

Физическая электроника

Научная статья

УДК 537.533.2, 538.975, 539.1.06

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.17207>

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПРИ АКТИВИРОВАНИИ ИХ СПОСОБНОСТИ К НИЗКОВОЛЬТНОЙ ЭМИССИИ ЭЛЕКТРОНОВ

И. С. Бизяев¹, П. А. Карасев¹, К. В. Карабешкин²

П. Г. Габдуллин¹, А. В. Архипов¹ ✉

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Акционерное общество "Научно-производственное предприятие «ЭЛАР»",
Санкт-Петербург, Россия
✉ arkhipov@rphf.spbstu.ru

Аннотация. Настоящая работа является продолжением исследований свойств низкопороговой автоэлектронной эмиссии из тонких (6 – 10 нм) пленок металлов Mo и Zr, сформированных на плоских подложках Si. Теперь изучались изменения морфологии пленок, вызываемые термополевым активированием и отбором эмиссионного тока. Основным экспериментальным методом была электронная микроскопия. Выдвинута гипотеза, что механизм указанных воздействий можно описать как твердотельный деветтинг (агломерация) покрытия, подвергнутого ионной бомбардировке. Для ее проверки средствами пакета SRIM проведено численное моделирование воздействия ионов на структуру Mo-пленка – Si-подложка, а также поставлен эксперимент с использованием ионного имплантера HVEE-500.

Ключевые слова: тонкая металлическая пленка, низковольтная эмиссия электронов, деветтинг пленки, ионная бомбардировка

Финансирование: Исследование поддержано средствами гранта Российского научного фонда № 23-29-10027 (<https://rscf.ru/project/23-29-10027/>) и гранта Санкт-Петербургского научного фонда № 23-29-10027.

Для цитирования: Бизяев И. С., Карасев П. А., Карабешкин К. В., Габдуллин П. Г., Архипов А. В. Трансформация структуры тонких металлических пленок при активировании их способности к низковольтной эмиссии электронов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2024. Т. 17. № 2. С. 80–93. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.17207>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.17207>

TRANSFORMATION OF THE STRUCTURE OF THIN METAL FILMS UPON ACTIVATION OF THEIR ABILITY TO LOW-VOLTAGE ELECTRON EMISSION

I. S. Bizyaev¹, P. A. Karaseov¹, K. V. Karabeshkin²,

P. G. Gabdullin¹, A. V. Arkhipov¹ ✉



¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Joint-Stock Company "Research and Production Enterprise "ELAR", St. Petersburg, Russia

✉ arhipov@rphf.spbstu.ru

Abstract. This work continues the studies of low-threshold field electron emission from thin (6 – 10 nm) films of refractory metals (Mo or Zr) deposited on flat Si substrates. Now, we have investigated the changes in the films' morphology induced by thermo- and electroforming procedures and by the extraction of emission current. In SEM images of the samples taken after emission experiments, we observed the signs of solid-state dewetting (agglomeration) of the films, presumably caused by ion bombardment. This hypothesis was verified by SRIM simulations of the effect of ions on Mo-film/Si-substrate structure, as well as by an experiment at a HVEE-500 ion implanter.

Keywords: thin films, low-field electron emission, film dewetting, ion bombardment

Funding: The reported study was funded by Russian Science Foundation (Grant No. 23-29-10027; <https://rscf.ru/project/23-29-10027/>), and by St. Petersburg Science Foundation (Grant No. 23-29-10027).

For citation: Bizyaev I. S., Karaseov P. A., Karabeshkin K. V., Gabdullin P. G., Arkhipov A. V., Transformation of the structure of thin metal films upon activation of their ability to low-voltage electron emission, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 17 (2) (2024) 80–93. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.17207>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Многие виды наноструктурированных материалов и пленок обладают способностью эмитировать электроны при комнатной температуре в электрическом поле умеренной макроскопической напряженности (единицы В/мкм или менее) [1 – 3]. Этот факт не вызывает удивления, когда речь идет об углеродных нанотрубках, наностенках, волокнах и других подобных структурах, способных обеспечивать значительное локальное «геометрическое» усиление приложенного поля на остриях и ребрах. Однако известно, что способностью к низкороговой холодной эмиссии могут обладать и структуры с относительно гладкой поверхностью, не содержащие морфологических элементов с высоким геометрическим аспектным соотношением [4 – 11]. В частности, нами ранее было обнаружено, что такая способность может быть присущей тонким пленкам металлов, а именно – пленкам молибдена и циркония толщиной от 6 до 10 нм, нанесенным на поверхность естественно окисленного кремния. Результаты соответствующих экспериментов были представлены в публикациях [12, 13]. В этих статьях сообщалось, в частности, что пороговый ток величиной 100 нА с образцов таких пленок может отбираться на плоский торец цилиндрического анода диаметром 6 мм (располагаемого на расстоянии 0,5 – 0,6 мм от образца) уже при макроскопической напряженности электрического поля 1,8 – 6,4 В/мкм. Указывалось также, что появление стабильного эмиссионного тока требовало преобразования структуры некоторой части покрытия от изначально сплошной к nanoостровковой. Для этого необходимо было провести процедуру «термополевого активирования» – электроформовки при повышенной температуре.

Данная работа посвящена изучению механизма преобразования структуры эмитирующих покрытий в результате их термополевого активирования и/или длительного отбора эмиссионного тока.

Интерес к этому вопросу вызван, в том числе, и возможностью использования островковых пленок металлов в различных приложениях, в частности в плазмонике и при создании термоэлектрических преобразователей.

Методика эксперимента

Описываемые ниже исследования производились для тех же образцов металлических пленок, что и в предыдущих работах [12, 13]. Пленки молибдена и циркония толщиной 8 – 10 нм были нанесены методом магнетронного распыления на естественно окисленные пластины монокристаллического кремния марки КДБ-10 с дырочным типом проводимости. Использовалась ростовая камера HEX (Mantis Deposition, Великобритания); распыление мишеней производилось в среде аргона при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мбар со скоростью порядка 0,1 – 1,0 Å/с, температура подложек составляла 100 – 150 °С. Толщина сформированных покрытий определялась методом кварцевых весов.

Перед началом экспериментов по определению эмиссионной способности образцы прогревали в вакууме в течение нескольких часов для обезгаживания поверхностей. После этого с ними проводили процедуру электроформовки или термополевого активирования при температурах до 600 °С. Эмиссионные характеристики измеряли при комнатной температуре и остаточном давлении порядка 10^{-9} мбар.

В эксперименте по моделированию воздействия ионного облучения на структуру покрытий использовалась имплантационная установка HVEE 500 кВ. Образец облучали ионами фтора с энергией 10 кэВ при комнатной температуре и/или при 500 °С.

Данные о структуре пленок во всех случаях получали при помощи сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) производства компании Tescan, Чехия (модели Mira, Lyra и Solaris). Полученные изображения обрабатывались с помощью программы Gwyddion для устранения технических дефектов и увеличения контрастности.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Микроскопические изображения поверхности. Методом СЭМ получали микроскопические изображения пленок молибдена Mo и циркония Zr средней толщиной 8 или 10 нм. Их изучение показало, что до проведения эмиссионных экспериментов покрытия были сплошными и состояли из зерен с характерными латеральными размерами порядка десятков нанометров. Одно из таких изображений приведено далее (они также были представлены в предыдущих публикациях [12, 13]). После проведения эмиссионных испытаний поверхность покрытий, с которых отбирались наибольшие эмиссионные токи, существенно изменялась: появлялись участки с видоизмененной (поврежденной) структурой, которые, очевидно, и были центрами низкороговой холодной эмиссии электронов. Характер изменений заметно различался от образца к образцу.

На рис. 1, *a – d* приведены изображения поверхности пленки молибдена эффективной толщиной 10 нм, для которой были получены наилучшие эмиссионные свойства: пороговое значение макроскопической напряженности поля (для тока 100 нА) составило 1,8 В/мкм

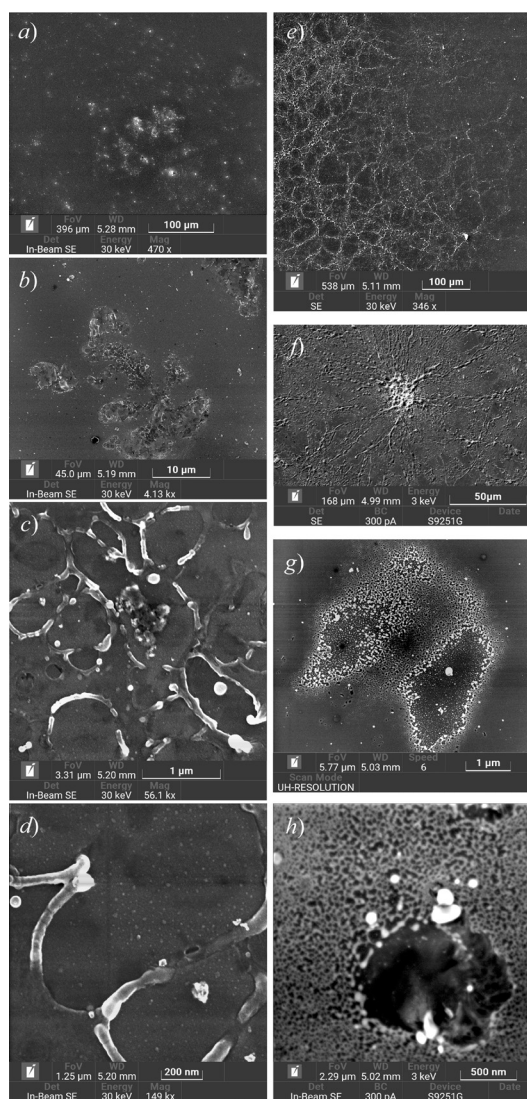


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхностей образцов пленок молибдена толщиной 10 нм (*a – d*) и циркония толщиной 8 нм (*e – h*) после эмиссионных экспериментов (масштабные отрезки указывают на разное разрешение)



при возможности отбора стабильного тока порядка десятков микроампер в течение десятков часов [13]. Видно, что основными из повреждений являются округлые брешы, или «кратеры» размерами от долей до десятков мкм, местами сливающиеся друг с другом. Совокупный анализ СЭМ-изображений высокого разрешения (см. рис. 1, *c, d*), а также данных рентгеновского микроанализа и атомно-силовой микроскопии подтвердили, что количество молибдена внутри кратеров уменьшено в десятки раз и металл в этих областях сохраняется лишь в виде отдельных островков нанометровых размеров. Кратеры окружены возвышенными валами, в которые и переместился материал покрытия. Примечательно, что перераспределение материала не затронуло подложку; ее обнажившиеся участки остались плоскими.

Описанный характер реструктуризации металлического покрытия (рис. 1, *a – d*) реализовался для образца пленки молибдена, показавшего наилучшие и стабильные эмиссионные свойства, в силу чего его эмиссионное тестирование было самым длительным, а отбирившийся ток – наибольшим. Для других образцов вид повреждений, полученных в ходе термополевого активирования, электроформовки и токоотбора, мог быть несколько иным.

В качестве примера на рис. 1, *e – h* представлены СЭМ-картины циркониевой пленки толщиной 8 нм, полученные после проведения эмиссионных опытов. На обзорных изображениях (см. рис. 1, *e, f*) видна разветвленная сеть линейных поврежденных участков покрытия. На кадрах с наибольшим увеличением (см. рис. 1, *g, h*) просматривается их тонкая структура. Как и в рассмотренном ранее случае, процесс морфологической трансформации пленки, по-видимому, начинался с формирования брешей субмикронного размера (см. рис. 1, *h*). Однако далее материал с освободившихся участков поверхности образовывал несколько иную структуру: он не формировал «валов», а собирался в относительно крупные (до 100 нм) округлые островки (см. рис. 1, *g*).

Структуры, достойные внимания, были обнаружены и на поверхностях нескольких образцов металлических пленок, эмиссионные свойства которых быстро деградировали в ходе тестирования. Рис. 2, *a – c* представляет изображения участков молибденовой пленки толщиной 8 нм, рис. 2, *d – f* – циркониевой пленки той же толщины. Структуры, показанные на обзорных кадрах *a, b, d* и *e*, обладают многолучевой симметрией: состоят

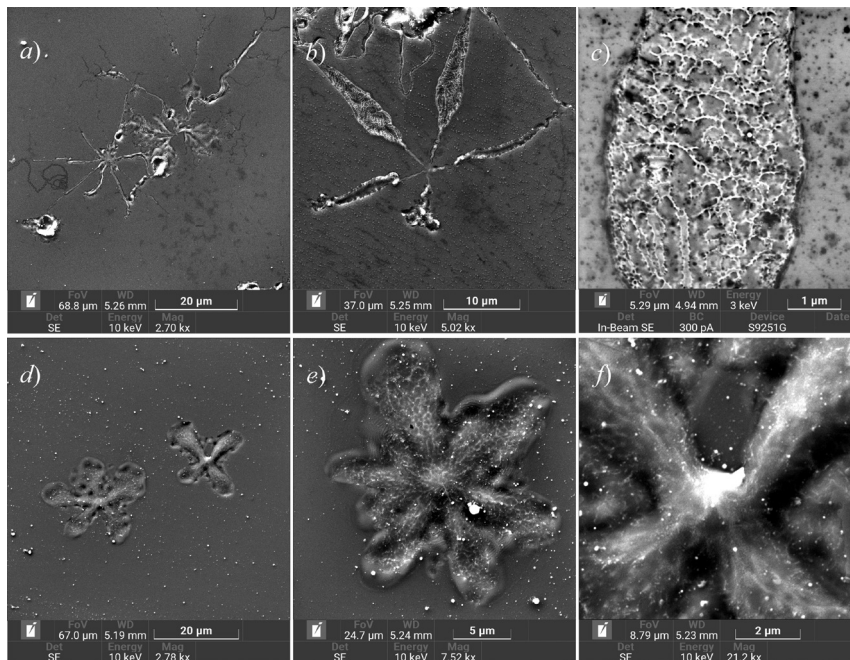


Рис. 2. Многолучевые структуры, обнаруженные на СЭМ-изображениях покрытий (толщиной 8 нм) из молибдена (*a – c*) и циркония (*d – e*). Изображения *c*) и *f*) представляют те же участки покрытий, что на кадрах *b*) и *d*), но при большем увеличении

из нескольких (4 – 6) широких (более или менее) лучей, расходящихся из общего центра. Насколько можно судить по СЭМ-изображениям, часть материала пленки переместилась из внутренней части каждого в окружающий его вал. На крупномасштабных изображениях рис. 2, *c, f* можно различить сеть светлых линий, вероятно, также соответствующих возвышенным линейным элементам рельефа.

Таким образом, можно констатировать, что в результате воздействия факторов, связанных с активированием эмиссионной способности образцов, которые были изначально сплошными тонкими пленками, на них появились участки с измененной морфологией. Здесь произошла агломерация пленок: на части поверхности количество материала покрытия существенно уменьшилось за счет его латерального перемещения на другие участки. При этом в ряде случаев структура пленки местами, очевидно, стала островковой (см. рис. 1 *d, g, h*), что может объяснить способность к низкороговой холодной эмиссии электронов, появившуюся у таких образцов [4, 9, 10].

О механизме агломерации пленок. В совокупности с опубликованными ранее результатами исследований методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновского микроанализа [12, 13], полученные СЭМ-изображения (см. рис. 1 и 2) свидетельствуют о том, что формирование повреждений покрытий в ходе эмиссионных экспериментов с металлическими пленками происходило в большей мере за счет активированного переноса материала вдоль поверхности, а не за счет его испарения или распыления, чего можно было бы ожидать при быстром локальном энерговыделении, например при электрическом пробое.

Процесс преобразования сплошных тонких пленок металлов в островковые за счет латерального переноса материала известен под названием «деветтинг» (*англ.* solid-state dewetting; в русскоязычной литературе используется также термин «агломерация») [14 – 16]. При нанесении металла на диэлектрическую подложку (плохо им смачиваемую), первоначально при низкой температуре может формироваться сплошное покрытие за счет малой поверхностной подвижности атомов. При последующем термическом отжиге происходит преобразование такого покрытия в островковое, причем для этого, как правило, требуется температура, существенно меньшая, чем точка плавления металла. Причиной явления деветтинга служит термодинамическая неустойчивость пленок, обладающих толщиной определенного диапазона (от единиц до десятков нанометров). Указанная неустойчивость обусловлена особенностями действия межатомных сил, а именно – ван-дер-ваальсовых сил отталкивания (короткодействующих) и притяжения (дальнодействующих) [17]; или, в другой формулировке, – сил диффузии и поверхностного натяжения.

Согласно общей закономерности (см., например, статьи [14 – 18]), процесс деветтинга сплошного покрытия начинается с появления небольших брешей (кратеров), количество и размеры которых постепенно увеличиваются. Материал покрытия, перемещающийся из брешей, образует возвышенные валы, их окаймляющие. Далее брешки начинают соприкасаться, и окончательная структура покрытия формируется уже в результате перераспределения материала валов. Она может быть различной и зависит от параметров взаимодействия атомов материала покрытия между собой и с подложкой, а также от условий отжига. Формирование как крупных дискретных частиц, подобных приведенным на рис. 1, *g*, так и разветвленных линейных структур (*англ.* “web-like” or “branched” structure [15, 18]), аналогичных представленным на рис. 1, *e, f* и 2, *b, d*, ранее было описано в литературе.

Таким образом, есть все основания трактовать появление большинства видов дефектов металлических пленок в ходе их термополевого активирования и эмиссионных экспериментов как деветтинг, который произошел под влиянием факторов, связанных с отбором эмиссионного тока. Такая трактовка позволяет объяснить, в частности, наблюдавшуюся ранее (в экспериментах с углеродными пленками [9, 10]) корреляцию эмиссионной способности с присутствием естественного оксидного слоя на кремниевых подложках: адгезия покрытий к диоксиду кремния, как правило, ниже их адгезии к чистой кремниевой поверхности, что может облегчить трансформацию структуры пленок в ходе активирования их эмиссионной способности.

Оценка условий деветтинга. Итак, для металлических покрытий толщиной до нескольких десятков нанометров, нанесенных на диэлектрические подложки, островковая пленка является термодинамически равновесной морфологической формой, так как ее свободная энергия меньше свободной энергии сплошного покрытия [14 – 16]. Однако сплошные



покрытия преобразуются в островковые лишь при повышенной температуре, поскольку для этого требуется латеральный перенос атомов, энергия активации которого достаточно велика. Температура, при которой может наблюдаться деветтинг, зависит от материала и толщины покрытия, а также от характеристик подложки.

Примером могут служить золотые покрытия, для которых количественные закономерности деветтинга изучены наилучшим образом. В частности, в работе [16] была определена энергия активации деветтинга золотых покрытий разной толщины на подложках из нитрида кремния. Ее значения составили 1,04 эВ для пленок толщиной 15 нм и 1,42 эВ – для 22 нм. Наблюдения велись в диапазоне температур от 300 до 600 °С, расположенном на температурной шкале существенно ниже температуры плавления золота (1064 °С).

В наших экспериментах термополевое активирование эмиссионной способности пленок также проводилось при температурах до 600 °С. Однако мы исследовали металлы, обладающие гораздо более высокой температурой плавления (их табличные значения равны 2623 °С для молибдена и 1852 °С для циркония).

Следует отметить, что литературных данных по деветтингу пленок молибдена или циркония немного. Можно выделить работу [18], где наблюдали процесс агломерации молибденового покрытия толщиной 20 нм, нанесенного на сапфировую подложку. Деветтинг этого покрытия происходил в течение десятков или сотен минут, что приблизительно соответствует длительности процедуры термополевого активирования в наших исследованиях. Однако авторам статьи [18] потребовался нагрев образцов до температуры 940 °С, заметно превышающей значения, которые использовались нами. Это наше наблюдение хорошо согласуется с фактом отсутствия морфологических изменений молибденовых пленок за пределами «проекции» анода – в области, где на пленку воздействовала лишь повышенная температура, но исключалось действие электрического поля и факторов, связанных с отбором эмиссионного тока (факт отмечен в нашей статье [13]). Именно действие этих факторов, имевшее локальный характер, могло обусловить наблюдавшуюся локальную трансформацию структуры пленок и активирование их эмиссионной способности.

Известно [19 – 23], что процесс деветтинга может стимулироваться не только нагревом образца, но и его оптическим (через локальный нагрев), электронным или ионным облучением. Ниже для условий экспериментов работ [12, 13] приводятся оценки ожидаемой эффективности таких локальных воздействий.

Оценим значение температуры локального нагрева образца джоулевым теплом, выделяющимся в результате протекания эмиссионного тока через эмиссионные центры. Термополевое активирование образцов в работах [12, 13] проводилось при отборе тока эмиссии $I = 100 \text{ нА} = 10^{-7} \text{ А}$. Пусть при протекании тока через эмиссионный центр каждый электрон передает в тепло энергию порядка $\Delta E = 1 \text{ эВ}$ (это предположение обосновывается в статье [24]). Мощность такого теплового источника составляет $P = I \cdot \Delta E / e = 10^{-7} \text{ Вт} = 100 \text{ нВт}$. Первоначальную оценку создаваемого им перепада температуры ΔT можно получить, если решить простую задачу о распространении стационарного потока тепла от локального поверхностного источника размером d в толстую кремниевую пластину (с теплопроводностью $\kappa = 148 \text{ Вт/(м·К)}$). Результат решения:

$$\Delta T \approx \frac{P}{2\pi\kappa d}. \quad (1)$$

Если в качестве размера области тепловыделения выбрать типичный размер наблюдавшихся кратеров $d = 1 \text{ мкм}$, то получим для оценки приращения температуры пренебрежимо малую величину: $\Delta T \approx 10^{-4} \text{ К}$. И даже для минимально возможного размера области тепловыделения $d = 10 \text{ нм}$ (порядок размера отдельных наноструктур, различимых на микроскопических изображениях рис. 1, d и h), локальное приращение температуры остается несущественным: $\Delta T \approx 0,01 \text{ К}$.

Однако проведенная выше оценка игнорирует специфические особенности процессов теплопереноса на наномасштабе, где вклад границ раздела сред в полное тепловое сопротивление структур оказывается доминирующим [25]. Если хотя бы одна из сред не является металлом и тепло переносится преимущественно фононами, то каждую границу раздела характеризуют так называемым сопротивлением Капицы [26] $R_{\text{к}}$. Этот параметр связывает граничный перепад температуры с плотностью теплового потока q : $\Delta T = R_{\text{к}} \cdot q$.

На практике оказывается [25, 27, 28], что величина сопротивления Капицы для большинства практически интересных случаев лежит в относительно узком диапазоне:

$$R_K = (0,6 - 3,0) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}.$$

Для получения максимальной оценки ΔT возьмем значение R_K на правой границе указанного диапазона и зададимся наименьшим размером области тепловыделения: $d = 10 \text{ нм}$.

Оценив плотность теплового потока через границу как $q = P/d^2$, получим, что

$$\Delta T = R_K \cdot P/d^2 \approx 30 \text{ К}.$$

Это значение все еще кажется недостаточным для объяснения наблюдаемого изменения морфологии покрытий.

Проведенные выше оценки показывают, что локальный нагрев поверхности образца, вызванный протеканием эмиссионного тока, не может активировать процесс деветтинга пленок в достаточной степени.

Рассмотрим возможность того, что активирующим фактором служила бомбардировка участков покрытия, прилегающих к эмиссионному центру, ионами, которые образуются в результате ионизации остаточного газа потоком эмитированных электронов. На рис. 3 представлено схематическое изображение экспериментального прибора, на котором проводилось термополевое активирование образцов и измерение эмиссионных ВАХ.

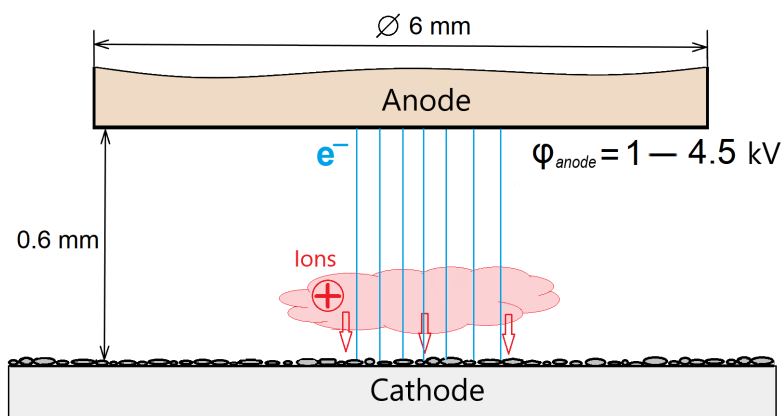


Рис. 3. Схема полевого зазора экспериментального прибора.

Показана область (розового цвета), где энергия потока эмитированных электронов (голубые линии) обладает максимальным значением сечения ионизации остаточного газа и где образуется наибольшее число ионов (+), бомбардирующих поверхность образца (направление бомбардировки указано стрелками)

Зададимся вновь величиной эмиссионного тока $I = 100 \text{ нА}$. Концентрацию нейтральных молекул в полевым зазоре n можно оценить, если исходить из величины давления остаточного газа 10^{-8} Торр (она может быть выше, чем в остальной части экспериментального прибора), чему соответствует $n \approx 3,6 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-3}$. Сечение ионизации молекул газа электронным ударом, вообще говоря, зависит от сорта газа и от энергии электронов, которая изменяется при их движении в полевым зазоре (см. рис. 3). В качестве усредненной оценки выберем значение сечения $\sigma = 10^{-20} \text{ м}^2$. Ширина полевого зазора в экспериментах составляла $h = 0,6 \text{ мм}$. С учетом этого, величину ионного тока I_i можно записать как

$$I_i = I n \sigma h \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ А}.$$

Далее оценим флюенс ионов D за время $t = 1000 \text{ с}$, соответствующее по порядку величины типичной продолжительности процедуры термополевого активирования. Будем считать, что ионный ток распределяется по площади $S = 1 \text{ мкм}^2 = 10^{-12} \text{ м}^2$ (это площадь типичного кратера на микроскопических изображениях, см. рис. 1 c , d и h). Получим:



$$D = \frac{I_i t}{eS} \approx 10^{18} \text{ м}^{-2} = 10^{14} \text{ см}^{-2}. \quad (2)$$

Это значение можно сравнить с литературными данными о величинах флюенса ионов, достаточных для инициирования деветтинга металлических пленок. Так, в работе [23] наблюдали преобразование (вызванное ионным облучением) сплошной золотой пленки, нанесенной на монокристаллический кремний; сплошная пленка трансформировалась в покрытие, состоящее из дискретных островков с латеральным размером порядка десятков микрон. Для этого преобразования требовалось облучение с флюенсом в диапазоне $(4,0 - 9,5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, что сопоставимо с оценкой (2).

Необходимо отметить, однако, ряд существенных различий в условиях сопоставляемых экспериментов. Объектом исследования в работе [23] была пленка золота толщиной 1,5 нм, тогда как эксперименты данной работы проводились с более тугоплавкими металлами и с покрытиями большей толщины. Эти оба отличия должны были бы увеличивать энергию активации поверхностной миграции атомов. С другой стороны, в работе [23] использовались ионы (PF_4^+ , VF_2^+ и Ta^{4+}) достаточно большой энергии – 0,65 кэВ/а.е.м., для которых характерна большая глубина проникновения в образцы. Это может снижать активирующее влияние облучения на поверхностную миграцию. Среди указанных факторов наиболее значимым представляется природа материалов покрытия, причем данных о влиянии ионного облучения на деветтинг пленок молибдена и циркония в литературе обнаружить не удалось. В связи с этим, было принято решение о проведении дополнительного эксперимента по наблюдению действия ионного облучения непосредственно на один из образцов пленок, свойства которых изучались в данной работе и ранее в работах [12, 13].

Воздействие ионного облучения: эксперимент и моделирование

Эксперимент. Для изучения воздействия ионного облучения на морфологию молибденовой пленки был поставлен эксперимент с образцом молибденового покрытия с толщиной 10 нм на пластине кремния типа КДБ-10. Для облучения и микроскопических исследований использовалась периферийная часть пленки, которая в ходе проведенного ранее эмиссионного тестирования лежала вне области действия электрического поля и не участвовала в создании эмиссионного тока.

На первой стадии эксперимента два участка образца были подвергнуты ионному облучению с флюенсом (дозой) 10^{12} и 10^{13} см^{-2} при комнатной температуре. Использовались ионы фтора, масса которых близка к массам атомов атмосферных газов. Энергия ионов равнялась 10 кэВ, т. е. минимальному значению, технически достижимому для использованной имплантационной установки. После контроля морфологии облученной и необлученной частей покрытия образец был повторно загружен в имплантер и второй раз облучен такими же ионами, но уже дозой 10^{14} см^{-2} и при температуре 500 °С.

На рис. 4 приведены изображения поверхности образца до и после облучения дозами 10^{13} и 10^{14} см^{-2} . На кадрах наиболее яркие точки соответствуют дефектам, созданным в результате длительного облучения поверхности «остановленным» зондирующим электронным пучком СЭМ.

Хотя максимальная величина флюенса равнялась расчетной (по формуле (2)), признаков деветтинга покрытия на СЭМ-изображениях не наблюдалось. Можно отметить лишь изменение структуры зерен, очертания которых практически отсутствуют на изображении рис. 4, с, полученном после облучения наибольшим флюенсом ионов, что можно интерпретировать как признак аморфизации покрытия.

В экспериментах работы [23] с пленками более легкоплавкого золота деветтинг покрытия при такой величине флюенса происходил даже в случае проведения облучения при комнатной температуре. В то же время указанное исследование показало, что «разравнивание» поверхности золотой пленки при относительно небольших дозах облучения предшествует началу разбиения пленки на островки. Это позволяет предполагать, что при дальнейшем увеличении дозы в нашем эксперименте с имплантером мы тоже могли бы добиться деветтинга покрытия.

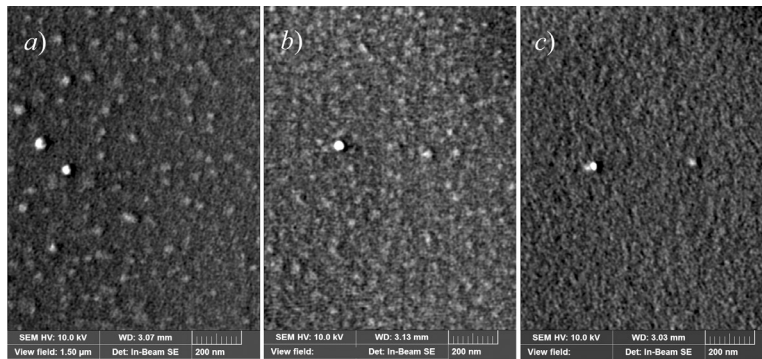


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образца Мо-покрытия толщиной 10 нм, полученные при 23°C до ($D = 0$) (a) и после ($D > 0$) однократного (b) и двукратного (c) облучения ионами F^+ с энергией 10 кэВ, с разным флюенсом D , $см^{-2}$: 10^{13} (b); 10^{13} (23°C) + 10^{14} (500°C) (c)

Значимое (для процесса деветтинга) отличие ионной бомбардировки, сопровождавшей отбор эмиссионного тока, от таковой в эксперименте с имплантером, может состоять в меньшей величине средней энергии ионов в первом случае, что должно было бы приводить к различию в глубине проникновения этих ионов в образец.

Максимальная энергия ионов в условиях эмиссионных экспериментов определялась величиной напряжения, приложенного к полювому зазору; а оно не превосходило 4,5 кВ. Для образцов же с наилучшей эмиссионной способностью оно не превышало 1 кВ [12, 13]. При этом средняя энергия ионов могла быть еще меньшей: для ионов, образующихся в результате ионизации остаточного газа электронным ударом, можно ожидать широкого энергетического распределения по энергиям от нуля до значения, соответствующего анодному потенциалу (см. рис. 3).

Численное моделирование. Для подтверждения возможной роли фактора напряжения, приложенного к полювому зазору, было проведено численное моделирование взаимодействия ионов, нормально падающих на молибденовую пленку (толщина – 8 нм) на кремниевой подложке, с этой структурой. Использовался стандартный пакет SRIM, наиболее часто применяемый для моделирования ионной имплантации. Пороговые энергии смещения принимались равными 25 и 15 эВ для атомов молибдена и кремния, соответственно. Для уменьшения статистической погрешности моделировалось по 15 тыс. независимых случаев. Результаты моделирования представлены на рис. 5.

Согласно результатам расчетов, при энергии ионов 10 кэВ, соответствующей условиям эксперимента с имплантером, молибденовая пленка простреливается ионами насквозь и значительное число дефектов создается в поверхностном слое кремниевой подложки. Это должно оказывать неблагоприятное влияние на процесс деветтинга покрытия, спо-

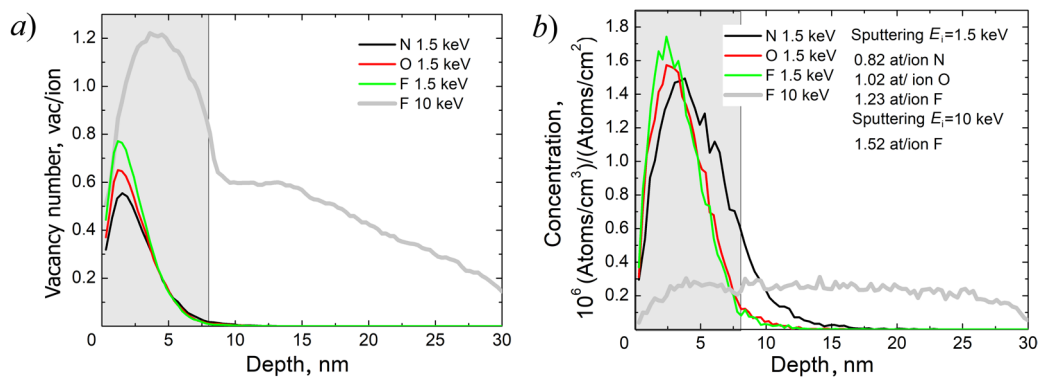


Рис. 5. Расчетные распределения по глубине мишени количества созданных дефектов в расчете на один ион (a) и концентрации инжектированной примеси (b) в структуре Мо (8 нм)-Si при бомбардировке разными ионами (указаны в легенде)



собствуя взаимной диффузии материалов пленки, подложки и разделяющего их слоя диоксида кремния. В то же время, при энергии ионов 1,5 кэВ и менее, их воздействию оказывается подверженным лишь Mo-покрытие (главным образом), а область интерфейса с подложкой практически не затрагивается. Поэтому поток ионов, бомбардировавший поверхность образцов при термополево активировании и отборе эмиссионного тока в наших экспериментах, описанных в статьях [12, 13], мог бы более эффективно стимулировать процесс деветтинга, сообщая дополнительную энергию атомам покрытия и способствуя росту их поверхностной подвижности.

Предложенное объяснение не стоит рассматривать как единственно возможное. Известно, например, что действие самого электрического поля способно увеличивать поверхностную подвижность атомов и вызывать агломерацию пленок [15]. В работах, посвященных эмиссии электронов при протекании тока вдоль тонких металлических пленок (см., например, работу [29]), активирующее действие электроформовки покрытий авторы объясняли как раз ростом мобильности атомов в сильном электрическом поле. Еще одним активирующим фактором могло служить возбуждение электронов внешних оболочек атомов прямым действием тока электронной эмиссии; это явление агломерации пленок электронным облучением также было описано в литературе [19, 20].

Заключение

В работе проведен анализ микроскопических изображений поверхности образцов тонких пленок молибдена и циркония как изначально сплошных, так и после их термополево обработки, состоявшей в приложении электрического поля и отборе эмиссионного тока при одновременном нагреве до заданной температуры (не выше 600 °С). После такой процедуры образцы продемонстрировали стабильную (в большей или меньшей степени) способность к холодной эмиссии электронов в электрическом поле низкой макроскопической напряженности (порядка единиц В/мкм). Было установлено, что наилучшие эмиссионные свойства пленок молибдена толщиной 10 нм коррелируют с определенным типом трансформации их поверхности в процессе активирования и токоотбора — с формированием брешей в пленке, внутри которых металл покрытия присутствует в виде изолированных наностроек. На образцах, показавшие худшие эмиссионные параметры (в частности, в пленках молибдена и циркония толщиной 8 нм) под действием активирования и токоотбора формировались участки иной структуры. Результаты анализа изображений, численных оценок, моделирования и дополнительного эксперимента свидетельствуют в пользу того, что преобразование структуры покрытий происходило по механизму твердотельного деветтинга, стимулированного ионной бомбардировкой. Это открывает возможности разработки ионно-пучковых технологий формирования эффективных эмиссионных или термоэлектрических структур на основе массивов металлических островков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Fursey G. N.** Field emission in vacuum microelectronics. New York: Kluwer Academic–Plenum Publishers, 2005. 205 p.
2. **Evtukh A., Hartnagel H., Yilmazoglu O., Mimura H., Pavlidis D.** Vacuum nanoelectronic devices: Novel electron sources and applications, Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2015. 453 p.
3. **Шешин Е. П., Егоров Н. В.** Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы. М.: ИД «Интеллект», 2011. 704 с.
4. **Эйдельман Е. Д., Архипов А. В.** Полевая эмиссия из углеродных наноструктур: модели и эксперимент // Успехи физических наук. 2020. Т. 190. № 7. С. 693–714.
5. **Bandurin D. A., Mingels S., Kleshch V. I., Luetzenkirchen-Hecht D., Mueller G., Obratsov A. N.** Field emission spectroscopy evidence for dual-barrier electron tunnelling in nanographite // Applied Physics Letters. 2015. Vol. 106. No. 23. P. 233112.
6. **Фурсей Г. Н., Поляков М. А., Баграев Н. Т., Закиров И. И., Нашекин А. В., Бочаров В. Н.** Низкопороговая полевая эмиссия из углеродных структур // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 9. С. 28–39.

7. **Давидович М. В., Яфаров Р. К.** Импульсные и статические автоэмиссионные ВАХ углеродных нанокластерных структур: эксперимент и его интерпретация // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. № 8. С. 1282–1293.
8. **Стрелецкий О. А., Завидовский И. А., Нищак О. Ю., Хайдаров А. А., Савченко Н. Ф., Павликов А. В.** Низкопороговый автоэмиссионный катод на основе термически обработанного дегидрофторированного поливинилиденфторида // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2022. Т. 162. № 6. С. 881–891.
9. **Andronov A., Budylna E., Shkitun P., Gabdullin P., Gnuchev N., Kvashenkina O., Arkhipov A.** Characterization of thin carbon films capable of low-field electron emission // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2018. Vol. 36. No. 2. P. 02C108.
10. **Gabdullin P., Zhurkin A., Osipov V., Besedina N., Kvashenkina O., Arkhipov A.** Thin carbon films: Correlation between morphology and field-emission capability // Diamond & Related Materials. 2020. Vol. 105. May. P. 107805.
11. **Smerdov R., Mustafaev A.** Novel low-macroscopic-field emission cathodes for electron probe spectroscopy systems // Journal of Applied Physics. 2023. Vol. 134. No. 11. P. 114903.
12. **Бизяев И. С., Габдуллин П. Г., Гнучев Н. М., Архипов А. В.** Низкопороговая полевая эмиссия электронов тонкими металлическими пленками: связь эмиссионной способности с составом, условиями нанесения и морфологией // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2021. Т. 14. № 1. С. 111–127.
13. **Bizyaev I., Gabdullin P., Chumak M., Babyuk V., Davydov S., Osipov V., Kuznetsov A., Kvashenkina O., Arkhipov A.** Low-field electron emission capability of thin films on flat silicon substrates: Experiments with Mo and general model for refractory metals and carbon // Nanomaterials. 2021. Vol. 11. No. 12. P. 3350.
14. **Thompson C. V.** Solid-state dewetting of thin films // Annual Review of Materials Research. 2012. Vol. 42. No. 1. Pp. 399–434.
15. **Altomare M., Nguyen N. T., Schmuki P.** Templated dewetting: designing entirely selforganized platforms for photocatalysis // Chemical Science. 2016. Vol. 7. No. 12. Pp. 6865–6886.
16. **Niekil F., Schweizer P., Kraschewski S. M., Butz B., Spiecker E.** The process of solid-state dewetting of Au thin films studied by in situ scanning transmission electron microscopy // Acta Materialia. 2015. Vol. 90. 15 May. Pp. 118–132.
17. **Sharma A., Khanna R.** Pattern formation in unstable thin liquid films // Physical Review Letters. 1998. Vol. 81. No. 16. Pp. 3463–3466.
18. **Kovalenko O., Szaby S., Klinger L., Rabkin E.** Solid state dewetting of polycrystalline Mo film on sapphire // Acta Materialia. 2017. Vol. 139. 15 Oct. Pp. 51–61.
19. **Kojima Y., Kato T.** Nanoparticle formation in Au thin films by electron-beam-induced dewetting // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. No. 25. P. 255605.
20. **Ruffino F., Grimaldi G.** Controlled dewetting as fabrication and patterning strategy for metal nanostructures // Physica Status Solidi A. 2015. Vol. 212. No. 8. Pp. 1662–1684.
21. **Lian J., Wang L., Sun X., Yu Q., Ewing R. C.** Patterning metallic nanostructures by ion-beam-induced dewetting and Rayleigh instability // Nano Letters. 2006. Vol. 6. No. 5. Pp. 1047–1052.
22. **Savio R. L., Repetto L., Guida P., Angeli E., Firpo G., Volpe A., Ierardi V., Valbusa U.** Control of the micrometric scale morphology of silicon nanowires through ion irradiation-induced metal dewetting // Solid State Communications. 2016. Vol. 240. August. Pp. 41–45.
23. **Тужилкин М. С., Беспалова П. Г., Мишин М. В., Колесников И. Е., Карабешкин К. В., Карасев П. А., Титов А. И.** Формирование наночастиц Au и особенности травления подложки Si после облучения атомарными и молекулярными ионами // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. № 1. С. 90–96.
24. **Arkhipov A. V., Eidelman E. D., Zhurkin A. M., Osipov V. S., Gabdullin P. G.** Low-field electron emission from carbon cluster films: Combined thermoelectric/hot-electron model of the phenomenon // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. Vol. 28. No. 4. Pp. 286–294.
25. **Cahill D. G., Ford W. K., Goodson K. E., Mahan G. D., Majumdar A., Maris H. J., Merlin R., Phillpot S. R.** Nanoscale thermal transport // Journal of Applied Physics. 2003. Vol. 93. No. 2. Pp. 793–818.
26. **Халатников И. М.** Введение в теорию сверхтекучести. М.: Наука, 1965. 158 с.
27. **Stoner R. J., Maris H. J.** Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K // Physical Review B. 1993. Vol. 48. No. 22. Pp. 16373–16387.



28. Мейлахс А. П. Неравновесная функция распределения при тепловом потоке вблизи границы двух кристаллов // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. № 1. С. 140–144.

29. Fedorovich R. D., Naumovets A. G., Tomchuk P. M. Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles // Physics Reports. 2000. Vol. 328. No. 2–3. Pp. 73–179.

REFERENCES

1. Furse G. N., Field emission in vacuum microelectronics, Kluwer Academic–Plenum Publishers, New York, USA, 2005.
2. Evtukh A., Hartnagel H., Yilmazoglu O., et al., Vacuum nanoelectronic devices: Novel electron sources and applications, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, 2015.
3. Egorov N. V., Sheshin E. P., Field emission electronics, Springer, Berlin, Germany, 2017.
4. Eidelman E. D., Arkhipov A. V., Field emission from carbon nanostructures: Models and experiment, Phys.–Usp. 63 (7) (2020) 648–667.
5. Bandurin D. A., Mingels S., Kleshch V. I., et al., Field emission spectroscopy evidence for dual-barrier electron tunnelling in nanographite, Appl. Phys. Lett. 106 (23) (2015) 233112.
6. Furse G. N., Polyakov M. A., Bagraev N. T., et al., Low-threshold field emission from carbon structures, J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotr. Neutron Tech. 13 (5) (2019) 814–824.
7. Davidovich M. V., Yafarov R. K., Pulsed and static field emission VAC of carbon nanocluster structures: Experiment and its interpretation, Tech. Phys. 64 (8) (2019) 1210–1220.
8. Streletskiy O. A., Zavidovskiy I. A., Nishchak O. Y., et al., Low-threshold field emission cathode based on heat-treated dehydrofluorinated polyvinylidene fluoride, JETP. 135 (6) (2022) 844–852.
9. Andronov A., Budylna E., Shkitun P., et al., Characterization of thin carbon films capable of low-field electron emission, J. Vac. Sci. Technol. B. 36 (2) (2018) 02C108.
10. Gabdullin P., Zhurkin A., Osipov V., et al., Thin carbon films: Correlation between morphology and field-emission capability, Diam. Relat. Mater. 105 (May) (2020) 107805.
11. Smerdov R., Mustafaev A., Novel low-macroscopic-field emission cathodes for electron probe spectroscopy systems, J. Appl. Phys. 134 (11) (2023) 114903.
12. Bizyaev I. S., Gabdullin P. G., Gnuchev N. M., Arkhipov A. V., Low-field electron emission from thin films of metals, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 14 (1) (2021) 105–120.
13. Bizyaev I., Gabdullin P., Chumak M., et al., Low-field electron emission capability of thin films on flat silicon substrates: Experiments with Mo and general model for refractory metals and carbon, Nanomaterials. 11 (12) (2021) 3350.
14. Thompson C. V., Solid-state dewetting of thin films, Annu. Rev. Mater. Res. 42 (1) (2012) 399–434.
15. Altomare M., Nguyen N. T., Schmuki P., Templated dewetting: designing entirely selforganized platforms for photocatalysis, Chem. Sci. 7 (12) (2016) 6865–6886.
16. Niekel F., Schweizer P., Kraschewski S. M., et al., The process of solid-state dewetting of Au thin films studied by in situ scanning transmission electron microscopy, Acta Mater. 90 (15 May) (2015) 118–132.
17. Sharma A., Khanna R., Pattern formation in unstable thin liquid films, Phys. Rev. Lett. 81 (16) (1998) 3463–3466.
18. Kovalenko O., Szaby S., Klinger L., Rabkin E., Solid state dewetting of polycrystalline Mo film on sapphire, Acta Mater. 139 (15 Oct) (2017) 51–61.
19. Kojima Y., Kato T., Nanoparticle formation in Au thin films by electron-beam-induced dewetting, Nanotechnology. 19 (25) (2008) 255605.
20. Ruffino F., Grimaldi G., Controlled dewetting as fabrication and patterning strategy for metal nanostructures, Phys. Status Solidi A. 212 (8) (2015) 1662–1684.
21. Lian J., Wang L., Sun X., et al., Patterning metallic nanostructures by ion-beam-induced dewetting and Rayleigh instability, Nano Lett. 6 (5) (2006) 1047–1052.
22. Savio R. L., Repetto L., Guida P., et al., Control of the micrometric scale morphology of silicon nanowires through ion irradiation-induced metal dewetting, Solid State Commun. 240 (Aug) (2016) 41–45.

23. Tuzhilkin M. S., Bepalova P. G., Mishin M. V., et al., Formation of Au nanoparticles and features of etching of a Si substrate under irradiation with atomic and molecular ions, *Semiconduct.* 54 (1) (2020) 137–143.

24. Arkhipov A. V., Eidelman E. D., Zhurkin A. M., et al., Low-field electron emission from carbon cluster films: Combined thermoelectric/hot-electron model of the phenomenon, *Fuller. Nanotub. Car. N.* 28 (4) (2020) 286–294.

25. Cahill D. G., Ford W. K., Goodson K. E., et al., Nanoscale thermal transport, *J. Appl. Phys.* 93 (2) (2003) 793–818.

26. Khalatnikov I. M., *An introduction to the theory of superfluidity*, Perseus Publishing, Cambridge, MA, 2000.

27. Stoner R. J., Maris H. J., Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K, *Phys. Rev. B.* 48 (22) (1993) 16373–16387.

28. Meilakhs A. P., Nonequilibrium distribution function in the presence of a heat flux at the interface between two crystals, *Phys. Solid State.* 57 (1) (2015) 148–152.

29. Fedorovich R. D., Naumovets A. G., Tomchuk P. M., Electron and light emission from island metal films and generation of hot electrons in nanoparticles, *Phys. Rep.* 328 (2–3) (2000) 73–179.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БИЗЯЕВ Иван Сергеевич – аспирант Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, научный сотрудник лаборатории «Самоорганизующиеся высокотемпературные наноструктуры» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

ivanbiziaev@yandex.com

ORCID: 0009-0005-7265-1173

КАРАСЕВ Платон Александрович – доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

platon.karaseov@spbstu.ru

ORCID: 0000-0003-2511-0188

КАРАБЕШКИН Константин Валерьевич – кандидат физико-математических наук, инженер Акционерного общества "Научно-производственное предприятие «ЭЛАР»", Санкт-Петербург, Российская Федерация.

194223, Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Тореза, 68, лит. А

yanikolaus@yandex.ru

ORCID: 0000-0003-1770-1877

ГАБДУЛЛИН Павел Гарифович – кандидат физико-математических наук, доцент Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

gabdullin_pg@spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-2519-2577

АРХИПОВ Александр Викторович – доктор физико-математических наук, профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

arkhipov@rphf.spbstu.ru

ORCID: 0000-0002-3321-7797

THE AUTHORS**BIZYAEV Ivan S.**

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
ivanbiziaev@yandex.com
ORCID: 0009-0005-7265-1173

KARASEOV Platon A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
platon.karaseov@spbstu.ru
ORCID: 0000-0003-2511-0188

KARABESHKIN Konstantin V.

Joint-Stock Company "Research and Production Enterprise «ELAR»"
68 Torez Ave., St. Petersburg, 194223, Russia
yanikolaus@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-1770-1877

GABDULLIN Pavel G.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
gabdullin_pg@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-2519-2577

ARKHIPOV Alexander V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
arkhipov@rphf.spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-3321-7797

*Статья поступила в редакцию 21.01.2024. Одобрена после рецензирования 11.02.2024.
Принята 11.02.2024.
Received 21.01.2024. Approved after reviewing 11.02.2024. Accepted 11.02.2024.*