электронов в окрестности уровня Ферми порядка 10 \AA . Таким образом, внешнее поле изменяет форму потенциального барьера на границе металл-вакуум, так что благодаря туннельному эффекту электроны могут с конечной вероятностью пройти через этот барьер. При увеличении внешнего ускоряющего поля уменьшается ширина барьера и, следовательно, увеличивается число электронов проходящих через потенциальный барьер. Упрощенная схема, соответствующая экспериментам по измерению энергетического распределения электронов полевой эмиссии энергоанализаторами задерживающего типа, представлена на рис. I. I. Прозрачность потенциального барьера у поверхности коллектора незначительна из-за малости величины поля. Поэтому электроны, вышедшие из энергетических состояний вблизи уровня Ферми эмиттера пройдут над поверхностным барьером коллектора при условии, что на него будет подан положительный потенциал V_k равный по величине работе выхода коллектора (рис. I. I. сплошная линия). Пунктирная линия соответствует значению $V_k = 0$, так как в замкнутой цепи уровня Ферми эмиттера и коллектора совпадают. В случае полупроводникового эмиттера с уровнем Ферми, расположенным в запрещенной зоне, в приближении прямых зон, появление эмиссии при потенциалах V_k меньших величины работы выхода Φ_k , свидетельствует о вкладе в полевую эмиссию электронов зоны проводимости. В том случае если $V_k > \Phi_k$, эмиссия идет из валентной зоны. При наличии на поверхности эмиттера за-

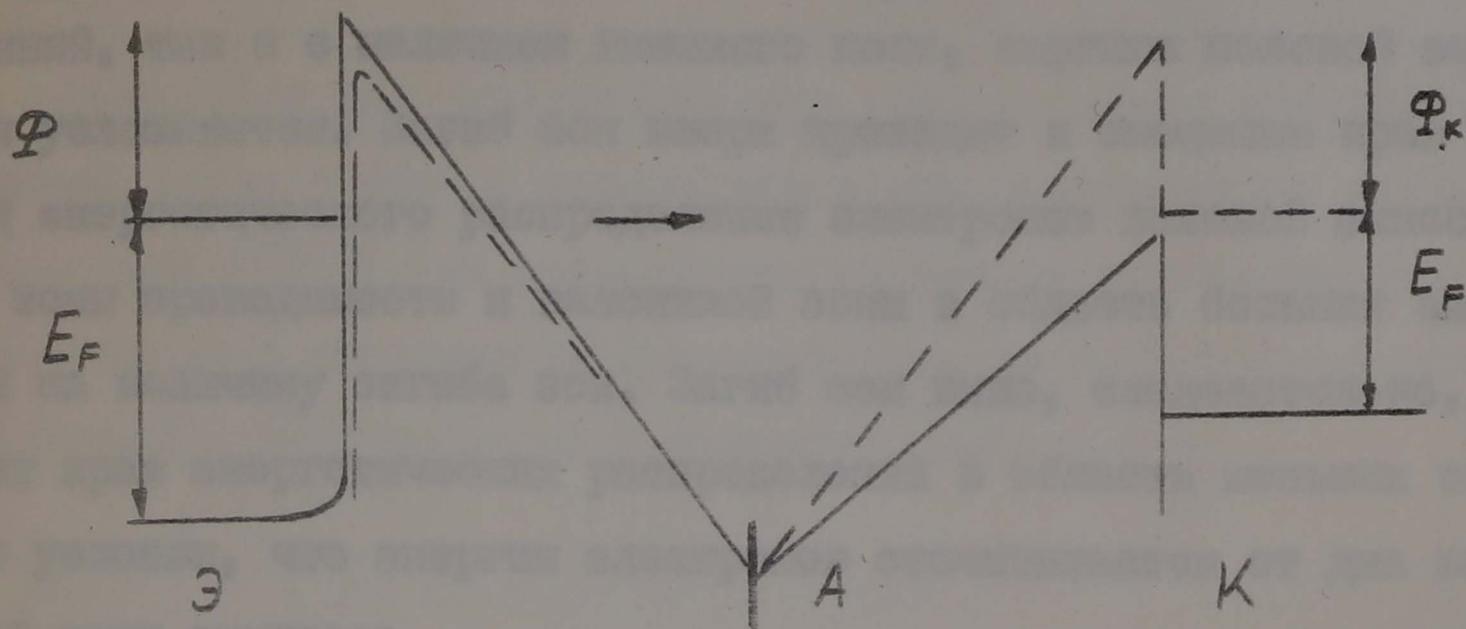


Рис. I.1. Схема распределения потенциала. Э - эмиттер; А - анод спектрометра; К - коллектор.

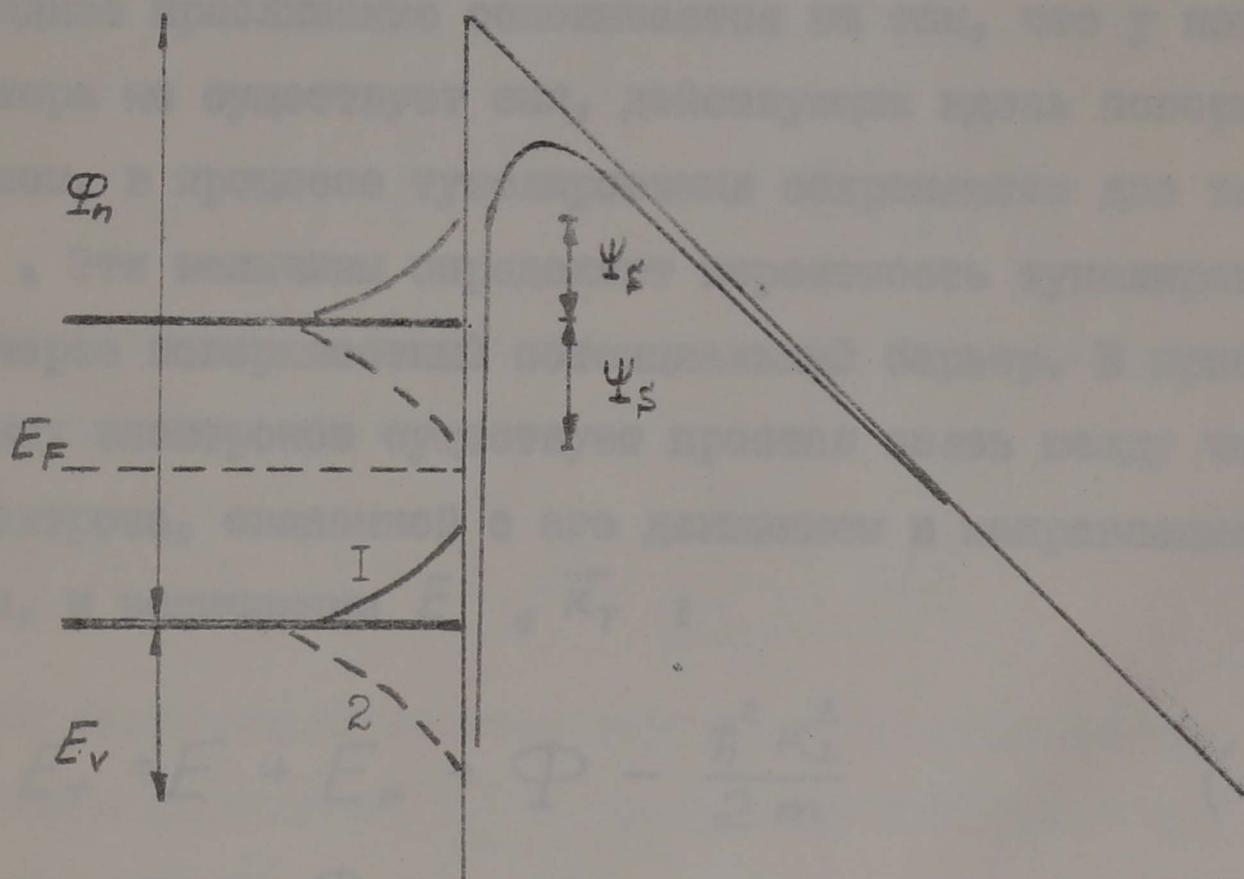


Рис. I.2. Распределение потенциала в приповерхностной области полупроводникового эмиттера. I - загиб зон вверх. 2 - загиб зон вниз.

гиба зон, связанного как с существованием поверхностных состояний, так и с наличием внешнего поля, картина полевой эмиссии усложняется. Загиб зон вверх приводит к смещению края кривой энергетического распределения электронов полевой эмиссии из зоны проводимости и валентной зоны в область больших энергий на величину загиба зон. Загиб зон вниз, следовательно, смещает края энергетических распределений в область меньших энергий при условии, что энергия электронов отсчитывается от дна валентной зоны эмиттера.

Теоретическое рассмотрение процесса полевой эмиссии проводится в рамках следующих приближений. Во-первых, процесс тунелирования предполагается упругим то есть, полная энергия электрона сохраняется. Во-вторых, в приближении свободных электронов предполагается сохранение составляющей волнового вектора электрона \vec{K} , соответствующей движению электронов вдоль поверхности \vec{K}_T . Последнее приближение основывается на том, что у поверхности эмиттера не существует сил, действующих вдоль поверхности. Таким образом, в процессе тунелирования сохраняются две величины E , \vec{K}_T . Эти величины определяют вероятность тунелирования электрона через поверхностный потенциальный барьер. В приближении свободных электронов существует простая связь между частью энергии электрона, связанной с его движением в направлении к поверхности, и величинами E , \vec{K}_T :

$$E_T = E + E_F + \Phi - \frac{\hbar^2 K_{\perp}^2}{2m} \quad (1.1)$$

где E_F - энергия Ферми, Φ - работа выхода, соответствующей грани эмиттера, E_T - энергия, соответствующая уровню тунелирования по отношению к дну зоны проводимости в случае металлического эмиттера. Таким образом, вероятность тунелирования является функцией величины E_T :

$$\mathcal{D}(E, \vec{k}_T) = \mathcal{D}\left(E + E_F + \Phi - \frac{\hbar^2 k_T^2}{2m}\right) = \mathcal{D}(E_T) \quad (2.2)$$

Выражение для энергетического распределения электронов полевой эмиссии обычно определяется как произведение потока электронов $P(E, \vec{k}_T)$ на поверхность на величину вероятности тунелирования с последующим суммированием по всем возможным состояниям E_T для выбранного значения энергии E :

$$N(E) = \int_0^E P(E, \vec{k}_T) \cdot \mathcal{D}(E_T) dE_T \quad (1.3)$$

Так как поток электронов определяется соотношением:

$$P(E, \vec{k}_T) = f(E) \cdot \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k_z} \right) d^3 k \quad (1.4)$$

где $f(E)$ - функция распределения Ферми-Дирака, $v_z = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k_z} \right)$ групповая скорость электрона в направлении эмиссии, $d^3 k$ - плотность состояний, то выражение (1.3) можно привести к следующему виду:

$$N(E) dE = 2e f(E) \int_{E, E+dE} \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k_z} \right) \mathcal{D}(E, \vec{k}_T) \frac{d^3 k}{8\pi^3} \quad (1.4)$$

Переходя в выражении (1.4) к интегрированию по изоэнергетической поверхности, получим зависимость [1]:

$$N(E) = \frac{2e f(E)}{\hbar (2\pi)^3} \iint \mathcal{D}(E, \vec{k}_T) \frac{\frac{\partial E}{\partial k_z}}{|\nabla_k E|} d\mathcal{S} \quad (1.5)$$

При введении сферической системы координат и соответствующей замене переменных выражение (1.5) приобретает следующий вид [2]:

$$N(E) = \frac{2e f(E)}{\hbar (2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{k_T^{\min}(E, \varphi)}^{k_T^{\max}(E, \varphi)} \mathcal{D}(E, k_T, \varphi) k_T dk_T \quad (1.6)$$

где k_T^{\min} , k_T^{\max} - минимальная и максимальная величина, соответственно, проекции вектора \vec{k} на плоскость перпендикулярную направлению эмиссии, φ - полярный угол, расположенный в плоскости

K_x , K_y , если эмиссия рассматривается в направлении K_z . Проведение расчетов по вышперечисленным формулам в конкретных условиях осложняется в основном тем, что связь энергии электрона E и волнового вектора \vec{K} достаточно сложна и, в лучшем случае, существует в виде таблиц расчетов зонной структуры.

1.2. Вероятность тунелирования

Форма потенциального барьера в простейшем случае для металла представлена на рис. 1.1. Таким образом потенциальная энергия электрона вблизи поверхности изменяется скачком от 0 до величины V . В области $z > 0$ действует только внешнее поле F и потенциал имеет вид $-eFz$. Такое одномерное рассмотрение процесса полевой эмиссии оправдано в силу специфики геометрии. А именно, радиус полевых эмиттеров имеет величину порядка 10^5 \AA , в то время как ширина поверхностного потенциального барьера, как отмечалось выше, составляет около 10 \AA . Введя единичную функцию θ , такую что :

$$\begin{aligned} \theta(z) &= 1, & z > 0 \\ \theta(z) &= 0, & z \leq 0 \end{aligned} \quad (1.7)$$

Потенциал для расширенной области металл-вакуум можно представить в виде :

$$V(z) = (V - eFz) \cdot \theta(z) \quad (1.8)$$

Для областей $z \leq 0$ и $z > 0$ уравнение Шредингера имеет вид :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dz^2} - (E_T - V) \psi = 0 \quad (1.9)$$

Волновая функция ψ_1 удовлетворяющая уравнению (1.9) при $z \leq 0$ представляется как суперпозиция падающей волны единичной амплитуды и отраженной волны :

$$\Psi_1 = \exp(iK_z z) + R \cdot \exp(-iK_z z) \quad (1.10)$$

где $K_z = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$. Введя преобразование:

$$\eta = \left(\frac{2meF}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}} \left\{ z + \frac{E_T - V}{eF} \right\} \quad (1.11)$$

для области $z > 0$, уравнение (1.9) можно представить в виде:

$$\frac{d^2 \Psi_2}{dz^2} + \eta \Psi_2 = 0 \quad (1.12)$$

а решение будет являться комбинацией функций Айри:

$$\Psi_2(z) = T \cdot [Ai(-\eta) + i \cdot Bi(-\eta)] \quad (1.13)$$

где Ai , Bi - линейнонезависимые функции Айри, T -амплитуда прошедшей волны. Преимущество данного подхода заключается в том, что только в точке $z=0$ необходимо рассматривать равенство волновых функций и их производных для областей $z \leq 0$ и $z > 0$, так как волновая функция в виде (1.13) удовлетворяет уравнению во всей области $z > 0$. Таким образом, нет необходимости разбивать область z на три части, как это делается в случае прямоугольного барьера. Вероятность тунелирования можно определить как отношение потока прошедших электронов к потоку падающих электронов на поверхность металла. Поток электронов прошедших через барьер, определяется из асимптотических приближений волновых функций при $z \rightarrow \infty$ и равен соответственно:

$$J_2 = \left(\frac{\hbar k_e}{\pi m}\right) |T|^2, \quad k_e = \left(\frac{2meF}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.14)$$

Поток электронов на поверхность определяется волновой функцией Ψ_1 и равен: $J_1 = \left(\frac{\hbar}{m}\right) K_z$. Таким образом, по определению, вероятность тунелирования будет равно:

$$\mathcal{D}(E_T) = \frac{J_2}{J_1} = \left(\frac{k_e}{\pi K_z}\right) |T|^2 \quad (1.15)$$

Фактор T определяется из условий непрерывности волновых функций и их производных в точке $z=0$. Окончательно выражение для вероятности тунелирования принимает следующий вид :

$$\mathcal{D}_1(E_T) = \left[\frac{4(V-E_T)^{\frac{1}{2}} E_T^{\frac{1}{2}}}{V} \right] \exp \left[- \frac{4(2m)^{\frac{1}{2}}}{3\hbar e F} (V-E_T)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (1.16)$$

При условии $|E_T - E_F| \ll \Phi$, что обычно выполняется в условиях полевой эмиссии, выражение (1.16) можно привести к виду [1] :

$$\mathcal{D}_1(E_T) \approx \exp \left\{ -c_0 + [(E_T - E_F)/d_0] \right\} \quad (1.17)$$

где $c_0 = 0.683 \frac{\Phi^{3/2}}{F}$, $1/d_0 = 1.025 \frac{\Phi^{1/2}}{F}$, величины Φ и F необходимо подставлять в эВ и В/Å соответственно.

В квазиклассическом приближении вероятность тунелирования частицы с энергией E_T , пересекающей барьер в точках z_1 и z_2 , определяется выражением:

$$\mathcal{D}_2(E_T) = \exp \left(-2 \int_{z_1}^{z_2} |K(z)| dz \right) \quad (1.18)$$

где $K(z) = \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [V(z) - E_T] \right\}^{\frac{1}{2}}$. Для треугольного барьера $V(z) = \Phi + E_F - eFz$, $z_1 = 0$, $z_2 = (eF)^{-1} (\Phi + E_F - E_T)$, тогда:

$$\mathcal{D}_2(E_T) = \exp \left\{ - \frac{4(2m)^{\frac{1}{2}}}{3\hbar e F} [\Phi - (E_T - E_F)]^{\frac{3}{2}} \right\} \quad (1.19)$$

Выражения (1.16) и (1.19) абсолютно совпадают. Однако, квазиклассическое приближение привлекается в тех случаях, когда соответствующее уравнение Шредингера невозможно решить в аналитическом виде. При учете сил изображения форма треугольного барьера $V(z)$ приобретает вид:

$$V(z) = \Phi + E_F - \frac{e^2}{4z} - eFz \quad (1.20)$$

Вычисление вероятности тунелирования с учетом (1.20) было впер-

ые проведено в работе [3], в результате получили выражение:

$$\mathcal{D}_2(E_T) = \exp \left\{ - \frac{4(2m)^{1/2}}{3\hbar e F} \cdot [\Phi - (E_T - E_F)]^{3/2} \right. \\ \left. \mathcal{J} \left[\frac{e^3 F^{1/2}}{\Phi - (E_T - E_F)} \right] \right\} \quad (1.21)$$

Отличие выражений (1.19) и (1.21) состоит в том, что в показателе экспоненты появляется функция \mathcal{J} . Численное значение функции в области соответствующей полевой эмиссии приводится в работе [10].

1.3. Проявление зонной структуры в спектрах электронов полевой эмиссии

В большинстве экспериментов энергетическое распределение электронов полевой эмиссии сравнивается с расчетом, проведенным в приближении свободных электронов. При обнаружении существенных отклонений экспериментальных спектров от расчетных предпринимаются попытки связать отличие с влиянием либо зонной структуры, либо поверхностных состояний. Впервые в рассмотрение полевой эмиссии влияния зонной структуры было предпринято Стреттоном [2] и Ицковичем [5]. В этих работах учитывается топология изоэнергетических поверхностей, однако вероятность тунелирования рассчитывается в квазиклассическом приближении.

В работе [4] приведено рассмотрение полевой эмиссии металла для случая, когда энергия электронов является функцией только величины волнового вектора. При этом сложная структура перекрывающихся дисперсионных ветвей (рис. 1.3) представлялась комбинацией параболической и линейной зон. Таким образом, зависимость энергии электрона от волнового вектора принимает следующий вид:

$$E^s = A k^2, \quad E^d = E_0 + B k \quad (1.22)$$

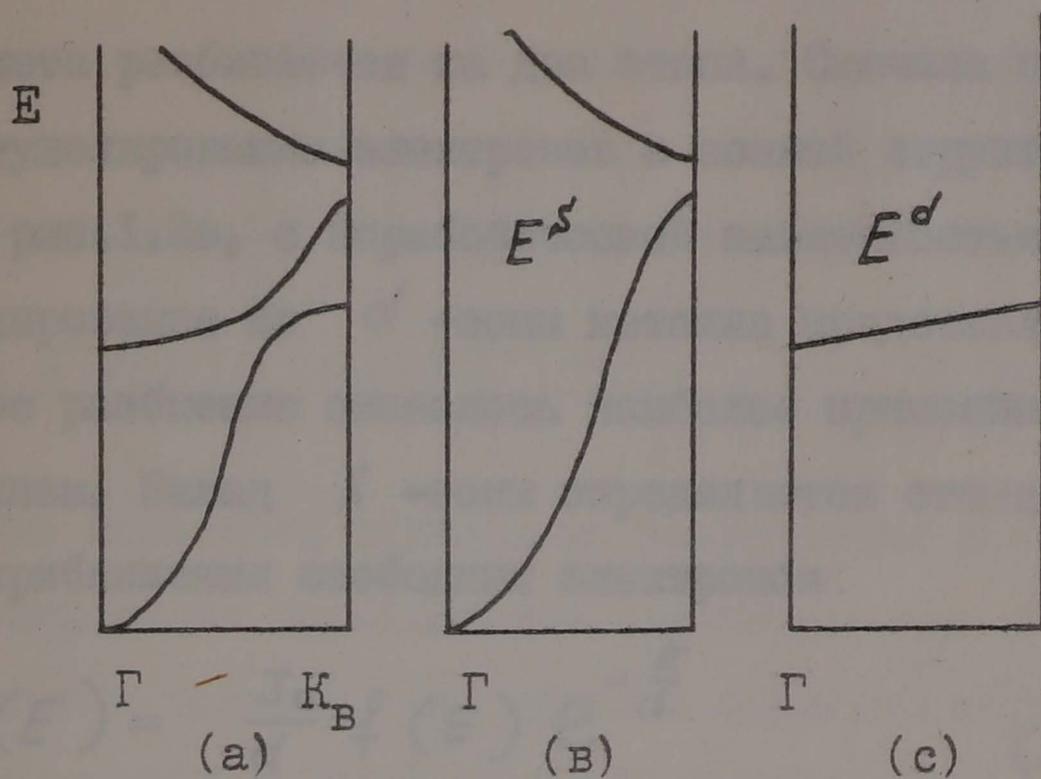


Рис. 1.3. Модель зонной структуры. Структура образованная независимыми зонами (а). Параболическая зона (в). Линейная зона (с).

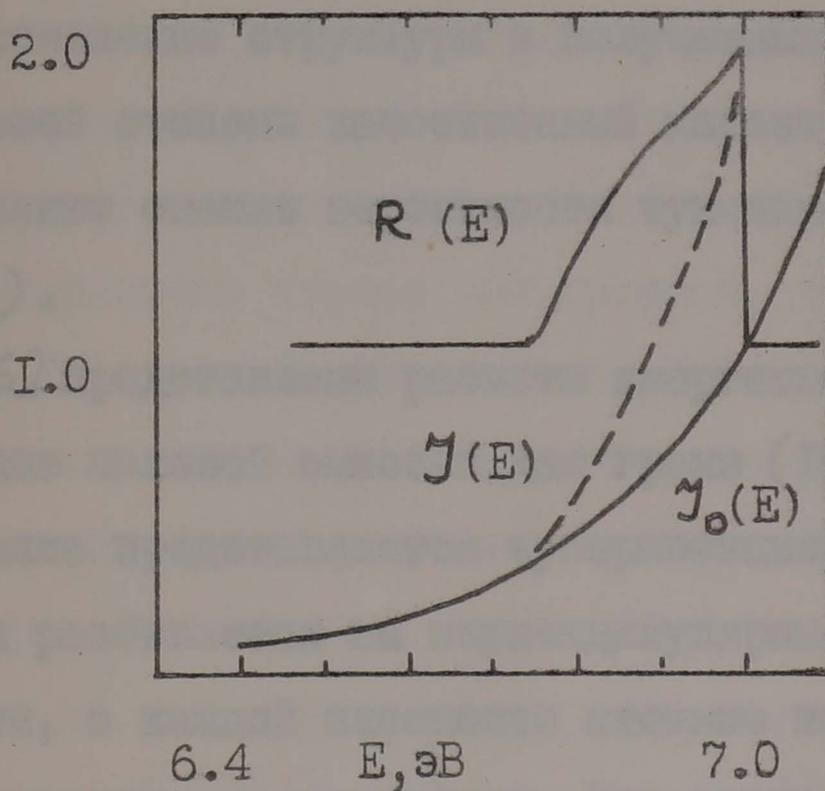


Рис. 1.4. $\gamma(E)$ - полное энергетическое распределение; $\gamma_0(E)$ - энергетическое распределение в приближении свободных электронов; $R(E)$ - структурный фактор.

Процедура расчета разбивается на два этапа. Сначала производится расчет тунелирования электронов с зонной структурой представленной на рис. I.3в, с параболической зависимостью энергии, а затем, тунелирование из d -зоны металла представленной на рис. I.3с. Такое разбиение оказалось наиболее применимым к благородным металлам. Вклад s -зоны определяется стандартным выражением для приближения свободных электронов:

$$N(E) = \frac{J_0}{d} f(E) e^{-\frac{E}{d}} \quad (1.23)$$

Для того, чтобы оценить вклад в энергетическое распределение зоны E^d , вначале, понадобилось провести рассмотрение вероятности тунелирования сильно связанных электронов. В результате удалось показать, что вероятность тунелирования электронов d -зоны существенно меньше вероятности тунелирования электронов s -зоны. Этот результат объясняется высокой степенью локализации волновых функций сильно связанных электронов. Однако, необходимо отметить, что проявление структуры в полученных расчетных спектрах имеет в большей степени качественный характер, а наибольший интерес представляют оценки вероятности тунелирования d -электронов (рис. I.4).

В работе [6] представлены расчеты энергетического распределения электронов полевой эмиссии для грани (100) и (110) W . Потенциал в металле представляется суперпозицией атомных потенциалов. Кристалл разбивается на перпендикулярные направлению эмиссии плоскости, в каждой плоскости атомные потенциалы создают двумерную периодическую структуру. Вне атомов потенциал считается постоянным. Вне кристалла потенциал аппроксимируется треугольной формой без учета сил изображения. Используя результаты работы [7], проводился расчет зонной структуры W и определялись волновые функции. Правильность выбора параметров рас-

чета определялась из сравнения рассчитанной зонной структуры с результатами приведенными в работе [8]. В результате для энергетического распределения было получено выражение:

$$N(E)dE = 2 \int_E^{E+dE} f(E) \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_1} \right) T(k_1, E, \vec{k}_{||}) \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \quad (1.24)$$

где k_1 - проекция волнового вектора на направление эмиссии. Вероятность тунелирования определяется как перекрытие волновых функций в металле и вакууме. Вне металла волновые функции представляются комбинацией функций Айри. Результаты расчета представлены на рис. I.5. Величина $R(E)$ определяется следующим образом: $R(E) = N(E)/N_0(E)$, где N_0 - расчетное энергетическое распределение в приближении свободных электронов, $N(E)$ - представляет собой, в данном случае, результат расчета по формуле (1.24). Такая форма представления результатов исследований энергетических распределений электронов полевой эмиссии определяется тем, что для области полевой эмиссии относительный вклад различных участков отличается на несколько порядков, что затрудняет проявление структуры. В том случае, если для определенного кристаллографического направления приближение свободных электронов достаточно хорошо выполняется, хотя бы на некотором участке, $R(E)$ должно равняться 1. Сравнивая расчетные зависимости, представленные на рис. I.5, можно сделать заключение, что приближение свободных электронов наиболее применимо к грани (110), в направлении грани (100) наблюдается структура, расположенная на 0,3 эВ ниже уровня Ферми. На экспериментально полученной зависимости $R(E)$ (рис. I.6) также наблюдается структура. Можно сделать заключение, что предложенная модель расчета хорошо описывает положение особенностей, однако величина особенностей расчетного и экспериментального спектров существенно отличается.

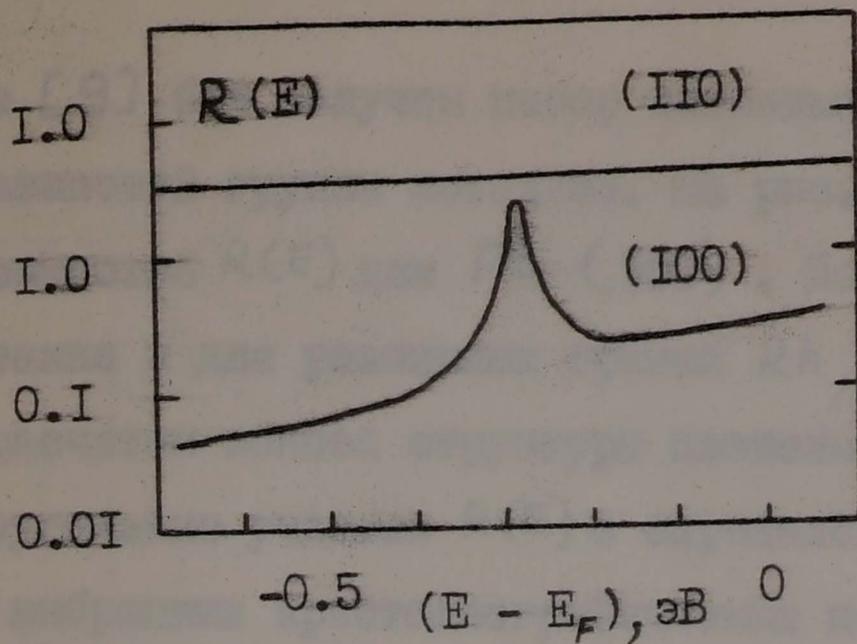


Рис. 1.5. Расчетный структурный фактор $R(E)$ для (110) и (100) граней W .

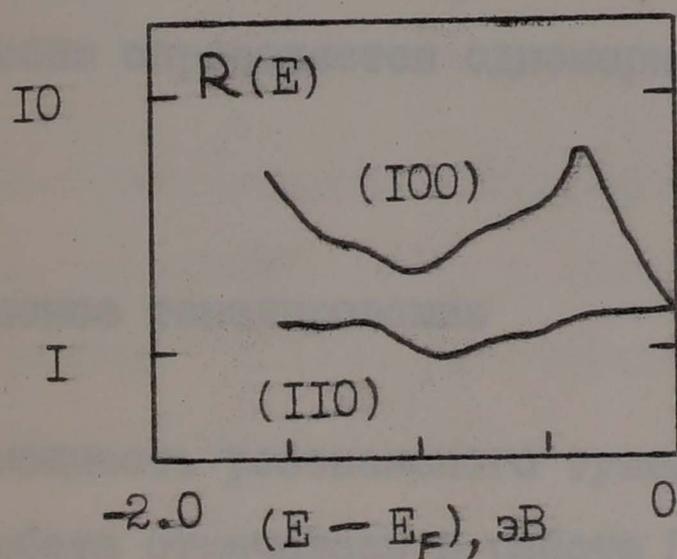


Рис. 1.6. Структурный фактор $R(E)$ для (110) и (100) граней W определенный экспериментально [30].

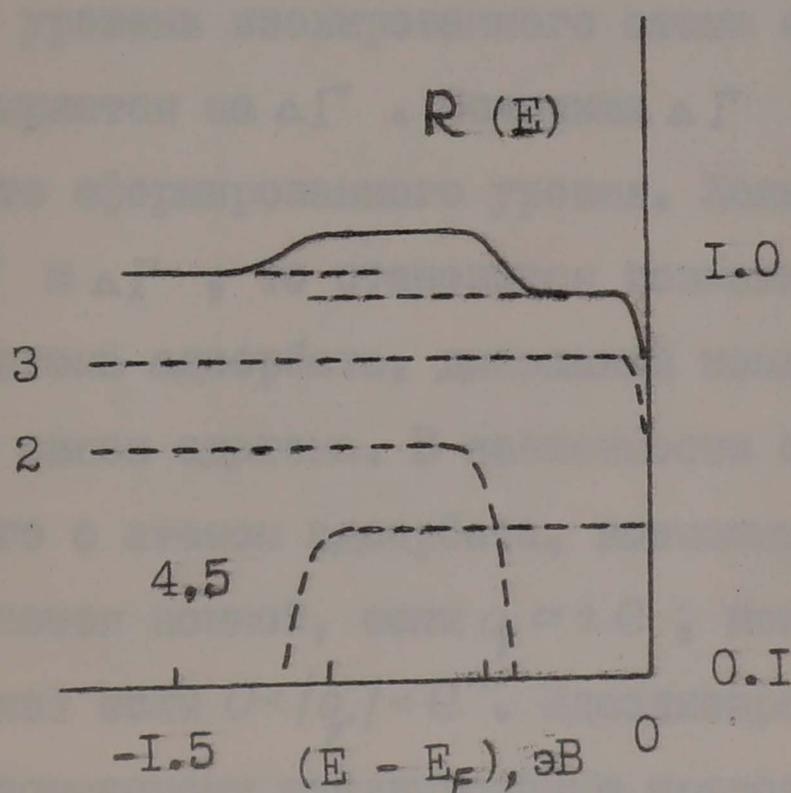


Рис. 1.7. Структурный фактор $R(E)$ для $Pt(100)$. Пунктирные линии - определяют вклад отдельных дисперсионных ветвей.

В работе [9] был получен набор зависимостей $R(E)$ для ряда граней платиновой группы металлов. На рис. I.7 представлена одна из зависимостей $R(E)$ для Pt (100). Подобное поведение наблюдается также и для различных граней Rh, Ir, Pt. Сравнение $R(E)$ с расчетом зонной структуры позволило авторам сопоставить прямоугольные участки $R(E)$ с определенными дисперсионными ветвями выбранных кристаллографических направлений. Однако, наблюдаются и более сложные формы $R(E)$, не поддающиеся такому простому анализу. Это свидетельствует о том, что не всегда процесс полевой эмиссии определяется одномерной плотностью состояний.

I.4. Резонансное тунелирование

Впервые возможность резонансного тунелирования в системе металл-атом адсорбата отмечалась в работе [11]. Эффект резонансного тунелирования проявляется как структура в энергетических спектрах электронов полевой эмиссии. При взаимодействии (приближении) атома адсорбата с поверхностью эмиттера, невозмущенный энергетический уровень изолированного атома смещается на величину ΔE и расширяется на $\Delta \Gamma$. Величина $\Delta \Gamma$ характеризует ширину на полувисоте сформированного уровня. Если удастся определить величины ΔE и $\Delta \Gamma$, то становится возможным оценить эффективный заряд атома адсорбата, дипольный момент системы металл-атом, энергию связи адатома. В зависимости от величины заряда q , связанного с атомом адсорбата, возможны следующие ситуации: связь считается ионной, если $q \approx \pm e$; нейтральной при $q \approx 0$ и металлической если $0 < |q| < e$. Идеализированная схема соответствующая резонансному тунелированию представлена на рис. I.8. Электроны зоны проводимости металла, с энергией соответствующей положению уровней атома адсорбата на энергетической

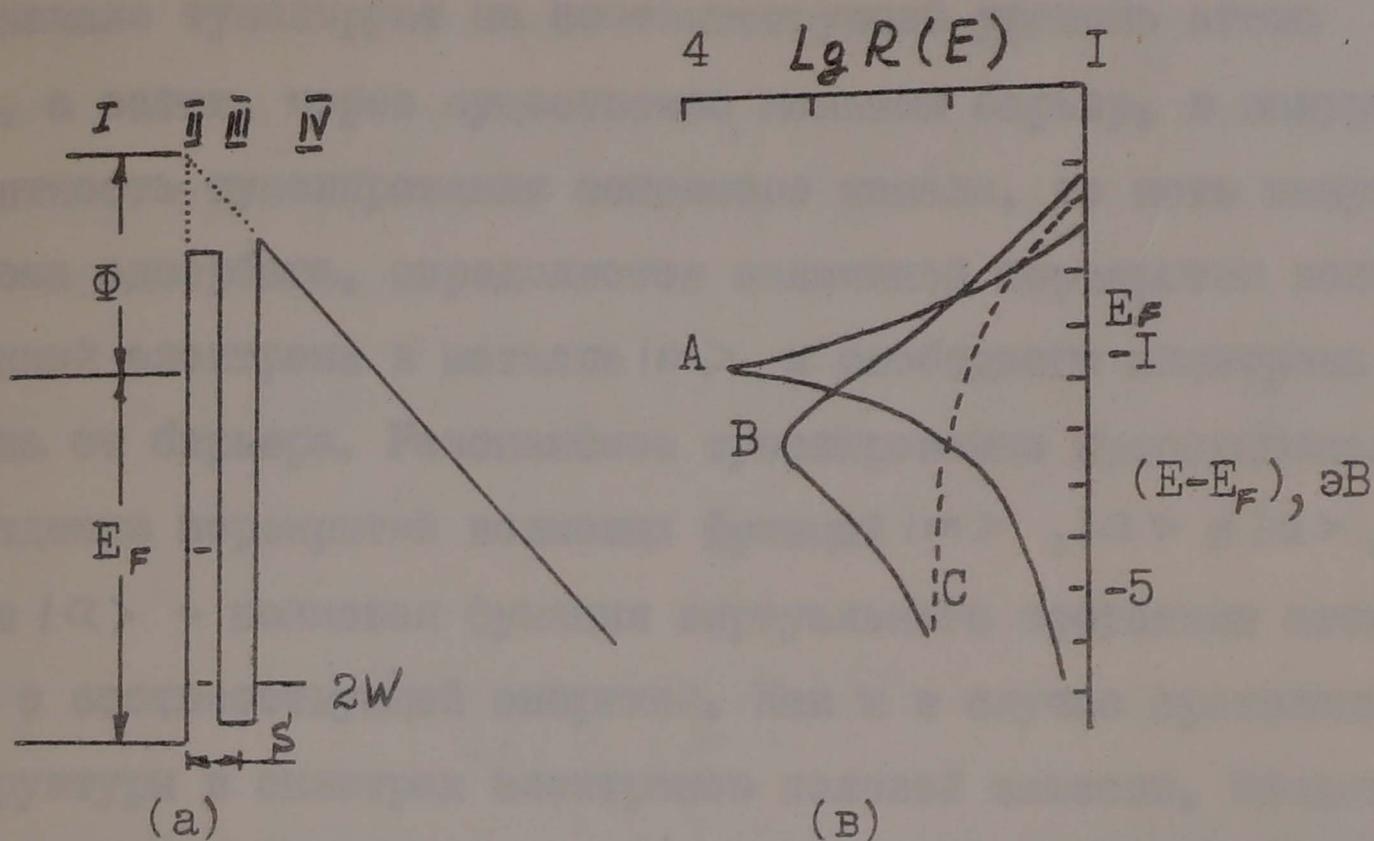


Рис. 1.8. Схема распределения потенциалов в системе металл-адатом в присутствии поля у поверхности эмиттера (а). Структурный фактор $R(E)$, рассчитанный для разных величин потенциала в области II (в).

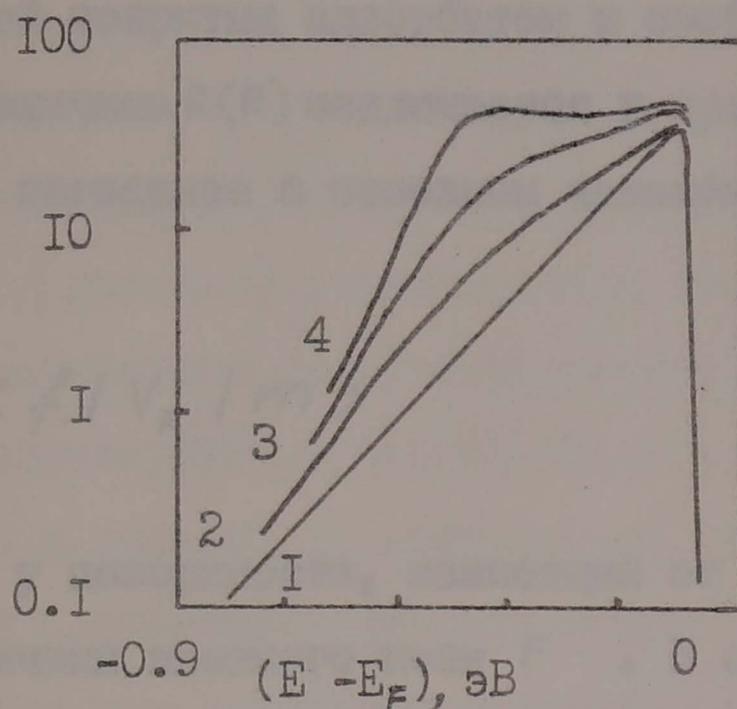


Рис. 1.9. Расчет энергетического распределения электронов для системы металл-адатом. Центр уровней адатома расположен на 0.4 эВ ниже уровня Ферми. Кривая I - расчет в приближении свободных электронов; 2 - $2\Gamma=0,72$ эВ; 3 - $2\Gamma=0,4$ эВ; 4 - $2\Gamma=0,28$ эВ.

шкале, в начале тунелируют на соответствующий уровень атома адсорбата, а затем, через существенно меньший барьер, в вакуум.

Вероятность тунелирования основного канала, то есть минуя уровни атома адсорбата, определяется величиной перекрытия волновых функций электрона в металле $|m\rangle$ и свободного электрона $|f\rangle$ справа от барьера. Резонансное тунелирование пропорционально произведению перекрытий волновых функций $|m\rangle$, $|a\rangle$ и $|a\rangle$, $|f\rangle$, где $|a\rangle$ - волновая функция виртуального состояния атома адсорбата с соответствующей энергией. Как и в случае проявления зонной структуры в спектрах электронов полевой эмиссии, вводится величина характеризующая резонансное тунелирование:

$$R(E) = \frac{N(E)}{N_0(E)} \quad (1.25)$$

где $N(E)$ - энергетическое распределение электронов в присутствии атома адсорбата. Однако необходимо учитывать, что вклад в $N(E)$ дают оба канала одновременно и их соотношение определяется отношением поверхностей покрытых адсорбатом и свободных от них. По оценкам [12], величина $R(E)$ заключается в пределах $1 \div 10^4$.

Тунелирование, связанное с основным каналом, пропорционально величине:

$$T_0 = \langle f | V_F | m \rangle \quad (1.26)$$

где V_F - потенциал у поверхности, зависящий от работы выхода, энергии Ферми и величины внешнего поля F . В случае резонансного тунелирования в работе [16] для величины матричного элемента, определяющего вероятность тунелирования, было получено следующее выражение:

$$T = \langle f | V_F | m \rangle + \frac{\langle f | V_F | a \rangle \langle a | V_F | m \rangle}{E - E_0 - i\Gamma} \quad (1.27)$$

где $E_y = E_a^0 + \Delta E$, E_a^0 - положение соответствующего уровня в изолированном атоме. Окончательно, с учетом того, что вклад в полевую эмиссию пропорционален квадрату T_0 и T , соответственно, было получено выражение:

$$R(E) = \frac{|T|^2}{|T_0|^2} = 1 + \frac{T_a^2(E)}{(E - E_\varphi)^2 + \Gamma^2} + \frac{\langle f | V_F | a \rangle \langle a | V_F | m \rangle}{E - E_\varphi - i\Gamma} \quad (1.28)$$

где

$$T_a(E) = \frac{\langle f | V_F | a \rangle \langle a | V_F | f \rangle}{\langle f | V_F | m \rangle}$$

Первое слагаемое в выражении (1.28) справа представляет собой прямой канал тунелирования. Второе слагаемое - определяет вклад резонансного тунелирования, третье - интерференцию между прямым каналом и резонансом.

На рис. 1.8 представлены расчеты $R(E)$ для различных форм барьера. Кривая А соответствует форме барьера изображенного на рис. 1.8 сплошной линией. При изменении параметров взаимодействия атома адсорбата с поверхностью, что обычно связано с изменением глубины и ширины потенциальной ямы, перераспределяется положение уровней атома адсорбата. Если, например, ширина или высота потенциала в области \bar{II} (рис. 1.8) увеличивается или уменьшается, то ширина кривой $R(E)$ уменьшается или увеличивается соответственно. Кривая В (рис. 1.8) соответствует потенциальному барьеру у которого вершина барьера в области \bar{II} расположена на 3,5 эВ ниже уровня Ферми. Кривая С соответствует нерезонансному увеличению тунелированию. Условия при которых проявляется резонансное тунелирование для барьеров полевой эмиссии, были исследованы в работах [13, 14]. В квазиклассическом приближении вероятность тунелирования для барьера представленного на рис. 1.8 может быть записано в виде [11]:

$$R(E) = [\sin J_3 \cdot \cosh^2(J_2 - J_4) + \cos^2 J_3 \cosh^2(J_2 + J_4 + \hbar \chi)]^{-1} \quad (1.29)$$

$$J_i = \int_{z_{i-1}}^{z_i} P_i dz_i$$

$$P_i = [2m | V(z) - E |]^{1/2}$$

Эта величина всегда больше или равна вероятности тунелирования в отсутствие области III .

На рис. I.9 представлен расчет энергетического распределения для случая тунелирования через зону уровней атома адсорбата, центр которых расположен на 0,4 эВ ниже уровня Ферми, для разных значений величины Γ . Видно, что существенное изменение формы спектра наблюдается только для $2\Gamma = 0,28$ эВ. Так как обычно s -уровни имеют ширину порядка 1 эВ, то обнаружение структуры связанное с такими уровнями затруднено. На рис. I.10 продемонстрировано влияние уровней атома адсорбата шириной 0,7 эВ, центр которых расположен на 1 эВ выше и ниже уровня Ферми соответственно. Низкоэнергетичные части спектров в полупологарифмическом масштабе представляют собой прямые линии. Таким образом, уровни, центр которых расположен выше уровня Ферми, увеличивает наклон, а уровни расположенные ниже уровня Ферми, уменьшают наклон низкоэнергетичной части спектра, по сравнению с невозмущенным спектром. Изменение величины наклона составляет около 10% если смещение центра уровней, по отношению к уровню Ферми, по порядку величины равно $1/\Gamma$ для $\Gamma \leq 1,5$ эВ. Так как наклон в спектре энергетического распределения используется для определения работы выхода поверхности, то необходимо с осторожностью применять данную методику в случае малых, домонослойных, покрытий.

Зависимость $R(E)$, определенная выражением (I.25), отражает изменение энергетических спектров электронов полевой эмиссии связанное не только с эффектом резонансного тунелирования. Необходимо учитывать следующие факты. Во-первых, площадь эмиттера A_0 , с которой собираются электроны при измерении спектров,

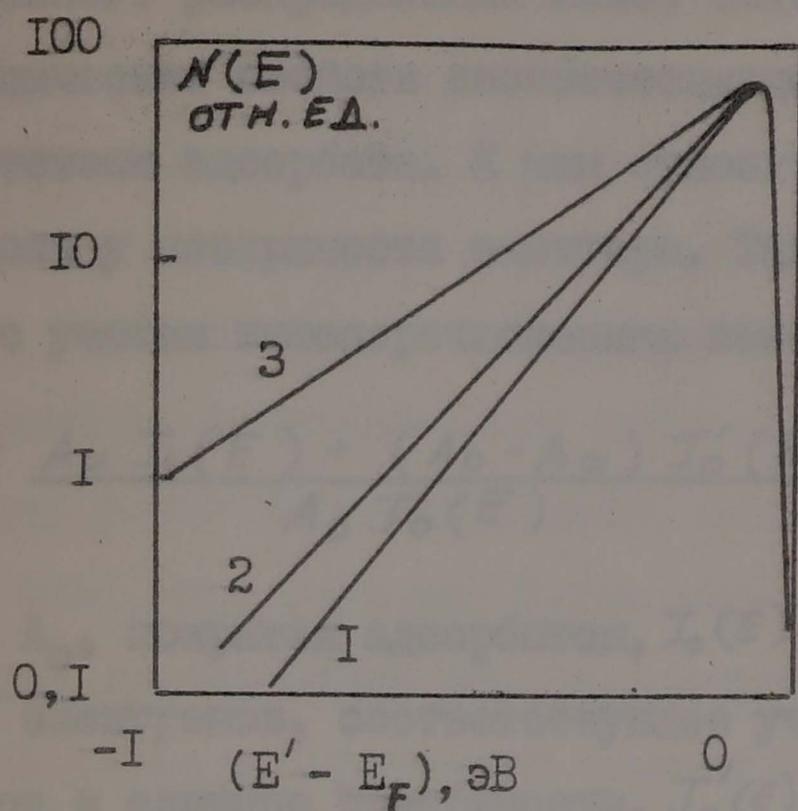


Рис. 1.10. Расчет энергетического распределения электронов для системы металл-адатом. Кривая 2 - расчет в приближении свободных электронов; 1 - центр уровней адатома расположен на 1 эВ выше уровня Ферми ($2\Gamma=1$ эВ); 3 - центр уровней адатома расположен на 1 эВ ниже уровня Ферми ($2\Gamma=1$ эВ).

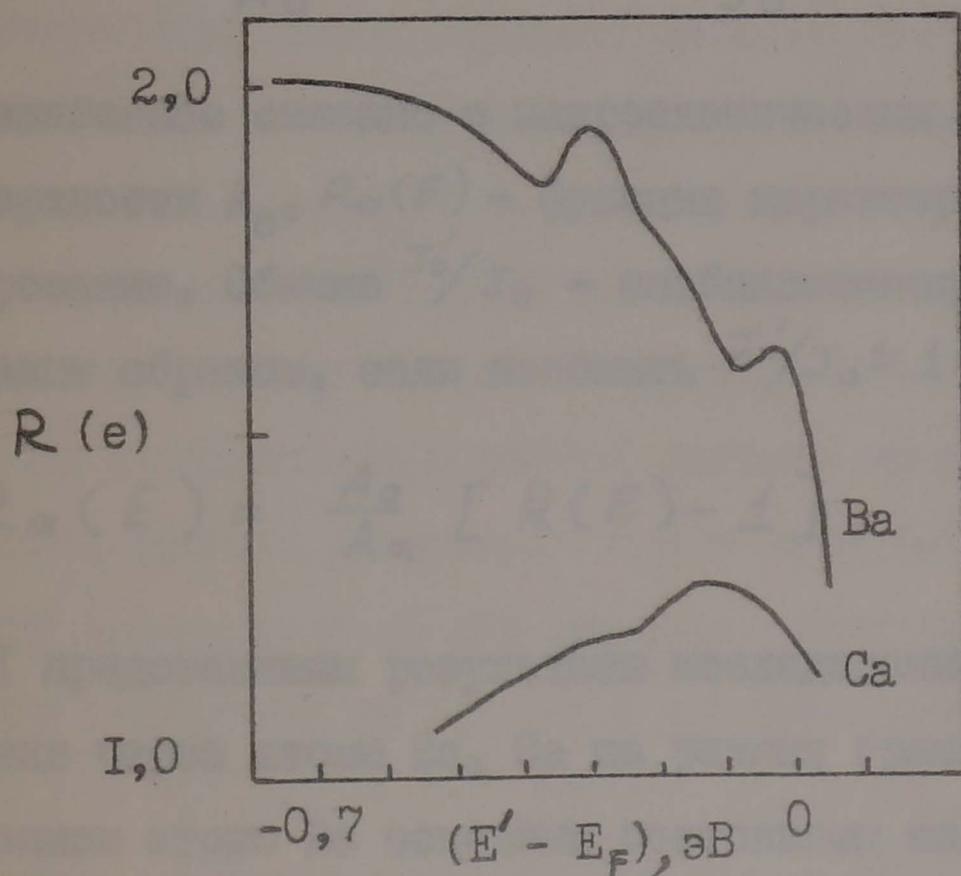


Рис. 1.11. Структурный фактор $R(E)$ для адатомов Ba и Ca на грани (013) W.

может быть не полностью покрыта адсорбатом. Во-вторых, изменение энергетического распределения может быть связано с изменением макроскопических свойств соответствующего участка поверхности в присутствии адсорбата. К ним относятся: изменение работы выхода и поля у поверхности эмиттера. Таким образом, выражение (1.25), с учетом вышеперечисленных замечаний, примет вид:

$$R(E) = \frac{A_a J_1(E) + (A_0 - A_a) J_0'(E)}{A_0 J_0(E)} \quad (1.30)$$

где A_a - часть A_0 , покрытая адсорбатом, $J_0(E)$ - энергетическое распределение электронов, соответствующее участку поверхности A_0 и отнесенное к единице поверхности, $J_0'(E)$ - распределение с части поверхности A_0 с учетом изменения макроскопических параметров системы в присутствии атомов адсорбата, $J_a(E)$ - энергетическое распределение соответствующее участку поверхности покрытому адсорбатом. Если $A_0 \gg A_a$, то:

$$R(E) = \frac{A_a}{A_0} R_a(E) + \frac{J_0'}{J_0} \quad (1.31)$$

Последнее слагаемое связано с макроскопическим изменением состояния поверхности A_0 , $R_a(E)$ - функция характеризующая резонансное тунелирование. Обычно J_0'/J_0 - слабоизменяющаяся функция энергии, таким образом, если положить $J_0'/J_0 \approx 1$, то:

$$R_a(E) = \frac{A_0}{A_a} [R(E) - 1] \quad (1.32)$$

На рис. I. II представлены результаты исследования резонансного тунелирования через атомы Ba, Ca на разных гранях W [12]. В изолированном атоме Ba основным состоянием является $6s^2$, оно расположено на 5,2 эВ ниже уровня вакуума. Первое и второе возбужденные состояния Ba представляют собой триплет 3D , расположенный -4,22 ÷ -4,09 эВ, знак минус соответствует тому,

что энергия отсчитывается от уровня вакуума, и синглет $^1 S$ на уровне $-3,80$ эВ. У атома Са в изолированном состоянии основным является уровень $4s^2$ на $6,11$ эВ ниже уровня вакуума, первое возбужденное состояние $^3 P$ расположено на уровне $-4,25$ эВ. При взаимодействии атомов Ва с поверхностью вольфрама основное состояние $6s^2$ будет смещаться и расширяться, превращаясь в виртуальный уровень. Аналогично для атома Са на поверхности W , основной уровень также будет смещаться, однако, его положение, даже с учетом того, что смещение будет порядка 1 эВ, окажется существенно ниже уровня Ферми для большинства граней W . Триплет Са $^3 P$ сместится в окрестность уровня Ферми. Схематическое изображение смещения и расширения вышеперечисленных уровней для Ва, Са представлено на рис. I. 12а, в. Относительные величины смещения и уширения для уровней различной природы, то есть для уровней с разными угловыми моментами, были рассмотрены в работе, и показано, что $\Gamma_s > \Gamma_p > \Gamma_d$ и $\Delta E_s > \Delta E_p > \Delta E_d$, для случая если главное квантовое число возбужденных состояний меньше, чем для основного состояния. Таким образом, состояния соответствующие d уровням практически не смещаются. На гранях с низкой работой выхода, например (013) и (111) , наблюдаются три пика: широкий уровень в области низких энергий сформирован основным состоянием, два узких пика в области больших энергий соответствуют триплету и синглету. На всех гранях с низкой работой выхода наблюдаются оба узких пика, причем расстояние между ними $0,29 \pm 0,01$ эВ, что соответствует значению $m=0$ для основных состояний синглета и триплета. При адсорбции на гранях с увеличивающейся работой выхода $\varphi(013) < \varphi(111) < \varphi(112) < \varphi(110)$, уровень $6s^2$ появляется выше уровня Ферми, так на грани (112) не наблюдается синглет $^1 S$, а на грани (110) не наблюдаются оба уровня синглет и триплет. В этом случае проявляется только один широкий максимум соответствующий основному уровню. В качестве примера приве-

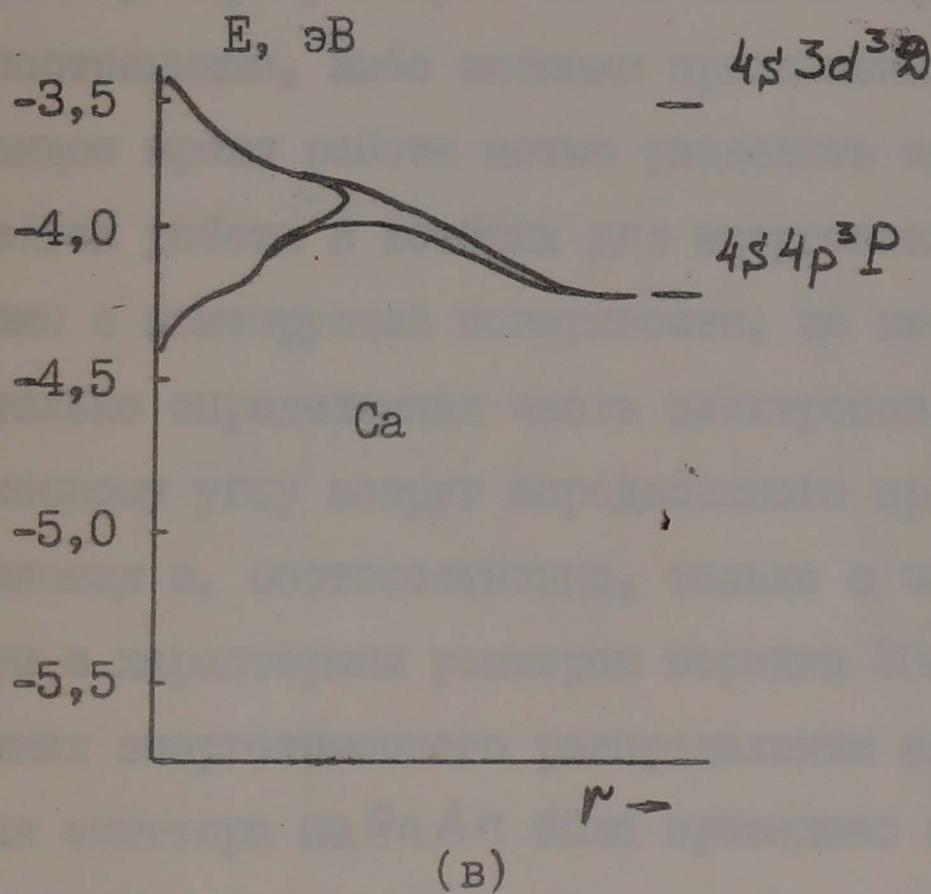
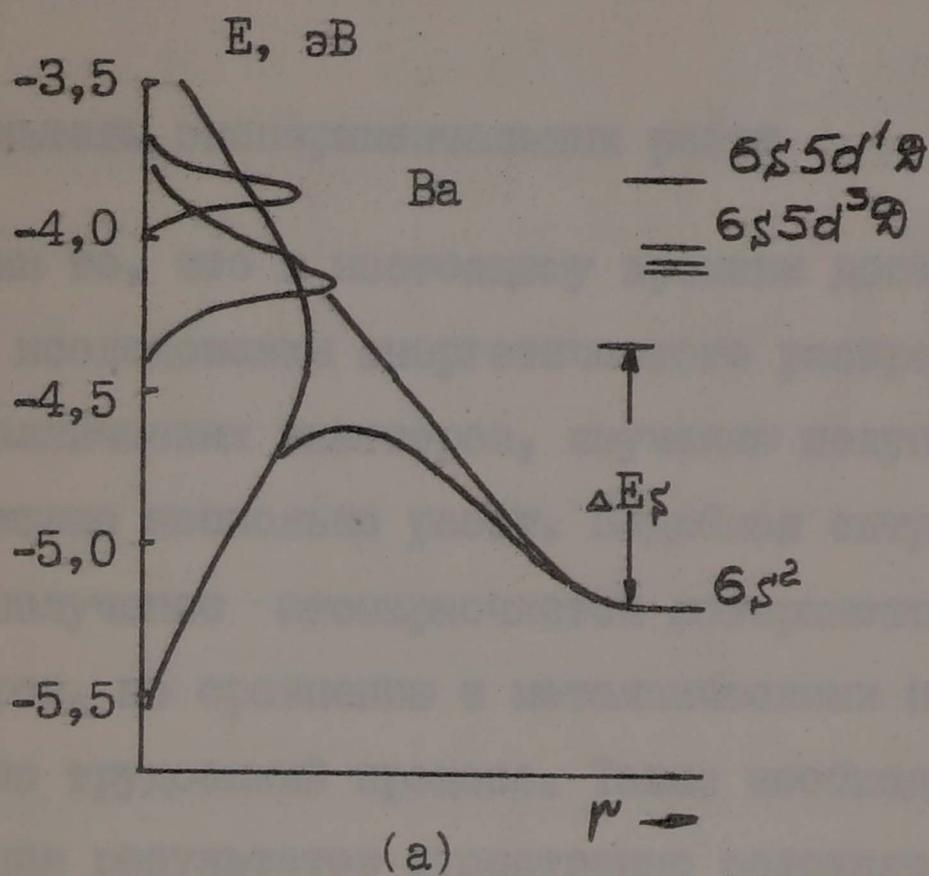


Рис. 1.12. Схематическое изображение расширения и смещения энергетических уровней атомов Ba (а) и Ca (в) при взаимодействии с поверхностью. r - расстояние между поверхностью и атомом.

дены результаты измерения рис. I, II $R_a(E)$ для Ва и Са на грани (013) вольфрама.

I.5. Результаты экспериментальных работ

Несмотря на то, что к настоящему времени достигнут несомненный успех в исследовании энергетического распределения электронов для металлических эмиттеров, изучению полупроводниковых эмиттеров посвящено несколько работ. Подобная ситуация объясняется тем, что получение атомарночистой поверхности полупроводниковых эмиттеров, по сравнению с металлическими представляет собой достаточно трудоемкий процесс. Также необходимо отметить, что интерпретация результатов существенно осложняется поверхностными явлениями, так как в приповерхностной области полупроводникового эмиттера присутствует загиб зон вызванный либо поверхностными состояниями, либо внешним приложенным полем. Имеющиеся в настоящее время работы можно разделить на две группы. К первой относятся работы в которых для энергоанализа собираются все электроны с эмитирующей поверхности, ко второй, те работы в которых только определенная часть электронов, соответствующая малому телесному углу вокруг определенного кристаллографического направления и, соответственно, только с части эмитирующей поверхности с характерным размером порядка 30Å .

Исследования энергетического распределения электронов полевой эмиссии для эмиттера из GaAs было проведено в работе [17]. Атомарночистая поверхность получалась в результате полевой десорбции в атмосфере водорода. Однако, необходимо отметить, что в экспериментальном приборе отсутствовало эмиссионное изображение, что, несомненно, осложняло работу, так как не было возможности осуществлять контроль состояния поверхности непосредственно в процессе измерения энергетических распределений. Также бы-

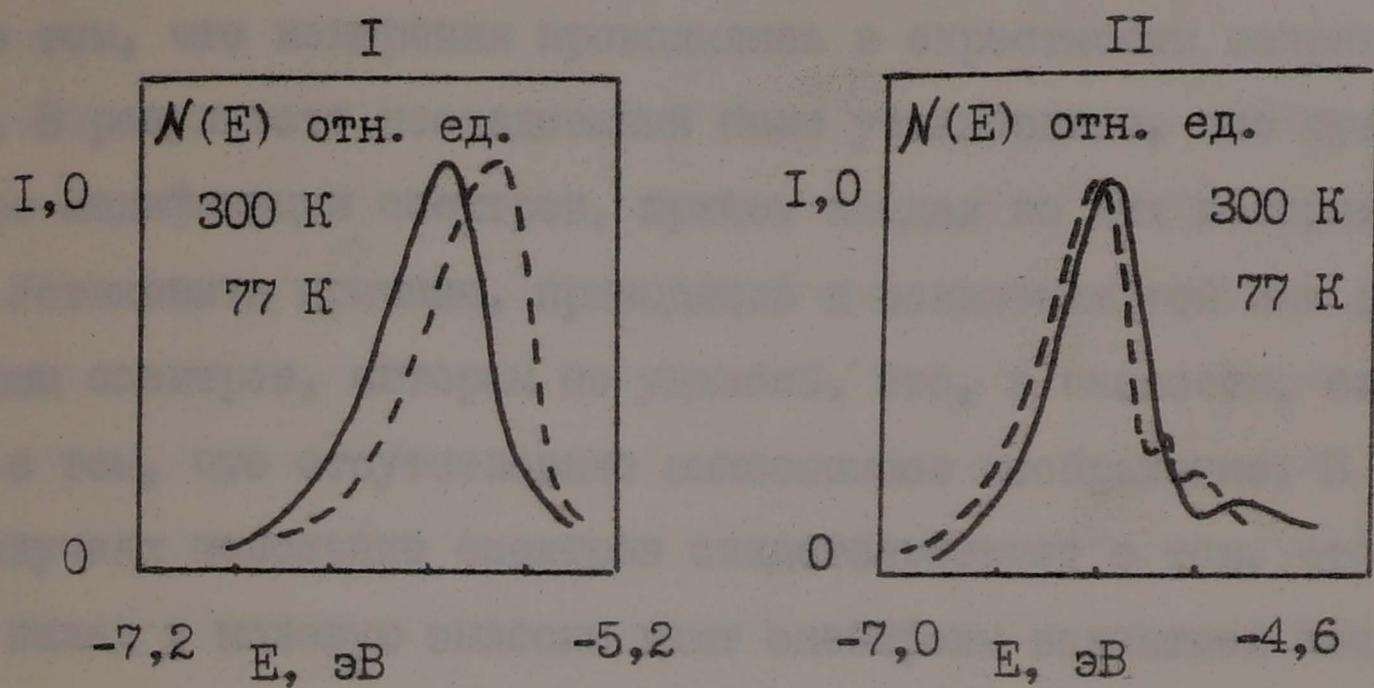


Рис. I.13. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии для $GaAs$.

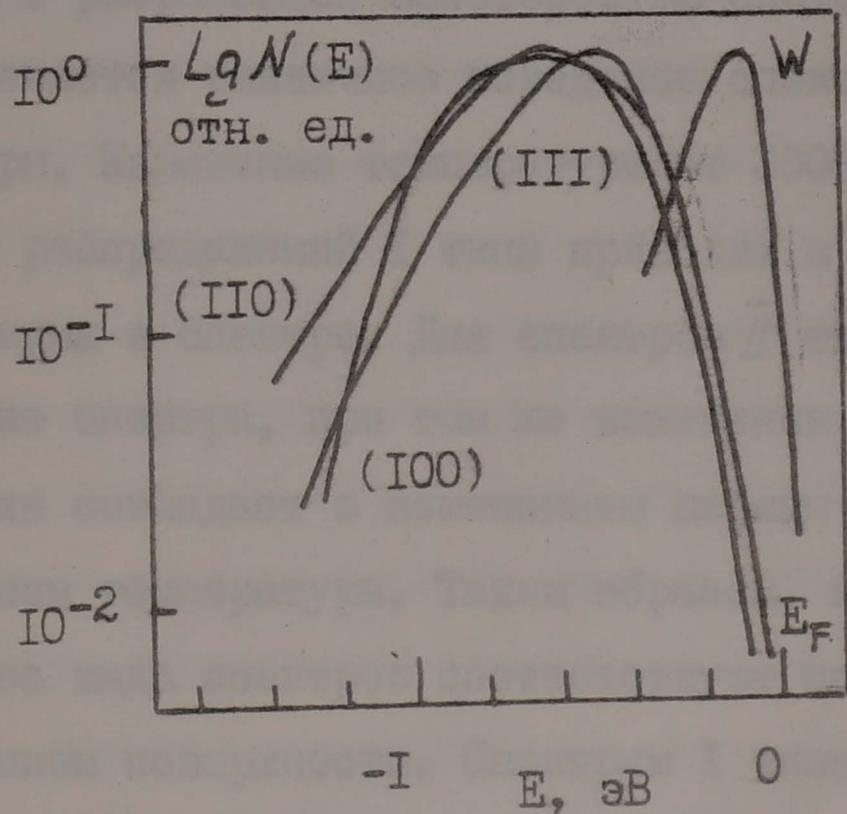


Рис. I.14. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии Si p-типа для разных кристаллографических направлений.

ло затруднено определение кристаллографического направления, хотя условия проведения эксперимента позволяют сделать заключение о том, что измерения проводились в окрестности направления (III). В результате исследований было установлено, что существуют две модификации спектров, причем каждая из них воспроизводится. Установить причины, приводящие к появлению той или другой формы спектров, авторам не удалось. Это, в частности, связано и с тем, что отсутствовало эмиссионное изображение. В обоих случаях положение спектров свидетельствует о том, что основной вклад в полевою эмиссию дают электроны валентной зоны. Сравнение полуширины спектров двух видов с расчетными в приближении эффективной массы показало, что экспериментальные спектры существенно шире расчетных на величину порядка 0,2 эВ. Определение полуширины спектров для ω - эмиттера на предварительной стадии эксперимента, исключает связь ширины экспериментальных спектров с разрешающей способностью системы регистрации. В работе отмечается различное поведение спектров при изменении температуры. Изменение температуры от 300К до 77К (рис. I.13) в случае распределений I типа приводит к существенному смещению максимума в спектре. Для спектров II типа обнаружено меньшее смещение спектра, при том же изменении температуры. Величина смещения совпадает с изменением ширины запрещенной зоны с уменьшением температуры. Таким образом, можно предположить, что эти два вида спектров соответствуют полевой эмиссии с разным состоянием поверхности. Спектрам I типа соответствует поверхность с малой плотностью поверхностных состояний и внешнее поле определяет загиб зоны у поверхности вниз, увеличивающейся с уменьшением температуры. Для спектров II типа плотность поверхностных состояний так велика, что ни температура, ни внешнее поле не в состоянии уменьшить их влияние. Струк-

тура на спектрах \bar{I} типа в высокоэнергетичной части связывается авторами с эмиссией из поверхностных состояний в запрещенной зоне.

Существенно большее количество работ посвящено изучению энергетического распределения кремниевых полевых эмиттеров [18, 19, 20, 21]. В первых двух работах наблюдались энергетические распределения с двумя максимумами и связывались авторами с эмиссией из зоны проводимости и валентной зоны. Однако, расстояние между максимумами изменялось в широких пределах, что существенно осложняет объяснение расстояния между пиками величиной запрещенной зоны. Авторы связывают подобное изменение ширины запрещенной зоны с изменением степени легирования и образованием на поверхности сложных соединений в процессе обезгаживания и очистки поверхности эмиттера. В последних экспериментах, проведенных более тщательно, не удалось получить энергетические распределения с двумя максимумами. В работе [20] исследования проводились с полевыми эмиттерами из δ - p -типа, степень легирования которых изменялась в широких пределах. Очистка поверхности осуществлялась повторением циклов, состоящих из следующих этапов: десорбция полем, ионное травление, в атмосфере аргона, ионизация осуществлялась за счет электронов полевой эмиссии, и температурный отжиг. В результате проведенной работы было установлено, что форма спектра независит от степени легирования объема эмиттера. Форма спектра существенно зависит от кристаллографического направления, что продемонстрировано на рис. I.14. При этом отмечается, что высокоэнергетичный край спектров имеет более слабую зависимость от энергии по сравнению со спектрами для w . Для сравнения спектр w представлен на том же рисунке. Положение высокоэнергетичного края спектров свидетельствует о том, что эмиссия идет практически с уровня Ферми. Высокоэнергетичная часть спектра связывается авторами с эмиссией из поверх-

ностных состояний, расположенных выше вершины валентной зоны, однако, неосуществлена попытка выделения вклада в полевою эмиссию электронов валентной зоны.

В работе [21] было обнаружено влияние пропускания через эмиттер предельных плотностей тока. Исследования проводились на δ - n - типа, с удельным сопротивлением 0,001 ом·см, ориентация эмиттера соответствовала направлению (110). Атомарночистая поверхность получалась десорбцией полем. Зависимость спектров от анодного напряжения, то есть от величины поля у поверхности эмиттера представлена на рис. I.15 а, в для двух значений температуры эмиттера. Смещение спектров в обоих случаях с увеличением поля у поверхности эмиттера и положение по отношению к уровню Ферми свидетельствует о том, что основной вклад в полевою эмиссию дают электроны валентной зоны. Затем через эмиттер пропускались предельные плотности тока полевой эмиссии. В результате происходило расплавление вершины эмиттера, увеличение радиуса и рекристаллизация поверхности. Авторы отмечают, что при рекристаллизации получается более гладкая поверхность эмиттера, чем при длительном отжиге. Отсутствие контраста на эмиссионном изображении объясняется неизменностью работы выхода в пределах эмитирующей поверхности. Энергетическое распределение электронов, измеренное после пропускания предельных плотностей токов, представлено на рис. I.16. Спектр состоит из ряда пиков шириной 0,1-0,2 эВ. Число пиков увеличивается с увеличением поля у поверхности эмиттера, расстояние между пиками в высокоэнергетической части существенно меньше зависит от величины поля. Такое поведение дает возможность сделать заключение, что эти пики связаны с эмиссией из квантовых состояний поверхностного потенциального барьера. Отсутствие пика соответствующего эмиссии из зоны проводимости в последних двух работах, проведенных на несомненно более высоком уровне, свидетельствуют о том, что к

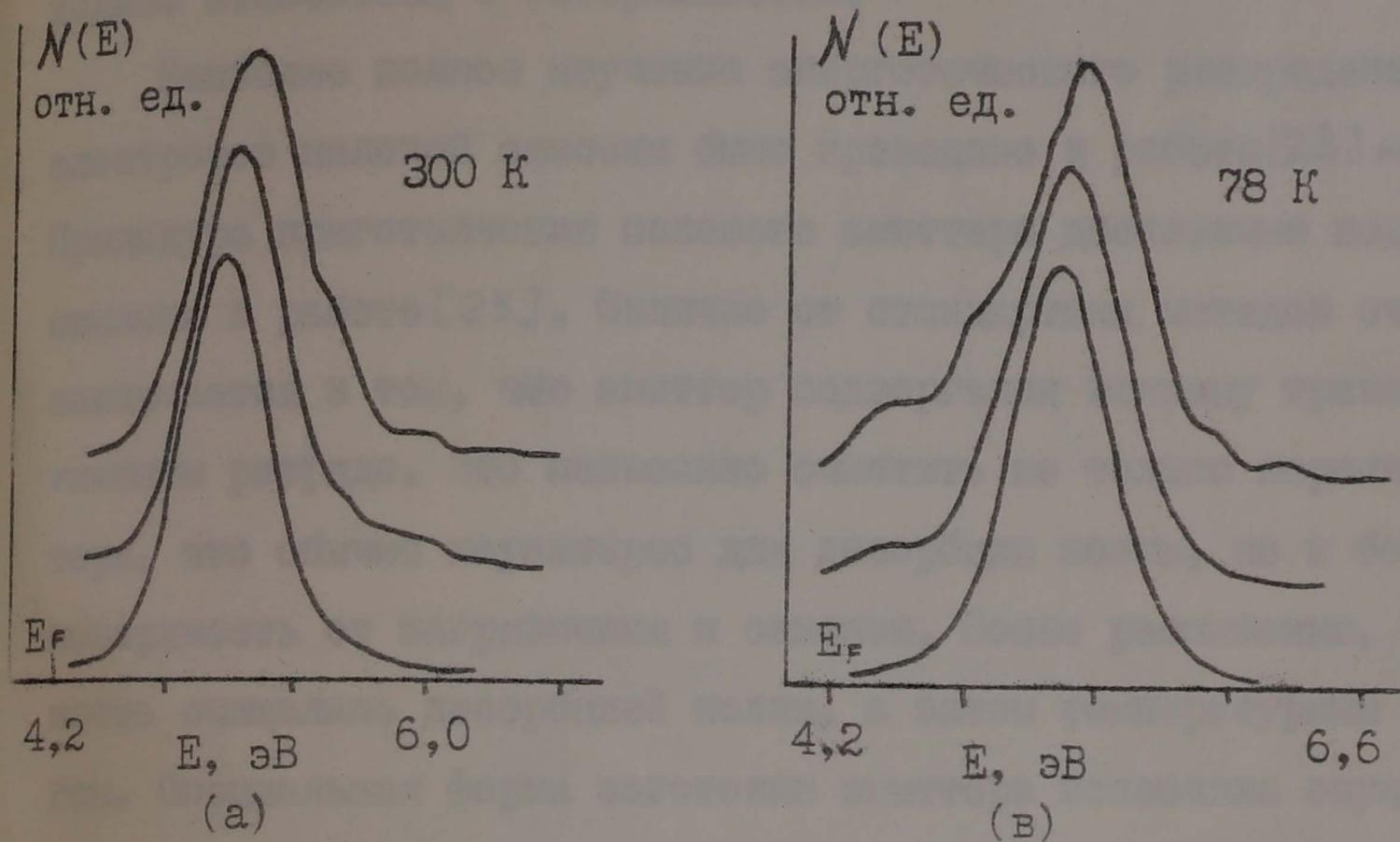


Рис. I.15. Зависимость спектров электронов от величины поля у поверхности Si эмиттера. Атомарно-чистая поверхность была получена десорбцией полем.

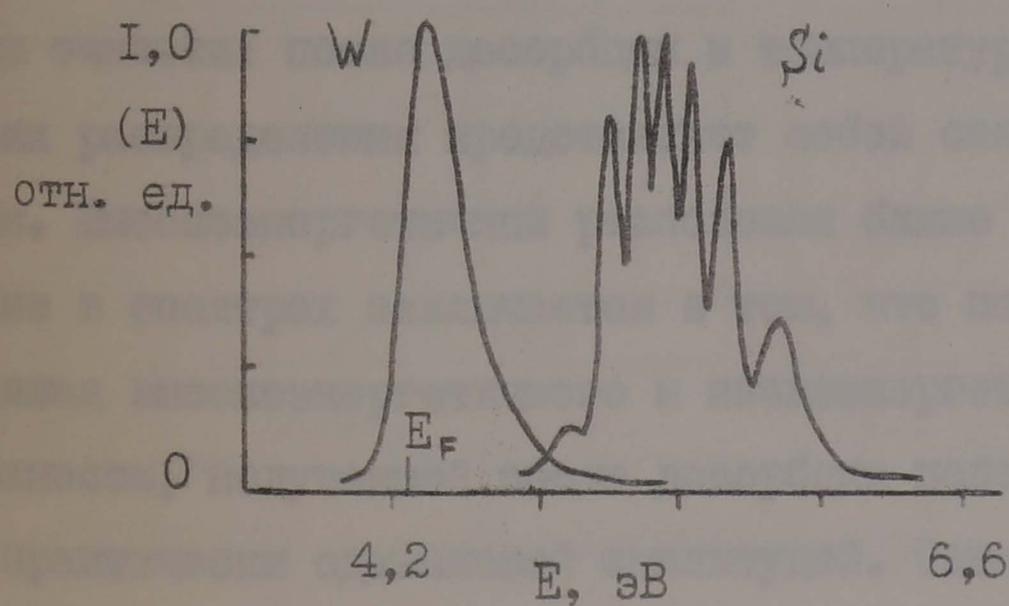


Рис. I.16. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии, соответствующее отоженной поверхности Si эмиттера.

результатам первых работ по изучению полевой эмиссии Si , необходимо относиться с осторожностью.

Наиболее полное изучение энергетического распределения электронов полевой эмиссии было проведено в работе [22] на Ge. Процедура приготовления полевого эмиттера достаточно подробно описана в работе [23]. Отличие от стандартных методов очистки заключается в том, что эмиттер подвергался ионному травлению в тлеющем разряде. Это позволило очистить не только вершину эмиттера, что обычно характерно для десорбции полем, но и боковую поверхность от загрязнения и окислов. После распыления, поверхность очищалась десорбцией полем, а затем температурным отжигом. Специальная форма заготовки эмиттера позволяла осуществлять прогрев пропусканием тока через V-образное основание. Такая конфигурация обеспечивает максимально близкое расположение эмитирующей поверхности к области с наибольшей температурой. Полученное эмиссионное изображение соответствует выбранной кристаллографической ориентации (100) и на окончательной стадии очистки представляет симметричное контрастное изображение. В работе представлены энергетические распределения на различных этапах очистки: после десорбции и температурного отжига. В обоих случаях распределения представляют собой спектры с двумя максимумами. Высокоэнергетичный расположен ближе к уровню Ферми. Отличие в спектрах заключается в том, что изменяется относительный вклад высокоэнергетичного и низкоэнергетичного пиков. Для поверхности, полученной после десорбции полем, оба пика обладают практически одинаковой амплитудой. Однако, с течением времени, то есть при записи спектров через определенные промежутки времени после десорбции, соотношение пиков неконтролируемо изменяется. После температурного отжига преимущественный вклад в полевую эмиссию дает высокоэнергетичный пик рис. I.17. При

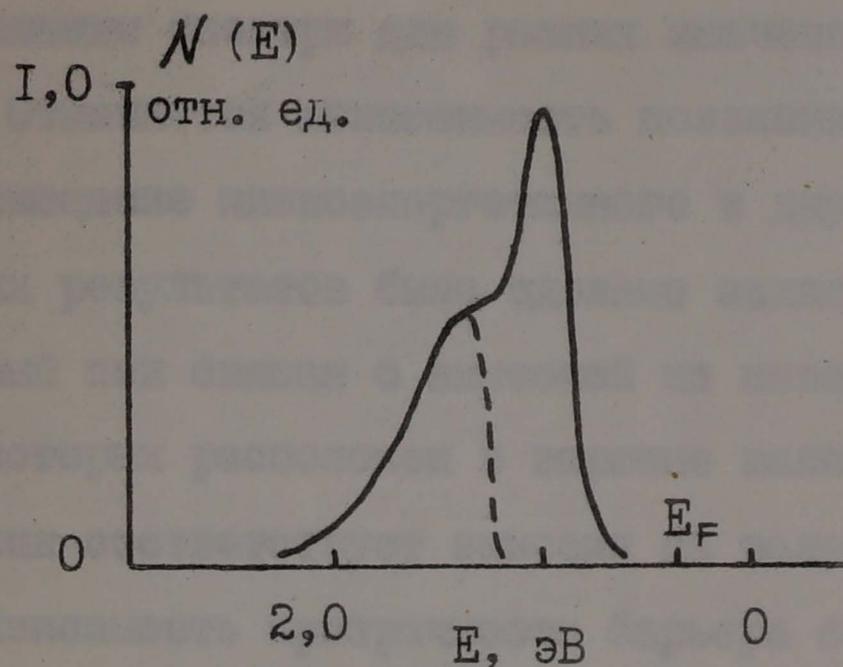


Рис. I.17. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии Ge-типа. Пунктиром выделена часть соответствующая вкладу в полевую эмиссию электронов валентной зоны.

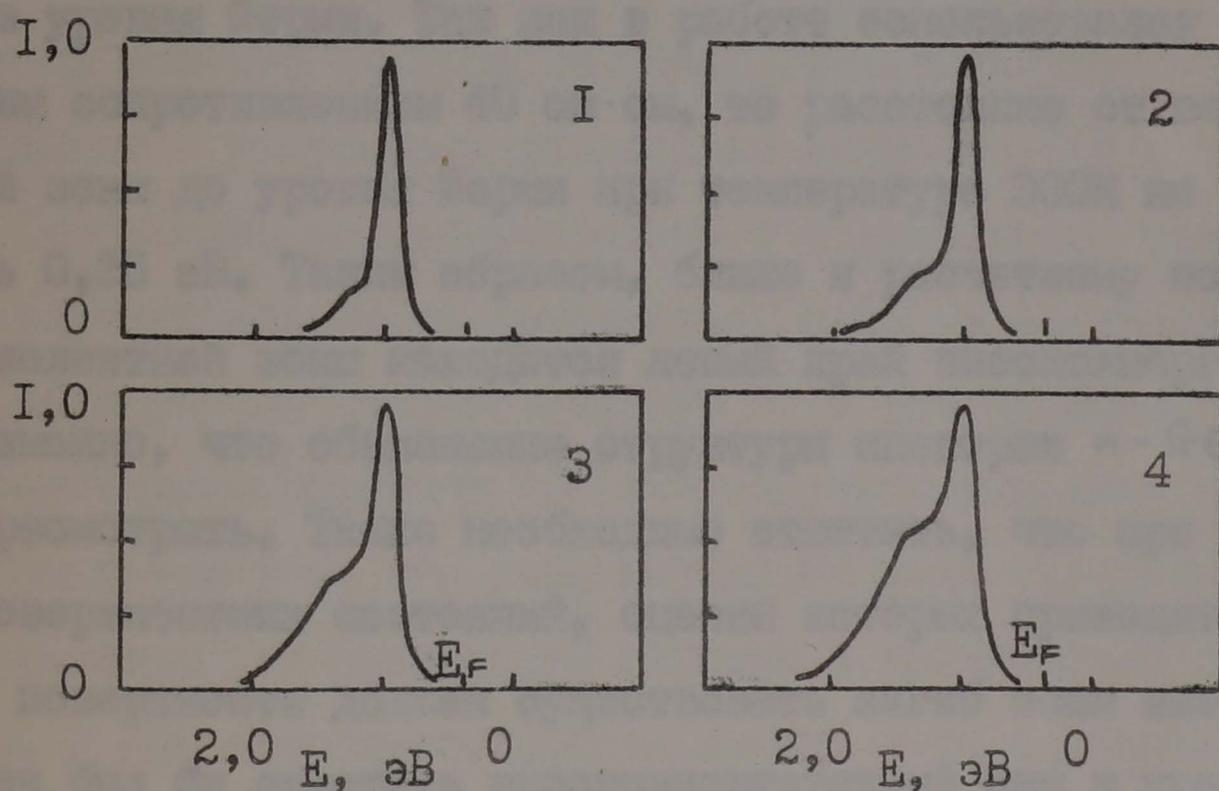


Рис. I.18. Зависимость спектров электронов от величины поля у поверхности эмиттера ($F_1 < F_2 < F_3 < F_4$).

адсорбции остаточных газов величина этого пика уменьшается. На рис. I.18 представлены спектры для разных значений поля у поверхности эмиттера. Отмечается неизменность положения высокоэнергетического пика и смещение низкоэнергетического к дну валентной зоны. На основании этих результатов было сделано заключение о том, что высокоэнергетический пик связан с эмиссией из поверхностных состояний, максимум которых расположен в вершине валентной зоны. Низкоэнергетический пик соответствует эмиссии из валентной зоны.

Предполагая независимость прозрачности барьера от энергии для поверхностных состояний, авторы предположили, что высокоэнергетический пик, аппроксимированный формой Гауса, будет представлять собой распределение поверхностных состояний по энергии. На рис. I.17⁷ обозначено разбиение экспериментального спектра на соответствующие вклады от поверхностных состояний и валентной зоны. После разбиения вершина валентной зоны располагается на 1 эВ ниже уровня Ферми. Так как в работе использовался $n\text{-Ge}$ с удельным сопротивлением $40 \text{ ом}\cdot\text{см}$, то расстояние от вершины валентной зоны до уровня Ферми при температуре 300К не должно превышать 0,35 эВ. Таким образом, ближе к расчетному положению вершины валентной зоны находится левый край высокоэнергетического пика. Возможно, что объяснение структуры спектров $n\text{-Ge}$, придется пересмотреть. Также необходимо отметить, что при тех плотностях поверхностных состояний, оценки которых приводятся в работе, на поверхности должен существовать загиб зоны вверх, который должен был бы сместить высокоэнергетический пик к уровню Ферми. Несмотря на ряд приведенных замечаний, данная работа является наиболее комплексной из проведенных на полупроводниковых эмиттерах.

1.6. Основные выводы и постановка задачи исследования

В экспериментальных работах, рассмотренных выше и представляющих наибольший интерес, спектры электронов полевой эмиссии полупроводниковых материалов соответствуют состояниям расположенным ниже уровня Ферми. В большинстве случаев эти спектры сопоставляются с эмиссией из поверхностных состояний, расположенных в запрещенной зоне ниже уровня Ферми. Практически во всех работах отмечается независимость формы спектров от степени легирования. Однако, необходимо отметить, что экспериментальные возможности и форма, в которой обычно представляются спектры не позволяют проводить точное сравнение, поэтому анализ в большей степени качественный. Сравнение осложняется и специфическими особенностями полевой эмиссии: экспоненциальным уменьшением прозрачности барьера, поэтому разные части спектра могут отличаться на несколько порядков. Как показала практика, при исследовании полевой эмиссии металлов, выделить структуру удается только в результате вычисления величины $R(E)$, которая является отношением экспериментального и расчетного спектров. В редких случаях структура проявляется явно на самих спектрах, наиболее характерным является спектр W в направлении грани (100). Вычисление величины $R(E)$ для полупроводниковых эмиттеров осложняется тем, что значительно труднее определить исходные параметры для расчетного спектра в приближении эффективной массы, к ним относятся: работа выхода и поле у поверхности эмиттера. Необходимо отметить, что различие работ выхода разных граней полупроводниковых материалов незначительно по сравнению с металлическими и это, в общем, может упростить выбор величины работы выхода. Но появление в приповерхностной области загиба зон, вызванного, либо поверхностными состояниями, либо внешним полем, приводит к смещению экспериментального

спектра. Это осложняет приведение расчетного и экспериментального спектров к единой точке отсчета. Сравнение экспериментальных результатов в разных работах осложняется еще и тем, что в каждой применяется разная процедура получения атомарночистой поверхности. Также, применение термического отжига в процессе очистки приводит к перестройке поверхности, а температура прогрева, в большинстве работ, определяется по изменению сопротивления V -образной заготовки полупроводникового эмиттера, что может привести к существенным отличиям. Отличие экспериментальных результатов, скорее всего, определяется тем, что работ по электроннополевой спектроскопии полупроводников все еще мало. Однако, уже просматриваются общие закономерности, например, для полупроводниковых эмиттеров, поверхность которых очищалась только десорбцией полем.

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В предыдущей главе было показано, что методика электронно-полевой спектроскопии обладает большими возможностями при исследовании электронной структуры приповерхностной области. Поэтому, для решения сформулированных задач была разработана и создана экспериментальная установка на основе сферического дифференциального энергоанализатора. Учитывая сложность накопления экспериментальных результатов и необходимость их предварительной обработки, в установку была включена мини ЭВМ. При конструировании спектрометра электронов полевой эмиссии учитывались следующие основные требования:

1. Проведение исследований в сверхвысоком вакууме.
2. Измерение энергетических спектров электронов в широком диапазоне энергий, с разрешающей способностью порядка 20–30 мэВ.
3. Проведение исследований одновременно практически во всех кристаллографических направлениях, соответствующих области эмиссионного изображения.
4. Получение атомарночистой поверхности полупроводниковых эмиттеров десорбцией полем, температурным прогревом и ионным травлением.
5. Осуществление контроля за атомарной чистотой поверхности эмиттера по изменению эмиссионного изображения.
6. Возможность исследования изменения электронной структуры приповерхностной области в результате внешних воздействий: адсорбций и температуры.

Общий вид прибора представлен на рис. 2.1. Основные узлы спектрометра размещены в цилиндрической камере 1, диаметром 200 мм. Исследуемые образцы устанавливаются на вакуумный манипулятор 2. Спектрометр 3 полностью окружен пермолоевым экраном 4. Эмиссионное изображение наблюдается через вакуумное оптическое

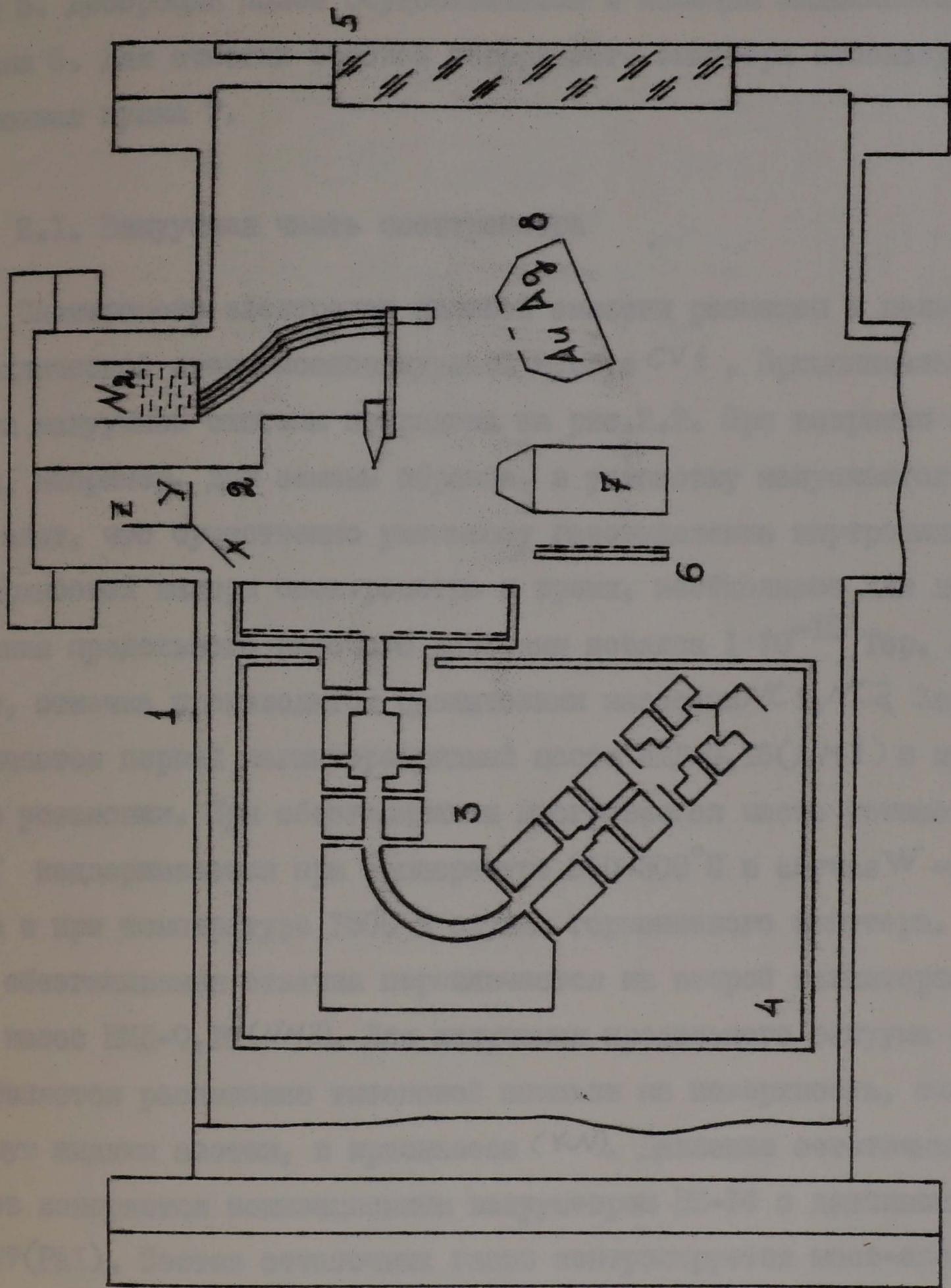


Рис. 2.1. Схема экспериментального прибора. 1 - сверхвысоковакуумная камера; 2 - вакуумный манипулятор; 3 - спектрометр электронов полевой эмиссии; 4 - пермолоевый экран; 5 - вакуумное оптическое окно; 6 - выдвижной экран; 7 - ионная пушка; 8 - источники Au и Ag

окно 5. Десорбция полем осуществляется с помощью выдвигного экрана 6. Для очистки боковой поверхности эмиттера используется ионная пушка 7.

2.1. Вакуумная часть спектрометра

Спектрометр электронов полевой эмиссии размещен в цельнометаллической сверхвысоковакуумной камере $CV1$. Принципиальная схема вакуумной системы приведена на рис. 2.2. При вскрытии камеры, например, для замены образца, в установку напускается сухой азот, что существенно уменьшает газовыделение внутренних поверхностей камеры спектрометра и время, необходимое для достижения предельного рабочего давления порядка $1 \cdot 10^{-10}$ Тор. Вначале, откачка производится цеолитовыми насосами $NC1, NC2$. Затем включается первый магниторазрядный насос НМД-0,16 ($NM1$) и прогрев установки. При обезгаживании прогреваемая часть установки $ST1$ поддерживается при температуре $250-300^\circ C$ в случае W -эмиттера и при температуре $150^\circ C$ в случае германиевого эмиттера. После обезгаживания откачка переключается на второй магниторазрядный насос НМД-0,16 ($NM2$). Для получения предельного вакуума осуществляется распыление титановой шпильки на поверхность, охлаждаемую жидким азотом, в крионасосе (KN). Давление остаточных газов измеряется ионизационным вакууметром ВИ-14 с датчиком МИ-27 (PAT). Состав остаточных газов контролируется масс-спектрометром омегатронного типа (S'). Вакуумная система установки позволяет осуществлять контролируемый напуск газов необходимых для проведения очистки эмиттера ионным травлением и исследования влияния адсорбции газов на электронную структуру поверхности эмиттера.

В работе использовался аргон высокой чистоты. Система напуска представляет собой металлический баллон с набором венти-

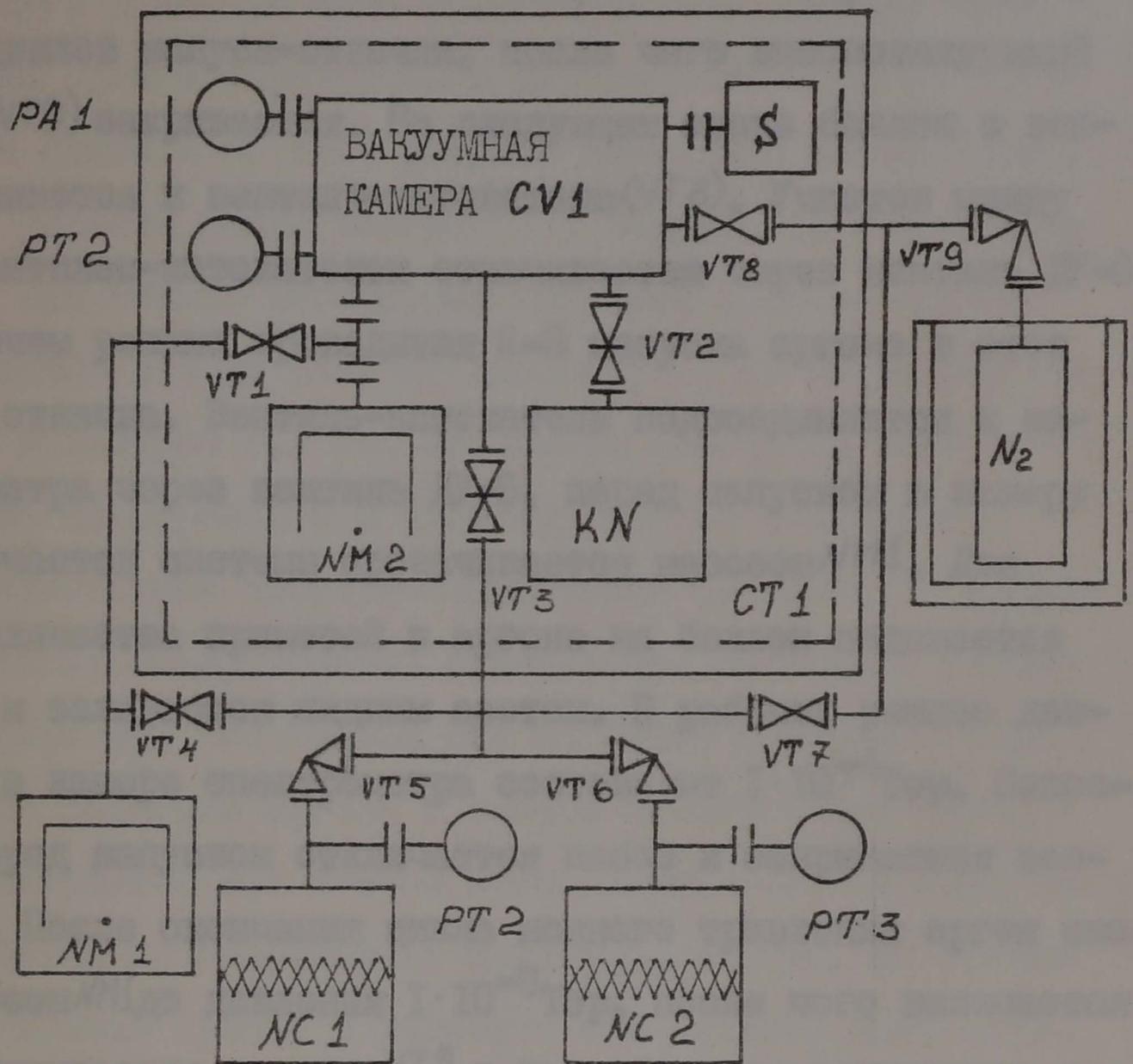


Рис. 2.2. Принципиальная схема вакуумной системы.

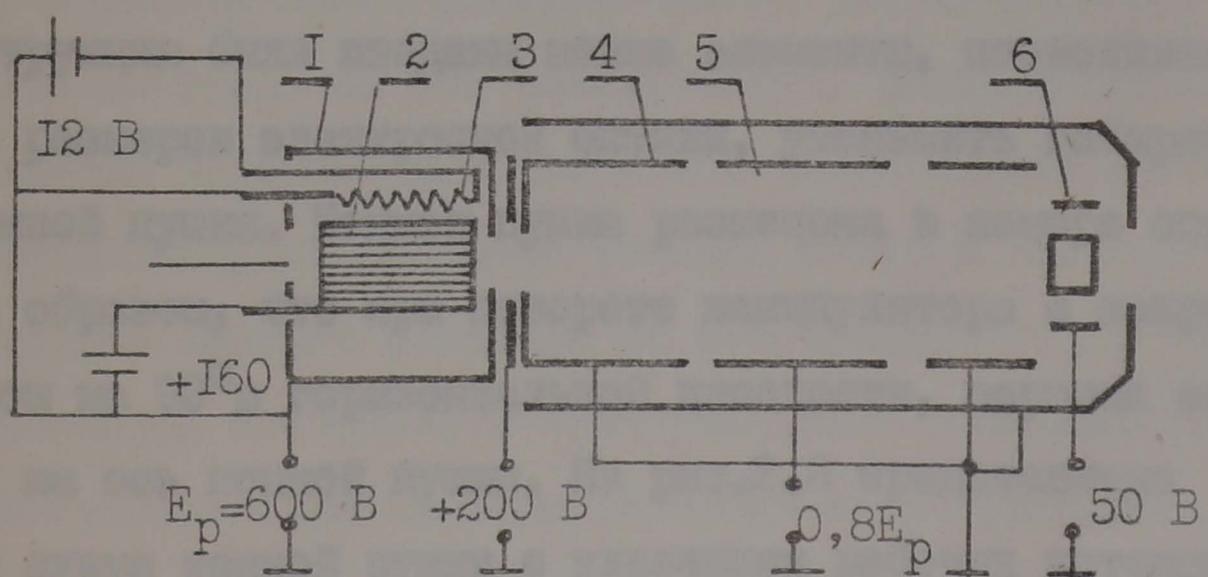


Рис. 2.3. Принципиальная схема ионной пушки.

лей (CV2). Перед заполнением баллон прогревается до температуры 300°C и откачивается до давления порядка 10^{-4}Тор . Затем проводится 5-6 циклов напуск-откачка, после чего высоковакуумный вентиль ДУ-6 (VT9) закрывается. На следующем этапе баллон с вентилем подсоединяется к вентилю-натекателю (VT8). Участок между баллоном и вентилем-натекателем откачивается через вентиль ДУ-6 (VT7). В рабочем режиме проводится 2-3 напуска аргона в этот промежуток и откачка. Вентиль-натекатель подсоединяется к камере спектрометра через вентиль ДУ-6, перед напуском в камеру аргона этот участок системы прокачивается насосом NM1. Для уменьшения количества примесей в аргоне на баллон надевается сосуд Дьюара и заливается жидким азотом. В рабочем режиме давление аргона в камере спектрометра составляет $1 \cdot 10^{-4}\text{Тор}$. Непосредственно перед напуском отключается насос и закрываются вентили VT1 и VT2. После окончания цикла ионного травления аргон скачивается насосом NM1 до давления $1 \cdot 10^{-8}\text{Тор}$, после чего включается насос NM2, открывается вентиль VT2 и производится распыление титана.

2.2. Конструкция ионной пушки

Основу конструкции представляет разработка ионной пушки СКВ АП. В конструкцию были введены новые элементы, позволившие, при сохранении размеров электронной оптики, уменьшить габаритные размеры ионной пушки. Ионная пушка размещена в камере спектрометра таким образом, что при повороте манипулятора с закрепленным эмиттером на 90° в горизонтальной плоскости, вершина эмиттера выводится на ось ионной пушки. На рис. 2.3 представлена принципиальная схема ионной пушки с указанием рабочих потенциалов на элементах. Аргон через вентиль-натекатель попадает непосредственно в область камеры ионизации I. Предварительно ионная

пушка подвергается режиму обезгаживания, то есть, при включенном катоде вакуум в камере спектрометра должен быть не хуже $5 \cdot 10^{-7}$ Тор. Ионы аргона образуются в камере ионизации во внутренней области сетки 2 за счет ударной ионизации электронами, ускоренными в области между катодом 3 и сеткой, до энергий порядка 150 эВ. Источником электронов является прямонакальный катод, выполненный в виде спирали диаметром 1 мм из вольфрамовой проволоки диаметром 0,1 мм. Из камеры ионизации ионы аргона вытягиваются электродом 4 и фокусируются на поверхность эмиттера трехэлементной электронооптической системой 5. Напряжение на пластинах квадрупольной отклоняющей системы 6 подбирается таким образом, что ионный ток на поверхности эмиттера максимален. При давлении аргона в камере спектрометра порядка $5 \cdot 10^{-4}$ Тор максимальный ток ионной пушки составляет 15 мкА, часть тока, приходящаяся на поверхность эмиттера, обычно, не превышает 1,5 мкА. Ионный пучок, в условиях оптимальной настройки, представляет собой цилиндрическую область диаметром 4-5 мм.

2.3. Манипулятор и держатель эмиттера

Для исследования энергетического распределения электронов полевой эмиссии в разных кристаллографических направлениях и вывода вершины эмиттера на ось спектрометра, эмиттер размещен на 5-и степенном прецизионном вакуумном вводе перемещений. Три взаимноперпендикулярные линейные степени свободы используются для вывода вершины эмиттера на ось спектрометра. Исследования разрешающей способности спектрометра в зависимости от геометрического положения вершины эмиттера по отношению к оси спектрометра определили требования к точности перемещений в каждом из трех направлений. Смещение в направлении γ (рис.2.1)

определяет расстояние от вершины эмиттера до входной диафрагмы спектрометра и составляет 50 мм. Однако, неточность выставления данного размера может быть компенсирована изменением потенциалов входной электрооптической системы спектрометра. Поэтому требования к точности перемещений в данном направлении невысокие. Смещения от оси спектрометра в направлениях X и Z существеннее сказываются на разрешающей способности спектрометра и поэтому к ним требования более жесткие. Перемещение в направлении X осуществляется микрометрической подачей, а смещение в направлении Z контролируется по микрометрической головке КИ. Точность перемещения в этих направлениях составляет 5 мкм.

Вращение относительно двух взаимноперпендикулярных осей Z, X осуществляется с помощью вакуумного ввода двойного вращения ВВДВ. В точке пересечения осей находится вершина эмиттера рис.2.5. Вращение вокруг оси Z производится непосредственным вращением головки ВВДВ в пределах $\pm 100^\circ$ по отношению к оси спектрометра с точностью $0,1^\circ$. В одном крайнем положении вершина эмиттера располагается напротив кондуктора с источниками a_u и a_d , в другом - выводится на ось ионной пушки. Вращение вокруг оси X осуществляется за счет ввода линейных перемещений, расположенного на ВВДВ. Ось вращения проходит через ось бронзового подшипника I (рис.2.5). Вращение вокруг этой оси производится за счет движения рычага 2. Поступательное движение рычага осуществляется вводом линейных перемещений. При движении ввода в одном направлении рычаг движется вверх и при этом растягивается пружина. При движении ввода в обратном направлении ослабевает натяжение троса и пружина, связанная с рычагом, возвращает его в исходное положение. Пружина была изготовлена из нержавеющей стали 36НХТЮ и отожжена по специальной технологии. Вращение вокруг оси можно производить в пределах 120° . Повороты вокруг осей в указанных выше пределах обеспечивают вывод любого кристалло-

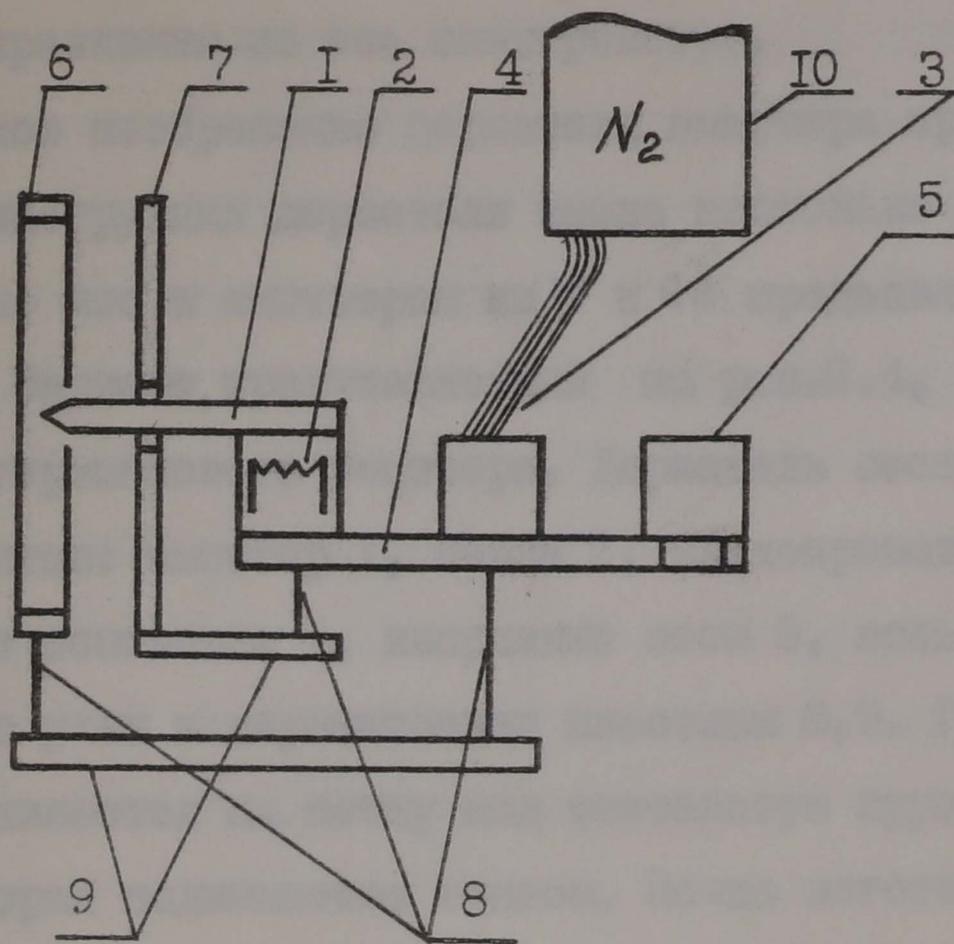


Рис. 2.4. Схема крепления эмиттера. 1 - эмиттер; 2 - печь; 3 - хладопровод; 4 - сапфировое основание; 5 - кварцевые весы; 6 - кльцевой экран; 7 - диафрагма; 8 - крепежные узлы; 9 - керамические пластины; 10 - объем с жидким азотом.

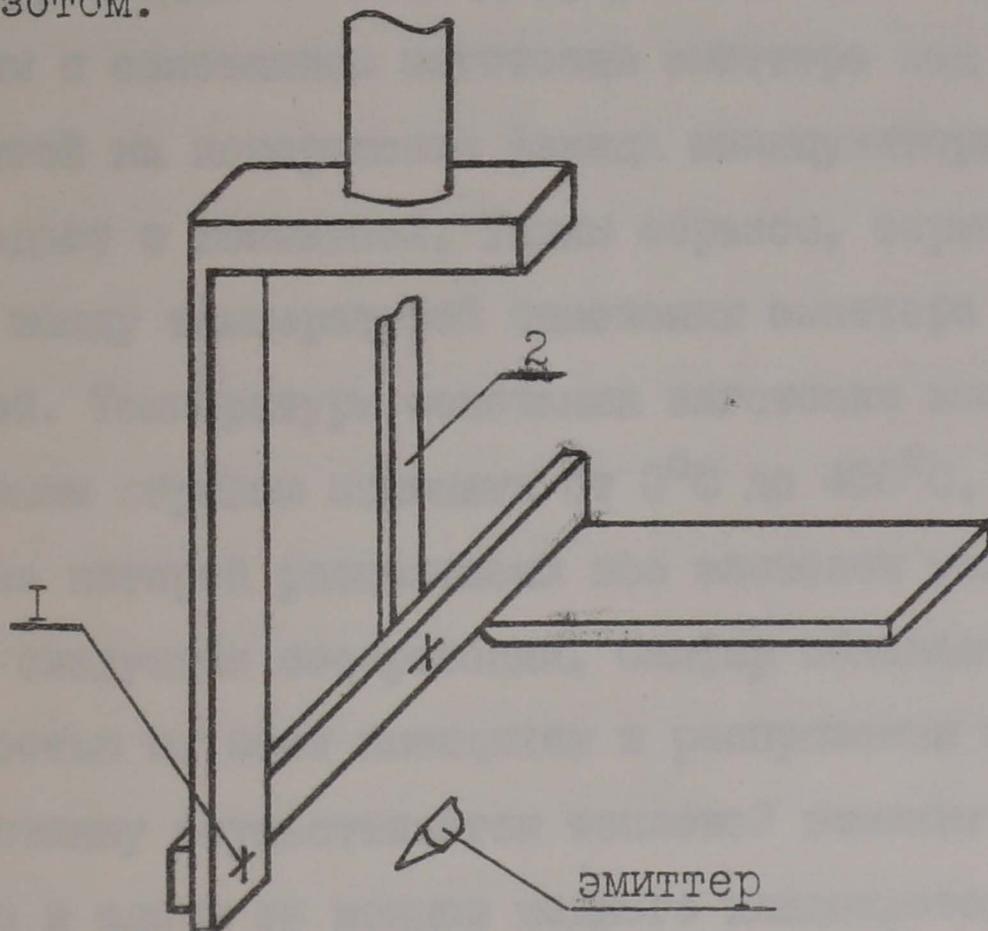


Рис. 2.5. Схема крепления держателя эмиттера на манипулятор. 1 - ось бронзового подшипника; 2 - рычаг.

графического направления на ось спектрометра.

Схематическое изображение держателя эмиттера представлено на рис. 24. Конструкция держателя имела несколько вариантов, отличающихся тем, что к эмиттерам из W и Ge предъявлялись разные требования. Вариант, представленный на рис. 24, соответствует креплению германиевого эмиттера. Держатель состоит из следующих элементов: эмиттер 1, печь 2, хладопровод 3, термопара, сапфировое основание 4, кварцевые весы 5, кольцевой экран 6, крепежные узлы и керамические пластины 8, 9. Германиевый эмиттер устанавливается на печку под танталовую пружину, в виде полоски, которая поджимается винтом. Печка изготовлена также из тантала в виде замкнутого прямоугольника, внутри которого располагается прямонакальная спираль 7. Нагрев контролируется дифференциальной термопарой медь-константан. Выбор термопары определяется тем, что необходимо измерять также и низкие температуры. Один элемент дифференциальной термопары размещен рядом с основанием заготовки эмиттера под прижимной полоской, другой на поверхности фланца манипулятора. Его температура совпадает с комнатной. Таким образом, термопара показывает разницу между температурой основания эмиттера и комнатной температурой. Температуру основания заготовки эмиттера можно контролируемым образом изменять от $0^{\circ}C$ до $400^{\circ}C$. Сапфировая пластинка, на которой расположены все элементы узла эмиттера, выбрана из следующих соображений. Сапфир обладает наилучшей теплопроводностью из всех имеющихся в распоряжении изоляторов. Через эту пластинку осуществляется тепловой контакт между основанием эмиттера и одним из концов медного хладопровода, представляющего собой жгут из тонких проволочек диаметром 8 мм. Второй конец хладопровода закреплен на поверхности дьюара с жидким азотом. Гибкость хладопровода обеспечивает сохранение всех степеней свободы манипулятора. Данная конструкция обеспечивает во-

зможность охлаждения эмиттера до 200°K . Продувка паров жидкого азота через дьюар позволяет изменять температуру основания эмиттера непрерывно в диапазоне от 200°K до 300°K . Экранное кольцо находится под потенциалом анода спектрометра и существенно уменьшает влияние окружающих эмиттер элементов, находящихся под 0-м потенциалом. Диафрагма 7 используется в режиме ионного травления для фокусировки максимума плотности ионного тока на боковую поверхность эмиттера. Узел эмиттера крепится на кронштейн рис. 2.5 так, что вершина эмиттера находится в точке пересечения осей вращения манипулятора.

2.4. Спектрометр электронов полевой эмиссии

В данной работе использован 135° сферический энергоанализатор. Выбор спектрометра такого типа связан с тем, что он обладает высокой разрешающей способностью и обеспечивает возможность исследовать энергетические спектры электронов полевой эмиссии в существенно большей области энергий, чем энергоанализаторы задерживающего поля. Расчет элементов сферического анализатора приведен в работе /24/. Необходимо отметить, что из конструкции была исключена электростатическая квадрупольная отклоняющая система, расположенная во входной электроно-оптической системе спектрометра. Так как отпала необходимость корректировки электронного пучка по отношению к оси спектрометра из-за применения прецизионного манипулятора.

Усеченность анализатора вызвана тем, что необходимо пространственно разнести области формирования тока полевой эмиссии и системы регистрации спектрометра. В начале был изготовлен 180° анализатор, произведена его сборка, а затем электроэрозионной резкой, с необходимой точностью и без механических напряжений, была удалена лишняя часть. Спектрометр электронов

полевой эмиссии состоит из трех частей: входная электронооптическая система, энергоанализатор, выходная электронооптическая система. Входная электронооптическая система представляет собой четырехэлементную тормозящую линзу с двумя стадиями замедления. Необходимость в подобной системе вызвана тем, что энергия электронов полевой эмиссии обычно по порядку величины составляет единицы кэВ, а разрешающая способность сферического энергоанализатора тем выше, чем меньше энергия анализа E_a /25/. Поэтому, для достижения высокой разрешающей способности спектрометра вначале необходимо затормозить электроны до энергий при которых разрешающая способность становится достаточной для проведения экспериментов по изучению энергетического распределения электронов полевой эмиссии. После замедления электроны попадают в сферический энергоанализатор, где происходит дисперсия электронов по энергиям. Первая часть выходной электронооптической системы осуществляет ускорение электронов до энергии порядка 10 эВ и фокусировку на выходную диафрагму спектрометра. Вторая часть ускоряет электроны до энергий 200-300 эВ и фокусирует их на вход вторичного электронного умножителя ВЭУ-6.

Конструкция спектрометра электронов полевой эмиссии представлена на рис. 2.6. Все элементы спектрометра изготовлены из немагнитных материалов: полусферы анализатора изготовлены из молибдена вакуумной плавки (МЧВП), входная и выходная электронооптические системы изготовлены из безкислородной меди (МБО), элементы крепления изготовлены из молибдена и нержавеющей стали Х18Н10Т, анод спектрометра, сопряженный с первым элементом входной электронооптической системы, изготовлен из пермалоя и представляет собой диск диаметром 100мм и толщиной 1,5мм. Все элементы спектрометра были изготовлены с высокой точностью и чистой обработки поверхности. Перед сборкой элементы входной и выходной электронооптических систем подвергались электрохимической

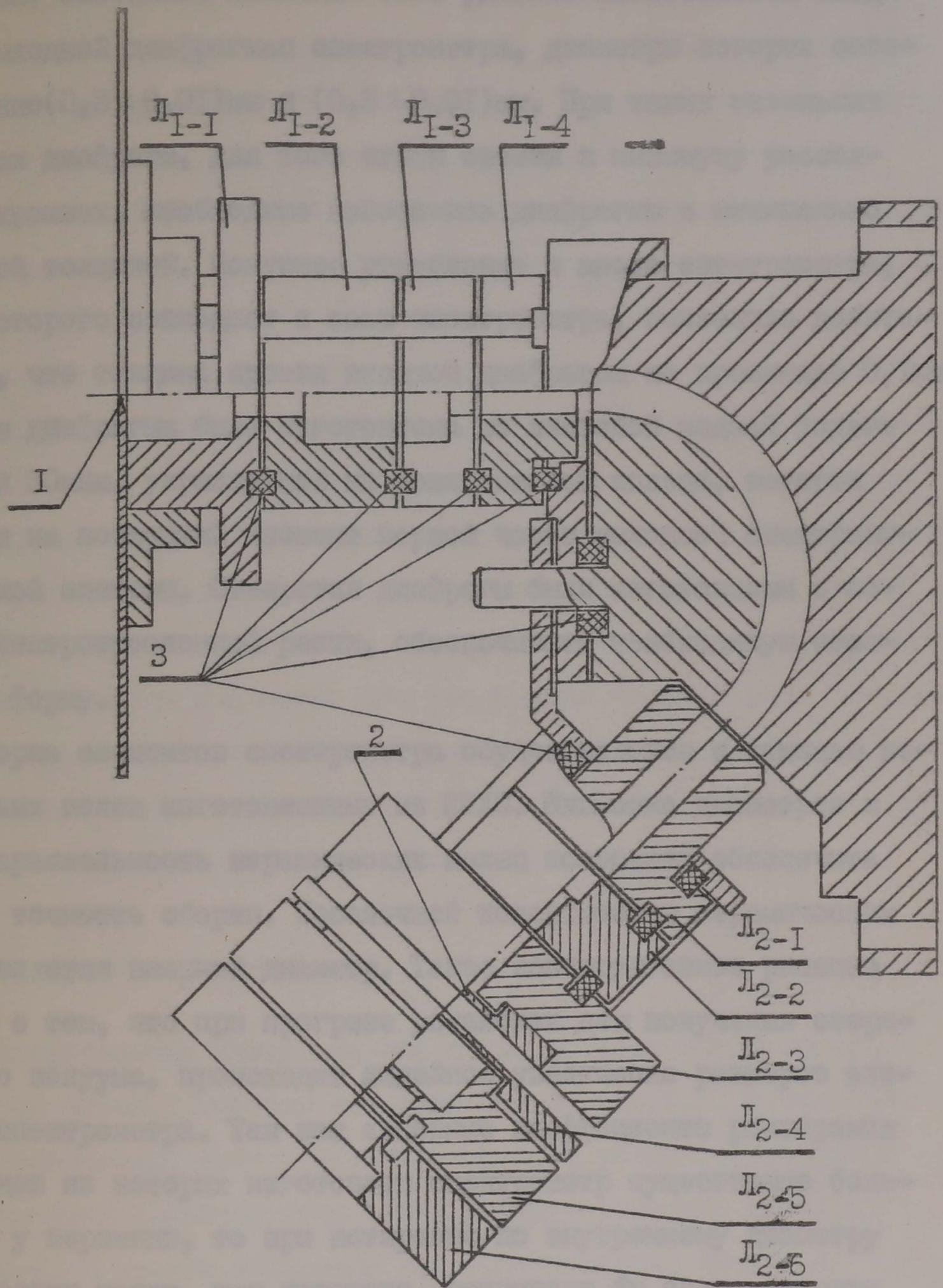


Рис. 2.6. Конструкция спектрометра электронов полевой эмиссии. $\text{Л}_{1-1}, \text{Л}_{1-2}, \text{Л}_{1-3}, \text{Л}_{1-4}$ - элементы входной электронооптической системы; $\text{Л}_{2-1}, \text{Л}_{2-2}, \text{Л}_{2-3}$ - элементы первой части выходной электронооптической системы; $\text{Л}_{2-4}, \text{Л}_{2-5}, \text{Л}_{2-6}$ - элементы второй части выходной электронооптической системы; 1, 2 - входная и выходная диффрагмы; 3 - керамика.

обработке. Особенное внимание было уделено изготовлению входной и выходной диафрагмам спектрометра, диаметры которых соответственно $(0,5 \pm 0,01)$ мм и $(0,3 \pm 0,01)$ мм. При таких маленьких диаметрах диафрагм, для того чтобы свести к минимуму рассеяние на кромках, необходимо изготовить диафрагмы с минимально возможной толщиной. Конусное углубление в аноде спектрометра, центр которого совпадает с осью спектрометра, позволило добиться того, что толщина кромки входной диафрагмы не превышала 0,1 мм. Выходная диафрагма была изготовлена из листовой медной фольги толщиной 50 мкм, укрепленной на молибденовом кольце, которое крепится на последний элемент первой части выходной электронооптической системы. Отверстия диафрагмы были изготовлены с помощью электроэрозионной резки, обеспечившей необходимую соосность и форму.

Сборка элементов спектрометра осуществляется с помощью керамических колец изготовленных из 22ХС. Шлифовка диаметров и плоскопараллельность керамических колец позволили обеспечить высокую точность сборки. Посадочной поверхностью керамических колец является внешний диаметр. Такое конструктивное решение связано с тем, что при прогреве установки для получения сверхвысокого вакуума, происходит линейное увеличение размеров элементов спектрометра. Так как линейные коэффициенты расширения у металлов из которых изготовлен спектрометр существенно больше, чем у керамики, то при юстировке по внутреннему диаметру керамических колец, при прогреве, возникали бы силы давления на керамику, приводящие к ее растрескиванию. Для того, чтобы еще уменьшить влияние прогревов на сборку спектрометра на каждом кольце производился один надрез, придающий пластичность керамическим кольцам с сохранением точности сборки.

На выходе электронооптической системы расположен вторичный электронный умножитель ВЭУ-6. Умножитель окружен электростати-

ческим экраном, который исключает возможность попадания на поверхность ВЭУ-6 рассеянных электронов с внешней стороны. Сигнал с ВЭУ-6 выводится с помощью специального экранированного вывода.

На поверхности анода спектрометра нанесен люминофор для наблюдения эмиссионного изображения. Люминофор наносится распылением на поверхность анода покрытую тонкой пленкой спирта. Полученное покрытие обладает хорошей равномерностью и светимостью.

Весь спектрометр помещен в пермолоевый экран. Для лучшей экранировки количество отверстий сведено до минимума. Одно отверстие расположено в месте выхода анода спектрометра, однако сам анод, как отмечалось выше, также изготовлен из пермолоя. Ряд отверстий расположен с другой торцевой стороны экрана, через эти отверстия осуществляется вывод электрической разводки спектрометра и его крепления к фланцу. Для уменьшения влияния этих отверстий дно экрана сделано двойным, причем отверстия в каждом смещены. Таким образом экран практически целиком замкнут. Экран изготовлен из пермолоя толщиной 1,5 мм.

2.5. Система регистрации

Принципиальная электрическая схема питания спектрометра электронов полевой эмиссии представлена на рис. 2.7. Схема питания обеспечивает работу установки в двух режимах: измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) и энергетических спектров электронов. В режиме измерения ВАХ положительный потенциал подается на анод спектрометра и экранное кольцо. Для измерения тока полевой эмиссии I_a эмиттер подключается к входу спектрометрического усилителя У5-7. Высоковольтный источник питания подключается к выдвижному экрану для проведения очистки поверхности эмиттера десорбцией полем. В режиме измерения энергетических спектров электронов эмиттер заземляется, а на спектро-

метр подаются необходимые потенциалы. Источники питания БНВ и III обеспечивают набор потенциалов для входной и выходной электрооптических систем, сферического анализатора. ВС-22 - обеспечивает питание электронного умножителя ВЭУ-6 и второй части выходной электрооптической системы. ЦАП-I - обеспечивает потенциалы развёртки для сканирования по энергиям, он управляется автоматической системой регистрации (АСР) спектрометра электронов полевой эмиссии, схема которой представлена на рис.2.8. Отрицательные импульсы, создаваемые на выходе ВЭУ-6 каждым зарегистрированным электроном, поступают на вход усилителя-формирователя импульсов (УФИ), который формирует положительные импульсы длительностью меньше 1 мсек и амплитудой 3В. Импульсы с УФИ параллельно поступают на измеритель скорости счёта ИСС-3 и два программных счётчика Ф 5007. По сигналу на ИСС осуществляется настройка спектрометра и визуальный контроль в режиме записи спектров.

При настройке спектрометра используются результаты измерения разрешающей способности спектрометра от геометрических параметров и потенциалов на элементах спектрометра. Вначале спектрометр настраивается на максимум в спектре электронов, при этом изменяется потенциал элемента входной электрооптической системы L_{I-4} таким образом, чтобы по ИСС зарегистрировать максимальный по величине сигнал. Так как конструктивно невозможно с необходимой точностью выставить вершину эмиттера в точке пересечения осей вращения, то следующий этап настройки заключается в том, что осуществляется корректировка положения вершины эмиттера в направлении X (рис.2.1), перпендикулярном плоскости поворота сферического анализатора (смещение в этом направлении наиболее существенно сказывается на разрешающую способность спектрометра). Корректировку в направлении Z можно

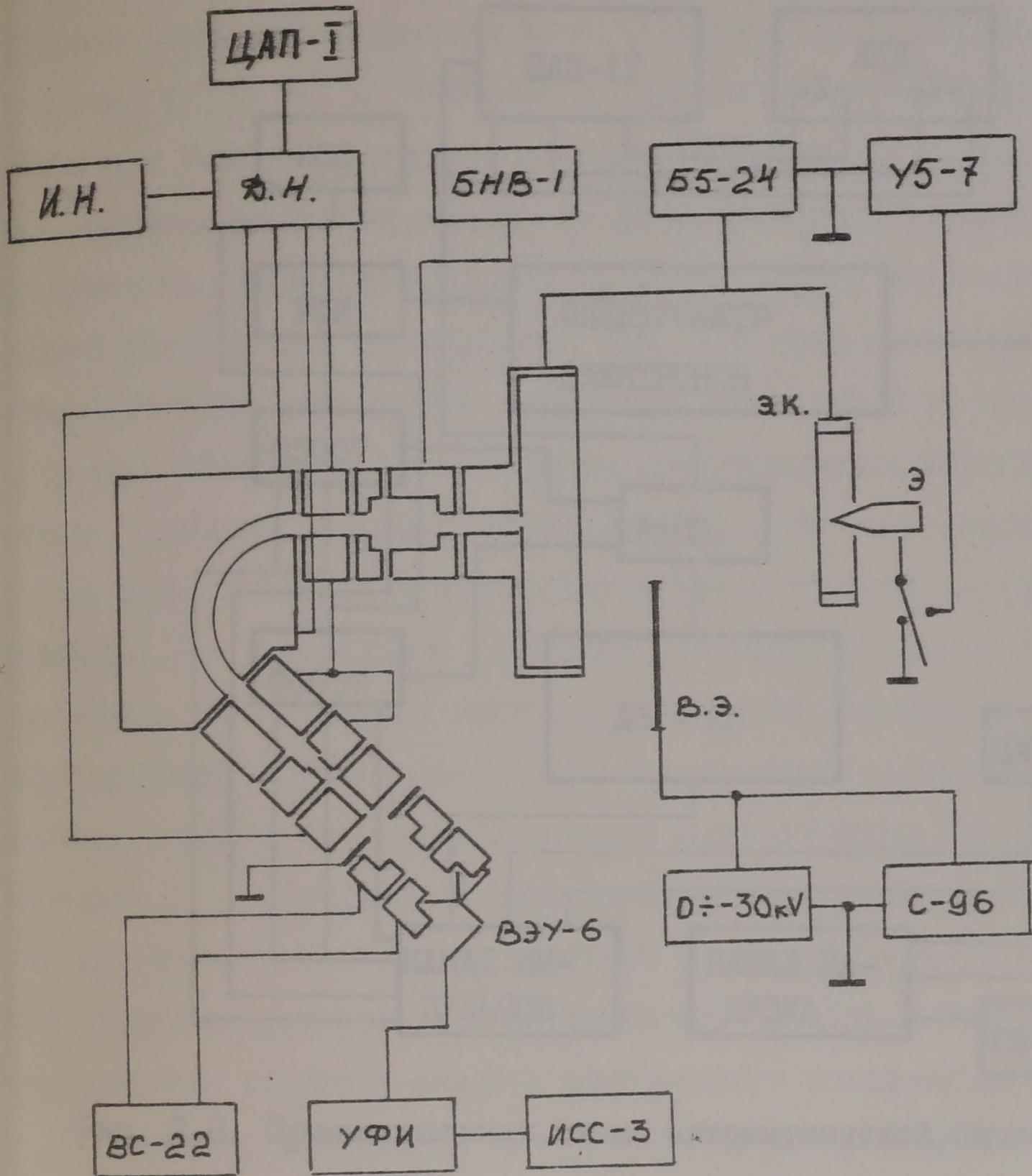


Рис. 2.7.

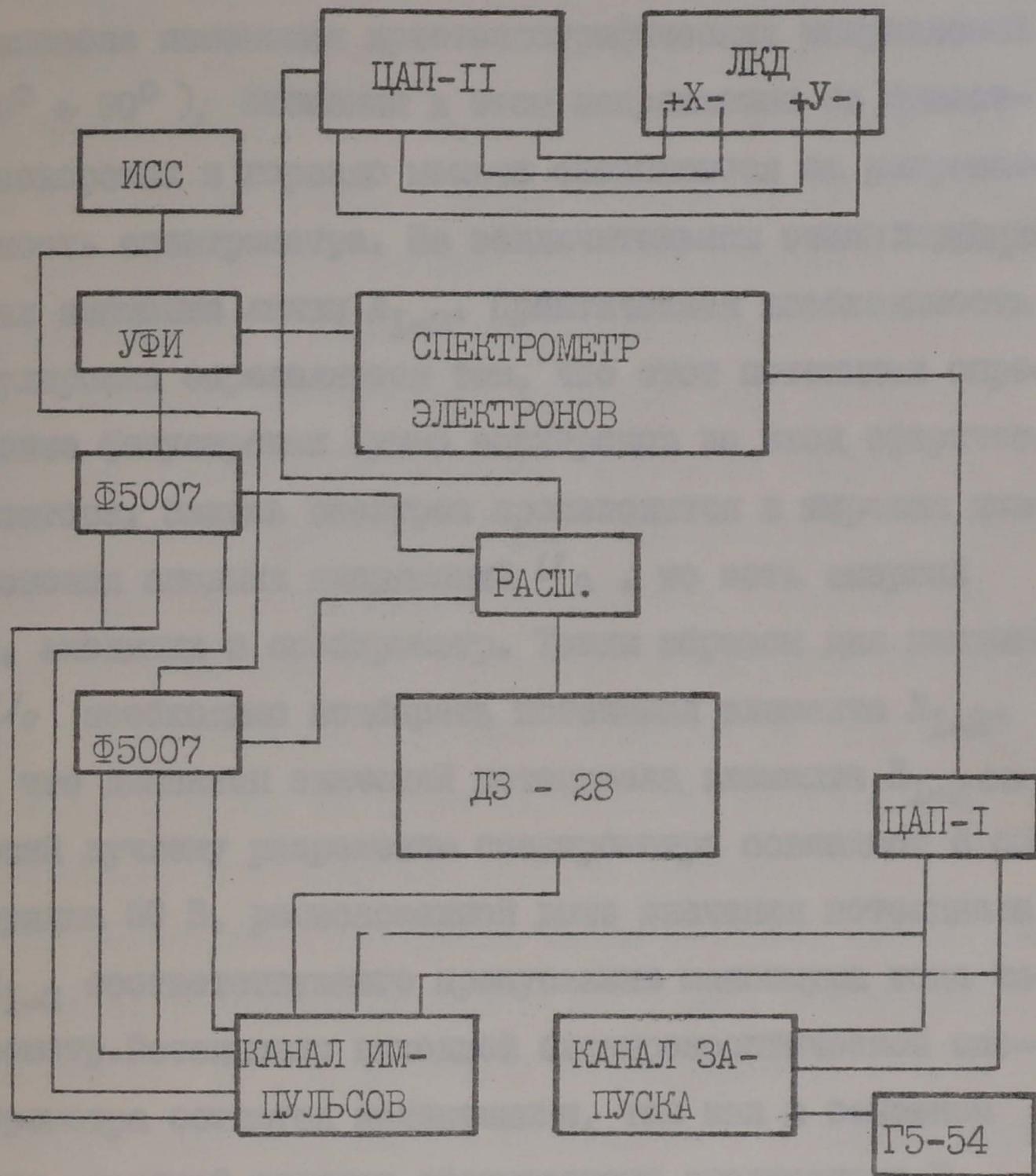


Рис. 2.8. Принципиальная схема автоматической системы регистрации.

не производить, так как, практически во всём интересующем нас угловом диапазоне изменения кристаллографических направлений (обычно $60^\circ + 90^\circ$), смещения в этом направлении не существенны при поворотах и гораздо меньше сказываются на разрешающую способность спектрометра. На заключительном этапе подбирается потенциал элемента линзы L_{I-2} . Практическая необходимость данной регулировки определяется тем, что этот потенциал определяет условие фокусировки пучка электронов на вход сферического анализатора. Запись спектров производится в широком диапазоне изменения анодных напряжений U_a , то есть энергий электронов, входящих в спектрометр. Таким образом для каждого значения U_a необходимо подбирать потенциал элемента L_{I-2} . Оказалось, что диапазон значений потенциала элемента L_{I-2} соответствующий лучшему разрешению спектрометра совпадает с областью, порядка 50 В, расположенной выше значения потенциала элемента L_{I-2} соответствующего пропусканию максимума тока через спектрометр. Потенциалы выходной электронооптической системы спектрометра остаются неизменными, так как в основном определяются энергией анализа сферического анализатора E_a .

Интервал энергий, в котором обычно измеряются спектры электронов полевой эмиссии, распространяется на 5 эВ ниже уровня Ферми. Для того, чтобы измерения производились с практически одинаковой разрешающей способностью во всём указанном интервале энергий используется тот факт, что изменение потенциала элемента L_{I-2} в пределах 5 В не сказывается на разрешающую способность спектрометра и при этом, так как первая замедляющая линза входной электронооптической системы очень сильная, не ухудшаются условия фокусировки пучка электронов на вход сферического анализатора. Таким образом потенциалы всех элементов спектрометра, начиная с элемента линзы L_{I-3} и заканчи-

вая элементом L_{2-3} первой части выходной электрооптической системы, изменяются на величину $\pm \Delta E$. Плюс соответствует пропусканию через спектрометр электронов, расположенных более глубоко в валентной зоне, а минус соответствует движению из глубины валентной зоны к уровню Ферми. Сканирование по энергии осуществляется с помощью цифро-аналогового преобразователя ЦАП-1, который вырабатывает сигнал в виде равномерно возрастающего по величине потенциала. Высота по напряжению и длительность ступеньки развёртки могут варьироваться в широких пределах. Так как разрешающая способность спектрометра составляет 25 мэВ, то и высота ступеньки по напряжению выбрана такой же. Нестабильность величины ступеньки по напряжению составляет 0,3 мэВ и все питающие спектрометр источники обладают стабильностью по напряжению того же порядка.

Система регистрации построена таким образом, что на нечётных ступеньках развёртки набирает статистику в спектре первый счётчик Ф 5007 I, а на чётных второй счётчик Ф 5007 II. Данная процедура исключает потерю времени на считывание информации при накоплении спектра. В то время как один счётчик выдает накопленную информацию в автоматическую систему регистрации, второй осуществляет накопление на следующей ступеньке развёртки. Таким образом минимальная длительность ступеньки определяется промежутком времени, который необходим для считывания информации и выполнения программы, приводящей АСР в режим ожидания считывания, и составляет порядка 10 мсек.

Автоматической системой регистрации управляет мини ЭВМ ДЗ-28. Временной режим работы АСР задаётся генератором Г5-54. При запуске программы накопления спектра электронов устанавливается в исходное состояние ЦАП-1 и обнуляются счётчики Ф 5007 I, II. После этого по команде с ЭВМ ДЗ-28 блок канала

импульсов (КИ) формирует импульс отрывающий электронный ключ блока коммутаций (БК). После того как БК установлен в исходное рабочее состояние, по очередному тактовому импульсу с Г5-54, БК формирует набор импульсов обеспечивающих перевод ЦАП-I на следующую ступеньку развёртки, сброс-пуск, например, первого счётчика и остановку второго, а также формируется импульс Пр 8 при поступлении которого на соответствующую шину ЭВМ ДЗ-28, запускается программа считывания информации с второго счётчика.

В пределах спектра величина $N(E)$, показывающая количество электронов зарегистрированных при энергии E , обычно изменяется в пределах пяти порядков. Таким образом трудно добиться того, чтобы набор статистики в каждой точке спектра был приблизительно одинаковым. Время накопления спектра оценивается таким образом, чтобы статистическая ошибка в максимуме спектра составляла доли процента. При необходимости записать какую-либо часть спектра более тщательно можно существенно сузить энергетический интервал и увеличить время накопления, что приведёт к уменьшению различия статистической ошибки в интересующей нас области энергий.

Так как запись спектра достаточно продолжительна, то для того чтобы поставить первые и последние точки спектра в наиболее идентичные условия программа обеспечивает многократное прохождение энергетического интервала в котором ведётся запись. Перед запуском программы задаётся число каналов, то есть энергетический интервал в котором будет записываться спектр, и число проходов. При каждом проходе накопление статистики осуществляется в соответствующие каналы. После завершения прохода, что устанавливается из сравнения количества пройденных и заданных каналов, программа обеспечивает выдачу набора импульсов из КИ, которые устанавливают в исходное положение

ЦАП-1, счётчики и БК, после чего формируется импульс включающий БК и программа выполняет очередной проход. Данная процедура повторяется до тех пор пока счётчик проходов не совпадёт с количеством заданных проходов. После выполнения программы записи спектра все элементы АСР устанавливаются в исходное состояние, а спектр находится в соответствующих ячейках памяти ЭВМ ДЗ-28.

Разработанный комплекс программ обеспечивает запись спектров на магнитную ленту, вывод спектра на осциллограф и графопостроитель, сглаживание спектра по методу наименьших квадратов, вычисление первой и второй производных. Информация полученная в результате обработки также может быть выведена на графопостроитель.

2.6. Разрешающая способность спектрометра электронов полевой эмиссии

Разрешающая способность и светосила — две основные характеристики энергоанализаторов. Светосила в основном важна для монохроматоров, то есть для систем обеспечивающих монокинетизацию пучков заряженных частиц. Для анализаторов светосила является не основным параметром при измерении спектров для которых накопление статистики, обеспечивающей превышение полезного сигнала над уровнем фона, происходит за время существенно меньшее, чем то за которое изменение исследуемого процесса.

Стабильность полевой эмиссии в основном определяется состоянием поверхности эмиттера. Наиболее чувствительны к адсорбции остаточных газов металлические эмиттеры, для работы с ними давление остаточных газов должно быть порядка 10^{-9} тор. В случае полупроводниковых эмиттеров достаточным является дав-

ление остаточных газов порядка $1 \cdot 10^{-8}$ тор., при этом время в течении которого можно не учитывать адсорбции составляет часы. Этого времени вполне достаточно, чтобы провести измерение спектра даже с участков поверхности эмиттера, характеризующихся максимальной работой выхода.

Разрешающая способность характеризует, по порядку величины, размеры особенностей, которые могут быть выделены в спектре. В реальных условиях на разрешающую способность, кроме параметров энергоанализатора, влияет точность изготовления элементов и точность сборки, а также параметры источника электронов. Источник электронов в виде полевого эмиттера можно считать идеальным, так как его размеры наиболее близки к точечному источнику, а полуширина в спектре электронов для отдельных кристаллографических направлений, например для ω , составляет всего 0,2 эВ.

В работе /26/ была предложена методика определения разрешающей способности спектрометров электронов полевой эмиссии. Протяжённость высокоэнергетичной части спектра ω -эмиттера определяется температурой эмиттера и разрешающей способностью спектрометра. Таким образом измеряя энергетический интервал в котором высокоэнергетичный край спектра нарастает от 0,1 до 0,9 максимального значения в спектре, при неизменной температуре, можно определить разрешающую способность спектрометра используя данные, приведённые в работе /26/.

Как отмечалось ранее, чем меньше энергия анализа, тем выше разрешающая способность анализатора. Однако существует предел до которого можно уменьшать энергию анализа, этот предел обусловлен внешними магнитными полями. Внешнее магнитное поле в области сферического анализатора складывается из магнитного поля Земли и магнитного поля окружающих элементов.

Пермолоевый экран существенно ослабляет магнитное поле, однако не до конца. Искажая траектории электронов, магнитное поле ухудшает разрешающую способность сферического энергоанализатора. Оптимальное значение энергии анализа $E_a = 1,33$ эВ.

Входная электронооптическая система обеспечивает замедление электронов в два этапа от энергии $E_p = U_a$ до энергии E_a и фокусировку на вход сферического энергоанализатора. Подбирая потенциал элемента линзы L_{1-2} можно добиться фокусировки электронов на вход сферического анализатора для E_p , изменяющихся в широком диапазоне энергий. На рис. 2.9 представлена зависимость разрешающей способности от величины потенциала элемента линзы L_{1-2} для $E_p = 4,0$ кэВ. В диапазоне потенциалов от 650 В до 750 В величина $E_{0,1}^{0,9}$ не превышает уровня 0,1 эВ, то есть разрешающая способность лучше, чем 25 мэВ. Также необходимо отметить, что потенциал элемента линзы L_{1-2} , при котором обеспечивается наилучшая разрешающая способность, совпадает с потенциалом для которого светосила спектрометра максимальна. Таким образом, подбирая потенциал элемента L_{1-2} по максимальному значению тока проходящему через спектрометр, мы одновременно попадаем в область наилучшей разрешающей способности.

Выходная электронооптическая система фокусирует электроны на выходную диафрагму спектрометра. Необходимо заметить, что, в данном случае, область потенциалов элемента L_{2-3} в которой обеспечивается наилучшая разрешающая способность не совпадает с величиной при которой пропускание спектрометра максимальна. На рис. 2.10 представлена зависимость разрешающей способности от величины потенциала элемента линзы L_{2-3} . Пунктиром обозначен уровень разрешающей способности соответствующий значению 25 мэВ. Каждой точке на рис. 2.9 и рис. 2.10 соответствует измерение высокоэнергетичной части спектра $W(100)$ с последующим опреде-

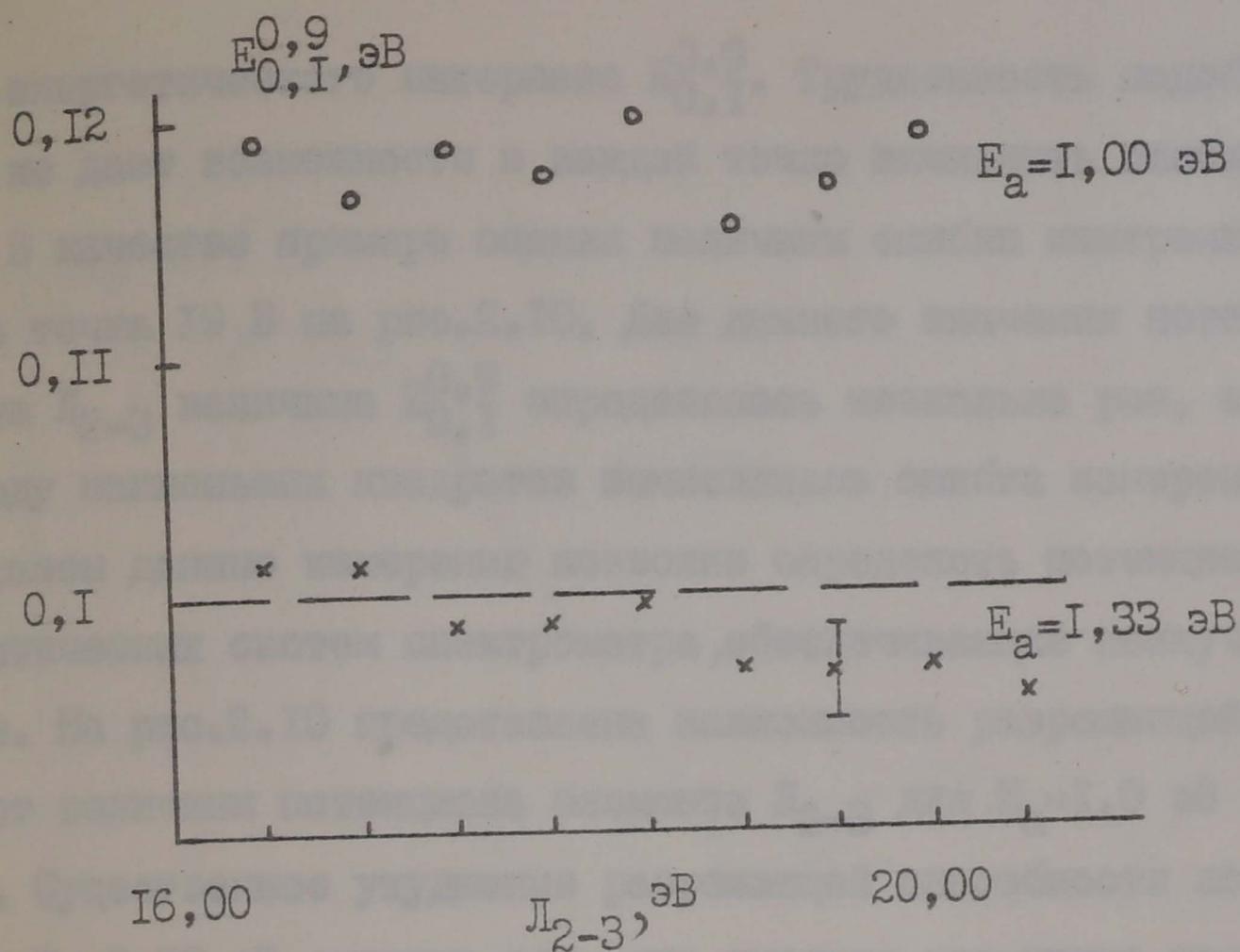


Рис. 2.10. Зависимость разрешающей системы спектрометра электронов полевой эмиссии от величины потенциала элемента выходной электрооптической системы L_{2-3} .

$U_a = 4,0 \text{ кВ}$.

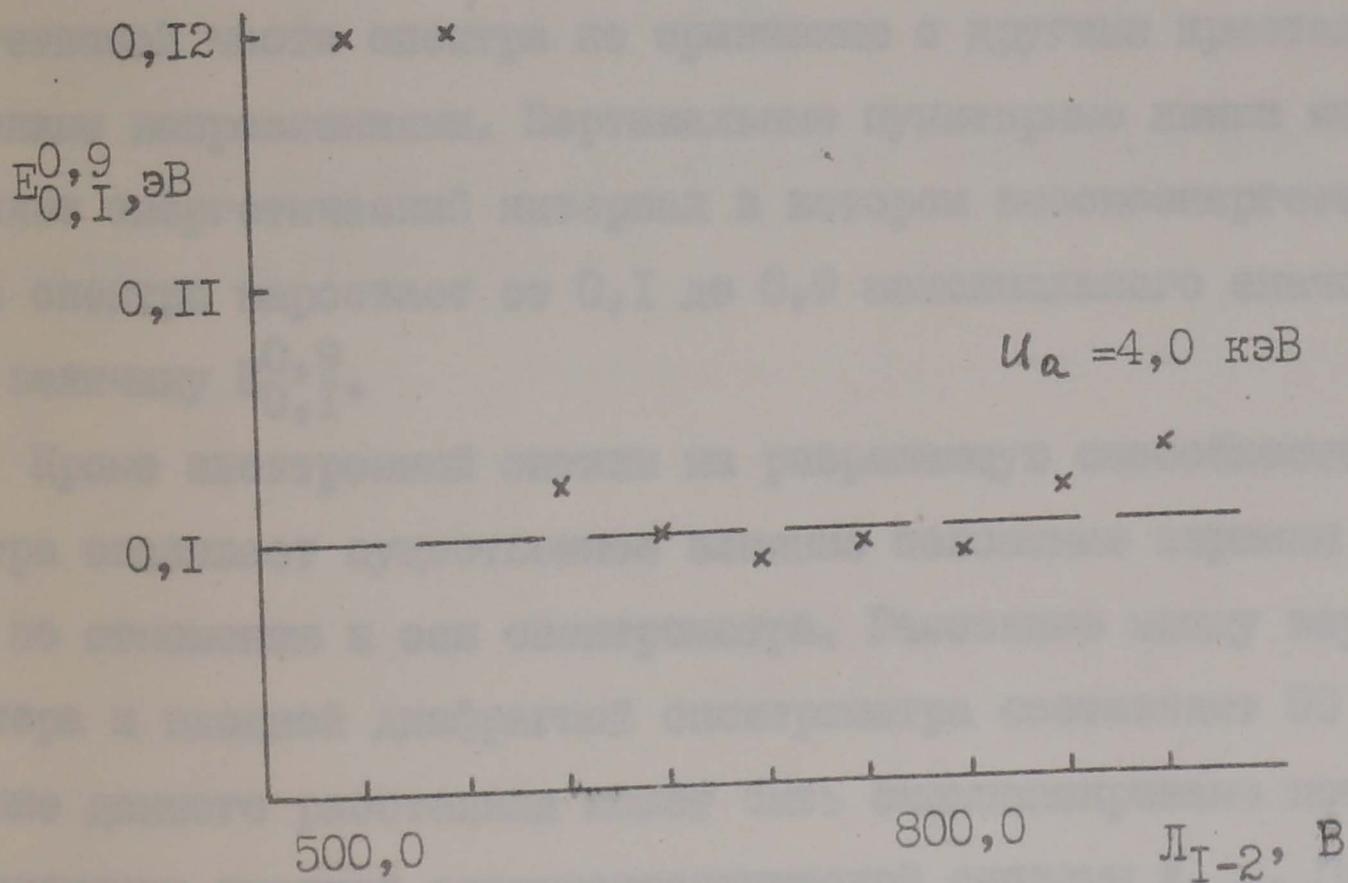


Рис. 2.9. Зависимость разрешающей способности спектрометра от величины потенциала элемента L_{1-2} .

лением энергетического интервала $E_{0,1}^{0,9}$. Трудоемкость подобной процедуры не дает возможности в каждой точке вычислить ошибку измерений. В качестве примера оценки величины ошибки измерений может служить точка 19 В на рис. 2.10. Для данного значения потенциала элемента L_{2-3} величина $E_{0,1}^{0,9}$ определялась несколько раз, а затем по методу наименьших квадратов вычислялась ошибка измерений. Таким образом данные измерения позволили определить потенциалы электрооптических систем спектрометра, обеспечивающие наилучшее разрешение. На рис. 2.10 представлена зависимость разрешающей способности от величины потенциала элемента L_{2-3} для $E_a = 1,0$ эВ (кривая 2). Существенное ухудшение разрешающей способности по сравнению с $E_a = 1,33$ эВ вызвано тем, что внешние магнитные поля начинают оказывать влияние на траектории электронов в области сферического анализатора.

Наиболее характерный спектр электронов полевой эмиссии для w -эмиттера представлен на рис. 2.11. Данный спектр измерен в направлении (100) и обладает наибольшей структурностью в низкоэнергетической части спектра по сравнению с другими кристаллографическими направлениями. Вертикальные пунктирные линии на рис. 2.11 выделяют энергетический интервал в котором высокоэнергетическая часть спектра нарастает от 0,1 до 0,9 максимального значения, то есть величину $E_{0,1}^{0,9}$.

Кроме электронной оптики на разрешающую способность спектрометра оказывает существенное влияние положение вершины эмиттера по отношению к оси спектрометра. Расстояние между вершиной эмиттера и входной диафрагмой спектрометра составляет 50 мм. Изменение данного расстояния может быть скомпенсировано потенциалом элемента входной электрооптической системы L_{1-2} . При настройке спектрометра на максимум в спектре наилучшему разрешению при смещениях в направлении X соответствует такое положение

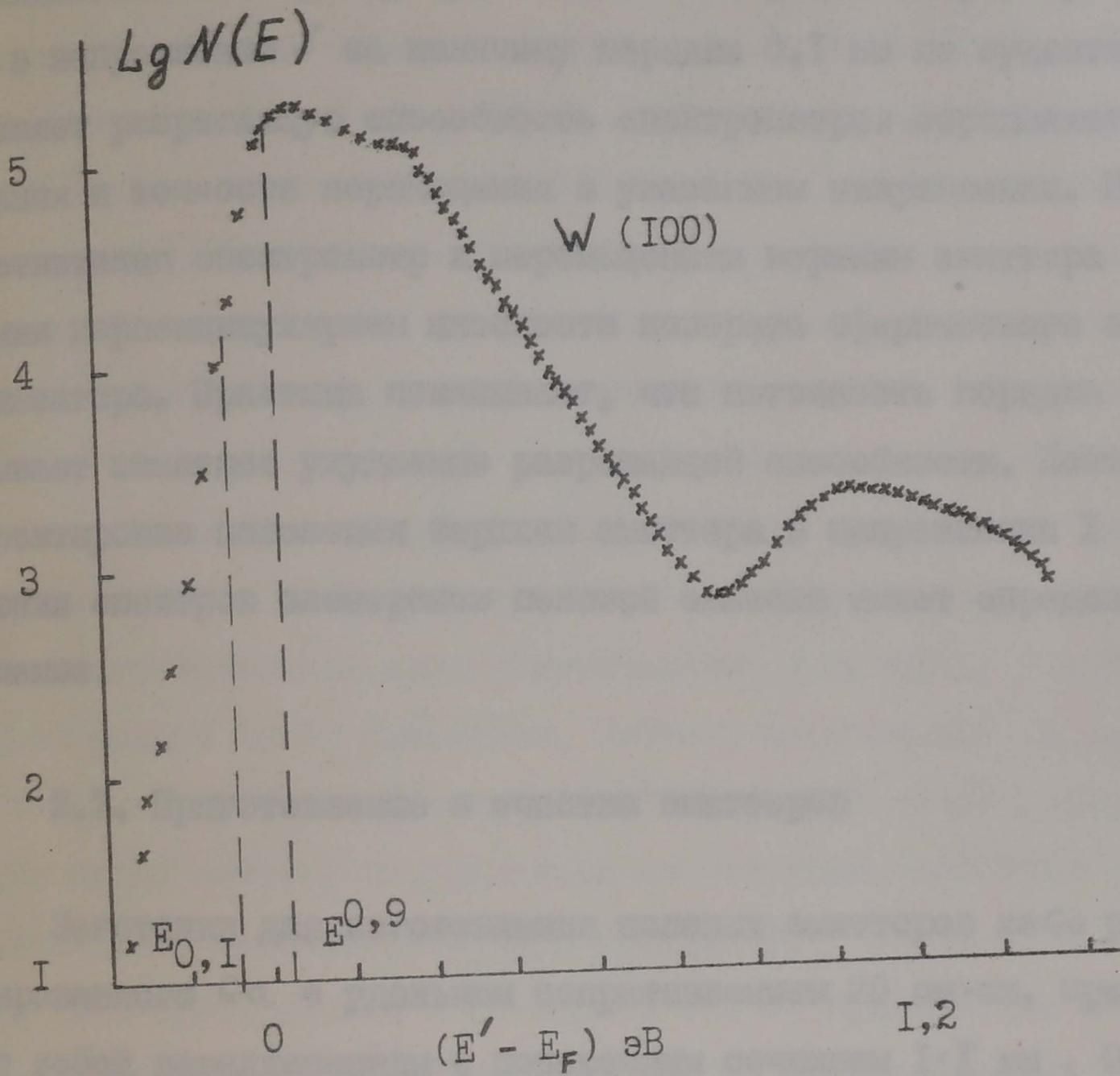


Рис. 2.II. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии для грани (100) W.

ние вершины эмиттера по отношению к оси спектрометра для которого наблюдается максимум пропускания тока через спектрометр. Смещение в направлении Z на величину порядка 0,1 мм не существенно изменяет разрешающую способность спектрометра и определяет требования к точности перемещения в указанном направлении. Наиболее чувствителен спектрометр к перемещениям вершины эмиттера в направлении перпендикулярном плоскости поворота сферического энергоанализатора. Практика показывает, что неточность порядка 10 мкм вызывает заметное ухудшение разрешающей способности. Поэтому корректировка положения вершины эмиттера в направлении X при измерении спектров электронов полевой эмиссии имеет определяющее значение.

2.7. Приготовление и очистка эмиттеров

Заготовки для изготовления полевых эмиттеров из Ge р-типа, легированного Ga с удельным сопротивлением 25 ом·см, представляют собой параллелепипеды с поперечным сечением 1×1 мм. Один из концов параллелепипеда вначале скруглялся механически, а затем электрохимическим травлением. Радиус скругленной части обычно составлял 0,1±0,2 мм. После этого вся заготовка подвергалась химическому травлению в растворе CP-4 для того, чтобы убрать загрязнения, внесенные механической обработкой. Скругление заготовки вызвано двумя причинами: во-первых на скругленных заготовках в процессе изготовления слабее проявляется начальная форма; во-вторых - радиус эмиттера существенно зависит от части заготовки отрывающейся в процессе травления (чем она меньше, тем меньше радиус вершины эмиттера). К недостаткам можно отнести уменьшение теплопроводности вдоль тонкой части заготовки. Это становится существенным при температурной очистке поверхности эмиттера

и исследовании температурных зависимостей полевой эмиссии.

Изготовление эмиттера осуществлялось электрохимическим травлением в смеси азотной и плавиковой кислот (8:1), охлажденной до температуры (-10 ± 0) С. Контроль за процессом травления производился через микроскоп МБИ-2. В тот момент, когда при увеличении 100, перетяжка становилась практически неразличимой напряжение выключалось и дальнейшее травление протекало химически. Электрохимическое травление происходит с выделением тепла, однако предварительное охлаждение и достаточно большой объем травителя не давали возможности ему существенно прогреться. Увеличение температуры травителя существенно сказывается на заключительной стадии химического травления. В момент отрыва нижней части заготовки, эмиттер извлекается из раствора и тщательно промывается бидисциплированной водой и спиртом. После этого эмиттер закрепляется на вакуумном манипуляторе и помещается в экспериментальную установку.

Для изготовления W-эмиттера так же применялось электрохимическое травление в 10% растворе $NaOH$ с электронным прерыванием процесса травления [27]. В момент отрыва нижней части заготовки, отрезка помещенного в раствор, ток травления резко уменьшается. Скачек тока формирует запирающий потенциал схемы питания и напряжение снимается. Основным преимуществом травления с электронным прерыванием по сравнению с электрохимическим травлением в капле является стабильность геометрических форм эмиттера, а также хорошая воспроизводимость радиуса вершины эмиттера.

Так как спектрометр электронов полевой эмиссии рассчитан на анодное напряжение до 4 кВ, то изготовленные эмиттеры подвергались тщательному отбору по радиусу кривизны вершины эмиттера. В обоих случаях как для Ge-эмиттера так и для W-эмит-

тера критерием пригодности считалось: неразличимость вершины эмиттера в оптическом микроскопе при 600 кратном увеличении.

Атомарно-чистая поверхность w -эмиттера получалась традиционным температурным прогревом до температур близких к температуре плавления. Для очистки Ge-эмиттера применялась десорбция полем, температурный отжиг и ионное травление.

2.8. Выводы

1. Создана экспериментальная установка для исследования энергетических спектров электронов полевой эмиссии полупроводниковых материалов, позволяющая: измерять спектры электронов в широком диапазоне энергий, практически от уровня Ферми до середины валентной зоны, с постоянным разрешением не хуже 25 мВ, а также проводить исследования во всех кристаллографических направлениях в пределах эмиссионного изображения.

2. Проведено исследование изменения разрешающей способности спектрометра электронов полевой эмиссии в зависимости от потенциалов электроннооптических систем спектрометра, а также от положения вершины эмиттера по отношению к оси спектрометра. Это позволило определить режимы работы спектрометра, обеспечивающие высокую разрешающую способность.

3. Реализована возможность визуального контроля за эмиссионным изображением. Большую часть эмиссионного изображения можно сфотографировать, она достаточно хорошо отражает симметрию, как атомарно-чистой поверхности, так и избирательность адсорбции в зависимости от кристаллографических граней.

4. Применение ионного травления позволило существенно расширить атомарно-чистую область вершины эмиттера при очистке по сравнению с десорбцией полем и температурным отжигом.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа литературных данных сложилось мнение, что механизм полевой эмиссии полупроводниковых эмиттеров в основном определяется состоянием поверхности. Поэтому, исследования проводились таким образом, чтобы определить наиболее характерные особенности полевой эмиссии соответствующие различным этапам очистки поверхности. Самым распространенным способом очистки поверхности полупроводниковых эмиттеров является десорбция полем. Основной недостаток данной методики очистки связан с тем, что боковая поверхность остается загрязненной. Также результат очистки десорбцией полем зависит от многих внешних слабоконтролируемых факторов. К ним относятся: время пребывания эмиттера на атмосфере с момента изготовления до момента установки в экспериментальную установку; температура и длительность обезгаживания установки для получения сверхвысокого вакуума. Поэтому методика очистки десорбцией полем по воспроизводимости результата наименее стабильно. Для очистки боковой поверхности эмиттера в работе /23/ проводилась очистка распылением в тлеющем разряде. Так как ионное травление вносит дефекты, то для их удаления обычно применяется температурный отжиг. В настоящей работе для очистки боковой поверхности эмиттера применяется ионная пушка, обладающая несомненным преимуществом по сравнению с катодным распылением, так как является более контролируемым процессом. После того, как была получена атомарно-чистая поверхность германиевого эмиттера были проведены эксперименты по выяснению влияния на полевою эмиссию температуры и адсорбции.

3.1. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии Ge p-типа

На рис. 3.1. представлен спектр электронов полевой эмиссии Ge p-типа. Очистка поверхности эмиттера проводилась десорбцией полем, в результате было получено слабоконтрастное (матовое) эмиссионное изображение квазиправильной формы, что соответствует выбранной кристаллографической ориентации. Положение спектра электронов на энергетической шкале свидетельствует о том, что эмиссия идет из валентной зоны. Максимум в спектре электронов находится на 1,0 эВ ниже уровня Ферми. Для сравнения на том же рисунке представлен расчетный спектр. Основное отличие экспериментального и расчетного спектров электронов наблюдается в высокоэнергетической части [32].

Основное выражение для расчетного энергетического распределения электронов полевой эмиссии может быть записано следующим образом:

$$N(E)dE = e f(E) \iiint_{E \div E+dE} \mathcal{D}(E, K_T) V_z(E, K_T) \rho(\vec{K}) d^3\vec{K} \quad (3.1)$$

где E — энергия электрона, K_T — составляющая волнового вектора параллельная поверхности, $\rho(\vec{K})$ — плотность состояний, $f(E)$ — функция распределения Ферми-Дирака. В предположении упругого тунелирования и отсутствия на поверхности сил действующих вдоль нее можно считать, что сохраняется полная энергия электрона E и часть волнового вектора \vec{K}_T в процессе тунелирования. Для потенциального барьера у поверхности в случае полупроводниковых эмиттеров форма барьера с учетом сил изображения имеет вид:

$$V(z) = E_F + \Phi - eFz - \xi^2 \frac{e}{4z}, \quad \xi^2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \quad (3.2)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость. Для вычисления выражения (3.1) функцию $\mathcal{D}(E, E_L)$ раскладывают в ряд в окрестности вер-

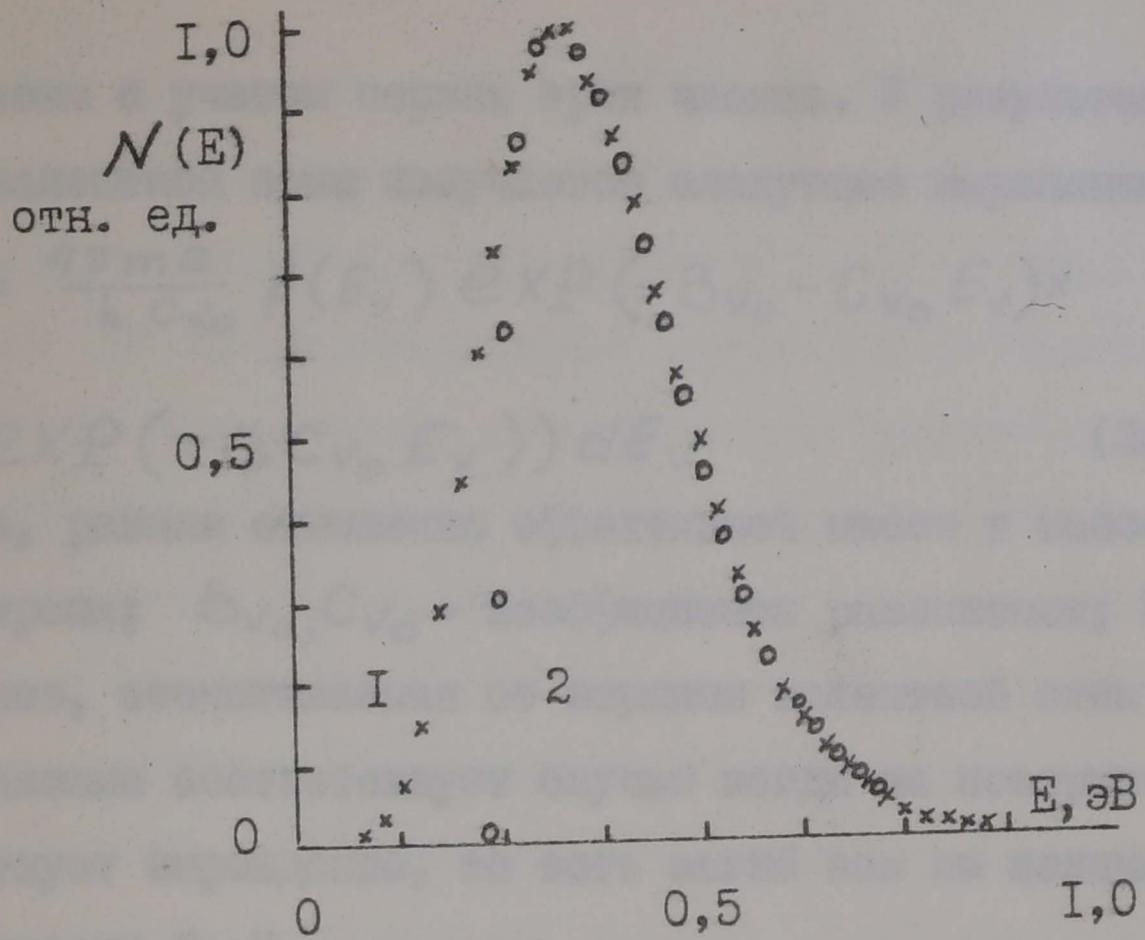


Рис. 3.1. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии Ge p-типа. 1 - измеренный спектр электронов; 2 - расчетный спектр электронов.

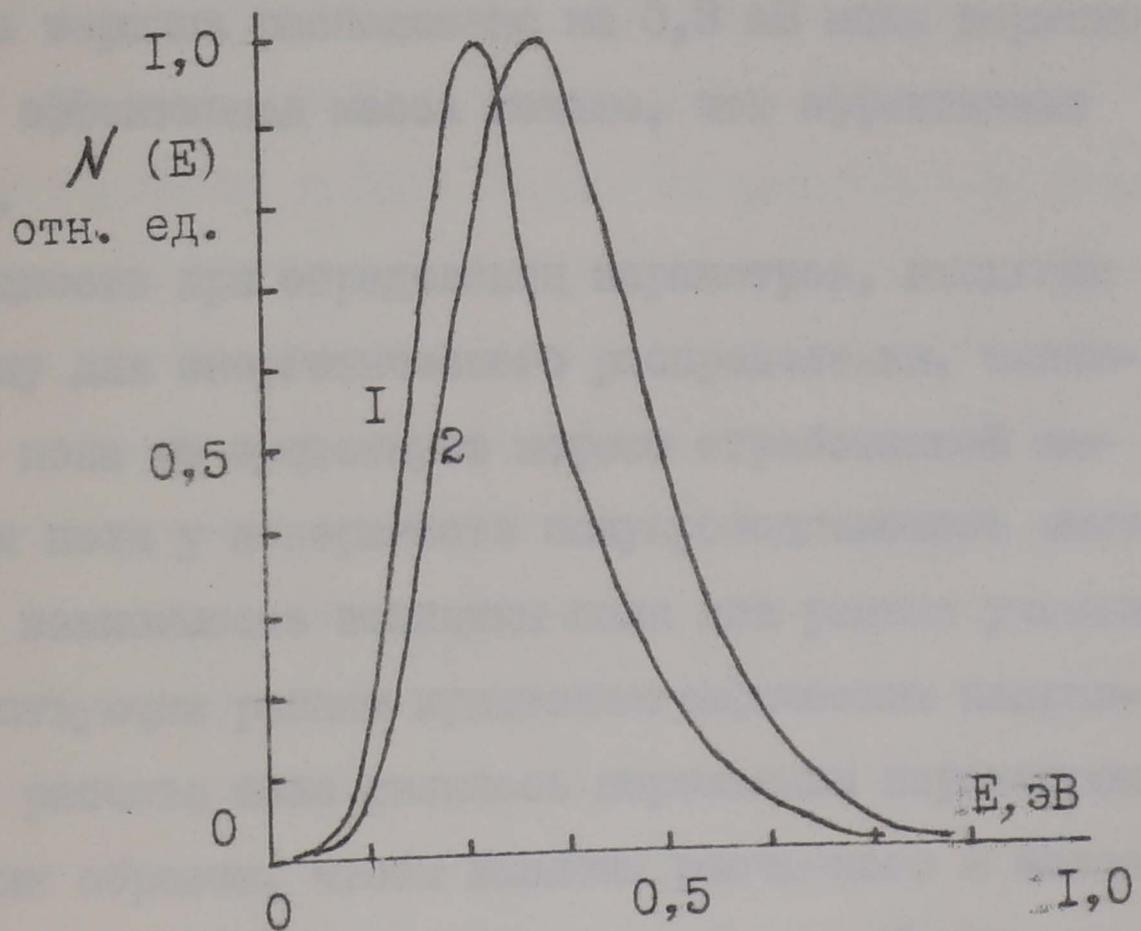


Рис. 3.2. Зависимость спектров электронов от анодного напряжения V_a ($V_a^1 < V_a^2$).

шины валентной зоны с учетом первых трех членов. В результате для эмиссии из валентной зоны получается следующее выражение:

$$N(E_v) dE_v = \frac{4\pi m_e}{h c_{v_0}} f(E_v) \exp(-B_{v_0} - C_{v_0} E_v) \times \\ \cdot (1 - \exp(-\tilde{\nu}_p c_{v_0} E_v)) dE_v \quad (3.3)$$

где $\tilde{\nu}_p$ величина, равная отношению эффективной массы к массе свободного электрона; B_{v_0}, C_{v_0} - коэффициенты разложения; E_v - энергия электронов, отсчитываемая от вершины валентной зоны к дну. Данное выражение соответствует случаю когда на поверхности эмиттера отсутствует вырождение, то есть загиб зон по величине не превышает разности $E_c - E_f$.

При расчете учитывались две зоны с эффективными массами соответственно: $0,33 m_e$, $0,04 m_e$. Расчеты показали, что относительный вклад зон с эффективными массами $0,33 m_e$ и $0,04 m_e$ отличается практически на порядок, таким образом для качественных сравнений можно пользоваться расчетом, учитывающим только одну зону с эффективной массой $0,33 m_e$. Вклад третьей зоны еще меньше, так как ее вершина расположена на $0,3$ эВ ниже вершины валентной зоны, а эффективная масса меньше, чем эффективная масса второй зоны.

Основная трудность при определении параметров, входящих в расчетную формулу для энергетического распределения, заключается в том, что пока не существует хорошо отработанной методики определения поля у поверхности полупроводникового эмиттера, а тем более зависимость величины поля для разных участков эмиттера, соответствующих разным кристаллографическим направлениям. Поэтому в расчете поле являлось переменным параметром и подбиралось таким образом, чтобы наклоны расчетного и экспериментального спектров в полулогарифмическом масштабе совпадали в низкоэнергетичной части спектра. Оправданность подобной процедуры заключается в том, что наклон низкоэнергетичной части

спектра электронов, при прочих равных условиях, определяется в основном величиной поля у поверхности эмиттера. Обычно величина поля у поверхности эмиттера определяется из ВАХ, однако резкая зависимость ВАХ полупроводниковых эмиттеров от состояния поверхности, при неизменности геометрических размеров, может привести к ошибочной величине F . При наличии на поверхности эмиттера поверхностных состояний появляется дополнительный канал тунелирования связанный с тем, что электроны валентной зоны вначале захватываются поверхностными состояниями, а затем тунелируют в вакуум. Вклад дополнительного канала может на несколько порядков увеличить ток полевой эмиссии, в то время как геометрические параметры эмиттера, определяющие поле у поверхности, не изменяются.

Положение экспериментального спектра по отношению к уровню Ферми в объеме эмиттера определялось из калибровочных измерений с вольфрамовым эмиттером. В результате калибровки было установлено смещение, которое необходимо приложить к линзе спектрометра L_{I-4} , с учетом величины энергии анализа сферического анализатора E_a , необходимое для того чтобы регистрировались электроны с энергиями соответствующими уровню Ферми. На рис. 3.2 представлены спектры для двух значений анодного напряжения V_a . С увеличением поля у поверхности эмиттера, то есть для большего V_a , максимум в спектре смещается в низкоэнергетичную часть, что достаточно хорошо согласуется с зависимостью расчетных спектров от величины поля. Высокоэнергетичный край спектра практически не смещается, то есть смещение по порядку величины совпадает с разрешающей способностью спектрометра. При дальнейшем увеличении V_a , происходит резкое изменение: начинает смещаться высокоэнергетичный край спектра. Смещение высокоэнергетичного края спектра определялось следующим образом: высокоэнергетичная

часть спектра в полупологарифмическом масштабе аппроксимировалась прямой линией, точка пересечения этой прямой с осью абсцисс определяла положение спектра на энергетической шкале U_3 . После этого вычислялась разница ΔU_3 между величиной U_3 , соответствующей значению U_a , и величиной U_{3m} , соответствующей минимальному значению U_{am} в данной серии. На рис. 3.4⁴ представлена характерная зависимость ΔU_3 от анодного напряжения U_a . Кривая 1 соответствует изменению ΔU_3 с увеличением U_a , для кривой 2 - U_a уменьшается от наибольшего значения в данной серии. Различие между этими кривыми связано с тем, что под действием тока полевой эмиссии происходит перестройка поверхности. Смещение спектров обычно связывается с омическим падением напряжения на вершине эмиттера. Сопротивление вершины эмиттера можно оценить, как отношение $\Delta U_3 / I_a$. Оказалось, что эта величина порядка 10^8 ом. Измерение спектров в области падения напряжения сопряжены с большими трудностями, так как незначительная нестабильность тока полевой эмиссии I_a , приводит к смещению спектра электронов, как целого, на величину практически на порядок превышающую разрешающую способность спектрометра. Поэтому все спектры, приводимые в дальнейшем, соответствуют участку, где отсутствует падение напряжения на вершине эмиттера. Таким образом, на данном этапе исследований, провести сравнение спектров в области падения напряжения со спектрами соответствующими начальным эмиссионным полям не удалось.

На рис. 3.3 представлена производная от спектра изображенного на рис. 3.1. Структура в основном проявляется в высокоэнергетической части спектра, там где наблюдается существенное отличие расчетного спектра от экспериментального. Таким образом за формирование высокоэнергетической части спектра вероятно отвечают два процесса. Основной вклад дают электроны валентной зоны, а первый максимум, частично распространяющийся в запре-

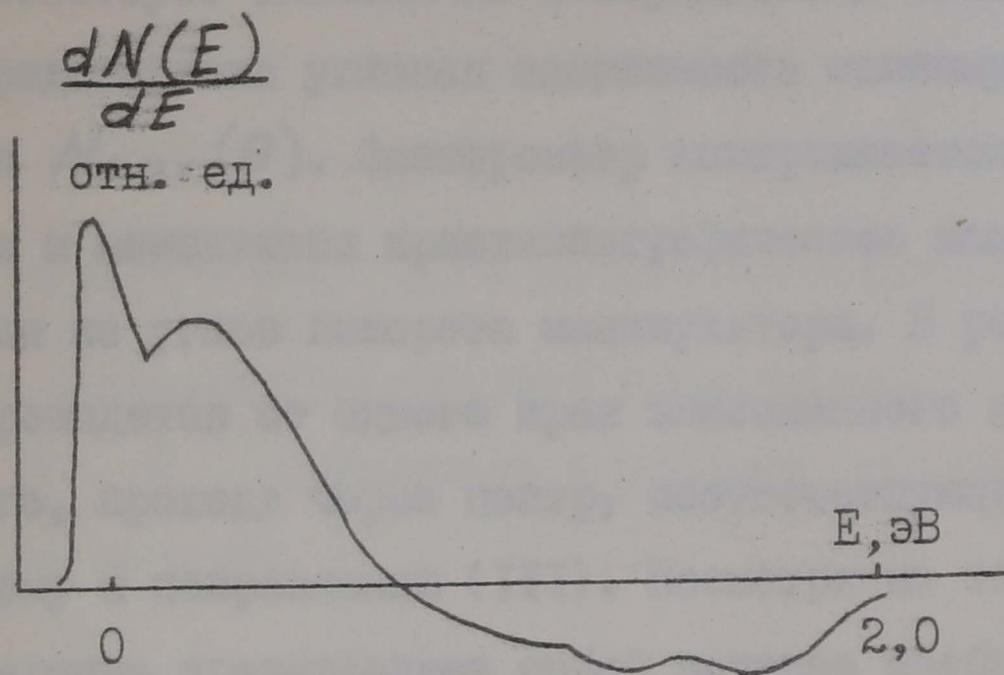


Рис. 3.3. Производная от спектра электронов полевой эмиссии Ge р-типа. [33].

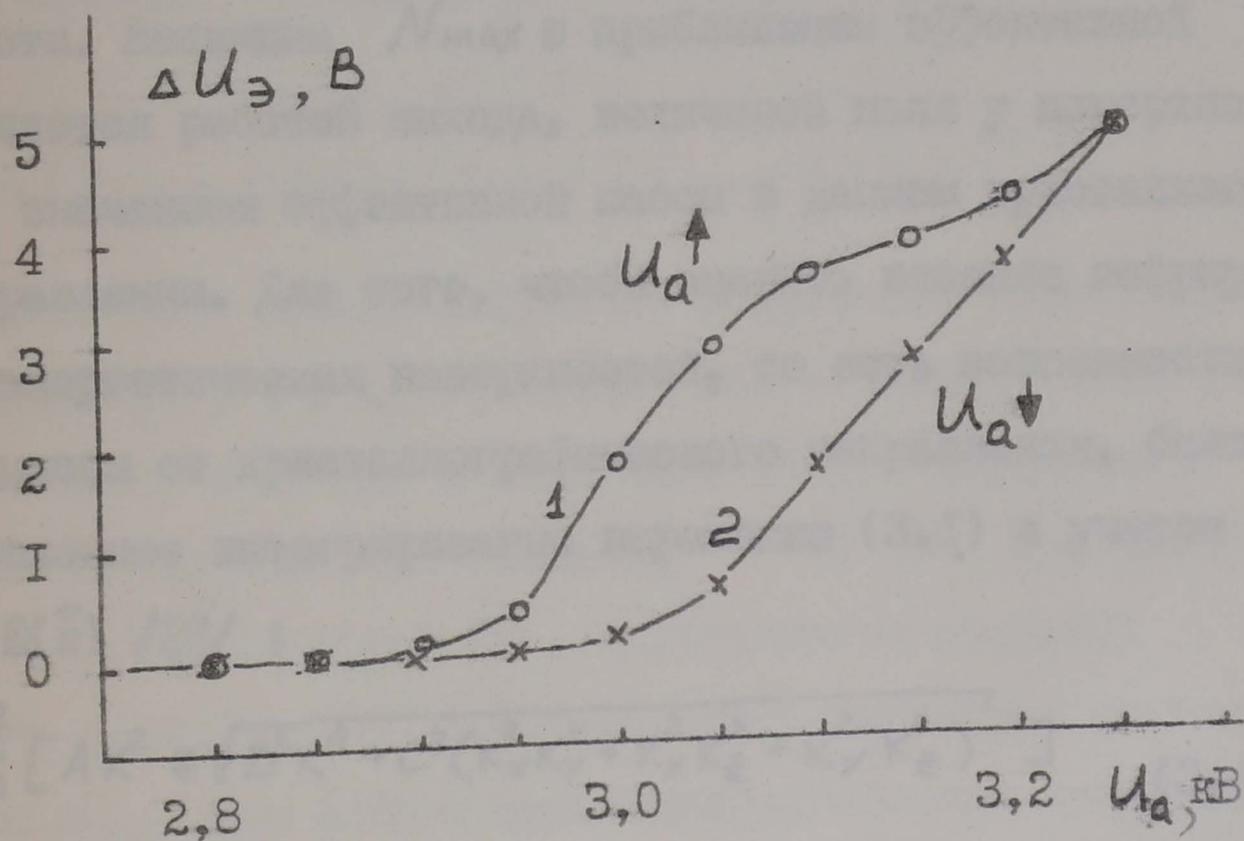


Рис. 3.4. Смещение высокоэнергетического края спектров электронов полевой эмиссии.

ценную зону, соответствует эмиссии из поверхностных состояний.

На рис. 3.5 представлена угловая зависимость максимума в спектре электронов $N_{\max}(\theta)$. Спектрометр настраивается на максимум в спектре и изменяется кристаллографическое направление, изменяя один из углов поворота манипулятора. В результате, измерения проводятся от одного края эмиссионного изображения до другого, проходя через центр, соответствующий направлению близкому к направлению (III). Несмотря на то, что эмиссионная картина представляет собой матовое изображение наблюдается резкая зависимость N_{\max} от кристаллографического направления. Подобные измерения проводились неоднократно на разных стадиях очистки поверхности эмиттера, то есть для разных значений U_d десорбирующего напряжения. Характер зависимости остается прежним, хотя положение максимумов изменяется. Это еще раз подтверждает тот факт, что определяющим в полевой эмиссии полупроводниковых эмиттеров является состояние поверхности. Величина N_{\max} в приближении эффективной массы определяется работой выхода, величиной поля у поверхности эмиттера, значением эффективной массы в данном кристаллографическом направлении. Для того, чтобы оценить влияние гофрированности изоэнергетических поверхностей, то есть зависимости эффективной массы от кристаллографического направления, было проведено численное интегрирование выражения (3.1) с учетом зависимости $E(\vec{k})$ /28/ :

$$E_{v_{1,2}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[A k^2 \mp \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)} \right] \quad (3.4)$$

где знак "-" в квадратных скобках соответствует первой дисперсионной ветви; знак "+" - второй ветви; k_x, k_y, k_z - компоненты волнового вектора электрона; постоянные A, B, C определяются из экспериментов по циклотронному резонансу и равны соответственно $A=13,1$, $B=8,3$, $C=12,5$. Третья дисперсионная

ветвь не учитывалась, так как в данном приближении она представляется изотропной. Введя в K - пространстве вместо прямоугольных координат сферические, вместо (3.4) получим:

$$E_{v_{1,2}} = -\frac{\hbar^2}{2m} [AK^2 \mp \sqrt{B^2K^4 + C^2K^4} (\sin^2\theta \cdot \sin^2\varphi \cos^2\varphi + \cos^2\theta) \sin^2\varphi] \quad (3.5)$$

Для выбранного E и кристаллографического направления, то есть для определенных θ , φ вычислялась групповая скорость электрона в направлении эмиссии \vec{n} :

$$V_{\vec{n}} = (V_x n_x + V_y n_y + V_z n_z) \quad (3.6)$$

где V_x , V_y , V_z - компоненты групповой скорости электрона в прямоугольной системе координат; n_x , n_y , n_z - проекции единичного вектора, направленного вдоль выбранного кристаллографического направления. E_T - составляющая энергии вдоль поверхности эмиттера, определялась через групповую скорость направленную вдоль поверхности. Функция Норгейма в выражении для прозрачности барьера полевой эмиссии аппроксимировалась полиномом:

$$\delta(u) = 0.5 \cdot (2 - 1.025u(u + \sqrt{u})), u = 3.79 \cdot 10^{-4} \frac{F_z^{\frac{1}{2}}}{\Phi_n + E_v} \quad (3.7)$$

Отличие от табличного значения функции определенной выражением (3.7) не превышало 0,01 в интересующей нас области. Таким образом все величины, входящие в выражение (3.1), определены. Проводя суммирование для всех значений θ и φ при которых удовлетворяется условие $V_{\vec{n}} > 0$, определяется значение $N(E)$ для выбранного E . На рис. 3.7 представлена зависимость расчетного значения N_{max} для разных кристаллографических направлений. Кристаллографическое направление задается углами $\theta_{\vec{n}}$ и $\varphi_{\vec{n}}$, причем $\varphi_{\vec{n}} = 0$ соответствует направлению (100), а $\varphi_{\vec{n}} = 0,785$ и $\theta_{\vec{n}} = 0,955$ - направлению (111). 1/48 зоны Бриллюэна была разбита на направления с шагом по θ и φ . Для

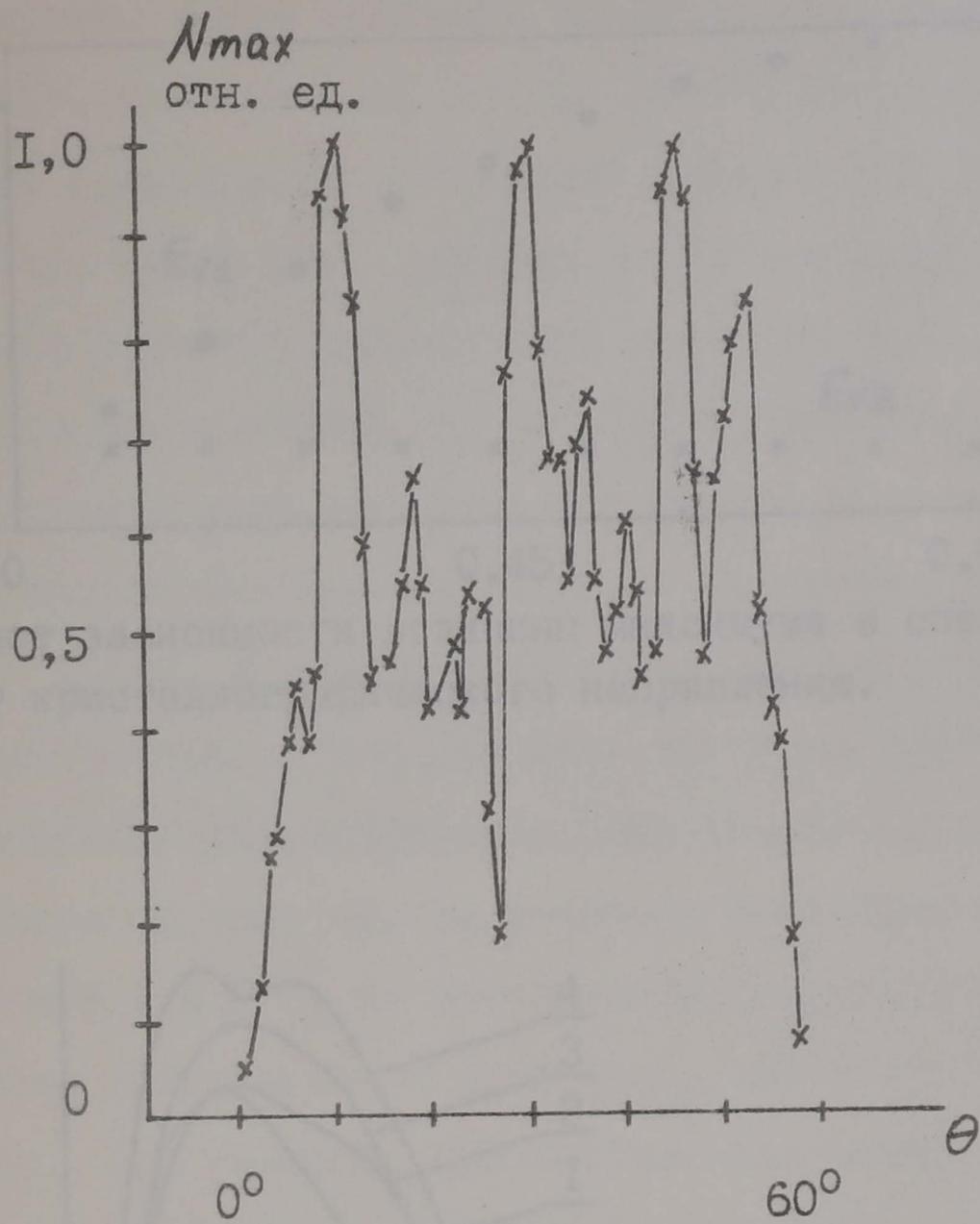


Рис. 3.5. Зависимость величины максимума в спектре электронов от кристаллографического направления.

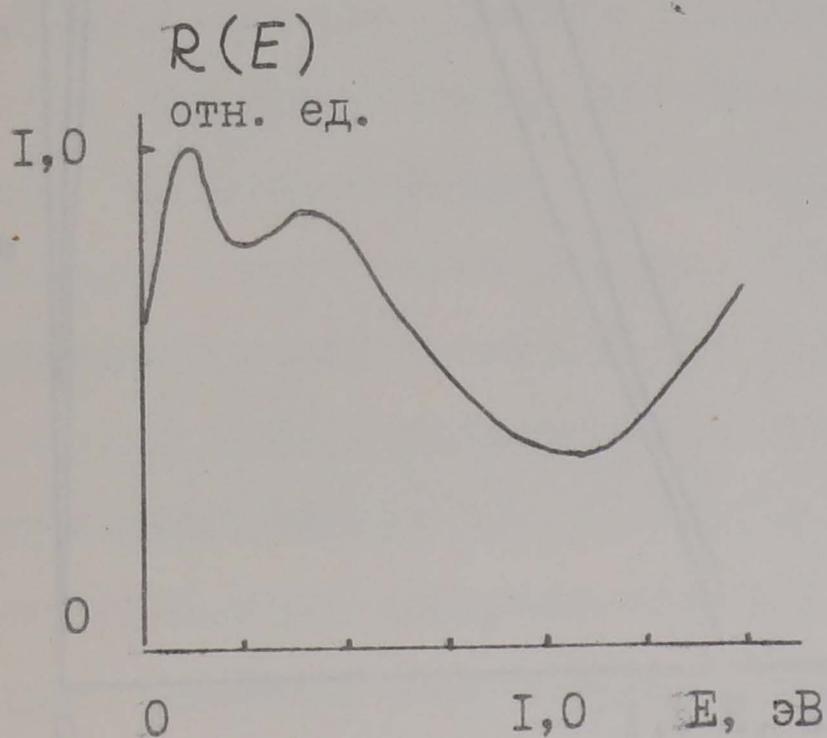


Рис. 3.6. Структурный фактор.

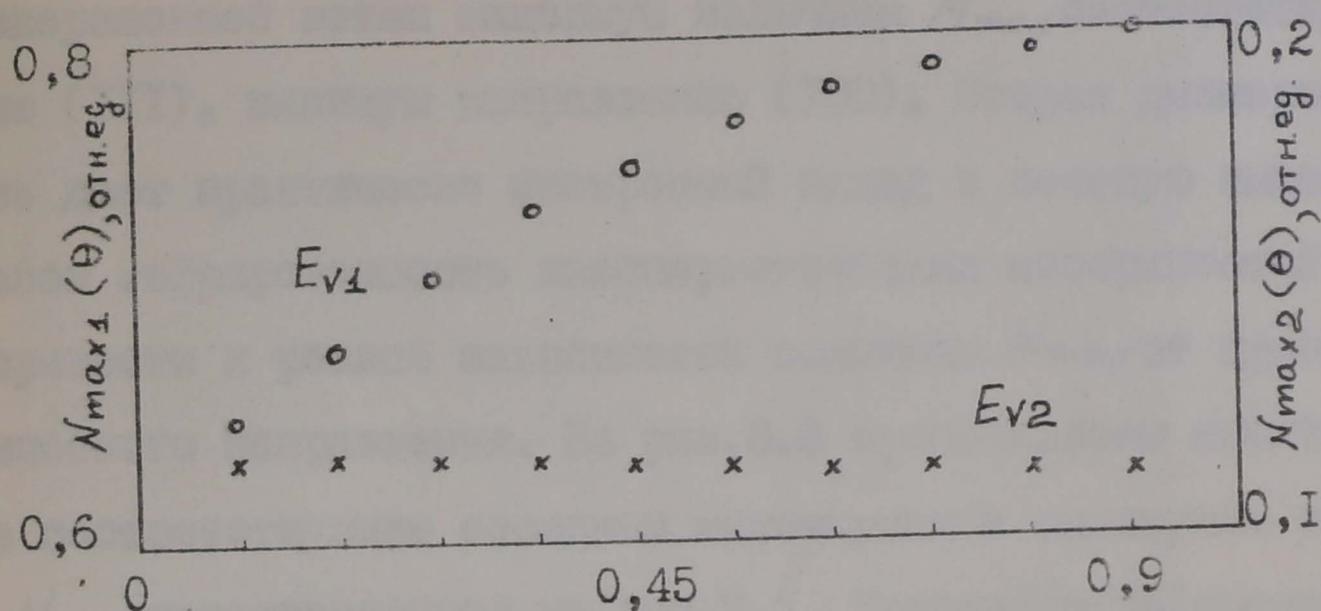


Рис.3.7. Расчет зависимости величины максимума в спектре электронов от кристаллографического направления.

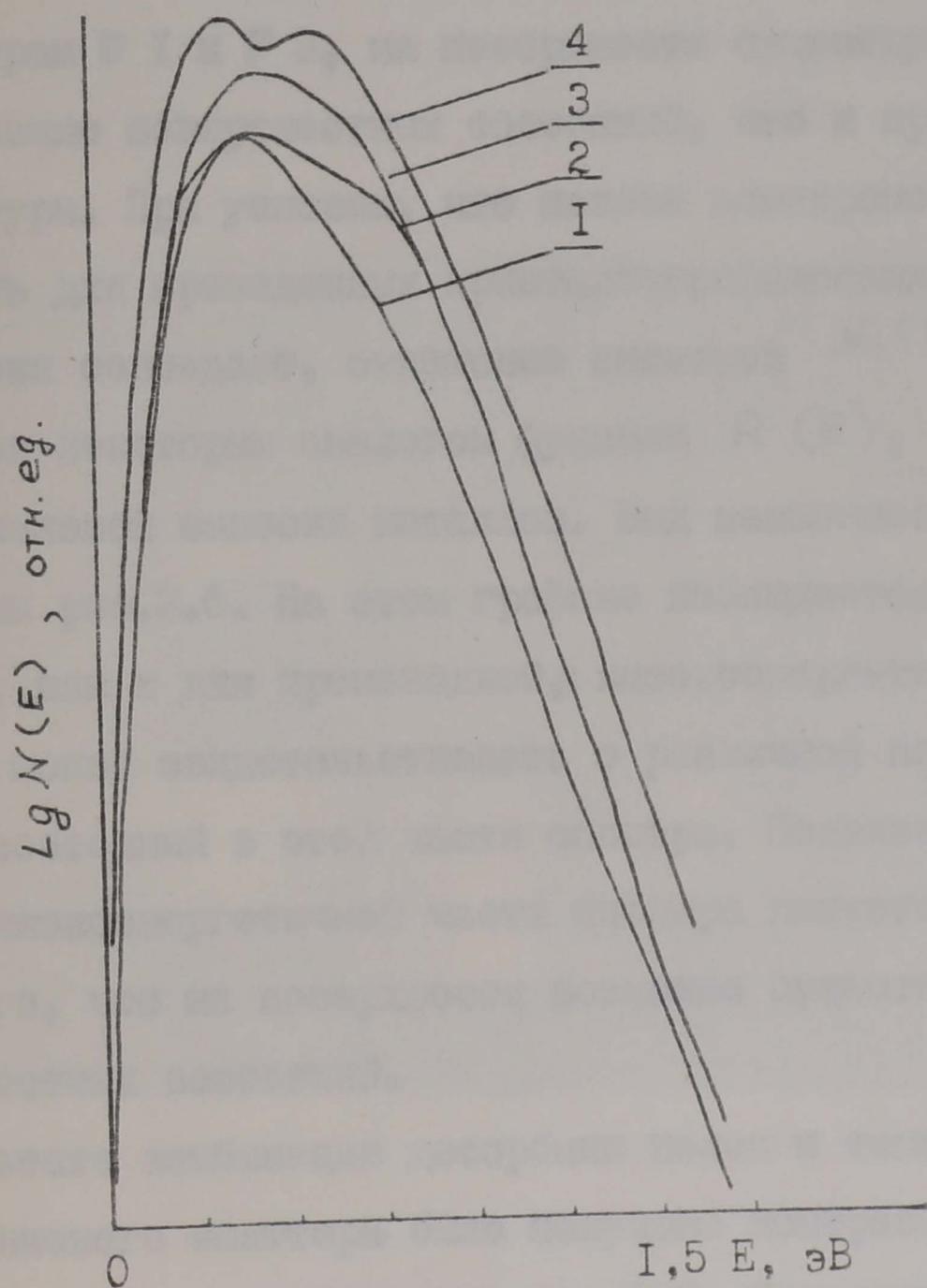


Рис.3.8. Зависимость формы спектров электронов от кристаллографического направления /31/.

первой дисперсионной ветви максимум величины N_{max} соответствует направлению (111), минимум направлению (100). Вторая дисперсионная ветвь дает практически изотропный вклад в полевую эмиссию. Таким образом гофрированность изоэнергетических поверхностей не может привести к резкой зависимости величины N_{max} от кристаллографического направления. На рис. 3.8 представлены спектры электронов соответствующие соседним максимумам и минимумам зависимости N_{max} представленной на рис. 3.5. Кристаллографические направления для данных спектров расположены в пределах 10° . Таким образом можно считать, что для этих спектров соответствующие потоки электронов на поверхность практически совпадают, а отличие заключается в том, что на участках соответствующих, например, спектрам № 1 и № 3, на поверхности существует различное распределение поверхностных состояний, что и проявляется в виде структуры. При условии, что потоки электронов из объема на поверхность для приведенных кристаллографических направлений практически совпадают, отношение спектров $N_1(E)/N_3(E)$ может являться некоторым аналогом функции $R(E)$, которая введена для полевой эмиссии металлов. Вид зависимости $R(E)$ представлен на рис. 3.6. На этом графике наблюдается аналогичный максимум, как и для производной, в высокоэнергетической части спектра. Это может свидетельствовать о различной плотности поверхностных состояний в этой части спектра. Появление второго максимума в низкоэнергетической части спектра является свидетельством того, что на поверхности возможно существует не одна зона поверхностных состояний.

В результате комбинации десорбции полем и температурного отжига германиевого эмиттера было получено контрастное симметричное эмиссионное изображение рис. 3.9. Температура отжига не превышала 200°C . Отжиг осуществлялся нагревом спирали,



Рис.3.9. Эмиссионное изображение атомарно-чистой поверхности Ge, полученной в результате десорбции полем и температурного отжига до температуры 200 С.



Рис.3.10. Эмиссионное изображение соответствующее субмонослойному покрытию Au на поверхности Ge эмиттера после прогрева до температуры 400 К.

расположенной под эмиттером, температура контролировалась термомпарой. На фотографии рис.3.9 ярко выражены кристаллографические направления соответствующие граням (100) (два ярких пятна). Третье пятно закрыто тенью от манипулятора. Размеры эмиссионной картины оказались существенно больше чем часть экрана, которая просматривается через вакуумное оптическое окно. Смещением и поворотом эмиттера выбиралось такое положение, при котором просматривается большая часть эмиссионной картины, и производилось фотографирование. Эмиссионное изображение расположено на аноде спектрометра таким образом, что поворот вокруг вершины эмиттера в горизонтальной плоскости приводит от одного крайнего положения соответствующего кристаллографическому направлению (100) к другому крайнему положению соответствующему направлению (110). В промежуточном положении, в центре экрана, то есть напротив входной диафрагмы спектрометра располагается грань (111). Контраст граней эмиссионного изображения на данной стадии очистки не настолько высок, чтобы можно было с большой точностью определить кристаллографическое направление, поэтому в дальнейшем относительное положение кристаллографических направлений по отношению к входной диафрагме спектрометра будет приводиться в градусах. Таким образом ориентировочно направлению (111) соответствует значение $A=0^{\circ}$, направлению (100) - $A=+40^{\circ}$, направлению (110) - $A=-20^{\circ}$.

На рис.3.11 представлен ряд спектров электронов соответствующих разным кристаллографическим направлениям. Высокоэнергетичный край всех спектров расположен практически на одном уровне, соответствующем положению уровня Ферми в объеме эмиттера. Это свидетельствует о том, что на поверхности эмиттера присутствует загиб зоны вверх, величина которого составляет 0,3 эВ.

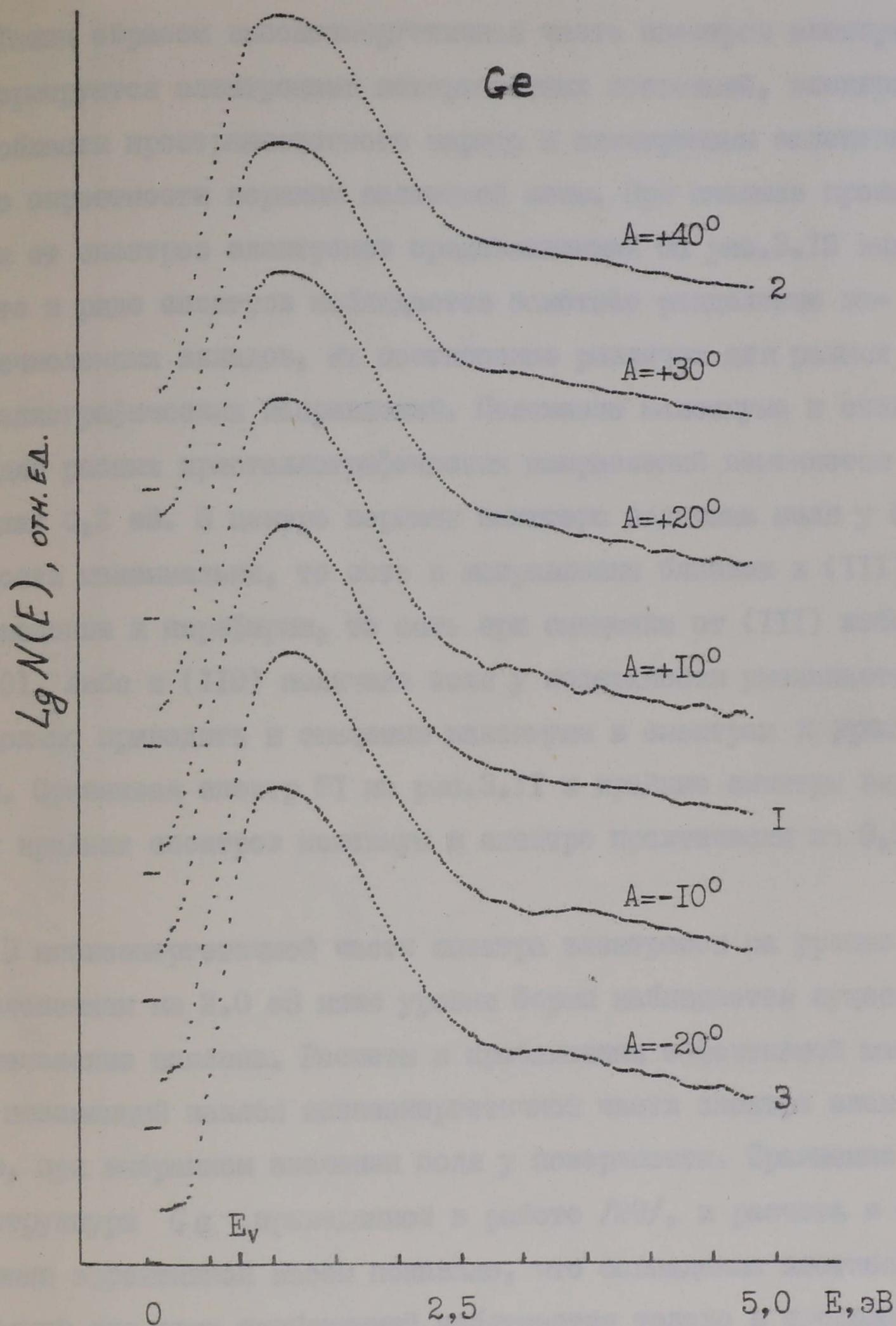


Рис.3.II. Зависимость энергетического распределения электронов полевой эмиссии от кристаллографического направления. Спектр I измерен в направлении близком к направлению (111); 2 - (100); 3 - (110).

Таким образом высокоэнергетичная часть спектров электронов формируется электронами поверхностных состояний, электронами области пространственного заряда и электронами валентной зоны в окрестности вершины валентной зоны. При анализе производных от спектров электронов представленных на рис. 3.12 видно, что в ряде спектров наблюдается заметное разделение вышечисленных вкладов, их соотношение различно для разных кристаллографических направлений. Положение максимума в спектрах для разных кристаллографических направлений изменяется в пределах 0,2 эВ. В центре вершины эмиттера величина поля у поверхности максимальна, то есть в направлении близком к (111). При смещении к периферии, то есть при смещении от (111) либо к (100), либо к (110) величина поля у поверхности уменьшается, что должно приводить к смещению максимума в спектрах к уровню Ферми. Сравнивая спектр III на рис. 3.11 и крайние спектры видно, что у крайних спектров максимум в спектре практически на 0,2 эВ выше.

В низкоэнергетичной части спектра электронов на уровне расположенном на 2.0 эВ ниже уровня Ферми наблюдается существенное изменение наклона. Расчеты в приближении эффективной массы дают неизменный наклон низкоэнергетичной части спектра электронов, при выбранном значении поля у поверхности. Сравнение зонной структуры Ge, приведенной в работе /29/, и расчета в приближении эффективной массы показало, что совпадение плотности состояний для этих приближений наблюдается только в пределах 0,2 эВ ниже вершины валентной зоны. Таким образом отличие экспериментальных спектров электронов от расчетных в приближении эффективной массы связано с проявлением зонной структуры Ge.

На рис. 3.13 представлены спектры, измеренные для разных значений V_a , то есть для разных значений поля у поверхности

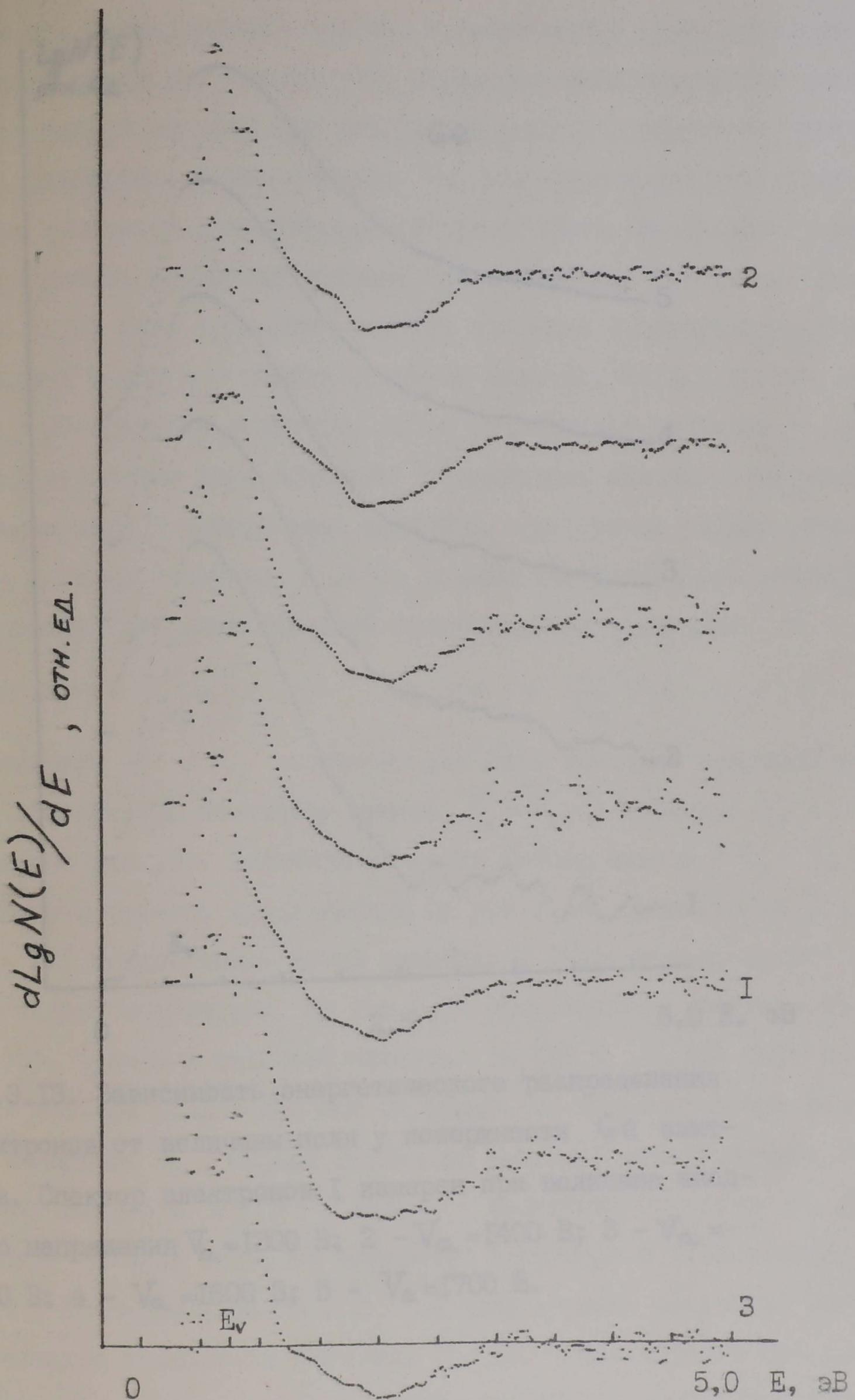


Рис. 3.12. Зависимость производной спектра электронов от кристаллографического направления (нумерация совпадает с рис. 3.11).

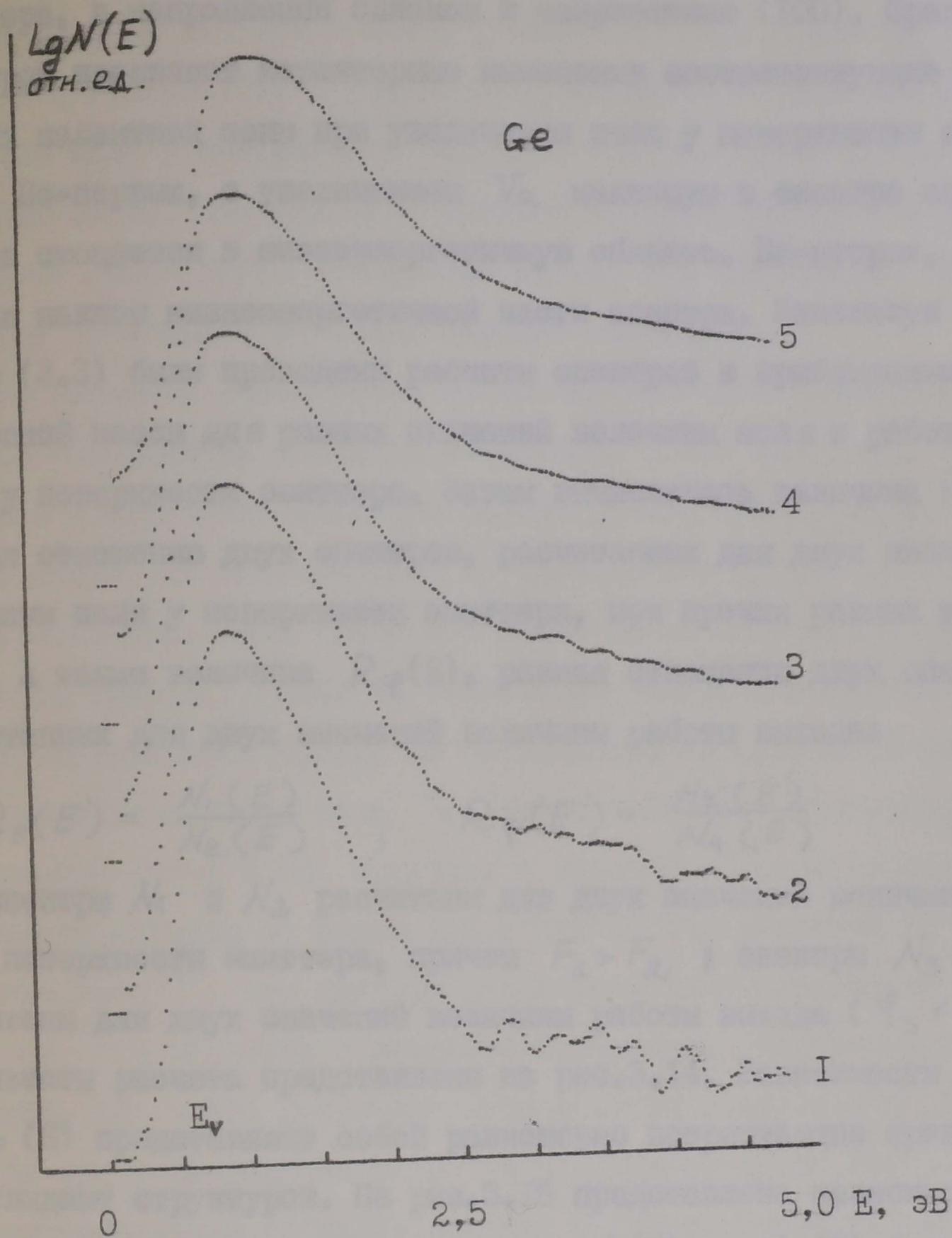


Рис.3.13. Зависимость энергетического распределения электронов от величины поля у поверхности Ge эмиттера. Спектор электронов I измерен при величине анодного напряжения $V_a = 1300$ В; 2 - $V_a = 1400$ В; 3 - $V_a = 1500$ В; 4 - $V_a = 1600$ В; 5 - $V_a = 1700$ В.

эмиттера, в направлении близком к направлению (100). Сравнение спектров проявляет характерные изменения соответствующие эмиссии из валентной зоны при увеличении поля у поверхности эмиттера. Во-первых, с увеличением V_a максимум в спектре электронов смещается в низкоэнергетичную область. Во-вторых, уменьшается наклон низкоэнергетичной части спектра. Используя выражение (3.3) были проведены расчеты спектров в приближении эффективной массы для разных значений величины поля и работы выхода у поверхности эмиттера. Затем вычислялась величина $R_F(E)$, равная отношению двух спектров, рассчитанных для двух значений величины поля у поверхности эмиттера, при прочих равных условиях. А также величина $R_\varphi(E)$, равная отношению двух спектров, рассчитанных для двух значений величины работы выхода:

$$R_F(E) = \frac{N_1(E)}{N_2(E)}, \quad R_\varphi(E) = \frac{N_3(E)}{N_4(E)}$$

где спектры N_1 и N_2 рассчитаны для двух значений величины поля у поверхности эмиттера, причем $F_1 > F_2$; спектры N_3 и N_4 рассчитаны для двух значений величин работы выхода ($\varphi_3 < \varphi_4$). Результаты расчета представлены на рис. 3.14. Зависимости $R_F(E)$ и $R_\varphi(E)$ представляют собой равномерно возрастающие кривые и не обладают структурой. На рис. 3.16 представлена зависимость $R_F^{\exists}(E)$, причем в качестве спектра $N_1(E)$ и $N_2(E)$ были выбраны спектры представленные на рис. 3.13, измеренные при разных значениях V_a . Первой кривой на рис. 3.16 соответствует отношение спектров N_5/N_4 , второй - отношение спектров N_4/N_3 . Обращает на себя внимание появление структуры в этих зависимостях. Во-первых, начиная с 2 эВ ниже вершины валентной зоны наблюдается уменьшение величины $R_F^{\exists}(E)$. Таким образом при увеличении поля у поверхности эмиттера изменение низкоэнергетичной части спектра существенно отличается от приближения эффективной массы. Во-вторых, первый максимум, расположенный в окрес-

тности вершины валентной зоны, уменьшается при переходе от кривой 1 к 2 (рис.3.16). С увеличением анодного напряжения увеличивается поле у поверхности эмиттера и уменьшается исходный загиб зоны вверх, так как поле полевой эмиссии приводит к появлению загиба зоны вниз. Уменьшение загиба зон приводит к относительному уменьшению величины первого максимума.

Практически любой серии измерения спектров предшествует очистка поверхности эмиттера десорбцией полем для того, чтобы убрать с поверхности эмиттера адсорбируемые атомы. На рис.3.15 представлены две ВАХ. Переход от одной ВАХ к другой происходит самопроизвольно. Если после десорбции полем измерять ВАХ, то получится прямая 1. Если не выключать анодное напряжение и оставить на некоторое время, то наблюдается самопроизвольное возрастание эмиссионного тока I_a . Через некоторое время нарастание заканчивается и ВАХ приходит к прямой 2. Время за которое происходит переход от одной ВАХ к другой определяется величиной анодного тока I_a при котором начинается самопроизвольное нарастание. Эта величина в процессе нарастания поддерживается постоянной, для этого постепенно уменьшается анодное напряжение. Так при токе порядка $5 \cdot 10^{-8}$ А переход от одной ВАХ к другой осуществляется за время порядка 5 минут. Скорость нарастания увеличивается со временем. Однако после достижения определенной величины нарастание резко прекращается. Уменьшение начального эмиссионного тока I_a с которого начинается переход приводит к увеличению времени нарастания. Однако процесс нарастания протекает существенно быстрее, чем минимальное время необходимое для записи спектра. Поэтому в начале не удалось записать два спектра до и после нарастания, для того чтобы их сравнить и определить причины. Оказалось, что для того чтобы предотвратить процесс нарастания анодного тока, достаточно охладить эмиттер до 200 К.

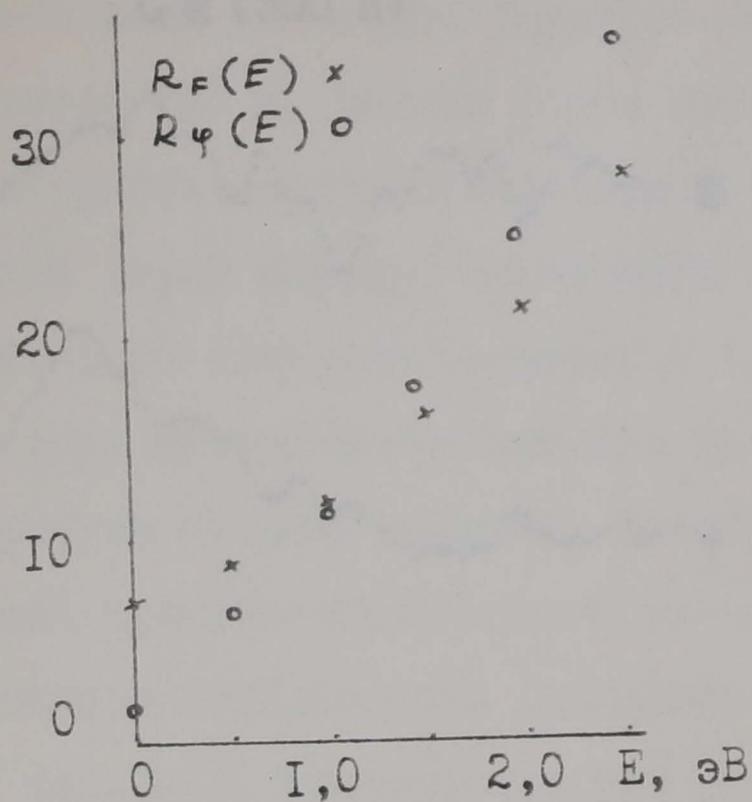


Рис.3.14. Расчетный структурный фактор.
 ($F_1 = 0,7 \cdot 10^7$ В/см, $F_2 = 0,6 \cdot 10^7$ В/см; $\psi_3 = 5,3$ эВ, $\psi_4 = 5,5$ эВ)
 F - поле у поверхности эмиттера; ψ - величина работы выхода.

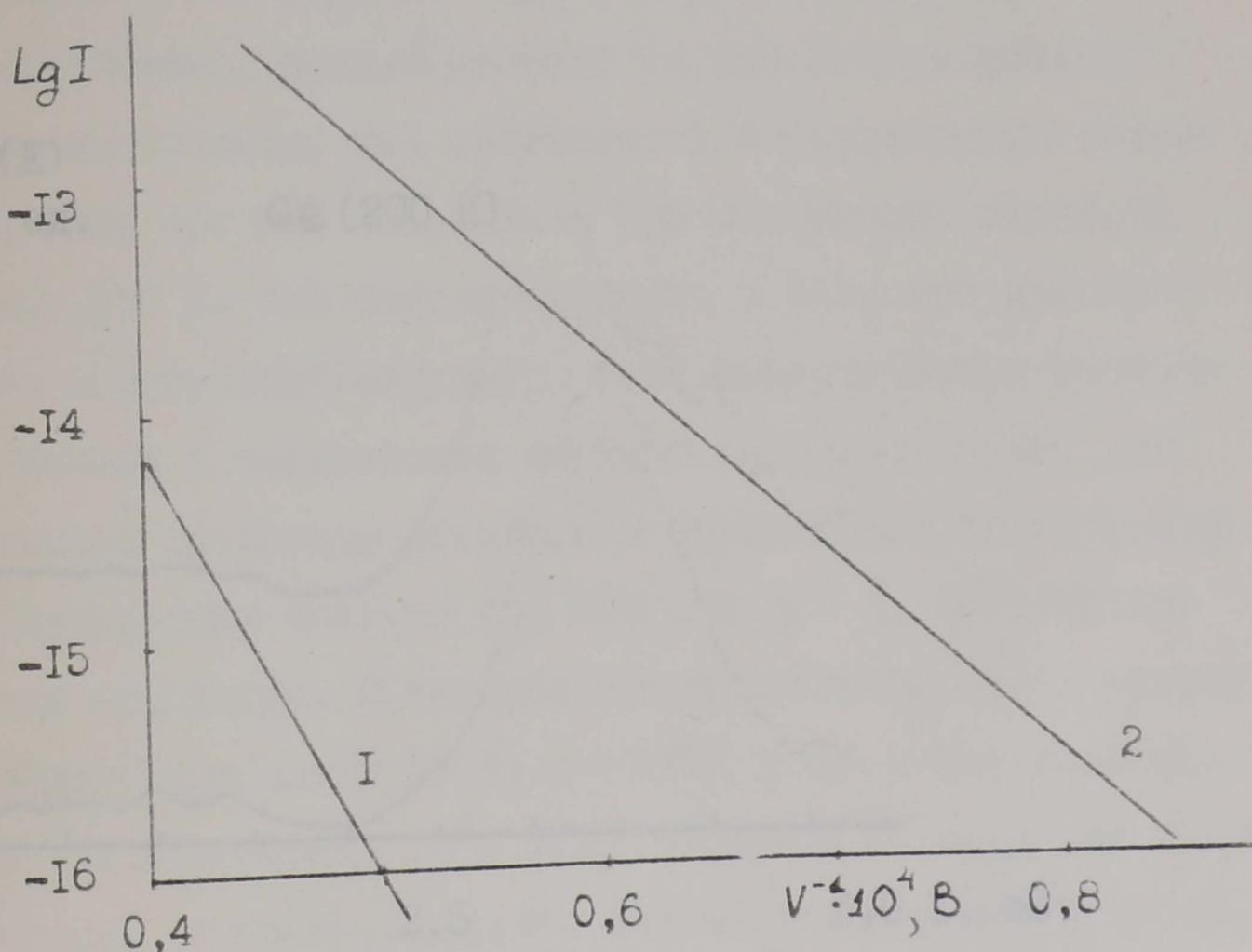


Рис.3.15. Вольтамперные характеристики.

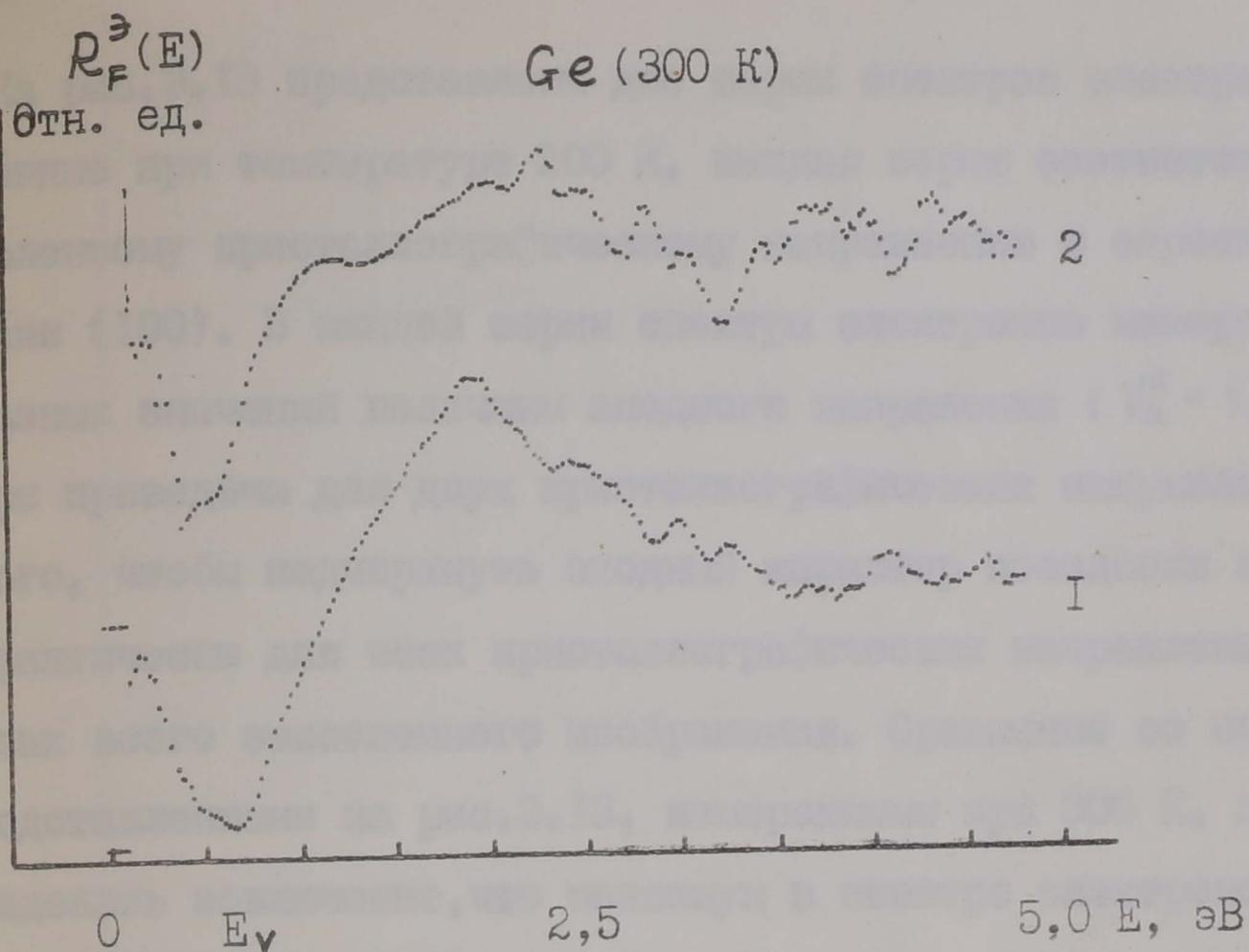


Рис.3.16. Структурный фактор.

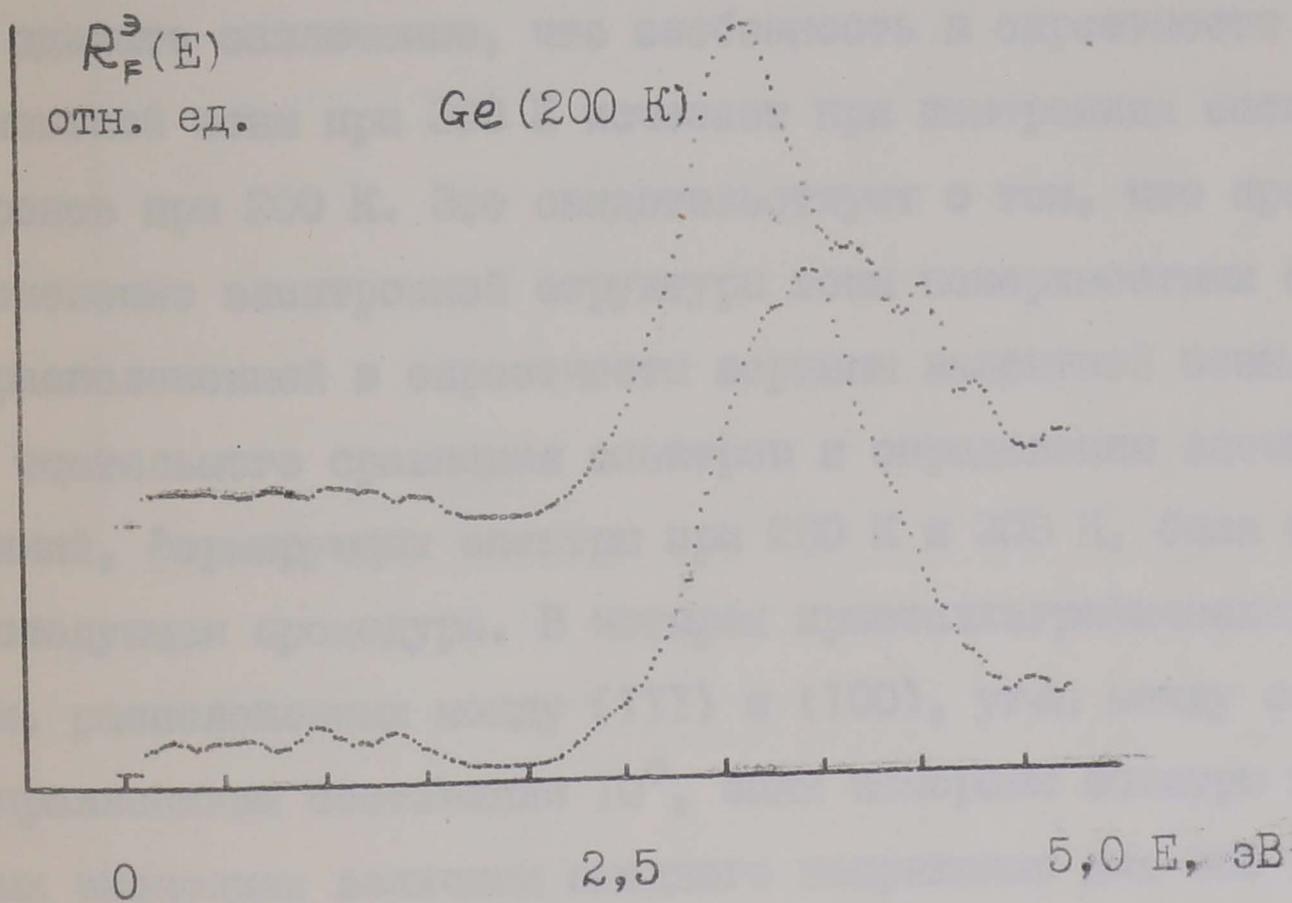


Рис.3.17. Структурный фактор.

На рис.3.16 представлены две серии спектров электронов измеренные при температуре 200 К, каждая серия соответствует определенному кристаллографическому направлению в окрестности грани (100). В каждой серии спектры электронов измерялись для разных значений величины анодного напряжения ($V_a^1 < V_a^2 < V_a^3$). Спектры приведены для двух кристаллографических направлений для того, чтобы подчеркнуть сходный характер поведения спектров практически для всех кристаллографических направлений в пределах всего эмиссионного изображения. Сравнение со спектрами представленными на рис.3.13, измеренными при 300 К, позволяют сделать заключение, что максимум в спектре электронов для 200 К (ВАХ 2) смещается в низкоэнергетичную область существенно с увеличением анодного напряжения V_a , чем в спектрах электронов, измеренных при 300 К. На рис.3.17 представлена зависимость $R_F^{\text{э}}(E)$ для двух кристаллографических направлений в окрестности грани (100), угол между которыми составляет 10° . Сравнивая зависимости, представленные на рис.3.16 и рис.3.17 можно сделать заключение, что особенность в окрестности вершины валентной зоны при 300 К исчезает при измерениях спектров электронов при 200 К. Это свидетельствует о том, что происходит изменение электронной структуры зоны поверхностных состояний, расположенной в окрестности вершины валентной зоны. Для более тщательного сравнения спектров и определения электронных состояний, формирующих спектры при 200 К и 300 К, была проделана следующая процедура. В четырех кристаллографических направлениях, расположенных между (111) и (100), углы между соседними направлениями составляли 10° , были измерены спектры при одинаковых значениях величины анодного напряжения для 300 К и 200 К. Для каждой температуры вычислялась зависимость:

$$R_{KH} = \frac{N_i(E)}{N_{(111)}(E)}, \quad i = 1, 2, 3$$

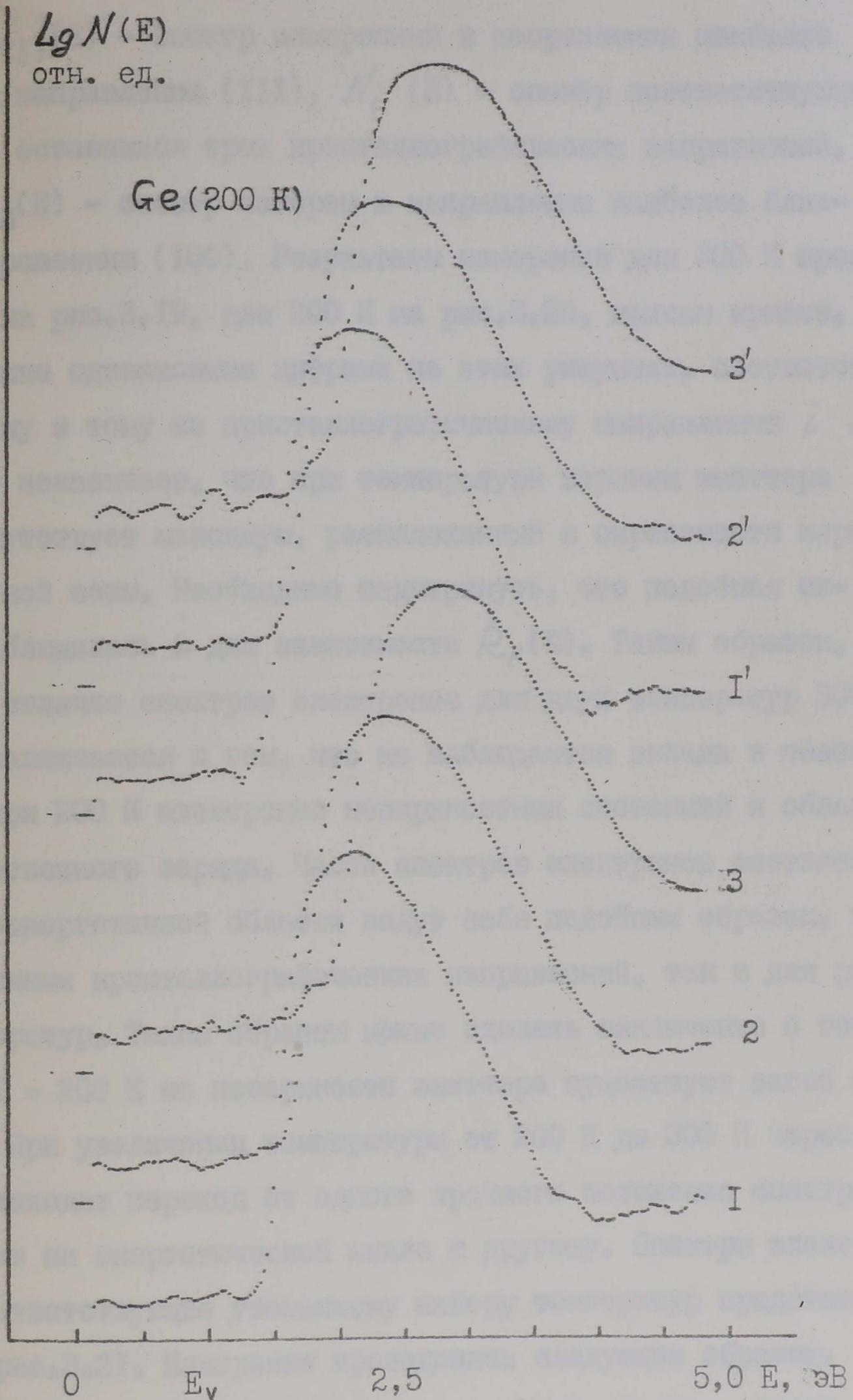


Рис.3.18. Зависимость энергетического распределения электронов полевой эмиссии от величины поля у поверхности Ge эмиттера ($V_a^1 = 2360$ В, $V_a^2 = 2460$ В, $V_a^3 = 2560$ В), спектры I', 2', 3' и I, 2, 3 измерены в двух близких кристаллографических направлениях в окрестности грани (100).

где, $N_{(III)}(E)$ - спектр измеренный в направлении наиболее близком к направлению (III), $N_i(E)$ - спектр соответствующий одному из оставшихся трех кристаллографических направлений, причем $N_3(E)$ - спектр измерен в направлении наиболее близком к направлению (100). Результаты измерений для 300 К представлены на рис.3.19, для 200 К на рис.3.20, причем кривые, обозначенные одинаковыми цифрами на этих рисунках, соответствуют одному и тому же кристаллографическому направлению i .

Сравнение показывает, что при температуре вершины эмиттера 200 К отсутствует максимум, расположенный в окрестности вершины валентной зоны. Необходимо подчеркнуть, что подобная ситуация наблюдалась и для зависимости $R_F(E)$. Таким образом, основное отличие спектров электронов для двух температур 300 К и 200 К заключается в том, что не наблюдается вклада в полевую эмиссию при 200 К электронов поверхностных состояний и области пространственного заряда. Части спектров электронов соответствующие низкоэнергетичной области ведут себя подобным образом, как для различных кристаллографических направлений, так и для разных температур. Таким образом можно сделать заключение о том, что для $T = 200$ К на поверхности эмиттера существует загиб зоны вниз. При увеличении температуры от 200 К до 300 К через 20 К происходит переход от одного крайнего положения спектра электронов на энергетической шкале к другому. Спектры электронов соответствующие указанному набору температур представлены на рис.3.21. Измерения проводились следующим образом.

Вначале, при полностью залитом дьюаре жидким азотом, после того как установилась температура основания эмиттера, равная 200 К, измерялся спектр электронов I. Затем, по мере того, как система охлаждения отогревалась и температура основания эмиттера увеличивалась на 20 К, производилось измерение следующего спектра электронов. Для каждой температуры U_a выбиралось

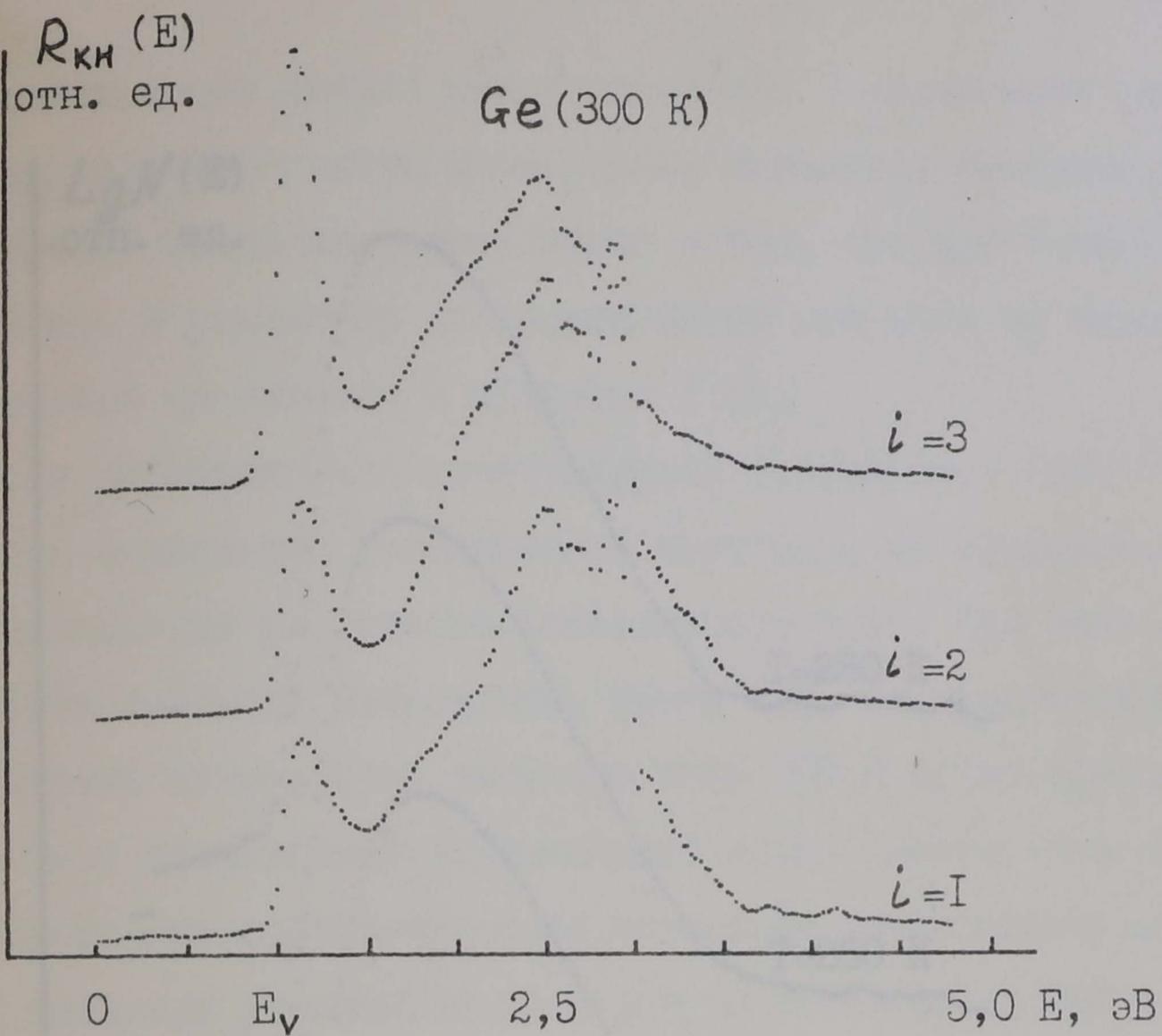


Рис.3.19. Структурный фактор

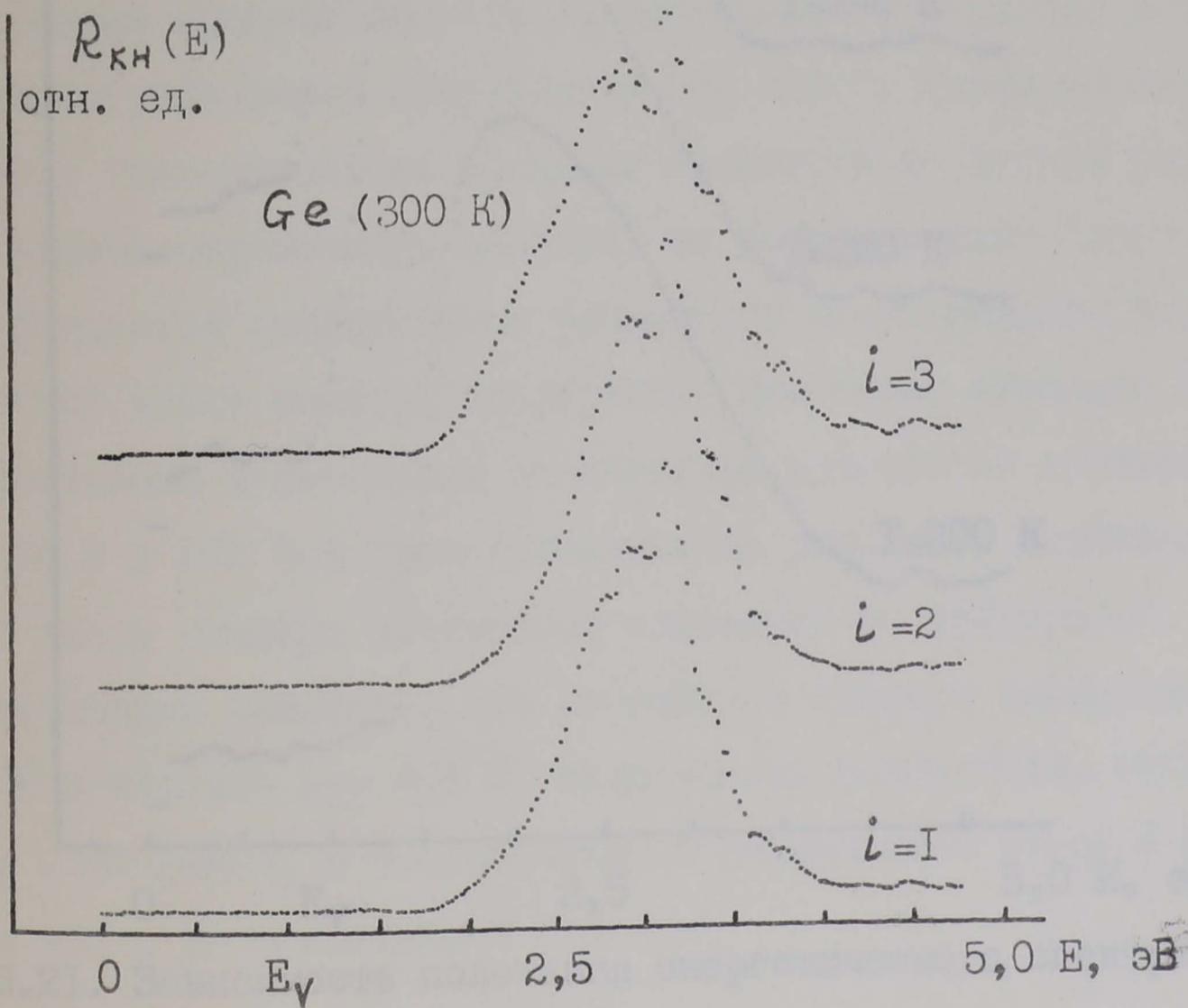


Рис.3.20. Структурный фактор.

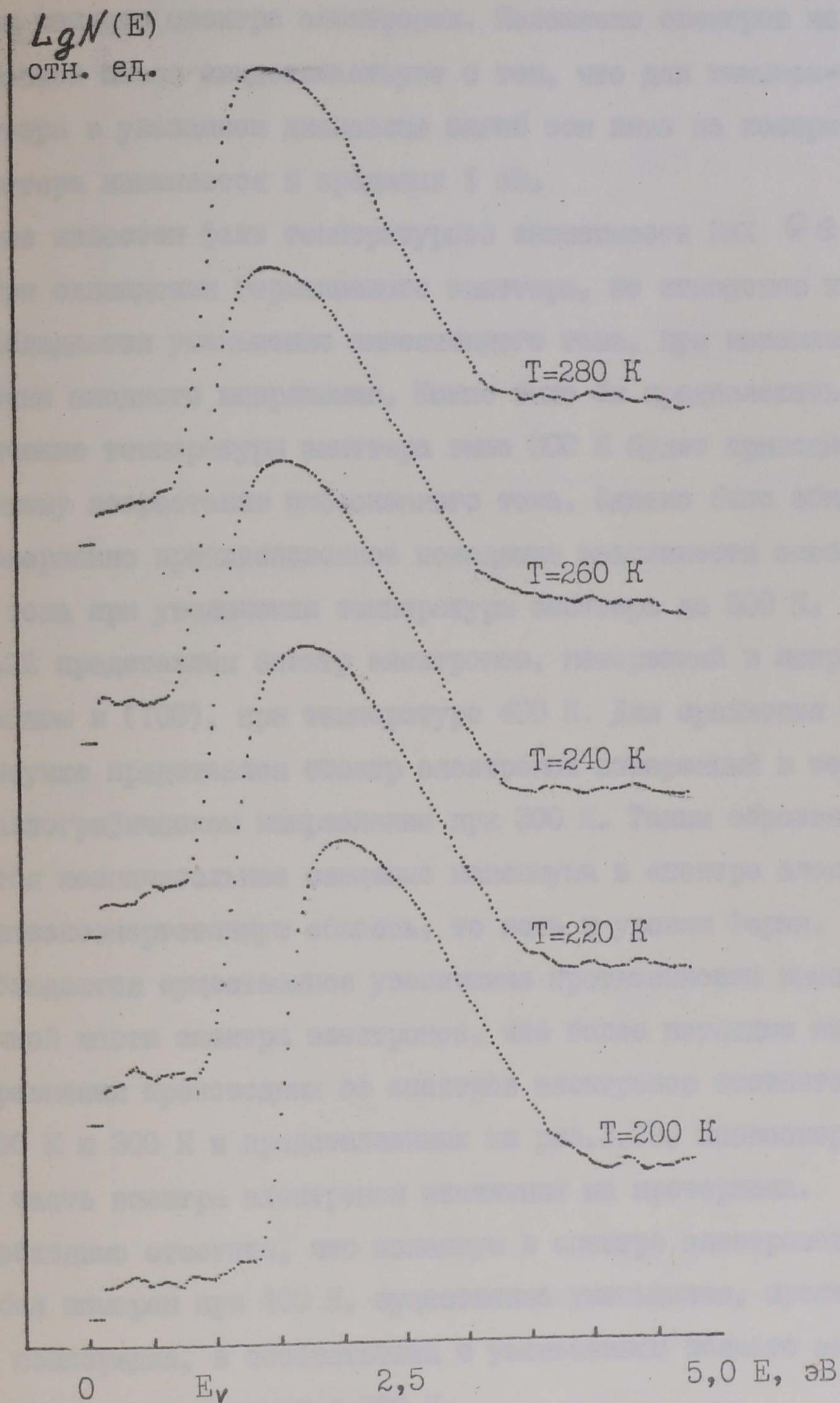


Рис.3.21. Зависимость положения энергетического спектра электронов от температуры эмиттера.

таким образом, чтобы полный эмиссионный ток I_a оставался неизменным для каждого спектра электронов. Положение спектров на энергетической шкале свидетельствует о том, что для температуры эмиттера в указанном диапазоне загиб зон вниз на поверхности эмиттера изменяется в пределах 1 эВ.

Хорошо известен факт температурной зависимости ВАХ Ge р-типа. При охлаждении германиевого эмиттера, по отношению к 300 К, наблюдается уменьшение эмиссионного тока, при неизменном значении анодного напряжения. Можно было бы предположить, что увеличение температуры эмиттера выше 300 К будет приводить к дальнейшему возрастанию эмиссионного тока. Однако было обнаружено совершенно противоположное поведение зависимости эмиссионного тока при увеличении температуры эмиттера до 500 К. На рис. 3.22 представлен спектр электронов, измеренный в направлении близком к (100), при температуре 400 К. Для сравнения на том же рисунке представлен спектр электронов измеренный в том же кристаллографическом направлении при 300 К. Таким образом наблюдается незначительное смещение максимума в спектре электронов в высокоэнергетичную область, то есть к уровню Ферми. Также наблюдается существенное увеличение протяженности высокоэнергетичной части спектра электронов, что более наглядно видно при сравнении производных от спектров электронов соответствующих 400 К и 300 К и представленных на рис. 3.23. Низкоэнергетичная часть спектра электронов изменений не претерпела. Также необходимо отметить, что максимум в спектре электронов, который был измерен при 400 К, существенно уменьшился, практически на полпорядка, в соответствии с уменьшением полного эмиссионного тока, по сравнению с 300 К.

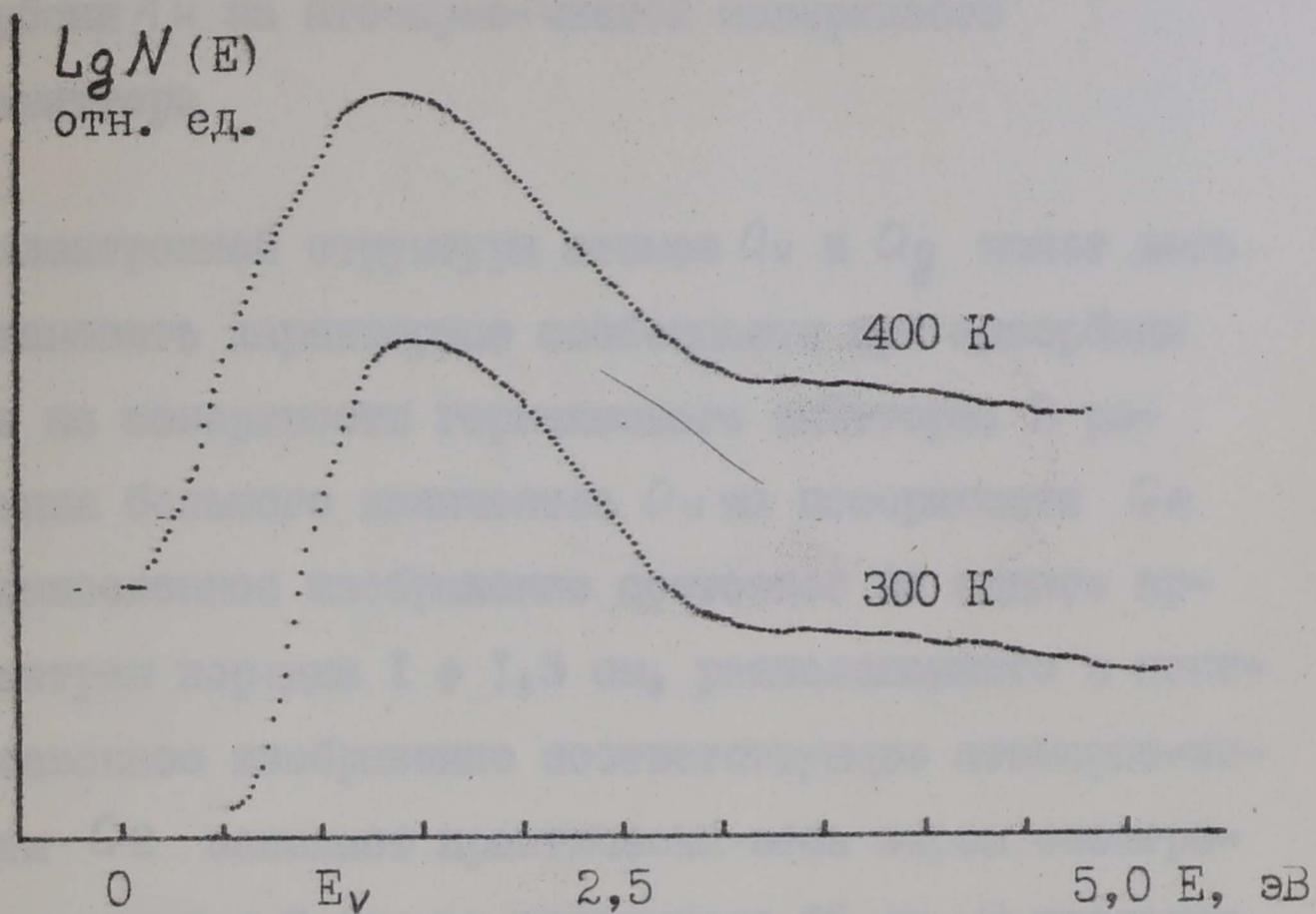


Рис.3.22. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии *Ge*.

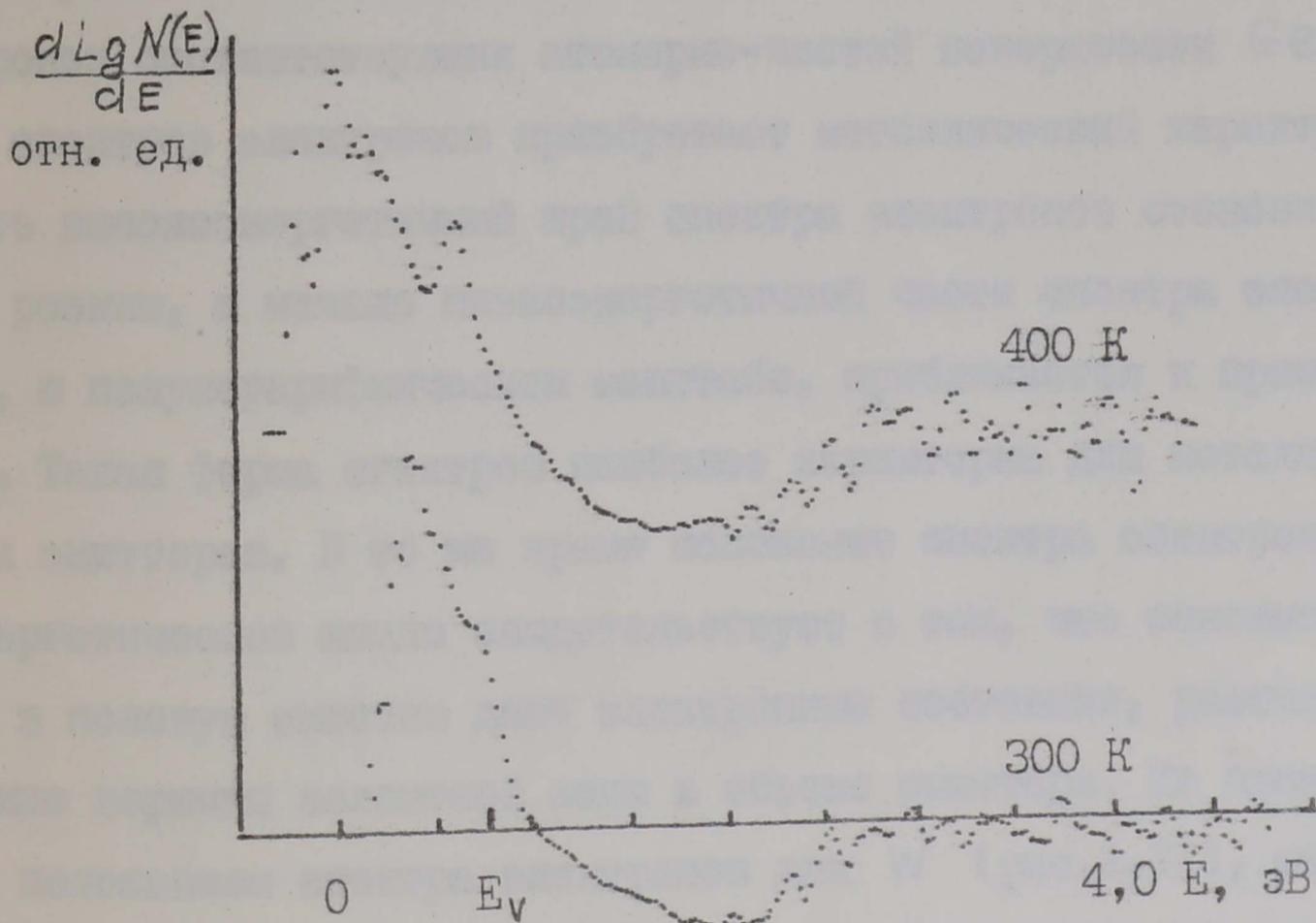


Рис.3.23. Первая производная спектра электронов.

3.2. Адсорбция Au на атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера

Схожесть электронной структуры атомов Au и Ag может дать возможность установить характерные особенности при адсорбции данных металлов на поверхности германиевого эмиттера. В результате напыления большого количества Au на поверхности Ge было получено эмиссионное изображение состоящее из одного яркого пятна диаметром порядка $1 \pm 1,5$ см, расположенного в центре экрана. Эмиссионное изображение соответствующее атомарно-чистой поверхности Ge занимает практически весь экран спектрометра, то есть характерный размер составляет 10 см. В пределах этого пятна были измерены спектры электронов, а также измерения проводились в окрестности пятна, то есть в более темных местах эмиссионного изображения. Спектры электронов представлены на рис. 3.24. Наблюдается существенное отличие от спектров электронов соответствующих атомарно-чистой поверхности Ge , форма спектров электронов приобретает металлический характер. То есть высокоэнергетичный край спектра электронов становится более резким, а начало низкоэнергетичной части спектра электронов, в полулогарифмическом масштабе, приближается к прямой линии. Такая форма спектров наиболее характерна для металлических эмиттеров. В то же время положение спектра электронов на энергетической шкале свидетельствует о том, что основной вклад в полевую эмиссию дают электронные состояния, расположенные ниже вершины валентной зоны в объеме эмиттера. Из сравнения с положением спектра электронов для W (рис. 2.11), можно сделать заключение, что даже для таких покрытий еще не сформировалась объемная зонная структура Au .

При адсорбции Au вначале покрытия составляли несколько монослоев, затем десорбцией полем осуществлялась очистка верши-

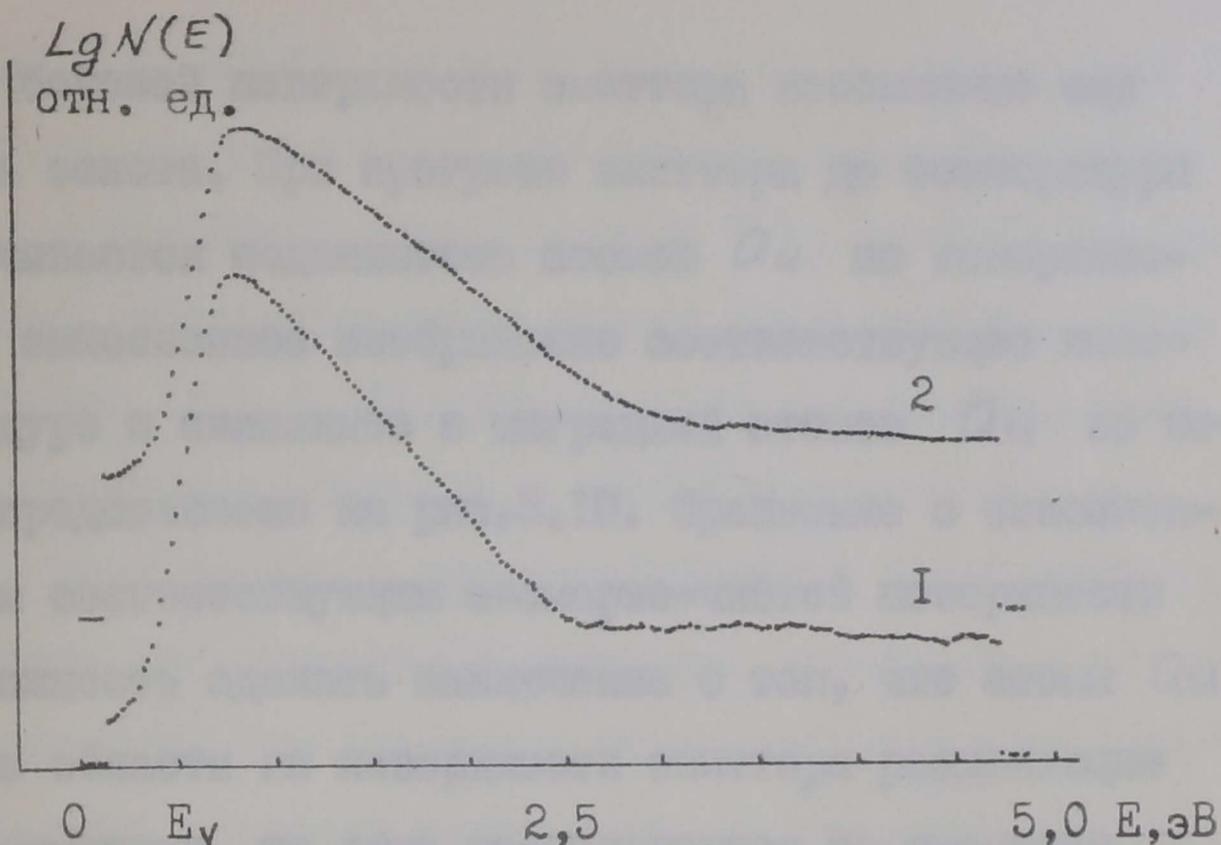


Рис.3.24. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии при адсорбции Au на атомарно-чистой поверхности Ge . Спектр электронов I измерен в окрестности яркого пятна на эмиссионном изображении, спектр электронов 2 измерен в пределах яркого пятна.

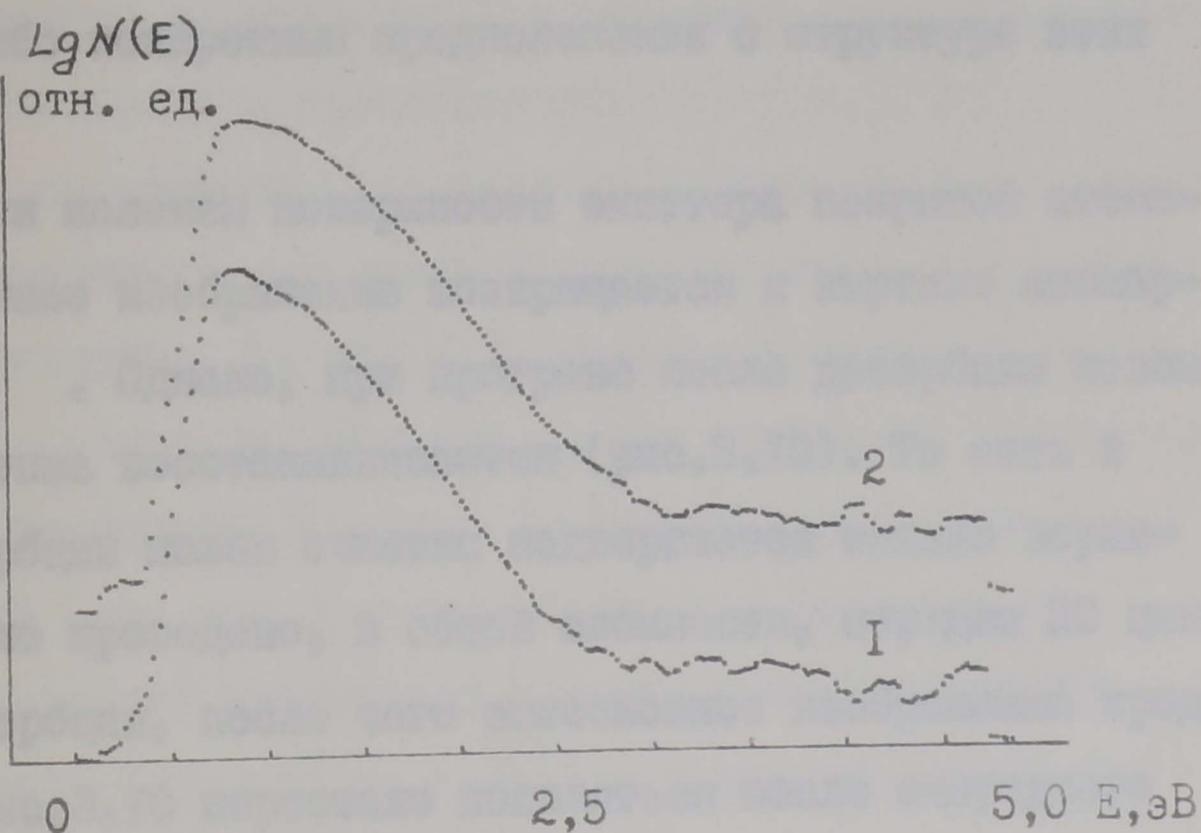


Рис.3.25. Зависимость спектров электронов от кристаллографического направления в окрестности грани (III) при субмонослойном покрытии Au на атомарно-чистой поверхности Ge после прогрева до 400 К.

ны эмиттера. На боковой поверхности эмиттера несомненно еще оставалась часть золота. При прогреве эмиттера до температуры 450-500 К увеличивается подвижность атомов Au по поверхности. Характерное эмиссионное изображение соответствующее вышеописанной процедуре и связанное с миграцией атомов Au по поверхности Ge представлено на рис. 3.10. Сравнение с эмиссионным изображением соответствующим атомарно-чистой поверхности Ge дает возможность сделать заключение о том, что атомы Au стремятся занять области на поверхности эмиттера разделяющие грани высокой симметрии, то есть располагаются на границах раздела. Несмотря на то, что часть эмиссионного изображения закрыта тенью от манипулятора, симметрия расположения областей адсорбции достаточно хорошо просматривается. Обращает на себя внимание то, что эмиссионная картина состоит из подобных эллипсоидальных образований. Однако на данном этапе трудно сделать какие-либо конкретные предположения о структуре этих образований.

При дербции полем поверхности эмиттера покрытой атомами Au эмиссионное изображение возвращается к картине атомарно-чистого Ge . Однако, при прогреве после десорбции полем эмиссионная картина восстанавливается (рис. 3.10). То есть в результате десорбции полем очистки подвергается только вершина эмиттера. Было проведено, в общей сложности, порядка 20 циклов прогрев-десорбция, после чего эмиссионное изображение представленное на рис. 3.10 перестало появляться после очередного прогрева. Это свидетельствует о том, что на протяжении данной процедуры атомы Au при прогреве мигрировали к вершине эмиттера. Таким образом можно сделать заключение, что удалось очистить существенно большую окрестность вершины эмиттера, чем это позволяет сделать просто десорбция полем.

На рис. 3.27 и рис. 3.28 представлены спектры электронов в двух рядом расположенных точках поверхности эмиттера (кристаллографические направления отличаются на 1°). Область на поверхности эмиттера, соответствующая данным направлениям, обозначена на фотографии (рис. 3.10). Для каждого направления были измерены серии спектров электронов с изменением анодного напряжения. В этих двух сериях в низкоэнергетичной части спектра электронов является дополнительный максимум, связанный с резонансным тунелированием. Для указанных кристаллографических направлений зависимость спектров электронов от анодного напряжения измерялась в существенно большей области изменения U_a , чем указано на рис. 3.27. Однако, при анодных напряжениях меньших, чем минимальное для серии спектров электронов, приведенных на рис. 3.27 и рис. 3.28, поведение спектров одинаково и поэтому на рис. 3.26 представлена серия спектров, соответствующая кристаллографическому направлению I и являющаяся продолжением серии спектров электронов, представленных на рис. 3.27. На рис. 3.26 спектры электронов представлены в полулогарифмическом масштабе, в традиционной для полевой эмиссии форме, что облегчает сравнение спектров. На рис. 3.27 спектры электронов представлены в обычном масштабе, так как на них структура проявляется явно. Спектр электронов I на рис. 3.26 совпадает со спектром 2 на рис. 3.27, то есть эти спектры электронов измерены при одном значении анодного напряжения и в одном кристаллографическом направлении. Обращает на себя тот факт, что изменение положения дополнительного пика отличается от ожидаемого. Сравнение спектров 2 и 3 (рис. 3.27) показывает, что с увеличением U_a дополнительный пик перемещается вверх по энергии, в противоположность ожидаемому из теоретического рассмотрения смещению вниз. Подобное поведение может быть объяснено, если учесть, что дополнительный пик является результатом тунелиро-

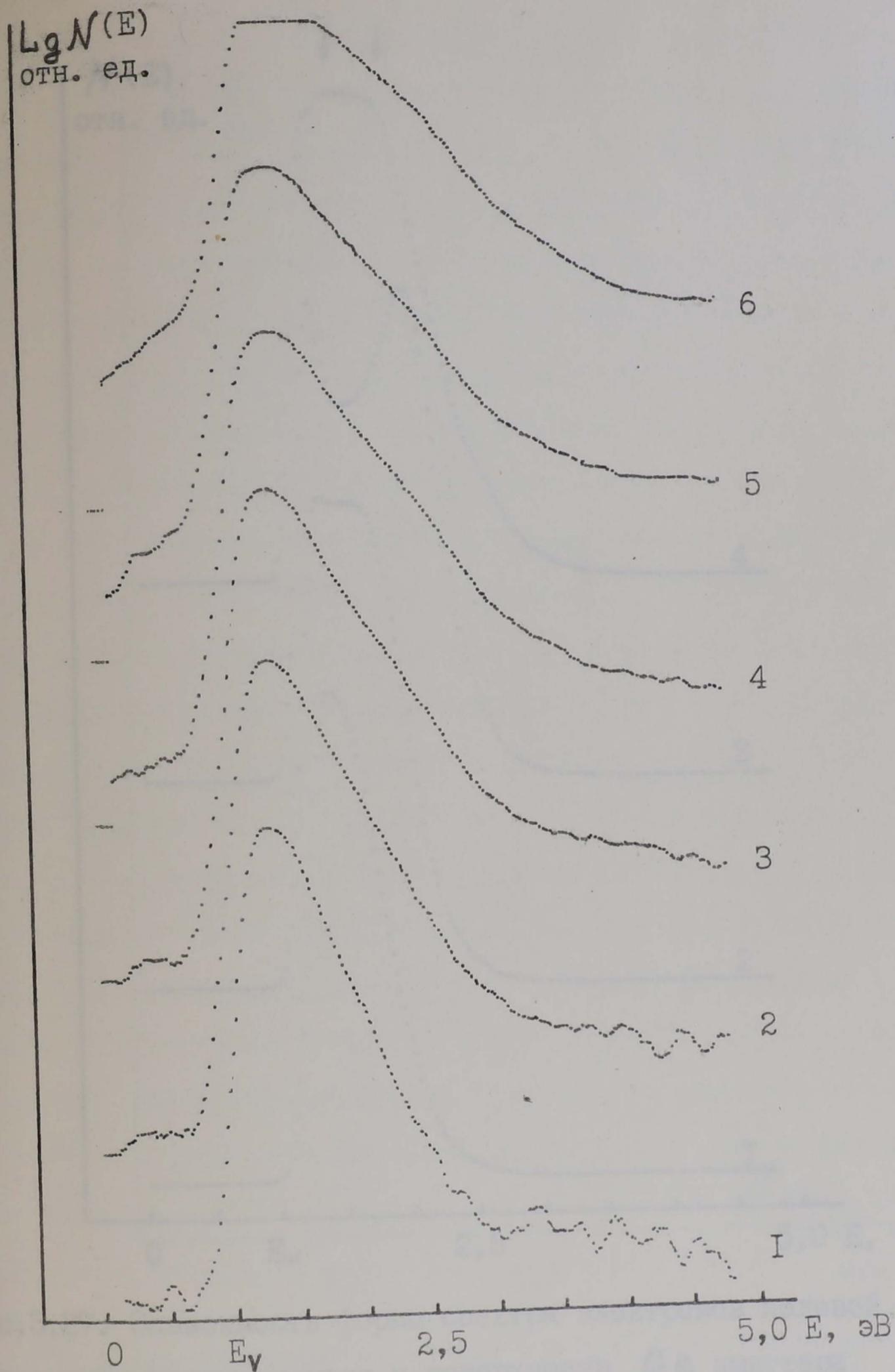


Рис.3.26. Зависимость формы спектра электронов полевой эмиссии от величины поля у поверхности Ge эмиттера при субмонослойном покрытии Au .

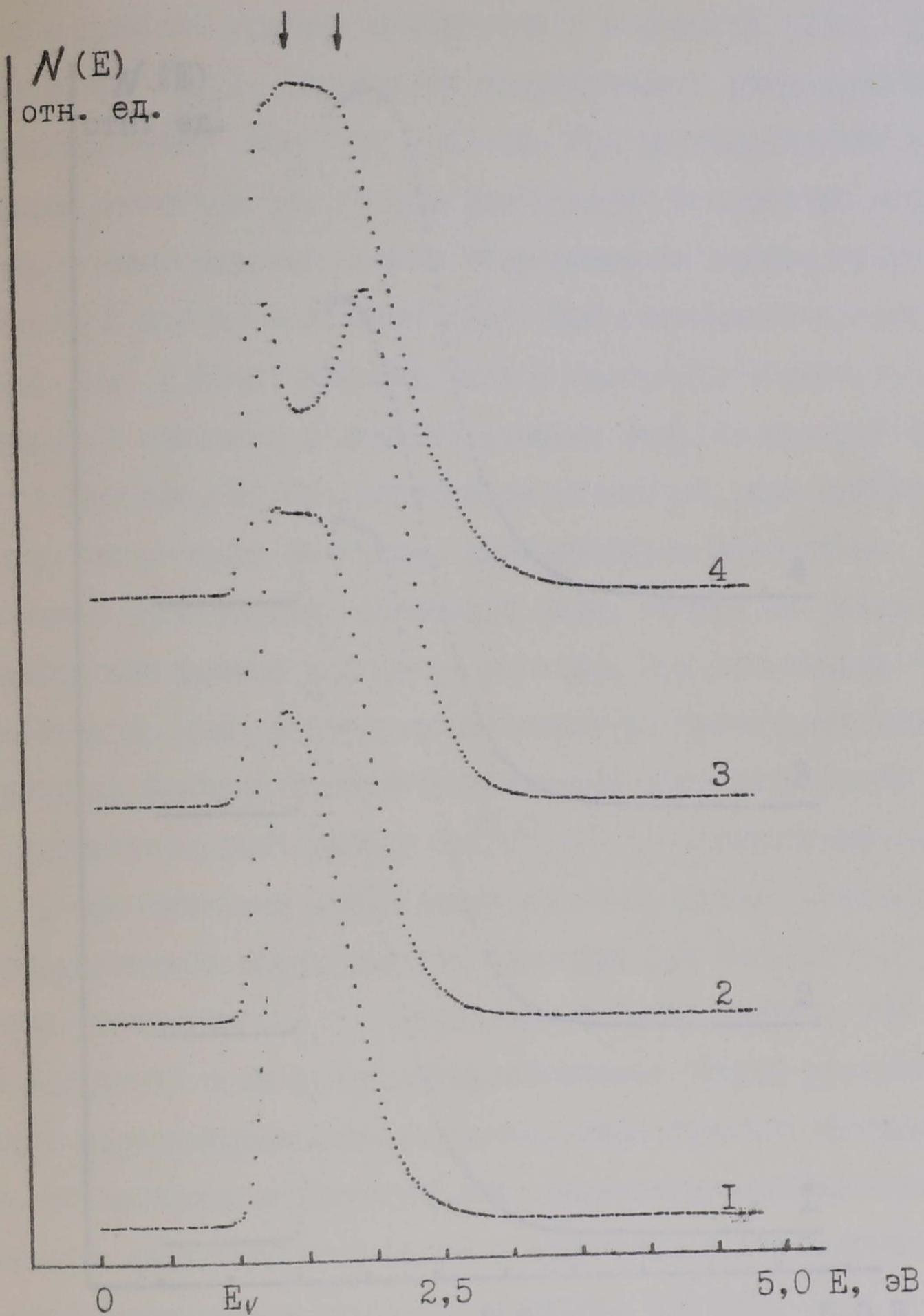


Рис.3.27. Зависимость формы спектра электронов полевой эмиссии от величины поля у поверхности Ge эмиттера при субмонослойном покрытии Au.

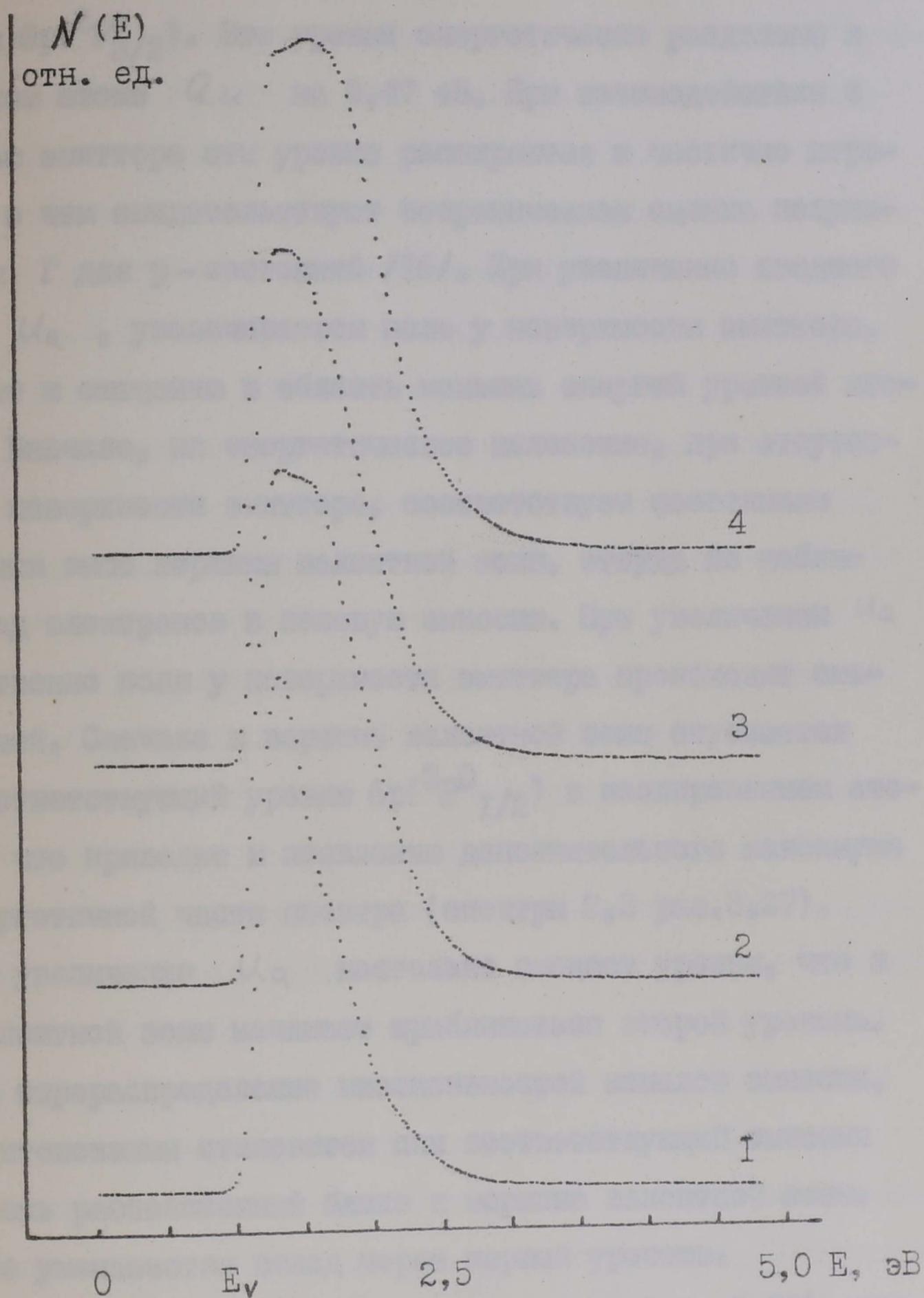


Рис.3.28. Зависимость формы спектра электронов полевой эмиссии от величины поля у поверхности Ge эмиттера при субмонослойном покрытии Au .

вания через двойной уровень возбужденных состояний атома Au : $6p(^2P_{1/2}^0)$ и $6p(^2P_{3/2}^0)$. Эти уровни энергетически разделены в изолированном атоме Au на 0,47 эВ. При взаимодействии с поверхностью эмиттера эти уровни расширяются и частично перекрываются, о чем свидетельствует теоретическая оценка полуширины уровня Γ для p -состояний [16]. При увеличении анодного напряжения U_a , увеличивается поле у поверхности эмиттера, что приводит к смещению в область меньших энергий уровней атома Au . Вначале, их энергетическое положение, при отсутствии поля у поверхности эмиттера, соответствует состояниям расположенным выше вершины валентной зоны, откуда не наблюдается вклад электронов в полевую эмиссию. При увеличении U_a и соответственно поля у поверхности эмиттера происходит смещение уровней. Сначала к вершине валентной зоны опускается уровень соответствующий уровню $6p(^2P_{1/2}^0)$ в изолированном атоме Au , что приводит к появлению дополнительного максимума в низкоэнергетичной части спектра (спектры 2, 3 рис. 3.27).

Дальнейшее увеличение U_a настолько смещает уровни, что к вершине валентной зоны начинает приближаться второй уровень. Происходит перераспределение интенсивностей каналов эмиссии, наиболее интенсивным становится пик соответствующий эмиссии через уровень расположенный ближе к вершине валентной зоны. На его фоне уменьшается вклад через первый уровень.

При переходе от одного спектра к другому (рис. 3.26) анодное напряжение изменяется всего на 50 В, а по величине U_a порядка 1500 В, то есть относительное изменение величины поля у поверхности эмиттера составляет всего около 3%. При переходе от спектра 6 к спектру 5 дополнительный пик исчезает, то есть уровень атома Au переместился в область выше вершины валентной зоны. В таком положении влияние данного уровня заключается в том, что он определяет наклон низкоэнергетичной

части спектра и величину максимума.

При изменении кристаллографического направления на Γ^0 участки на поверхности эмиттера, которые наблюдаются через входную диафрагму спектрометра не перекрываются, так как раствор телесного угла, который вырезает входная диафрагма, составляет $0,5^\circ$. То есть элементы поверхности эмиттера соответствующие рис.3.27 и рис.3.28 не перекрываются, а сравнение спектров электронов, приведенных на этих рисунках, свидетельствует о том, что форма спектров существенно зависит от кристаллографического направления. В основном отличие заключается в том, что появляющиеся особенности для этих двух кристаллографических направлений отличаются по величине.

На рис.3.29 представлены два спектра электронов, измеренные при температурах эмиттера 300 К и 450 К. С увеличением температуры эмиттера положение дополнительного пика изменяется, его центр смещается вверх по энергетической шкале. В настоящее время пока трудно сделать заключение о том, какой именно параметр резонансного тунелирования отвечает за такое изменение. Наиболее вероятным является изменение расстояния атома адсорбата от поверхности эмиттера, что приводит к уменьшению смещения соответствующих уровней под действием поля.

Обозначим через S элемент поверхности, с которого электроны проходят через входную диафрагму спектрометра. Обычно [34] это площадь величиной $30 \times 30 \text{ \AA}$. В случае металлических эмиттеров достаточно хорошо отработана методика вычисления площади S . В начале по ВАХ определяется радиус эмиттера, а затем увеличение, измеряя расстояние на эмиссионном изображении между точками соответствующими двум кристаллографическим направлениям, которые отличаются на 60° . Отношение данной величины к радиусу эмиттера определяет увеличение. Так как параметры входной диафрагмы спектрометра известны, то несложный расчет дает воз-

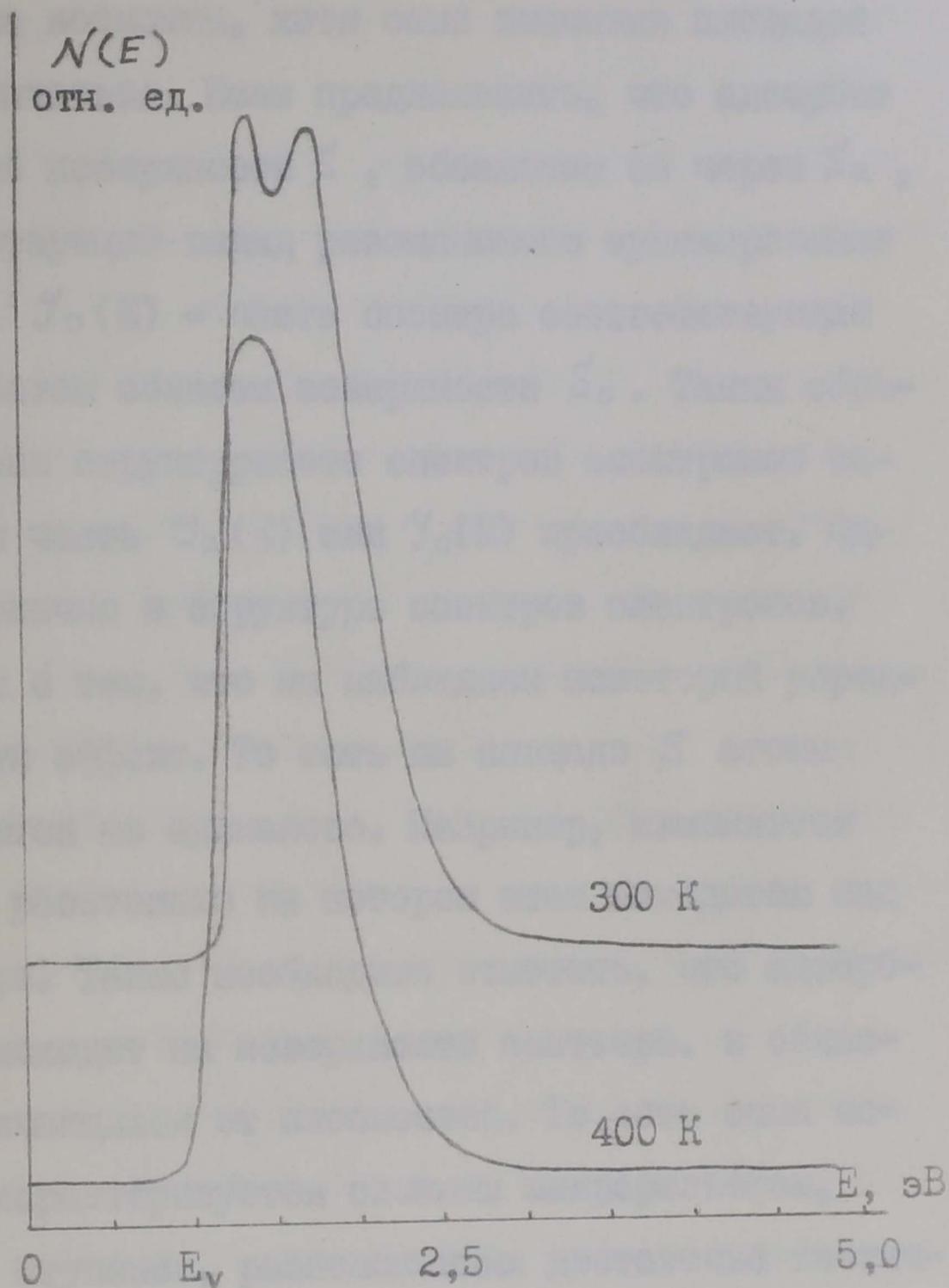


Рис.3.29. Изменение положения особенности в спектре электронов, связанной с резонансным тунелированием через $6p$ уровни атома Au , при увеличении температуры от 300 К до 400 К.

возможность определить \mathcal{S} . Для полупроводниковых эмиттеров подобная процедура пока не возможна, хотя сами значения площадей не должны сильно отличаться. Если предположить, что адсорбат занимает только часть поверхности \mathcal{S} , обозначим ее через \mathcal{S}_a , то $\mathcal{Y}_a(E)$ - соответствующий вклад резонансного тунелирования в измеряемый спектр. $\mathcal{Y}_0(E)$ - часть спектра соответствующая невозмущенной адсорбатом области поверхности \mathcal{S}_0 . Таким образом проявление степени структурности спектров электронов зависит от того, какая часть $\mathcal{Y}_a(E)$ или $\mathcal{Y}_0(E)$ преобладает. Однако, наблюдаемые отличия в структуре спектров электронов, могут быть связаны и с тем, что мы наблюдаем некоторый усредненный по поверхности эффект. То есть на площади \mathcal{S} атомы адсорбата располагаются не одинаково. Например, изменяется параметр d , то есть расстояние на котором атом находится над поверхностью эмиттера. Также необходимо отметить, что адсорбция атомов Au происходит на поверхности эмиттера, в областях существенно отличающихся от плоскостей. То есть сама поверхность эмиттера характеризуется сложным микрорельефом, скорее всего в виде ступенек, расположенных достаточно хаотично. Это также может приводить к изменению параметров системы $Ge-Au$. Таким образом детальный анализ резонансного тунелирования пока затруднен. Необходимо учитывать, что теория резонансного тунелирования, разработанная для адсорбции металлов на поверхности металлических эмиттеров, рассматривает тунелирование через отдельные изолированные атомы. Возможно, что при определенном количестве Au атомов на поверхности Ge начинают образовываться двумерные системы с электронной структурой отличной от структуры изолированных атомов. Также пока не ясно в чем заключается специфика резонансного тунелирования при адсорбции металлов на поверхности полупроводникового эмиттера.

3.3. Адсорбция Ag на атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера

Адсорбция Ag на поверхности Ge эмиттера осуществлялась фронтальным напылением. Для этого эмиттер поворачивается к кондуктору с источниками. Источники предварительно обезгаживались с закрытой заслонкой, ток обезгаживания постепенно увеличивался до величины на $0,3 \pm 0,4$ А меньшей, чем значение при котором было зафиксировано начало распыления Y_n . После того, как на этом этапе обезгаживания источника, вакуум в установке становился не хуже $1 \cdot 10^{-8}$ Тор, дальнейшее обезгаживание проводилось вспышками длительностью 1 ± 3 сек и током на $0,3 \pm 0,4$ А больше значения Y_n . Такой режим с одной стороны не доводил источник до распыления, с другой стороны обеспечивал достаточно хорошее обезгаживание дужки и держателя источника. Точно так же обезгаживался источник Au .

Степень покрытия контролировалась по эмиссионному изображению. К сожалению, в настоящее время не существует достаточно хорошего критерия оценки степени покрытия на полупроводниковых эмиттерах. На рис. 3.30 представлена фотография эмиссионного изображения соответствующая адсорбции Ag на атомарно-чистой поверхности Ge . Сравнивая с эмиссионным изображением атомарно-чистого Ge , можно сделать заключение о том, что поверхность эмиттера характеризуется достаточно большой избирательной адсорбционной способностью. Несмотря на то, что область грани (III) попадает в тень от манипулятора, тем не менее видно, что окрестность области грани (100) более яркая по сравнению с окрестностью грани (III). То есть эмиссия максимальна в окрестности грани (100) и минимальна в окрестности грани (III). Вольтамперная характеристика соответствующая адсорбции Ag на атомарно-чистой поверхности Ge

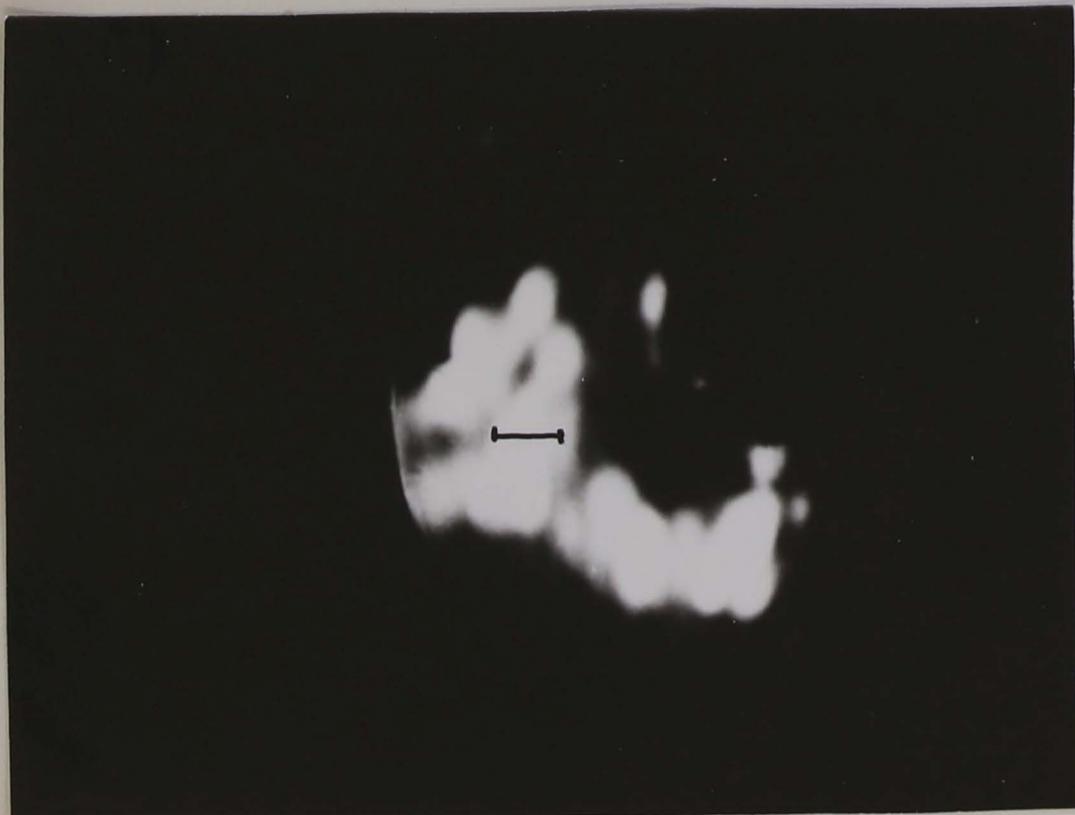


Рис.3.30. Эмиссионное изображение соответствующее суб-
 монослойному покрытию Ag на атомарно-чистой поверхнос-
 ти Ge эмиттера.



Рис.3.31. Эмиссионное изображение соответствующее суб-
 монослойному покрытию Ag на атомарно-чистой поверхнос-
 ти Ge эмиттера после прогрева до температуры 400 К.

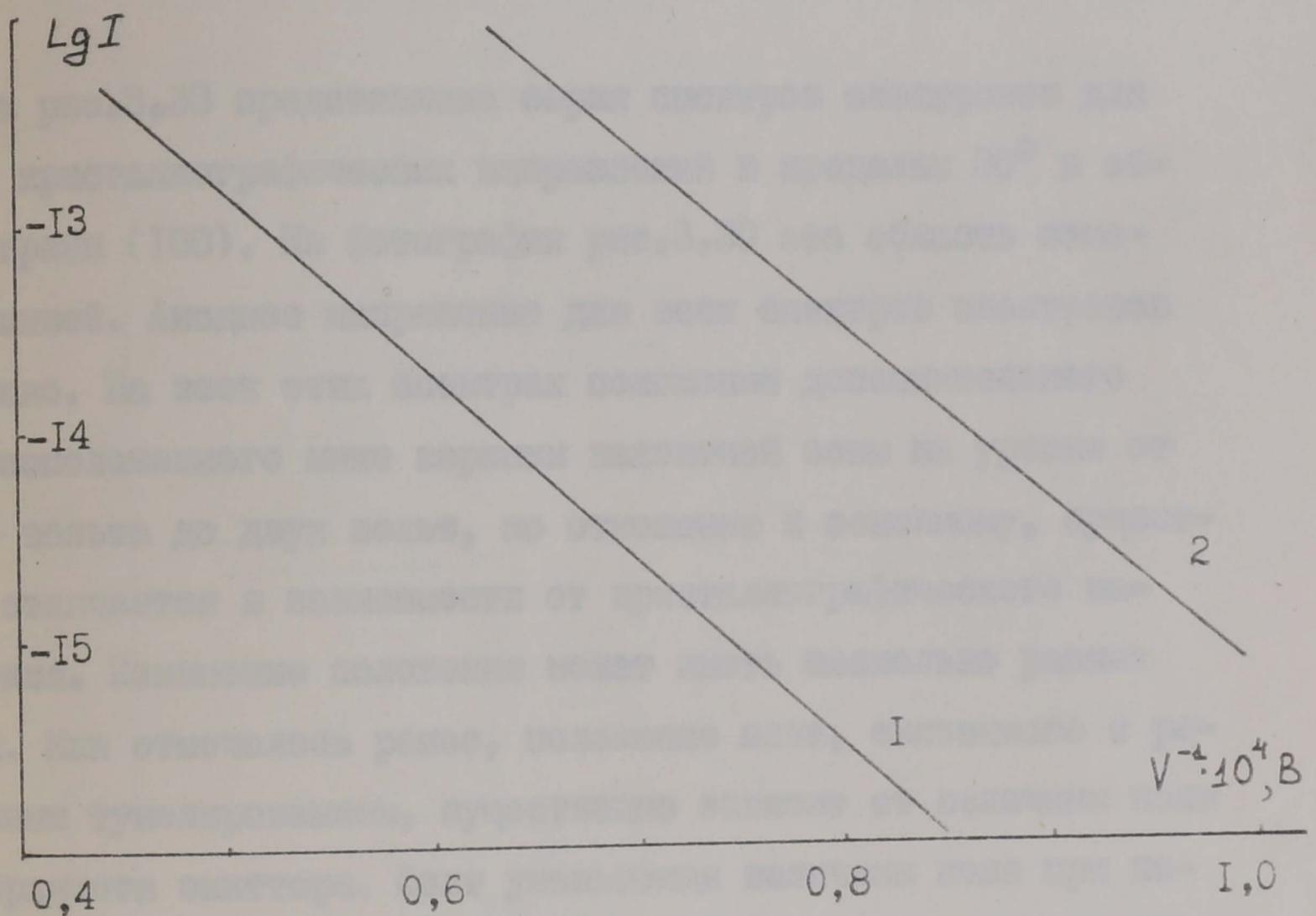


Рис.3.32. Вольтамперные характеристики. 1 - атомарно-чистая поверхность Ge эмиттера; 2 - субмонослойное покрытие Ag на атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера.

представлена на рис.3.32. На том же рисунке для сравнения представлена ВАХ соответствующая атомарно-чистой поверхности Ge . Таким образом произошло резкое увеличение эмиссионного тока при том же значении анодного напряжения. Обычно в работах по изучению адсорбции металлов на поверхности полупроводниковых эмиттеров связывалось с уменьшением работы выхода.

На рис.3.33 представлена серия спектров электронов для разных кристаллографических направлений в пределах 30° в области грани (100). На фотографии рис.3.30 эта область отмечена линией. Анодное напряжение для всех спектров электронов неизменно. На всех этих спектрах положение дополнительного пика расположенного ниже вершины валентной зоны на уровне от одного вольта до двух вольт, по отношению к основному, существенно отличается в зависимости от кристаллографического направления. Изменение положения может иметь несколько разных причин. Как отмечалось ранее, положение пика, связанного с резонансным тунелированием, существенно зависит от величины поля у поверхности эмиттера. Факт уменьшения величины поля при переходе от вершины **к периферии** достаточно хорошо известен, но составляет обычно единицы процентов в пределах 30° . Тем более, что при переходе к периферии величина поля уменьшается, а смещение дополнительного пика увеличивается. Поэтому вряд ли изменение величины поля вдоль поверхности эмиттера является основной причиной. Вторая, и скорее всего основная причина, заключается в том, что энергетическое положение пика, связанного с резонансным тунелированием, существенно зависит от расстояния между поверхностью эмиттера и центром остова атома адсорбата. Обычно, при исследовании резонансного тунелирования стараются проводить измерения на сформированных гранях, структура которых наиболее близка к плоскости. В случае адсорбции

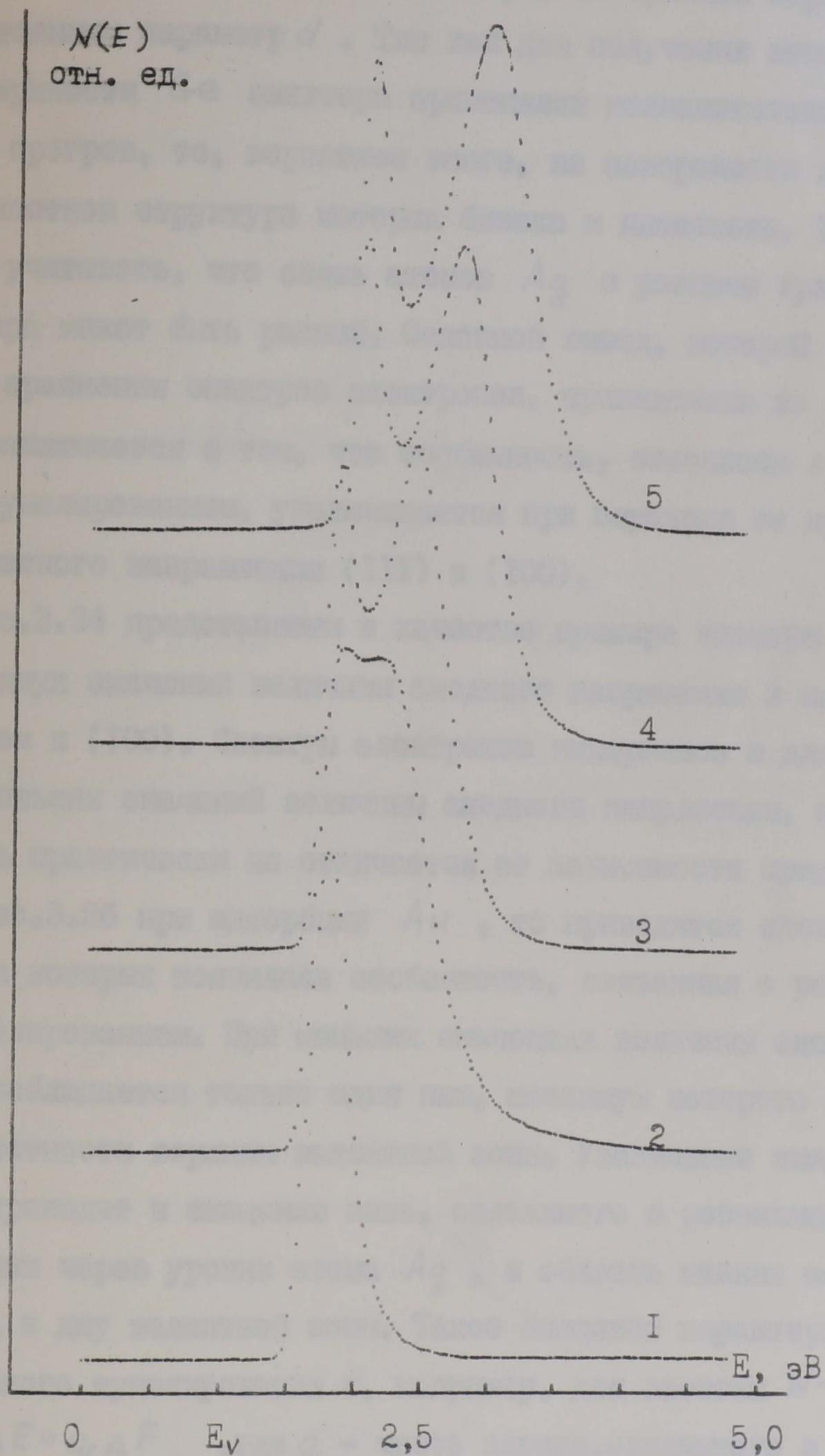


Рис.3.33. Зависимость формы спектров электронов от кристаллографического направления. Спектр электронов 5 измерен в кристаллографическом направлении наиболее близком к (100).

на плоских участках поверхности эмиттера, по крайней мере, остается постоянным параметр d . Так как для получения атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера применялся незначительный температурный прогрев, то, вероятнее всего, на поверхности не существует участков структура которых близка к плоскости. Также необходимо учитывать, что связь атомов Ag с разными гранями Ge эмиттера может быть разной. Основным вывод, который можно сделать из сравнения спектров электронов, приведенных на рис. 3.33, заключается в том, что особенность, связанная с резонансным тунелированием, увеличивается при переходе от кристаллографического направления (111) к (100).

На рис. 3.34 представлены в качестве примера спектры электронов для двух значений величины анодного напряжения в направлении близком к (100). Спектры электронов измерялись и для существенно меньших значений величины анодного напряжения, но так как их форма практически не отличается от зависимости представленной на рис. 3.26 при адсорбции Au , то приводятся спектры электронов в которых появилась особенность, связанная с резонансным тунелированием. При меньших значениях величины анодного напряжения наблюдается только один пик, максимум которого находится в окрестности вершины валентной зоны. Увеличение анодного напряжения приводит к смещению пика, связанного с резонансным тунелированием через уровни атома Ag , в область низких энергий, то есть к дну валентной зоны. Такое смещение характерно для резонансного тунелирования и, например, для системы $W-Ba$ составляет $\Delta E = q \Delta F$, где q - часть заряда, связанного с адсорбированным атомом, а ΔF - изменение поля у поверхности. При изменении поля у поверхности на величину 1 В/\AA смещение составляет $0,1 \text{ эВ}$. Таким образом для системы $Ge-Ag$ подобное смещение существенно больше, хотя точная оценка затруднена из-за не-

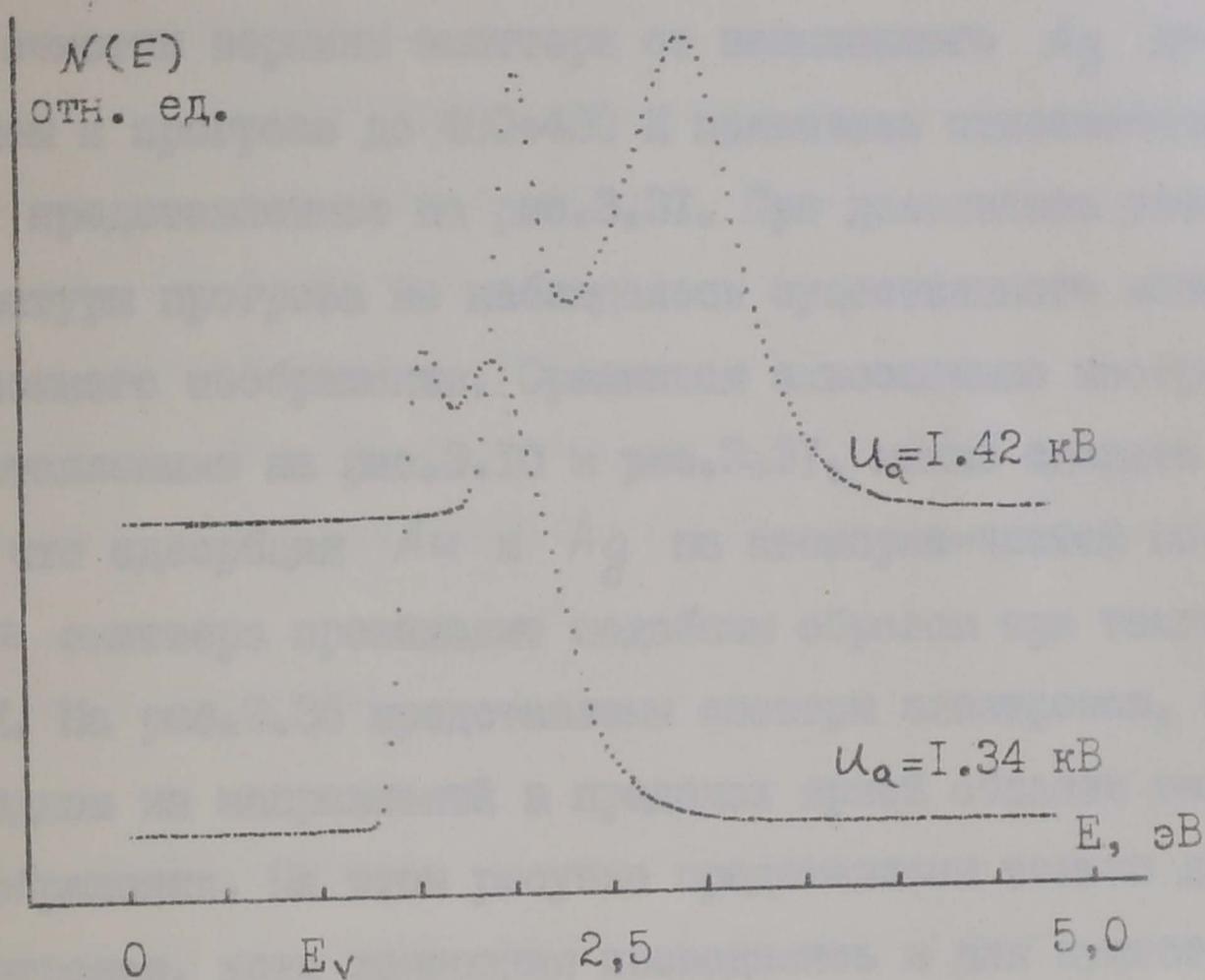


Рис.3.34. Зависимость формы спектра электронов полевой эмиссии от величины поля у поверхности Ge эмиттера при субмонослойном покрытии Ag (300 К).

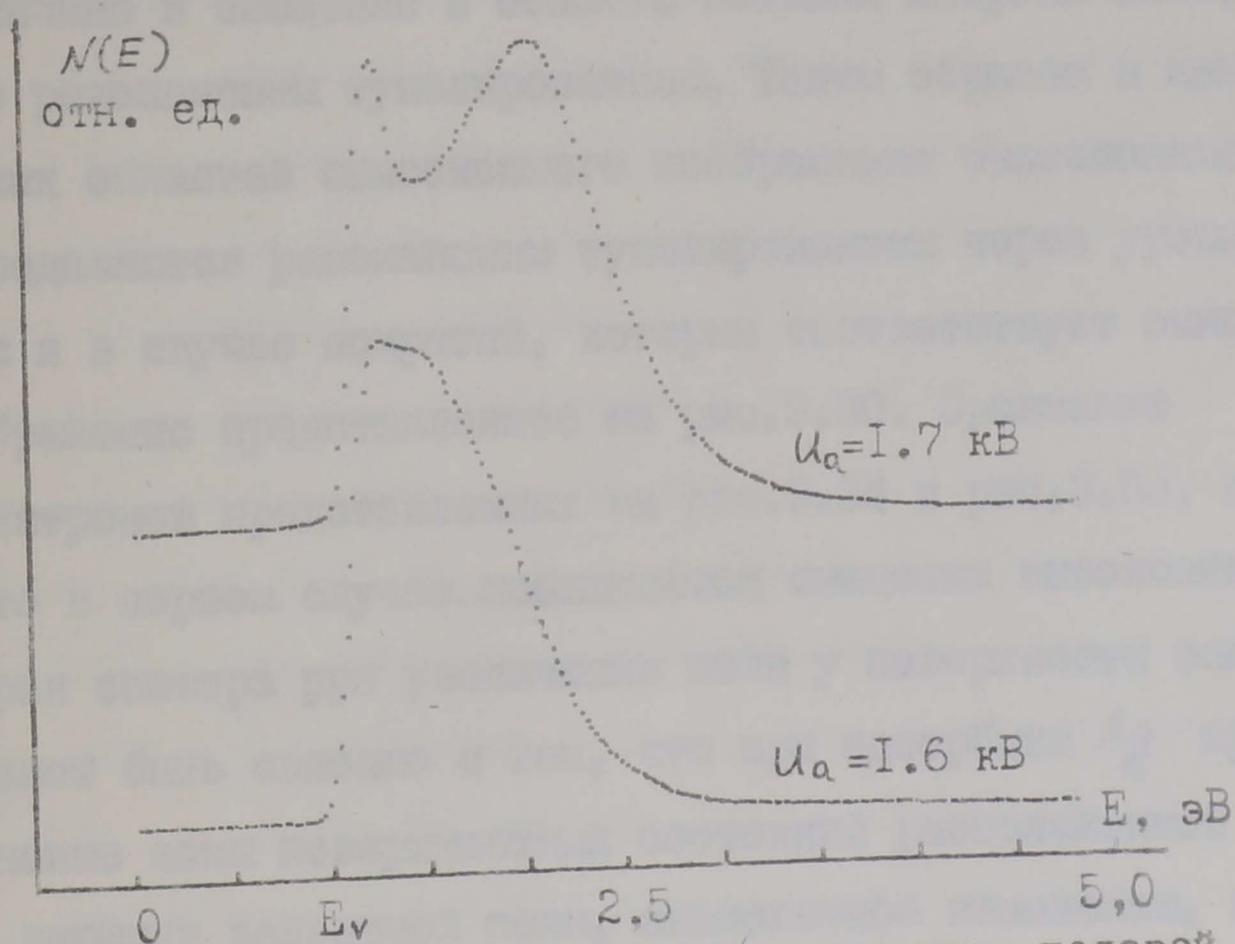


Рис.3.35. Зависимость формы спектра электронов полевой эмиссии от величины поля поверхности Ge эмиттера при субмонослойном покрытии Ag после прогрева до 400 К.

возможности определить величину изменения поля у поверхности эмиттера при изменении анодного напряжения U_a .

После очистки вершины эмиттера от напыленного Ag десорбцией полем и прогреве до $400+450$ К появилось эмиссионное изображение, представленное на рис. 3.31. При дальнейшем увеличении температуры прогрева не наблюдалось существенного изменения эмиссионного изображения. Сравнивая эмиссионные изображения, представленные на рис. 3.10 и рис. 3.31, можно сделать заключение, что адсорбция Au и Ag на атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера происходит подобным образом при температуре 400 К. На рис. 3.35 представлены спектры электронов, измеренные в одном из направлений в пределах яркой области эмиссионного изображения. На этом рисунке представлены только два спектра электронов, хотя измерения проводились и для существенно меньших значений анодного напряжения. Эти спектры электронов так же не приводятся, так как на них не проявляется явным образом структура. При увеличении анодного напряжения происходит увеличение по величине и смещение в область меньших энергий пика, связанного с резонансным тунелированием. Таким образом в направлении ярких областей эмиссионного изображения эмиссионные свойства определяются резонансным тунелированием через уровни атома Ag , как и в случае покрытий, которым соответствует эмиссионное изображение представленное на рис. 3.30. Сравнение спектров электронов представленных на рис. 3.34 и рис. 3.35, показывает, что в первом случае наблюдается смещение высокоэнергетического края спектра при увеличении поля у поверхности эмиттера. Это может быть связано с тем, что при адсорбции Ag произошло изменение зоны поверхностных состояний расположенной в окрестности вершины валентной зоны, аналогичное изменению, которое наблюдалось при охлаждении эмиттера до 200 К. А это при-

вело к падению напряжения на вершине эмиттера и соответственно к смещению высокоэнергетичного края спектра электронов при увеличении анодного напряжения.

В отличие от субмонослойных покрытий Au на атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера в системе $Ge-Ag$ наблюдается только один пик. Это связано с тем, что энергетический интервал, который разделяет уровни атома Ag $5p(P)$ и $5p(P)$ существенно меньше, чем для соответствующих уровней в атоме Au . Поэтому на данном этапе исследований их не удалось разделить.

3.4. Ионное травление

В режиме ионного травления ось эмиттера с помощью манипулятора выводится на ось ионной пушки. Ионное травление осуществлялось ионами Ar с энергией 600 эВ, плотность тока на поверхность составляла 1,5 мкА в течении 20 мин. При оптимальной настройке ионной пушки диаметр пучка составляет 5-6 мм, то есть большая часть ионного тока приходится на поверхность диафрагмы 7 (рис. 2.4). Однако юстировка положения эмиттера перемещением манипулятора и регулировка потенциалов квадрупольной линзы на выходе ионной пушки позволяют подобрать режим, когда на поверхность эмиттера собирается максимально возможный ток. В работе /23/ было показано, что при распылении в катодном разряде в атмосфере атомов Ar наблюдается уменьшение радиуса вершины эмиттера в том случае, если угол конуса при вершине эмиттера не превышает 10° . Поэтому для размещения в экспериментальную установку отбирались эмиттеры не только с подходящим радиусом, но и с необходимым углом раствора конуса при вершине эмиттера. В результате ионного травления удалось существенно уменьшить радиус вершины эмиттера, что выразилось в том, что тот же самый

полный эмиссионный ток наблюдался при анодных напряжениях практически в два раза меньших, чем до ионного травления. Полученное эмиссионное изображение представляет собой равномерно светящуюся область диаметром 4 ± 5 см, равномерный контраст светимости эмиссионного изображения свидетельствует о том, что поверхность германиевого эмиттера унифицировалась после ионного травления. В отличие от поверхности Ge эмиттера полученной в результате десорбции полем, угловая зависимость максимума в спектре электронов N_{max} приобрела плавный характер.

Измерения, проведенные в широком диапазоне кристаллографических направлений в пределах эмиссионного изображения, позволили установить, что в спектрах электронов, по сравнению с атомарно-чистой поверхностью Ge, наблюдается структура в виде дополнительного пика. Положение особенности в спектре электронов по отношению к основному пику соответствующему эмиссии из электронных состояний, расположенных в окрестности вершины валентной зоны, изменяется в зависимости от кристаллографического направления (КН). На рис. 3.36 (КН 1) и рис. 3.38 (КН 2) представлены спектры в двух кристаллографических направлениях, отличающихся положением особенности по отношению к основному пику. На рис. 3.36 структура появляется на высокоэнергетичном крае спектра электронов, на рис. 3.37 представлены производные от спектров электронов изображенных на рис. 3.36. Наблюдается смещение положения особенности по отношению к основному максимуму при увеличении анодного напряжения. В спектрах электронов соответствующих КН 2 дополнительный пик проявляется в низкоэнергетичной части спектра и так же смещается в область меньших энергий при увеличении анодного напряжения. Максимум в спектре электронов, соответствующий эмиссии из электронных состояний, расположенных в окрестности вершины валентной зоны, для атомарно-чистой поверхности Ge так же смещается в

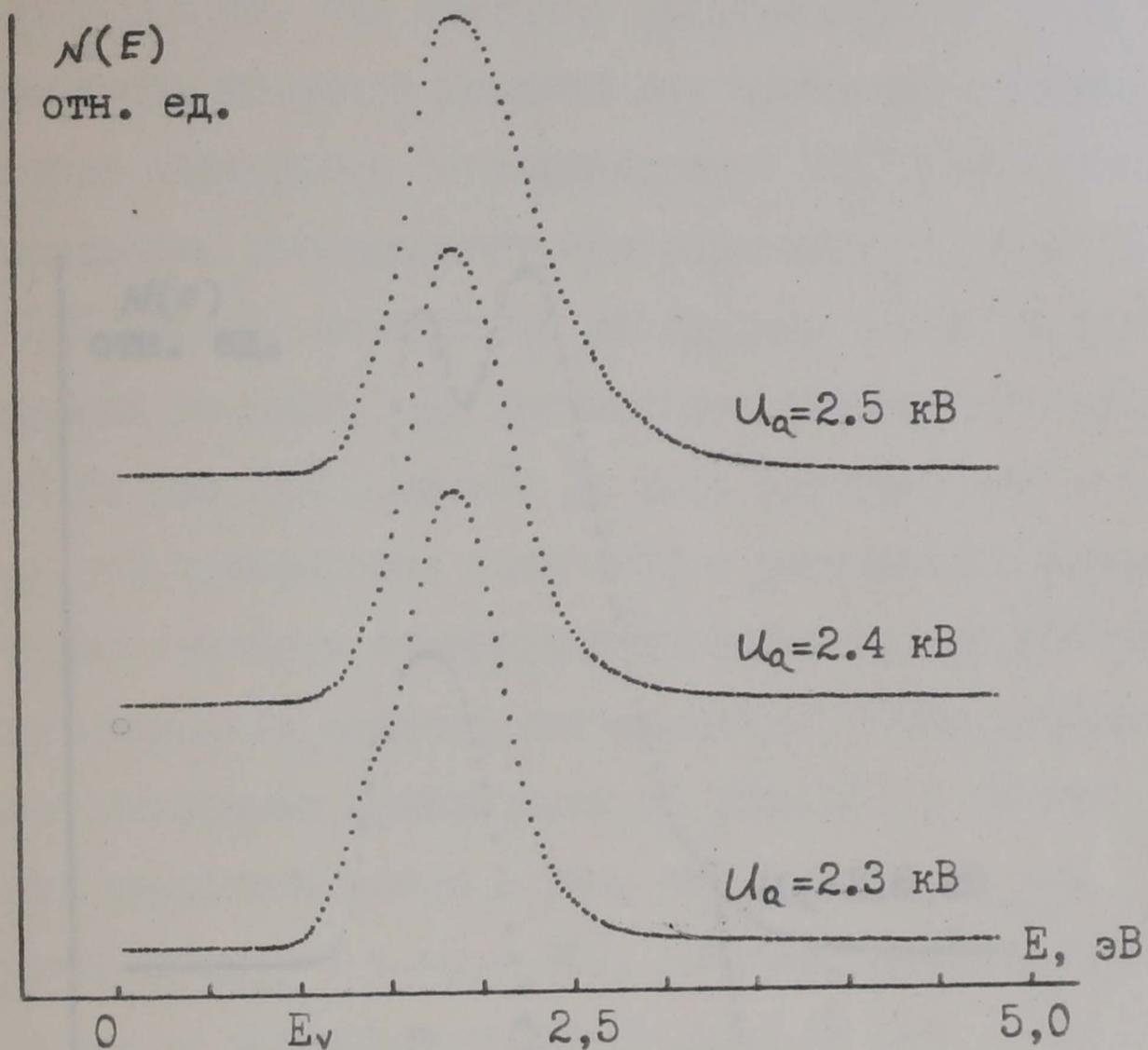


Рис.3.36. Зависимость формы спектров электронов от величины поля.

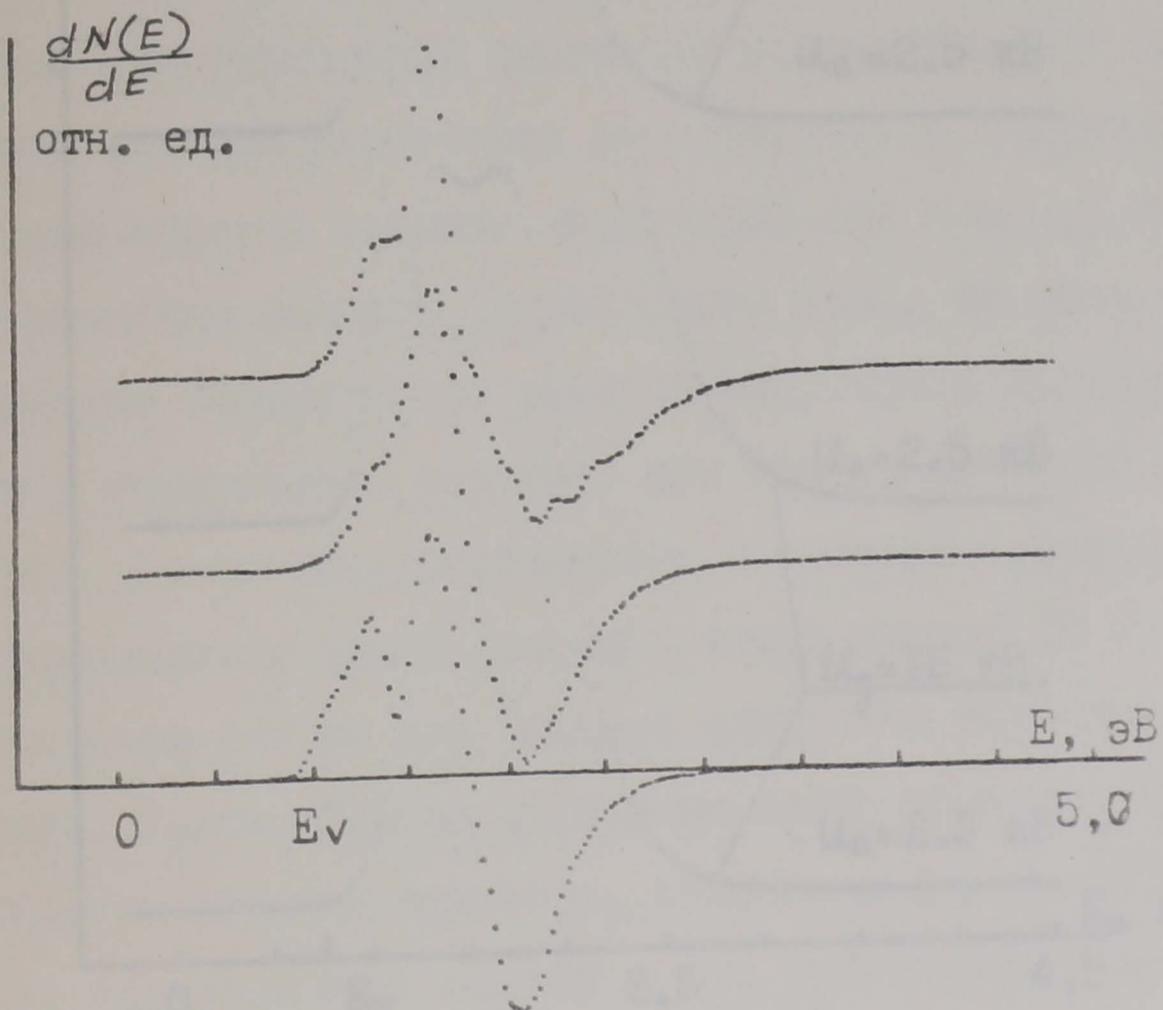


Рис.3.37. Производная от спектров электронов (КН I).

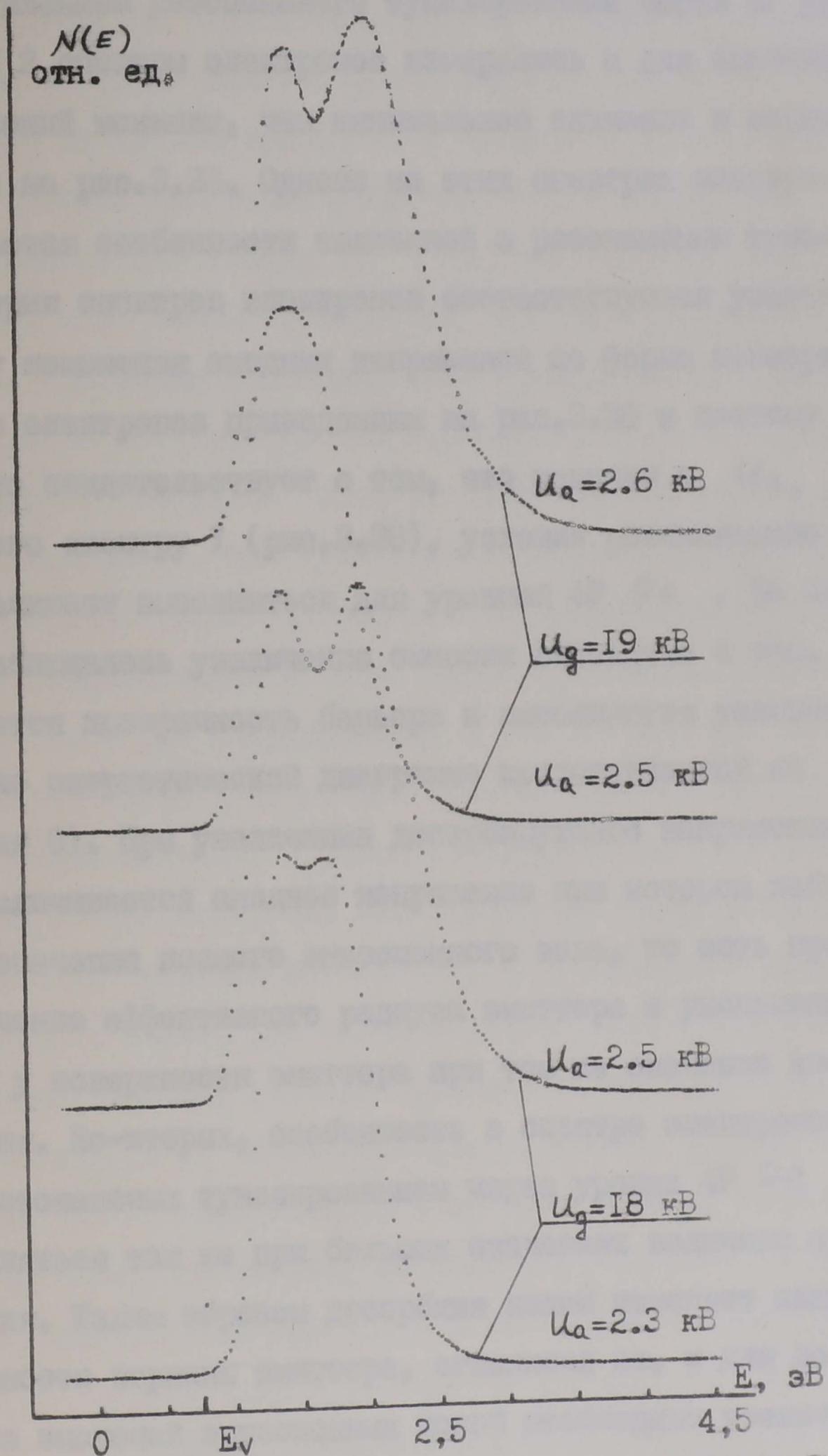


Рис.3.38. Влияние десорбции полем на форму спектров

область меньших энергий. Однако это смещение по порядку величины существенно меньше, чем смещение дополнительного пика при том же изменении анодного напряжения. Положение особенности на спектрах электронов соответствующих КН 2 может быть связано с проявлением резонансного тунелирования через $4P$ уровни Ge . В КН 2 спектры электронов измерялись и для значений анодных напряжений меньших, чем минимальное значение в серии представленной на рис. 3.38. Однако на этих спектрах электронов не наблюдается особенности связанной с резонансным тунелированием. Серия спектров электронов соответствующая указанному диапазону изменения анодных напряжений по форме повторяет серию спектров электронов приведенных на рис. 3.36 и поэтому не приводится. Это свидетельствует о том, что начиная с U_a , соответствующего спектру I (рис. 3.38), условия резонансного тунелирования начинают выполняться для уровней $4P$ Ge . До значений U_a наблюдалось увеличение эмиссии связанное с тем, что увеличивается прозрачность барьера и выполняются условия соответствующие энергетической диаграмме представленной на рис. I.8 (кривая С). При увеличении десорбирующего напряжения во-первых, увеличивается анодное напряжение при котором наблюдается то же значение полного эмиссионного тока, то есть происходит увеличение эффективного радиуса эмиттера и уменьшение величины поля у поверхности эмиттера при том же значении анодного напряжения. Во-вторых, особенность в спектре электронов, связанная с резонансным тунелированием через уровни $4P$ Ge , начинает появляться так же при больших значениях величины анодного напряжения. Таким образом десорбция полем изменяет микро-рельеф поверхности вершины эмиттера, сглаживая ее, и для достижения тех же значений эмиссионных полей необходимо увеличить U_a . Изменение формы спектров электронов, вызванное десорбцией полем поверхности эмиттера, подвергнутой ионному травле-

нию, представлено на рис. 3.38. Роль атомов аргона, которые внедряются в приповерхностную область вершины эмиттера в результате ионного травления зависит от глубины проникновения и концентрации. Сам атом Ar в объеме полупроводника не является ни донором, ни акцептором, то есть в окружающем его пространстве не изменяет электрических свойств материала, что в конечном итоге не должно приводить к изменению положения уровня Ферми. Однако, нарушение кристаллической структуры в результате проникновения атомов Ar под поверхность может приводить к появлению новой электронной структуры, вызванной таким дефектом. Сравнивая положение высокоэнергетичного края спектров электронов соответствующих атомарно-чистой поверхности и поверхности Ge эмиттера, подвергнутой ионному травлению, можно сделать заключение, что существенных изменений положения уровня Ферми в приповерхностной области не наблюдается. Однако, анализ влияния проникновения атомов Ar в приповерхностную область вершины эмиттера затруднен еще и тем фактом, что изменился спектр поверхностных состояний соответствующий этим поверхностям, а также связанный с этими поверхностными состояниями загиб зон на поверхности. Все эти факты пока затрудняют анализ проникновения атомов Ar в приповерхностную область. В конечном счете, это влияние должно было проявиться только в незначительной области высокоэнергетичного края спектра, не изменяя форму всего спектра, в основном в низкоэнергетичной части. Анализ работ, посвященных ионному травлению полупроводниковых материалов, показывает, что после ионного травления на поверхности образца и в приповерхностной области существует незначительное количество атомов Ar , о чем свидетельствуют Оже-спектры. Величина Оже-пика, связанного с атомами Ar , очень мала, что в определенной степени харак-

теризует плотность атомов Ar в приповерхностной области Ge эмиттера. Данные о проникновении атомов Ar в приповерхностную область, для энергии ионов Ar порядка 1 кэВ, свидетельствуют о том, что максимум плотности расположен в пределах 20 Å под поверхность, а сама плотность также не велика. Это позволяет сделать заключение о том, что присутствие атомов Ar в приповерхностной области не должно существенно изменять электронную структуру приповерхностной области. Также необходимо учитывать, что атомы Ar химически нейтральны и не образуют соединений с Ge , а адсорбция атомов Ar при комнатной температуре не существенна. Поэтому, определяющим в строении электронной структуры поверхности будет аморфизация приповерхностного слоя, микрорельеф поверхности, так как в результате ионного травления происходит развитие поверхности вершины Ge эмиттера, а усредненное по поверхности расстояние между граничными атомами и поверхностью увеличивается.

Восстановление поверхности после ионного травления производится температурным отжигом. Влияние температурного отжига на форму спектров электронов представлено на рис. 3.39. Оказалось, что температурный отжиг даже до 400 К существенно изменяет форму спектров электронов, чем десорбция полем (рис. 3.38). Даже после такого незначительного отжига произошло резкое изменение формы спектров электронов, то есть в низкоэнергетической части исчезла особенность, связанная с резонансным тунелированием, а сам спектр электронов сместился в высокоэнергетическую область энергий. Максимум в спектре электронов также смещается в высокоэнергетическую область на величину порядка 0,2 эВ при прогреве эмиттера до 500 К. На рис. 3.40 представлены производные от спектров электронов для двух температур 400 К и 500 К и двух значений величины анодного напряжения. На производных

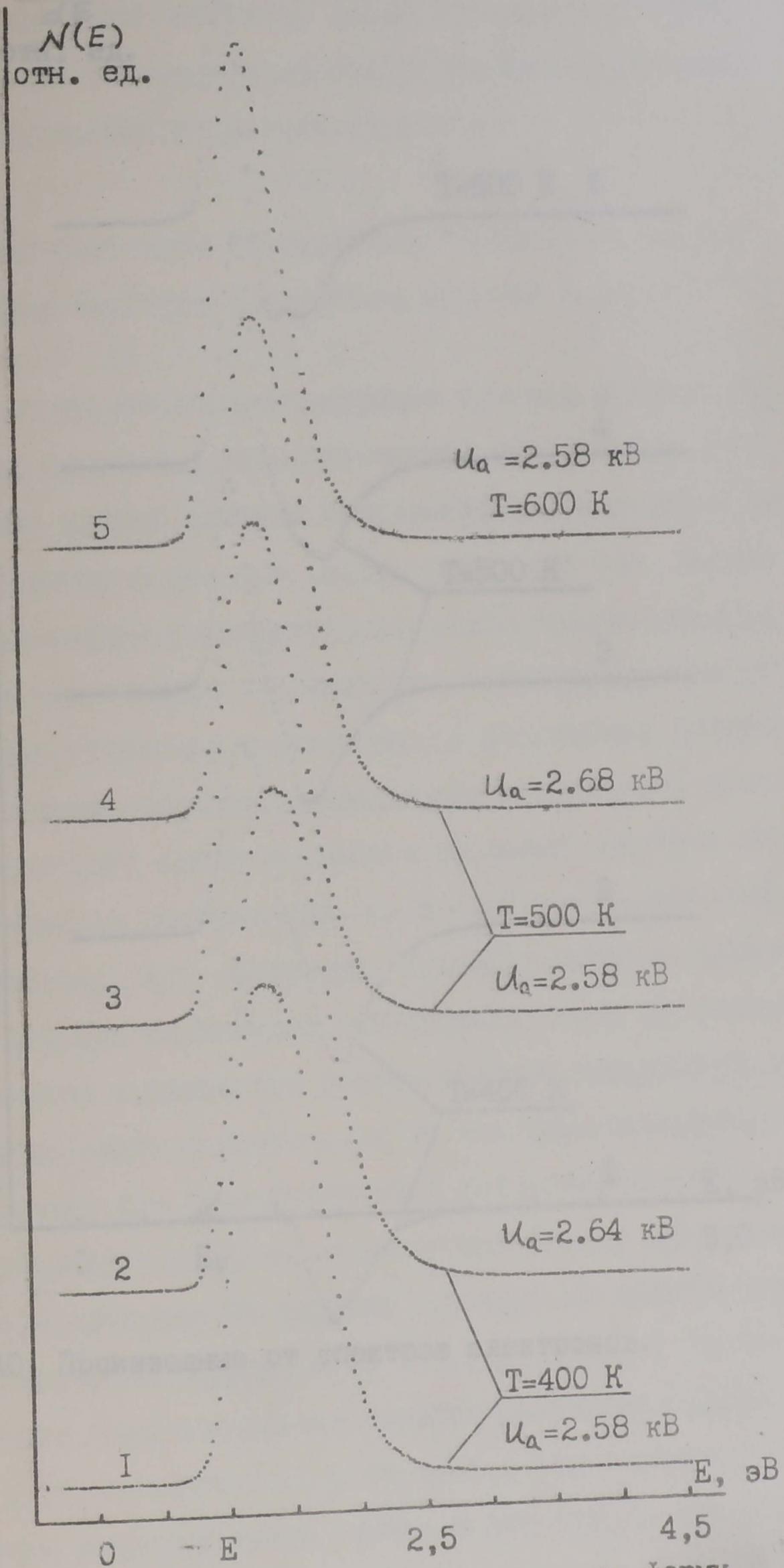


Рис.3.39. Влияние температурного прогрева на форму спектров электронов.

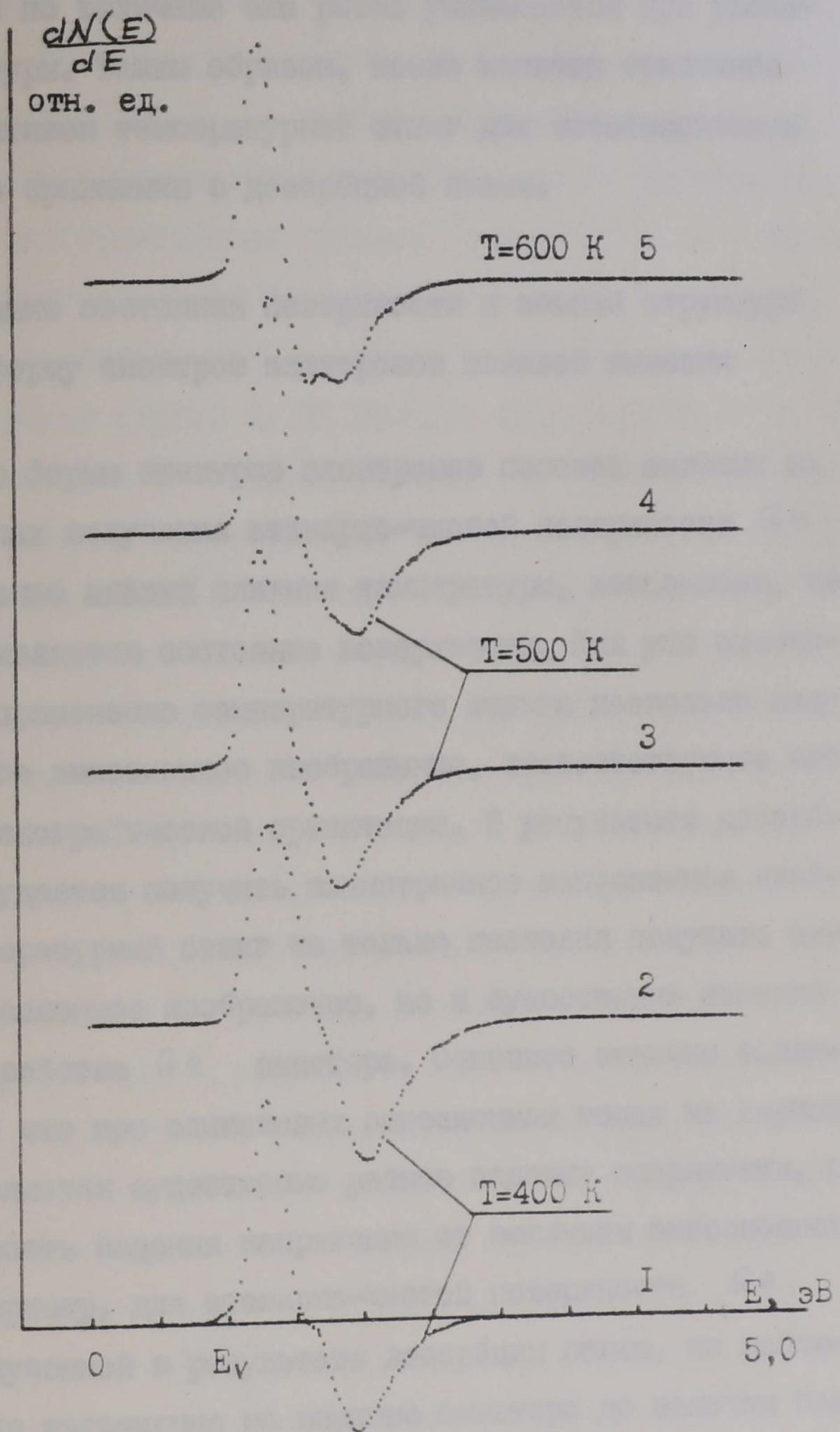


Рис.3.40. Производные от спектров электронов.

еще наблюдается особенность обусловленная резонансным тунелированием, но по величине она резко уменьшается при увеличении температуры. Таким образом, после ионного травления наиболее эффективен температурный отжиг для восстановления поверхности по сравнению с десорбцией полем.

3.5. Влияние состояния поверхности и зонной структуры на форму спектров электронов полевой эмиссии

Сравнение формы спектров электронов полевой эмиссии на различных этапах получения атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера, а также анализ влияния температуры, показывает, что определяющим является состояние поверхности. Как уже отмечалось, только применение температурного отжига позволило получить контрастное эмиссионное изображение, соответствующее выбранной кристаллографической ориентации. В результате десорбции полем не удается получить симметричное эмиссионное изображение. Температурный отжиг не только позволил получить симметричное эмиссионное изображение, но и существенно изменил эмиссионные свойства Ge эмиттера. Основное отличие заключается в том, что при одинаковых эмиссионных токах на вершине эмиттера появляется существенно разное падение напряжения, а также зависимость падения напряжения от величины эмиссионного тока. Так например, для атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера, полученной в результате десорбции полем, не наблюдается падение напряжения на вершине эмиттера до величин полного эмиссионного тока порядка $5 \cdot 10^{-9}$ А, при больших значениях эмиссионного тока появляется падение напряжения резко возрастающее с увеличением I_a , то есть с увеличением U_a (рис.3.4). После температурного отжига и измерениях при 300 К

не наблюдается падение напряжения вплоть до значений полного эмиссионного тока порядка 10^{-7} А. Если охладить Ge эмиттер, атомарно-чистая поверхность которого получена десорбцией полем, до температуры 200 К, то падение напряжения появляется при самых начальных значениях эмиссионных полей, то есть при эмиссионных токах существенно меньших, чем 10^{-12} А. При таких токах запись спектров электронов полевой эмиссии становится практически невозможной, так как поток электронов в спектрометр составляет в лучшем случае 0,001 полного эмиссионного тока I_a . Также запись спектров электронов осложняется наличием падения напряжения на вершине эмиттера, так как незначительная нестабильность эмиссионного тока I_a вызывает резкое изменение падения напряжения по величине существенно превышающее разрешающую способность спектрометра (25 мэВ). Это приводит к смещению спектра электронов по энергии в широких пределах, иногда превышающих даже полуширину спектра, в таких условиях запись спектра становится невозможной. Таким образом при очистке поверхности Ge эмиттера десорбции полем диапазон анодных напряжений и эмиссионных токов очень ограничен, при охлаждении спектры электронов вообще не удалось записать. Была осуществлена попытка корректировки развертки спектрометра в зависимости от величины падения напряжения на вершине эмиттера. Для этого определялась зависимость величины падения напряжения от полного эмиссионного тока I_a , а затем этот потенциал складывался с потенциалом развертки спектрометра, обеспечивая синхронное изменение развертки спектрометра с изменением I_a и соответственно с изменением падения напряжения. Однако, даже применение схемы, обеспечивающей корректировку развертки спектрометра, не позволило произвести запись спектров электронов при наличии падения напряжения на вершине эмиттера. Это может

быть связано с двумя причинами. Во-первых, нестабильность тока полевой эмиссии в определенном кристаллографическом направлении существенно больше нестабильности полного эмиссионного тока /35/. Во-вторых, при падении напряжения на вершине эмиттера возможны градиенты потенциала вдоль поверхности эмиттера, а это не поддается контролю.

Температурный отжиг практически исключил падение напряжения на вершине эмиттера при 300 К до величин эмиссионного тока порядка 10^{-7} А. Дальнейшее увеличение эмиссионного тока ограничено тем фактом, что поток электронов в максимуме спектра электронов начинает превышать предельный поток электронов, который допустим для ВЭУ-6. Этот поток ограничен величиной порядка 10^5 электронов в секунду. Также температурный отжиг позволил существенно расширить, практически в два раза, энергетический интервал в котором измеряются спектры электронов. Для поверхности Ge эмиттера после десорбции полем этот интервал распространялся на 2,5 эВ ниже уровня Ферми, температурный отжиг расширил его до 5 эВ, то есть практически до середины валентной зоны германия. Величина значения $N(E)$ в спектре электронов в области от 2,5 эВ до 5 эВ дает основание рассчитывать, что в дальнейшем можно заниматься изучением структуры в этой области увеличивая время записи спектра, то есть увеличивая набор статистики при заданной энергии. А также еще увеличить область измерения спектров электронов в глубь валентной зоны увеличив величину полного эмиссионного тока I_a , по крайней мере, еще на порядок, то есть до 10^{-6} А.

В обоих случаях, то есть для поверхностей Ge эмиттера, полученных десорбцией полем и десорбцией полем с температурным отжигом, наблюдаются общие черты. Во-первых, максимум в спектре электронов смещается в низкоэнергетическую область при

увеличении анодного напряжения. Во-вторых, высокоэнергетичный край спектра электронов распространяется в область, расположенную выше вершины валентной зоны. Часть спектра электронов, расположенная выше вершины валентной зоны, формируется электронами поверхностных состояний и электронами области пространственного заряда. Природа поверхностных состояний может быть различна. В настоящее время существуют расчеты зон поверхностных состояний для разных граней Ge с учетом сверхструктур существующих на атомарно-чистой поверхности.

Весь спектр электронов полевой эмиссии Ge эмиттера (после температурного отжига) можно условно разбить на три части. Первая часть - это участок высокоэнергетичного края спектра электронов, расположенного выше вершины валентной зоны в объеме эмиттера. Вторая часть - окрестность максимума в спектре электронов и последняя часть - это участок спектра, расположенный на $1,5 \pm 2$ эВ ниже вершины валентной зоны. В этой области наблюдается изменение наклона низкоэнергетичной части спектра электронов, то есть увеличение эмиссии по сравнению с приближением эффективной массы. В производной от спектра электронов это проявляется в том, что после достижения некоторого минимума, производная начинает нарастать и достигает 0. Такая форма производной характерна для спектров электронов соответствующих атомарно-чистым поверхностям Ge эмиттера на разных стадиях очистки, а также даже при адсорбционных и температурных воздействиях на поверхность эмиттера. В приближении эффективной массы производная достигнув минимума в дальнейшем при увеличении энергии в глубь валентной зоны остается практически неизменной. Учет гофрированности изоэнергетических поверхностей валентной зоны Ge приводит к зависимости спектра электронов от кристаллографического направления. В основном,

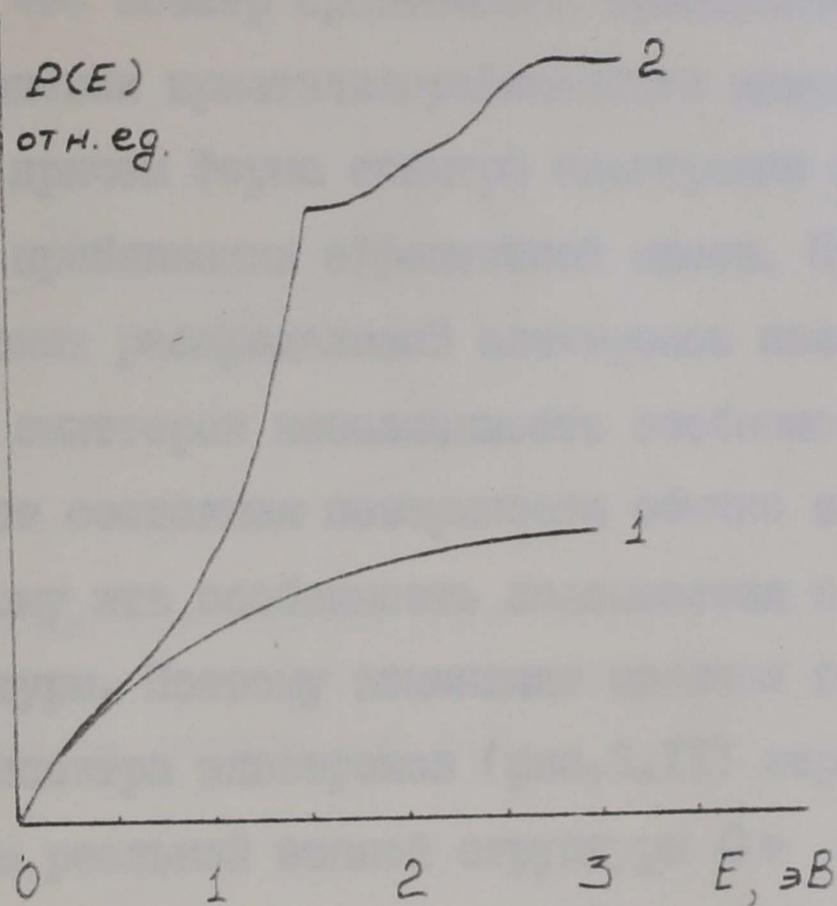


Рис.3.41. Плотность состояний электронов валентной зоны германия: 1 - приближение эффективной массы; 2 - используя расчет зонной структуры германия методом ЛКГО.

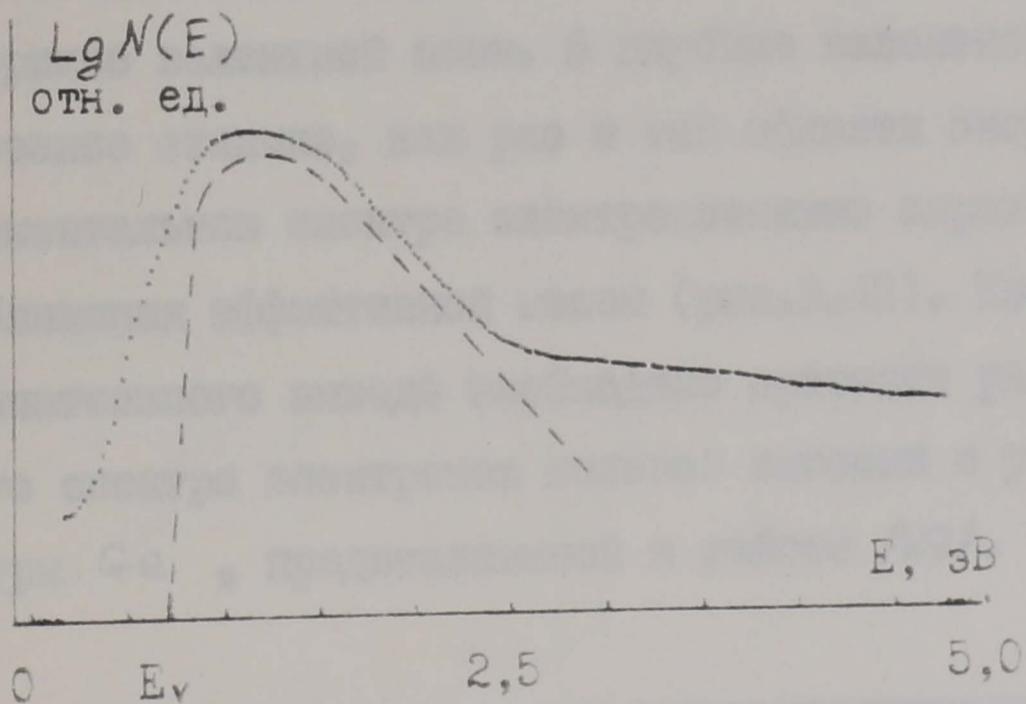


Рис.3.42. Экспериментальный и расчетный, в приближении эффективной массы, спектры электронов полевой эмиссии Ge.

это выражается в том, что спектр практически пропорционально увеличивается при изменении кристаллографического направления от (100) к (111), причем форма спектра электронов не отличается от расчета в приближении эффективной массы. При исследовании энергетических распределений электронов полевой эмиссии металлических эмиттеров независимость особенностей в спектре электронов от состояния поверхности обычно является критерием по которому эта особенность связывается с проявлением зонной структуры. Поэтому изменение наклона в низкоэнергетической части спектра электронов (рис. 3.11) вероятнее всего вызвано отличием реальной зонной структуры Ge от приближения эффективной массы. Дополнительным фактором, подтверждающим этот вывод, может служить сравнение плотности состояний в приближении эффективной массы и плотности состояний, рассчитанной для Ge методом ЛКТО в работе /29/, представленной на рис. 3.41. Совпадение для двух этих приближений наблюдается только в вершине валентной зоны. В глубине валентной зоны наблюдается резкое отличие, как раз в той области энергий, где в экспериментальном спектре электронов явно выражено отличие от приближения эффективной массы (рис. 3.42). Несомненно, для окончательного вывода необходимо провести расчет энергетического спектра электронов полевой эмиссии с учетом зонной структуры Ge, представленной в работе /29/.

3.6. Расчет вклада в полевую эмиссию полупроводниковых эмиттеров электронов области пространственного заряда

При наличии на поверхности вершины эмиттера загиба зон вверх, как уже отмечалось выше, появляется дополнительный канал эмиссии, обусловленный электронными состояниями в об-

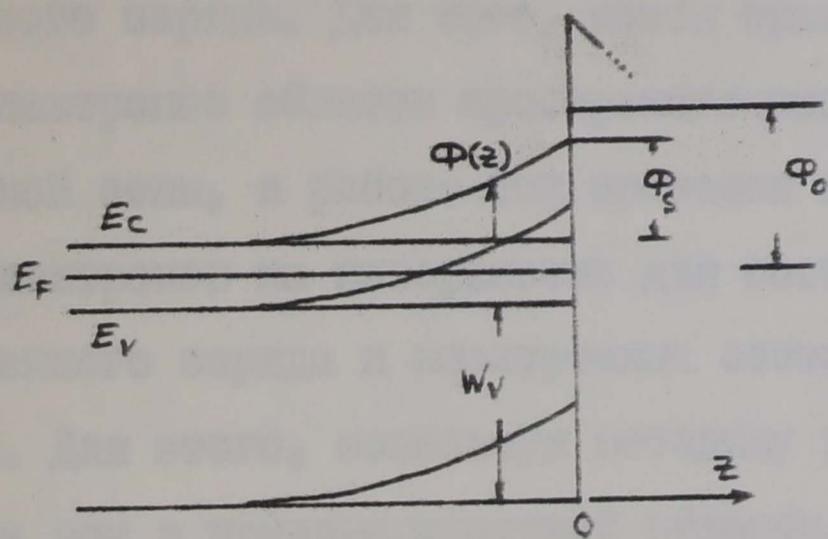


Рис.3.43. Схематическое изображение распределения потенциала в приповерхностной области германия при наличии на поверхности загиба зон вверх.

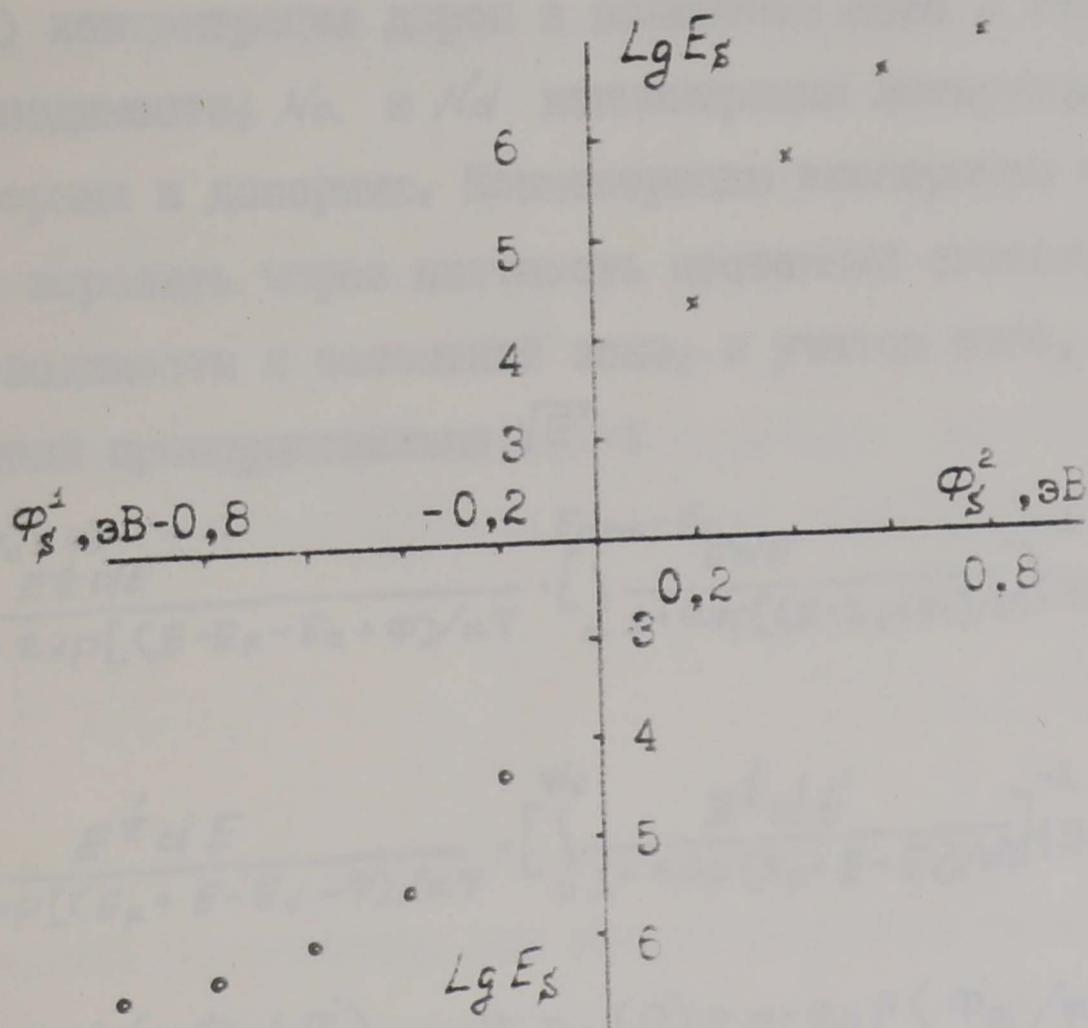


Рис.3.44. Зависимость величины загиба зон на поверхности от величины поля у поверхности: ϕ_s^1 - загиб зон вверх; ϕ_s^2 - загиб зон вниз.

ласти пространственного заряда. Для того, чтобы сравнить вклад в полевую эмиссию электронов области пространственного заряда и электронов валентной зоны, в работе был проведен качественный расчет потока электронов на поверхность для состояний в области пространственного заряда и электронных состояний в вершине валентной зоны. Для этого, используя методику расчета формы потенциала загиба зон в приповерхностной области, предложенную в работе /35/, были проведены расчеты формы загиба зон в Ge с учетом его параметров и для разных значений температур и величины загиба зон на поверхности. Уравнение Пуассона в области пространственного заряда может быть записано в виде:

$$\frac{d^2\varphi(z)}{dz^2} = \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} [n_p(z) - n_e(z) - (N_a - N_d)] \quad (3.8)$$

где $n_p(z)$ и $n_e(z)$ концентрация дырок в валентной зоне и электронов в зоне проводимости; N_a и N_d концентрации легирующих примесей, акцепторных и донорных. Концентрацию электронов n_e и дырок n_p можно выразить через плотность состояний соответственно в зоне проводимости и валентной зоне, с учетом того, что плотность состояний пропорциональна $\sqrt{E'}$:

$$n_e(\varphi) = n_e(0) \int_0^{E_{\max} - (E_c + \varphi)} \frac{E' dE}{1 + \exp[(E - E_F - E_c + \varphi)/kT]} \cdot \left[\int_0^{E_{\max} - E_c} \frac{E' dE}{1 + \exp[(E - E_F + E_c)/kT]} \right]^{-1} \quad (3.9)$$

$$n_p(\varphi) = n_p(0) \int_0^{W_v} \frac{E' dE}{1 + \exp[(E_F + E - E_v - \varphi)/kT]} \cdot \left[\int_0^{W_v} \frac{E' dE}{1 + \exp[(E_F + E - E_v)/kT]} \right]^{-1} \quad (3.10)$$

где $n_e(0) = n_i \exp(-\varphi_B/kT)$ и $n_p(0) = n_i \exp(\varphi_B/kT)$ концентрации электронов и дырок в объеме эмиттера вне области пространственного заряда; n_i концентрация электронов в собственном полупроводнике; $\varphi_B = kT \sinh^{-1}[(N_a - N_d)/2n_i]$.

Таким образом окончательно уравнение Пуассона примет вид:

$$\frac{d^2 y}{dz'^2} = \frac{1}{2} \left[\exp(y_B) \cdot \int_0^{w_V/kT} \frac{E^{\frac{1}{2}} dE}{1 + a \exp(x-y)} \cdot \left[\int_0^{w_V/kT} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{1 + a \exp(x-y_B)} \right]^{-1} - \exp(-y_B) \cdot \int_0^{[E_{max} - (E_c + \Phi)]/kT} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{1 + b \exp(x+y)} \cdot \left[\int_0^{(E_{max} - E_e)/kT} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{1 + b \exp(x+y_B)} \right]^{-1} + (-2 \sinh y_B) \right]; z' = z/\delta; \delta = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2n_i e^2} \right)^{\frac{1}{2}}; y_B = \frac{\Phi_B}{kT}; (3.II)$$

$$y = \frac{\Phi + \Phi_B}{kT}; a = \exp\left(\frac{E_{Fi} - E_V}{kT}\right); b = \exp\left(\frac{E_c - E_{Fi}}{kT}\right); E_{Fi} = E_F + \Phi_B.$$

Используя преобразование $\frac{dy}{dz} \cdot \frac{d^2 y}{dz^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{dy}{dz} \right)^2$, выражение

(3.II) можно проинтегрировать один раз, в результате получим:

$$\frac{dy}{dz'} \Big|_y = \pm \left[\int_{y_B}^y \left\{ \int_0^{w_V/kT} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{(1 + a \exp(x-y_B))} \cdot \exp(y_B) \int_0^{x_{max}} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{1 + a \exp(x-y)} - \int_0^{E_{max} - E_c/kT} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{1 + b \exp(x+y)} \int_0^{x'_{max}} \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{1 + b \exp(x+y)} - 2 \sinh y_B \right\} dy \right]^{\frac{1}{2}} = (3.I2)$$

$$= \pm F(y, y_B)$$

Тогда поле в области пространственного заряда выражается через функцию $F(y, y_B)$:

$$E(z) = \pm \frac{kT}{e\delta} F(y, y_B) (3.I3)$$

Численное интегрирование выражения (3.I3) позволяет определить форму потенциала загиба зон в приповерхностной области эмиттера:

$$\int_0^z \frac{dz}{\delta} = \int_{y'_s}^{y_i} \frac{dy}{F(y, y_B)} (3.I4)$$

Численное интегрирование выражения (3.I2) и расчет поля по формуле (3.I3) позволили установить, что для создания на поверхности Ge эмиттера загиба зон, одинакового по величине, но разного по знаку, необходимо создать существенно разные по величине внешние поля. То есть для создания на поверхности загиба зон вверх необходимо поле практически в несколько раз меньше, чем

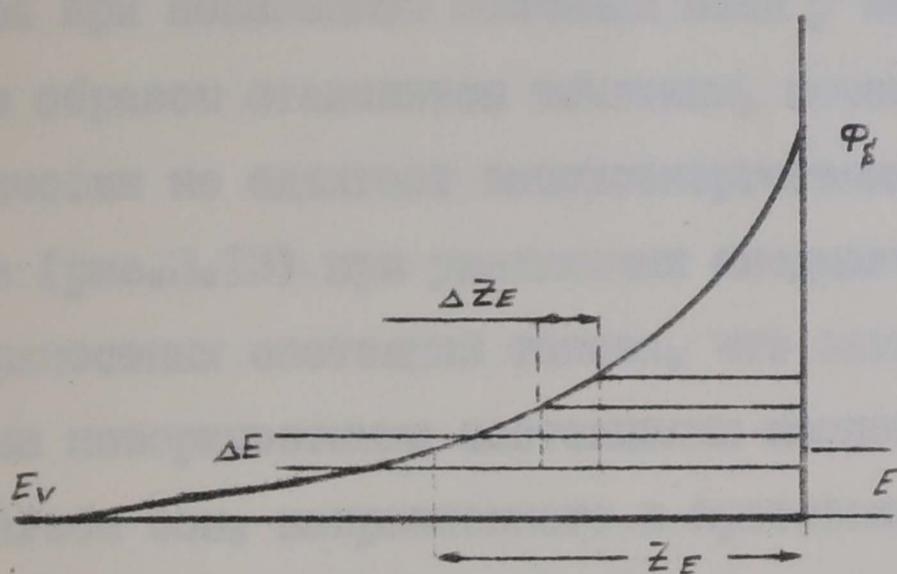


Рис.3.45. Энергетическая диаграмма области пространственного заряда в окрестности вершины валентной зоны при наличии на поверхности загиба зон вверх.

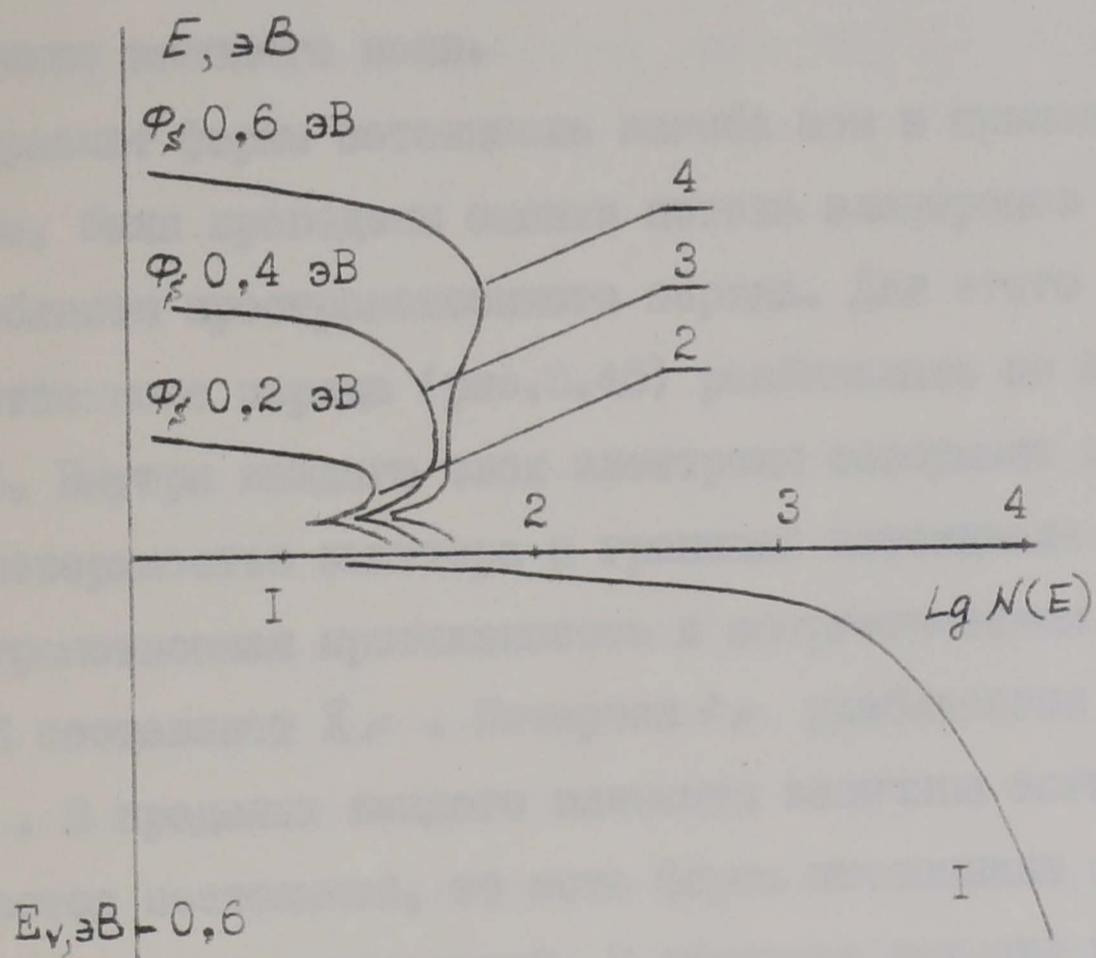


Рис.3.46. Поток электронов на поверхность. I - поток электронов валентной зоны германия на поверхность; 2,3,4 - поток электронов области пространственного заряда на поверхность.

поле создающее такой же загиб зон вниз, при неизменной температуре (3.44). Увеличение температуры приводит к увеличению загиба зон вверх при неизменном значении поля у поверхности эмиттера. Таким образом становится понятным, почему эмиссионное поле практически не сдвигает высокоэнергетичный край спектра электронов (рис.3.13) при увеличении анодного напряжения. Плотность поверхностных состояний такова, что загиб зон обусловленный этими поверхностными состояниями намного больше, чем величина загиба зон, направленного в противоположную сторону и связанного с эмиссионным полем. Увеличение протяженности высокоэнергетичного края в спектре электронов и смещение его в высокоэнергетичную область при увеличении температуры поверхности эмиттера (рис.3.22) обусловлено увеличением величины загиба зон на поверхности при увеличении температуры и неизменной величине внешнего поля.

Используя расчет формы потенциала загиба зон в приповерхностной области, были проведены оценки потока электронов на поверхность в области пространственного заряда. Для этого область пространственного заряда (рис.3.45) разбивалась по энергии на слои ΔE . Внутри каждого слоя электроны совершают колебания между поверхностью эмиттера и границей потенциала загиба зон. Пространственная протяженность в энергетическом интервале $E + E + \Delta E$ составляет λ_E . Интервал z_E разбивается на элементы Δz_E . В пределах каждого элемента величина загиба зон $\chi(z_E)$ считается постоянной, то есть форма потенциала загиба зон аппроксимируется ступенькой. В пределах каждого элемента групповая скорость электрона определяется в приближении эффективной массы:

$$v_z = \frac{1}{\hbar} g \operatorname{grad}_z E(\vec{k}) \quad (3.15)$$

Интеграл времени, в течении которого электрон проходит элемент Δz_E , определяется отношением $\Delta T = \Delta z_E / v_z$. Проводя суммирование временных интервалов ΔT определяем время, необходимое для того, чтобы электрон переместился от точки z_E до точки $z=0$. Так как в обратном направлении, на преодоление отрезка z_E , необходимо такое же время, то период колебаний электрона в энергетическом слое будет равен $T = 2 \sum \Delta T$. Полное число электронов в энергетическом слое $E \pm E + \Delta E$ определяется следующим образом: в пределах каждого элемента Δz_E плотность состояний считается постоянной и определяется в приближении эффективной массы. То есть плотность состояний имеет коренную зависимость от энергий $\mathfrak{N}(E, z) \sim E^{\frac{1}{2}}$. Выбирая на поверхности эмиттера элемент единичной площади, количество электронов в интервале $\mathfrak{g}(E, z)$ будет равно $\mathfrak{N}(E, z) \cdot \Delta z_E$. Полное число электронов в энергетическом слое $E \pm E + \Delta E$ определяется выражением:

$$N(E) = \sum_i \mathfrak{N}(E, z_i) \Delta z_i \quad (16)$$

Поток электронов на поверхность в энергетическом интервале $E \pm E + \Delta E$ определяется, как произведение числа электронов на частоту с которой электроны совершают колебания $\omega = \frac{1}{T}$. На рис. 3.46 представлен расчет потока электронов для трех значений величины загиба зон на поверхности (кривые 1, 2, 3) при температуре 300 К. Поток электронов из электронных состояний валентной зоны рассчитывался в приближении эффективной массы, результат расчета представлен на рис. 3.46 (кривая 4). Таким образом сравнение потоков электронов области пространственного заряда и электронов валентной зоны свидетельствует о том, что, с учетом прозрачности внешнего барьера полевой эмиссии,

вклады этих электронных состояний могут быть даже сравнимы. Одним из факторов определяющих форму высокоэнергетичного края спектра электронов полевой эмиссии, расположенного выше вершины валентной зоны в объеме эмиттера, может являться эмиссия из электронных состояний области пространственного заряда.

3.7. Влияние поверхностных состояний на форму спектра электронов полевой эмиссии

Понимание природы поверхностных электронных состояний открывает возможность целенаправленного изменения свойств межфазовых границ, что, несомненно, имеет принципиальное значение для практических разработок.

Различные нарушения строгой периодичности кристаллической решетки приводят к появлению энергетических уровней электронов отличных от идеальной объемной электронной структуры. К нарушениям периодичности обычно приводят вакансии, междузельные атомы, инородные частицы в узлах решетки, а также структурные дефекты. Поверхность является одним из основных макродефектов, приводящих к появлению новой электронной структуры. Таким образом состояние, в котором электрон локализован вблизи поверхности кристалла, можно назвать поверхностным, а соответствующий энергетический уровень электрона - поверхностным уровнем. Для точного определения энергетического спектра поверхностных электронных состояний необходимо знать вид потенциала в кристалле и на его границе. Из-за отсутствия таких данных, а также больших вычислительных трудностей, в первых работах по теории поверхностных состояний использовались упрощенные модели. Однако, даже при упрощенном рассмотрении удалось установить некоторые общие качественные закономерности.

Простейшая модель полубесконечной решетки с одномерным периодическим потенциалом Кронига-Пени была рассмотрена в работе /36/. На границе потенциал испытывает скачек на постоянную величину. Согласно расчету было установлено, что в каждой запрещенной зоне появляется один поверхностный уровень. В трехмерном случае решение представляет собой систему двумерных волн Де-Бройля, распространяющихся вдоль поверхности. Качественно иным путем поверхностные состояния возникают у Шокли /37/, где рассматривается одномерная цепочка, состоящая из конечного числа атомов. Изучая изменение электронного спектра для разных значений постоянной решетки, Шокли удалось обнаружить возникновение поверхностных электронных состояний при достижении некоторого граничного значения периода.

Дальнейшее развитие теории поверхностных энергетических уровней электронов шло по пути конкретизации вычислений. Предпринимались попытки рассчитать дисперсию поверхностных состояний и зависимость плотности состояний от энергетического положения. При этом анализируются особенности структуры зоны поверхностных состояний в зависимости от кристаллографической ориентации поверхности, сверхструктуры на поверхности, типа химической связи, симметрии в объеме кристалла. Наиболее полное вычисление поверхностных электронных состояний для грани (110) Si проведено в работе /38/. Для некоторых направлений зоны Брюллиэна ветви $E(k)$ поверхностных уровней по энергии перекрываются с разрешенными зонами объема. Оценки области локализации волновых функций этих ветвей показали, что для поверхностных электронных состояний, расположенных в окрестности запрещенных зон, волновые функции менее размыты, чем для поверхностных уровней, перекрывающихся с зонами объема. Так, например, локализация нижней ветви, расположенной в центре зоны Бриллюэна, равна примерно 100

постоянным решетки, тогда как для верней, находящейся в запрещенной зоне объема, всего одну постоянную решетки. В работе рассчитаны энергии поверхностных электронных состояний в центре зоны Бриллюэна для поверхностей (100) германия и кремния. Волновая функция этих состояний экспоненциально затухает с характерным расстоянием порядка 20 Å.

Используя реальную зонную структуру объема германия и кремния, в работе /39/ был проведен расчет для 400 точек поверхностной зоны Бриллюэна и получены полосы поверхностных электронных состояний. Основным недостатком вышеперечисленных работ является предположение о скачкообразном изменении потенциала на границе с вакуумом, а также рассмотрение только идеальных граней кристаллов. Стеслицка и Войцеховский /40-42/ для модели Крони-га-Пени качественно продемонстрировали роль деформации поверхности и вызванного ею изменения хода потенциала кристалла на границе с вакуумом в формировании спектра поверхностных электронных уровней. Они установили, что изменение высоты потенциального барьера и периода трансляции в крайней ячейке влияет на критерий существования тамовских поверхностных состояний, их концентрацию и энергетическое положение. Если периодичность нарушена у нескольких атомных слоев под поверхностью, то, кроме тамовских, могут возникать и так называемые подповерхностные состояния, максимум волновых функций которых смещен вглубь кристалла.

Большинство теоретических работ выполнено для конкретных поверхностей полупроводников самосогласованным методом /43-46/, включающим процедуру минимизации поверхностной энергии при вариации атомных положений и волновых функций электронов. В результате расчета определяют оптимальные длины химических связей и углы между ними.

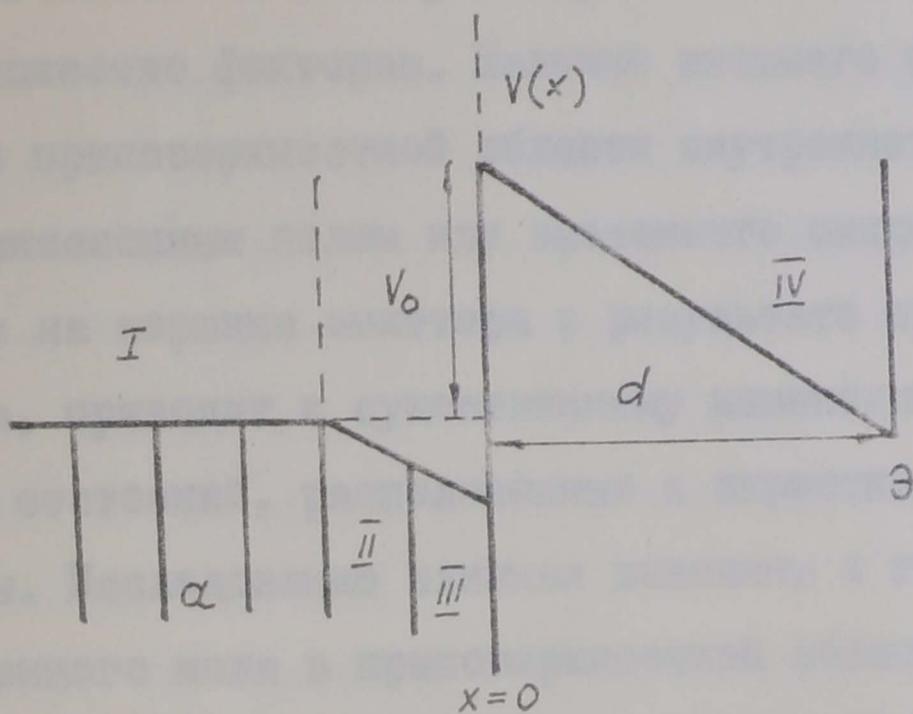


Рис.3.47. Схематическое изображение распределения потенциала в приповерхностной области. a - постоянная решетки; d - расстояние между поверхностью и экраном.

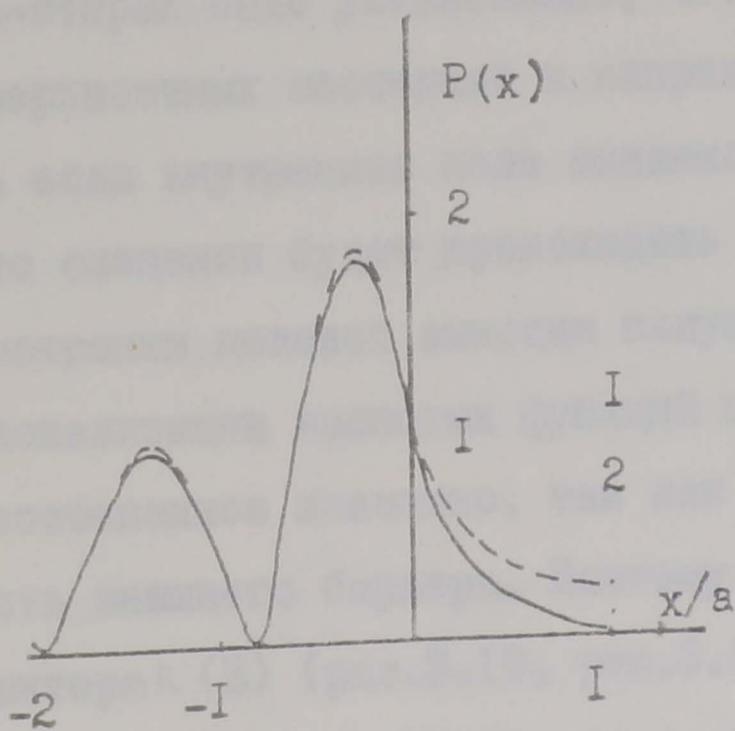


Рис.3.48. Относительная вероятность плотности поверхностных состояний: 1 - $F_{int} = 0$; 2 - $F_{int} = 10^6$ В/см.

Как уже отмечалось на спектр поверхностных состояний оказывает влияние множество факторов. Наличие внешнего поля, а также появление в приповерхностной области внутреннего поля, обусловленного эмиссионным полем или вызванного омическим падением напряжения на вершине эмиттера в результате протекания эмиссионного тока, приводит к существенному изменению в спектре поверхностных состояний, расположенных в окрестности вершины валентной зоны. Исследование влияния величины и глубины проникновения внутреннего поля в приповерхностной области на спектр поверхностных состояний было проведено в работе /47/. В данной работе кристалл представлялся набором потенциалов в форме δ -функций с периодом "а". Схематическая диаграмма представлена на рис.3.47. В области II и III существует внутреннее поле постоянной величины. В результате было установлено, что, во-первых, внутреннее поле резко изменяет степень локализации волновых функций поверхностных состояний, оставляя практически неизменной их плотность и незначительно изменяет ширину пика поверхностных состояний. Во-вторых было установлено, что внутреннее поле смещает край поверхностных состояний в направлении внутреннего поля, то есть если внутреннее поле вызвано омическим падением напряжения то смещение будет происходить к дну валентной зоны. При рассмотрении полевой эмиссии полупроводниковых эмиттеров степень локализации волновых функций поверхностных состояний имеет первостепенное значение, так как в основном определяет прозрачность внешнего барьера. Поэтому резкое изменение структурного фактора $R(E)$ (рис.3.19, рис.3.20) при наличии в приповерхностной области внутреннего поля является хорошей демонстрацией того, что в эксперименте наблюдается предсказанное теоретически изменение степени локализации волновых функций поверхностных состояний (рис.3.48).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Создана экспериментальная установка, позволившая сделать существенный шаг вперед в развитии метода электронно-полевой спектроскопии полупроводниковых материалов и систем на их основе. Ее отличительной чертой является возможность проведения экспериментов в широком диапазоне энергий и кристаллографических направлений при контролируемых воздействиях на поверхность эмиттера.

2. Показано, что основной вклад в полевую эмиссию дают электронные состояния, расположенные ниже уровня Ферми. В спектре электронов полевой эмиссии атомарно-чистой поверхности Ge p -типа отсутствует вклад электронных состояний зоны проводимости. В результате исследования удалось сопоставить отдельные участки в спектре электронов с электронными состояниями приповерхностной области. Отсутствие вклада в полевую эмиссию полупроводниковых эмиттеров электронов зоны проводимости может служить основанием для пересмотра механизма фото и термочувствительности. До сих пор считалось, что увеличение эмиссионного тока при увеличении температуры и освещенности поверхности эмиттера связано с увеличением концентрации электронов в зоне проводимости. Так как на уровне зоны проводимости барьер полевой эмиссии существенно меньше, чем на уровне валентной зоны, то должно было бы наблюдаться увеличение эмиссионного тока.

3. Исследование положения высокоэнергетичного края спектров электронов полевой эмиссии, соответствующих атомарно-чистой поверхности Ge эмиттера, полученной в результате температурного прогрева, при изменении поля у поверхности показало, что в приповерхностной области существует загиб зон вверх. Внешнее эмиссионное поле не в состоянии существенно

его уменьшить, так как не наблюдается смещение края спектра электронов, то есть плотность поверхностных состояний столь велика, что создаваемое ими поле в приповерхностной области существенно больше эмиссионного.

4. Обнаружено проявление области поверхностных состояний в спектрах электронов, расположенной в окрестности вершины валентной зоны. Показана ее зависимость от кристаллографического направления и от градиента потенциала в приповерхностной области.

5. При интерпритации экспериментальных результатов используются расчеты: вклада в полевую эмиссию электронных состояний валентной зоны и области пространственного заряда; зависимость формы спектров электронов от величины поля и работы выхода у поверхности эмиттера, а также от кристаллографического направления с учетом гофрированности изоэнергетических поверхностей в валентной зоне германия.

6. Исследовано изменение электронной структуры приповерхностной области при субмонослойных покрытиях Ag и Au на разных гранях атомарно-чистой поверхности Ge , обнаружено резонансное тунелирование через уровни атомов Au , Ag . Показана существенная разница связи атомов Au , Ag с разными кристаллографическими гранями атомарно-чистой поверхности Ge . Исследование методом фотоэлектронной спектроскопии субмонослойных покрытий Ag на гранях (100) , (111) Ge , проведенное в работах /48,49/, показало, что химическая связь атомов Ag с этими гранями различна. Связь Ag с $(111)Ge$ существенно сильнее, чем связь Ag с $(100)Ge$. Таким образом результаты, приведенные в диссертации, хорошо дополняют результаты, приведенные в указанных выше работах, где исследуется изменение структуры глубоких электронных уровней. Электроннополевая

спектроскопия, в данном случае, дает информацию о изменении электронной структуры в окрестности уровня Ферми. Необходимо отметить, что даже на грани (III) Ge при адсорбции Au и Ag после температурного прогрева до 400 К наблюдается увеличение эмиссии, по сравнению с атомарно-чистой поверхностью Ge, хотя эмиссия в направлении (III) существенно меньше, чем в направлении (100). Однако явного проявления резонансного тунелирования в направлении (III) не наблюдается (рис.3.25) тем не менее форма спектра существенно изменилась, в первую очередь тем, что максимум в спектре электронов стал больше, чем в том же кристаллографическом направлении для атомарно-чистой поверхности Ge.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gadzuk J.W., Plummer E.W. Field emission energy distribution (FEED)// Rev. Mod. Phys.- 1973.- V. 45 - P. 487-548.
2. Stratton R. Energy distribution of field emitted electrons// Phys. Rev.- 1964.- V. 135- P. A794-A805.
3. Miller S.C., Good R.H. A WKB-type approximation to the Schrodinger equation// Phys. Rev.- 1953.- V. 91- P. 174.
4. Gadzuk J.W. Band-structure in the field-induced tunneling of electrons from metals// Phys. Rev.- 1965.- V. 182- P. 416-426.
5. Ицкович Ф.И. К теории автоэлектронной эмиссии металлов// Ж. Экспер. и Теор. Физ. - 1966.- Т. 50 - С. 1425-1437.
6. Nicolaou N., Modinos A. Band-structure effects in field-emission energy distribution in tungsten// Phys. Rev.- 1975. - V. 116 P. 3687-3696.
7. Pendry J.B. Low energy electron diffraction// New York- 1974.- P. 407.
8. Mattheis L.F. Fermi surface in tungsten// Phys. Rev.- 1965.- V. 139- P. A1893.
9. Dionne N.J., Rhodin T.N. Field-emission energy spectroscopy of the platinum-group metals// Phys. Rev. B- 1976.-

18. Russell A.M., Litov E. Observation of the band gap in the energy distribution of electrons obtained from silicon by field emission// Appl. Phys. Lett.- 1963.- V. 2- P. 64.
19. Allan M. Russell. Direct measurement of the energy of electrons obtained from the Si//Phys. Rev. Lett.-1962.
20. Herman M.H., Tsong T.T. Observation of multiple peaks in field-emission energy distributions from silicon// Phys. Rev. Lett.- 1982.- V. 48- P. 1029-1032.
21. Lewis B.F., Fisher T.E. Energy distributions of field-emitted electrons from silicon: evidence from surface state// Surf. Sci.- 1974.- V. 41- P. 371-376.
22. Shepherd W.B., Peria W.T. Observation of surface-state emission in the energy distribution of electrons field emitted from (100) // Surf. Sci.- 1973.- V. 38- P. 461-498.
23. Mc Neil W.D., Shepherd W.B. Technique for the preparation of and field-emitted cathodes// Rev. Sci; Instrum.- 1972.- V. 43- P. 1636-1639.
24. Kuyatt C.E., Plummer E.W. Field emission deflection energy analyzer// Rev. Sci. Instrum.- 1972.- V. 43, № 1.- P. 108-111.
25. Фридрихов С.А. Энергоанализаторы и монохроматоры для электронной спектроскопии// Л. - Ленинградский университет, 1978. - С. 108-110.
26. Young Russel D., Kuyatt C.E. Resolution determination in field emission energy analyzers

- V. 14- P. 322-340.
10. Фишер Р., Нойман Х. Автоэлектронная эмиссия полупроводников// М. Наука.- 1971.- С. 18.
11. Duke C.B., Alferieff M.E. Field emission through atoms adsorbed on a metal surface// J. Chem. Phys.- 1967.- V. 46- P. 923-937.
12. Plummer E.W., Young R.D. Field-emission studies of energy levels of adsorbed atoms// Phys. Rev. B- 1970- V. 1, № 5.- P. 2088-2109.
13. Иогансен Л.В. О возможности резонансного прохождения электронов в кристаллах через системы барьеров// ЖЭТФ.- 1963. - Т. 45, вып. 2(8).- С. 207-213.
14. Иогансен Л.В. О резонансном тунелировании в кристаллах// ЖЭТФ.- 1964.- Т.47, вып. 1(7).- С. 270-277.
15. Alen J. Bennett. Theory of the electronic configuration of a metallic surface-adsorbate system// Phys. Rev.- 1966.- V. 151- P. 512-518.
16. Gadzuk J.W. Resonance-tunneling spectroscopy of atom adsorbed on metal surfaces: teory// Phys. Rev. B- 1970.- V. 1- P. 2110-2129.
17. Huyghes O.H., White P.M. The energy distribution of field-emitted electron from // J. Phys. Stat. Sol.- 1969.- V. 33- P. 309-316.

- in field emission energy analyzers// Rev. Sci. Instrum.- 19688-
v. 39, № 10.- P. 1477-1480.
27. Валуева Л.Е., Ханин А.М., Вентова И.Д. Усовершенствованный метод изготовления автоэмиссионных катодов для электронной микроскопии// Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по электронной микроскопии.- 1979.- Т. I.
28. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников// М. Наука.- 1978.- С. 299-303.
29. Wang C.S., Klein B.M. A Compilation of electronic energy eigenvalues and densities of Si, Ge, GaP, GaAs, ZnS and ZnSe // NRL Memorandum Report 4482, - 1982. - P. 11-18.
31. Данильцев Н.В. Исследование энергетического распределения полевых электронов эмиттированных из р-типа// Тез. докл. XIX Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. Ташкент.- 1984.- секция III, IV, V.- С. 53.
32. Данильцев Н.В., Милешкина Н.В. Энергетическое распределение электронов полевой эмиссии р-типа// ФТТ.- 1986.- Т. 28, вып. II.- С. 3533-3536.
33. Данильцев Н.В., Милешкина Н.В. Исследование энергетического распределения электронов полевой эмиссии полупроводниковых материалов// Вестник ЛГУ.- 1987.- вып. 4(27).- С. 76-80.
34. Елинсон М.И., Васильева Г.Ф. Автоэлектронная эмиссия// М.-

1958.- С. 232-237.

35. Tsong T.T. Field penetration and band bending near semiconductor surfaces in high electric field// Surf. Sci.- 1979.- V. 81- P. 28-42.
36. Девисон С., Левин Дж. Поверхностные (тамовские) состояния// М. Мир.- 1973.- С. 232.
37. Shocley W. On the surface state associated with periodic potential// Phys. Rev.- 1939.- V. 56, № 4.- P. 317-323.
38. Jones R. O. Intrinsic surface state in semiconductors// Phys. Rev. Lett.- 1968.- V. 20, № 18.6 P. 992-994.
39. Томашек М., Кудрин В.Д. Поверхностные состояния электронов на плоскости (III) кристаллов германия и кремния// ДАН СССР.- 1971.- Т. 200, № 6.- С. 1321-1322.
40. Steslicka M., Wojcichowski K.P. Surface state of deformed one-dimensional crystal// Physica.- 1966.- V. 32, № 7.- P. 1274-1282.
41. Steslicka M. Surface state of deformed one-dimensional crystal II// Acta Phys. Pol.- 1966.- V. 30, № 5.- P. 883-889.
42. Steslicka M. Surface state of deformed crystal by tight-binding approximation (ТВА)// Acta Phys. Pol.- 1968.- V. 33, № 6.- P. 981-989.
43. Ржанов А.В. Проблемы физической химии поверхности полупроводников// М. Наука.- 1978.- С. 3-43.
44. Harrison W.A. Surface reconstruction on semiconductors//

Surf. Sci.- 1976.- V. 55, № 1.- P. 1-19.

45. Chadi D.J. Atomic and electronic structures of reconstructed Si (100) surfaces// Phys. Rev. Lett.- 1979.- V. 43, № 1.- P. 43-47.
46. Tosatti E. Semiconductor surface reconstructions// Phys. of semiconductors: Proc. 13th Intern. conf.- Rome.- 1976.- P. 21.
47. Stesicka M., Perkal Z. Effect of field penetration on surface states// Physica (B C).- 1981.- V. 111, N 1.- P. 35-42.
48. Rossi G., Abbati I. - interface at room temperature: An energy dependent photoemission study// Phys. Rev. B.- 1982.- V. 25.- P. 3619.
49. Miller T., Rosenwinkel.E. The adsorption of Ag on Ge (100)-(2 1)// Solid State Com.- 1984.- V. 50, N 4.- P. 327-330.