

НИЗКОПОЛЕВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ С КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА

П.П. Горбик¹, А.А. Дадыкин², И.В. Дубровин¹, М.Н. Филоненко¹

¹Институт химии поверхности Национальной академии наук Украины
ул. Ген. Наумова 17, 03164 Киев-164

²Институт физики Национальной академии наук Украины
пр. Науки 46, 03028 Киев-28

На полупроводниковых подложках (Si, GaP, GaAs) синтезированы массивы квантоворазмерных структур оксида цинка. Исследована полевая электронная эмиссия, предложены энергетические схемы эмиссии, учитывающие размерное квантование в наноструктурах оксида цинка.

An array of quantum-size zinc oxide structures has been synthesized on semiconductive supports (Si, GaP, GaAs). The field electron emission from quantum-sized zinc oxide was investigated. Energetic schemes were suggested of the field emission defined by dimensional quantification in zinc oxide nanostructures.

Введение

На стыке двух тысячелетий при поддержке академика НАН Украины А.А. Чуйко в Институте химии поверхности НАН Украины, благодаря творческому сотрудничеству с Институтом физики НАН Украины, зародилось новое направление, которое связано с синтезом оксидных и халькогенидных низкоразмерных систем и изучением их физико-химических свойств, в частности, катодолюминесценции и электронной эмиссии [1-4]. Интерес к таким системам обусловлен возможностью их использования в качестве эффективных холодных низковольтных эмиттеров электронов и плоских ярких катодолюминесцентных экранов. В последние годы работы в этом направлении были сосредоточены главным образом на изучении квантоворазмерных эффектов [5].

Оксид цинка является перспективным материалом опто-, акусто-, и эмиссионной электроники благодаря высоким значениям пьезомодулей, коэффициентов электро-механической связи, эффективной электро- и катодолюминесценцией и высокой термической стойкостью (температура плавления ~2200 К). Так, в [1] получена стабильная даже при $p > 10^{-6}$ Торр полевая электронная эмиссия с плотностью тока $j > 1$ А/см², которая может быть использована при создании ярких (>300 Кд/м²) плоских катодолюминесцентных дисплеев. Эмиссия получена из пленок ZnO в модификации вюрцита толщиной ~0,1 мкм, которые отличаются высокими значениями пьезомодуля и коэффициента электро-механической связи. Отдельные эмиттеры имели большое (>10) отношение продольных размеров пленки к ее толщине, что, согласно [6], обеспечивает получение в приповерхностной области эмиттера сильного (>10⁶ В/см) электрического поля, достаточного для развития эффекта Зинера.

На современном этапе развития электроники необходимо создание элементной базы, в которой размеры отдельных элементов сравнимы с длиной волны электронов в твердом теле. Эти размеры можно оценить с помощью модели потенциальной ямы с

бесконечно высокими стенками. Расстояние между возникающими дискретными уровнями энергии описывается формулой:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* \ell^2} n, \quad (1)$$

где m^* – эффективная масса электрона, ℓ – размер образца. У оксида цинка для разных кристаллографических направлений эффективная масса электрона m^* изменяется от 0,06 до 0,35 m_e . Для того чтобы уровни разделились при 300 К ($\Delta E = 26$ МэВ), размеры образцов должны быть в пределах 2-40 нм.

Поэтому, целью работы была разработка технологии изготовления квантово-размерных наноструктур из оксида цинка на подложках с разной шириной запрещенной зоны и изучение особенностей их полевой эмиссии.

Экспериментальная часть

Известные методики, которые используются для синтеза полупроводниковых планарных структур, такие как химические транспортные реакции, магнетронное и термовакуумное напыление, малоэффективны при получении наноструктур оксида цинка заданных размеров и плотности на поверхности больших размеров. С одной стороны, необходимо получить большое количество центров кристаллизации, а для этого нужно создать значительные перенасыщения по оксиду цинка на первой стадии кристаллизации. На второй стадии необходимо обеспечить качественный рост нанокристаллитов в условиях, близких к равновесным. Это не всегда возможно реализовать в ходе эксперимента. Используемая нами методика позволяет заменить первую стадию путем создания и размещения на поверхности подложки заданного количества центров кристаллизации седиментацией аэрозоля. В работе мы использовали методику формирования кристаллических наночастиц при осаждении аэрозоля водного раствора хлорида цинка. Концентрация исходного раствора составляла 1-0,1 моль/л. Испарение растворителя, в данном случае воды с каплей аэрозоля, при нагревании подложки приводит к уменьшению размера аэрозольной частицы и гидролизу части хлорида цинка с образованием расплава системы $ZnCl_2$ - ZnO , состав которого близок к эвтектическому. Испарение хлорида цинка при изотермическом отжиге образцов при 773 К приводит к медленному росту ZnO с раствора-расплава $ZnCl_xO_y$. Размеры наноструктур регулировали размещением подложки на разных высотах в цилиндре с аэрозолем, а их плотность – изменением времени осаждения. Полное удаление хлорида цинка производилось путем прогрева образцов при 773 К в вакууме при $p \sim 10^{-5}$ Торр.

Контроль параметров изготовленных структур осуществлялся методами атомной силовой (АСМ) и растровой электронной (РЭМ) микроскопии, дифференциально-термического и рентгеноструктурного анализов. Химический состав изготовленных объектов контролировался методом оже-спектроскопии. Эмиссионные исследования проводились в плоских диодных системах с расстоянием катод-анод ~ 300 мкм для обеспечения малой локальной плотности тока. Для предотвращения засорения поверхности катода продуктами распыления анода, анод-экран покрывался, для визуализации эмиссии, катодолуминофором того же состава, что и катод, то есть ZnO . Катодолуминофор получали окислением предшественника $ZnSe$ или ZnS . В созданных системах электронноэмиссионные свойства отличались высокой воспроизводимостью результатов.

Результаты и их обсуждение

С помощью разработанной нами методики получены наноструктуры оксида цинка на подложках с разной шириной запрещенной зоны (Si, GaP, GaAs). Как свидетельствуют данные РЭМ (рис. 1), оксид цинка кристаллизуется на поверхности монокристалла

кремния в виде вюрцитной модификации с осью C^6 , ориентированной перпендикулярно подложке.

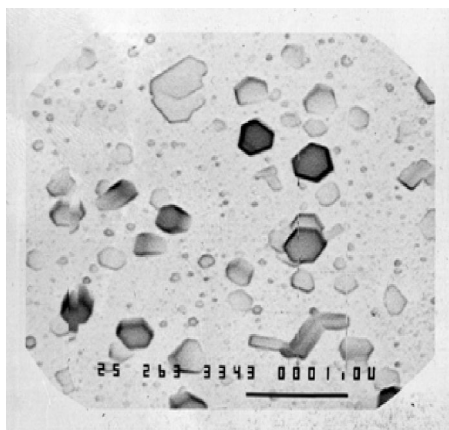


Рис. 1. Изображение отдельных элементов оксида цинка, полученное методом РЭМ.

Ориентация остальных осей кристаллов ZnO – хаотична и не зависит от ориентации (111) грани кремния. Размеры кристаллов составляли 10-100 нм при толщине ~ 10 нм, поверхностная плотность $\sim 10^8$ см $^{-2}$. Полученные кристаллы имели слабую адгезионную связь с подложкой. По-видимому, такая связь создается силами Ван-дер-Ваальса на окисленной (111) грани Si.

Увеличение времени седиментации аэрозоля приводило к увеличению поверхностной плотности кристаллов и их размеров, вплоть до образования сплошных поликристаллических пленок оксида цинка, толщина которых составляла ~ 100 нм и более.

Необходимо отметить, что задача роста кристаллов тесно связана с проблемой смачивания, которая зависит от наличия оксидной пленки на поверхности подложки. Так, в случае оксида цинка на кремнии, который окисляется при $T > 1300$ К, могут реализовываться условия полного смачивания. В этом случае будет иметь место послойный рост кристаллов равновесной формы по механизму Ван-дер-Мерве [7].

На изготовленных структурах Si – SiO $_2$ – ZnO получена полевая электронная эмиссия с $j > 1$ А/см 2 при среднем поле $\sim 10^5$ В/см, которое на 2 порядка меньше значения, рассчитанного согласно теории классической автоэмиссии. В литературе она получила название низкополевая электронная эмиссия (НПЭЭ). На вольтамперных характеристиках (ВАХ) полевой эмиссии (рис. 2, а) появляются пики тока. Число этих пиков на ВАХ зависит от скорости повышения напряжения в процессе измерений, которые проводились по усредненному значению тока ($[I_{\max} + I_{\min}] / 2$). По-видимому, наличие большого числа пиков связано с большим разбросом по размерам пьезоэлементов. ВАХ отдельного пьезоэлемента имеет один пик тока (рис. 2, б). Была обнаружена высокая термочувствительность полевой эмиссии (рис. 2, в).

На зависимости эмиссионного тока от времени во всем диапазоне измерений до $j > 1$ А/см 2 наблюдаются большие ($\Delta I / I > 50$ %) флуктуации тока. Нестабильность эмиссии проявляется с двумя характерными временами ~ 10 с (тип 1) и ~ 100 с (тип 2) (рис. 3, а). При 77 К амплитуда флуктуаций типа 1 резко уменьшается, а типа 2 – остается неизменной (рис. 3, б).

Такие большие времена колебаний эмиссионного тока, по нашему мнению, можно связать с зарядкой медленных поверхностных электронных состояний (ПЭС) на границах SiO $_2$ -ZnO, ZnO – вакуум и последующей их разрядкой через резонансные уровни туннелирования в потенциальном барьере пьезоэлектрика. Такие факторы, как изме-

нение подвижности и концентрации носителей в электрическом поле, по-видимому, можно не учитывать, так как они характеризуются временами $<10^{-3}$ с.

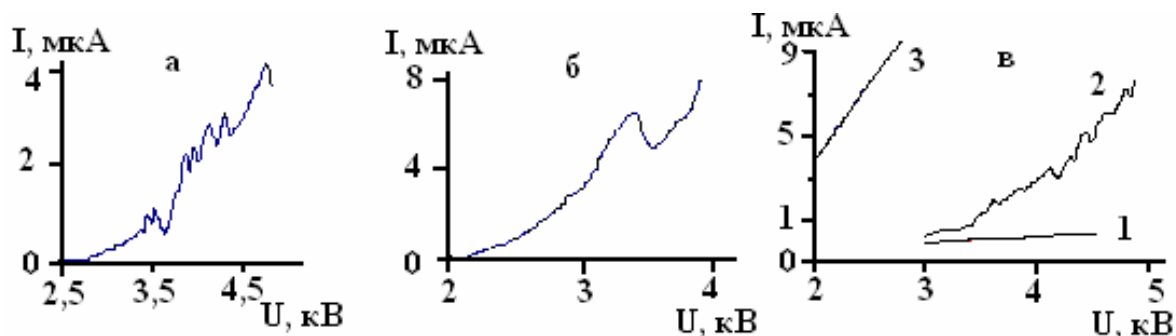


Рис. 2. ВАХ полевой эмиссии совокупности элементов пьезоактивного квантово-размерного оксида цинка при $T=300$ К (*а*); отдельного пьезоэлемента ZnO при $T=300$ К (*б*); совокупности элементов при температурах: 1 – 77 К, 2 – 300 К, 3 – 500 К (*в*).

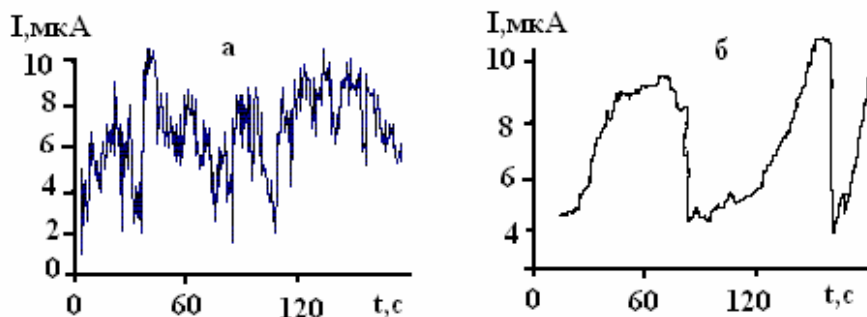


Рис. 3. Временная зависимость тока эмиссии при $T=300$ К (*а*) и $T=77$ К (*б*).

Причину нестабильности полевой эмиссии из тонких наноразмерных пленок пьезоэлектриков можно объяснить на основе результатов работы [6]. С проникновением электрического поля в катод поверхностный потенциал изменяется как:

$$0 \Delta V_s = \frac{d \Delta V_a}{\varepsilon \gamma} \quad (2)$$

где d - толщина пленки диэлектрика, ΔV_a - приложенное к катоду напряжение, ε - диэлектрическая постоянная, γ - длина вакуумного промежутка.

В случае использованных в [1] пленок толщиной $2 \cdot 10^{-5}$ см и $\gamma = 4 \cdot 10^{-3}$ см – $\Delta V_s = 2,5$ эВ. При этом на поверхности реализуется эффективное отрицательное электронное средство, и источник электронов оказывается скрытым от внешней среды, что и обуславливает высокую стабильность эмиссии. В данной работе $d = 10^{-6}$ см, $\gamma = 2 \cdot 10^{-2}$ см, $\varepsilon \sim 8$, а $\Delta V_s = 0,025$ эВ. Поэтому эмиссия определяется также и барьером на границе с вакуумом.

В теории Ландау и Лившица [8] описано ситуацию, когда в потенциальной яме могут образоваться n уровней энергии электронов. В случае симметричной ямы ($V_0 = V_1$), где V_0 – высота ямы слева, а V_1 – справа, всегда выполняется условие, при котором в яме есть как минимум один уровень энергии электронов:

$$a \sqrt{2m^* V_0} > \pi \hbar (n - 1), \quad (3)$$

где a - ширина ямы. В случае асимметричной ямы ($V_0 \neq V_1$) частица имеет n уровней при условии:

$$\frac{a}{h} \sqrt{2m^*V_0} > \pi \left(n - \frac{1}{2} \right) - \arcsin \sqrt{\frac{V_0}{V_1}} \quad (4)$$

При малых значениях a и V_0 (узкая и неглубокая яма) можно создать ситуацию, когда в яме отсутствуют уровни энергии электронов (они не захватываются ямой). Отметим, что V_0 определяется шириной запрещенной зоны подложки, а V_1 – электронным сродством оксида цинка.

Исходя из этих результатов, данных работы [1] и расчетов [6, 8] можно построить предположительную энергетическую схему полевой эмиссии в приближении “нулевого тока” (рис. 4).

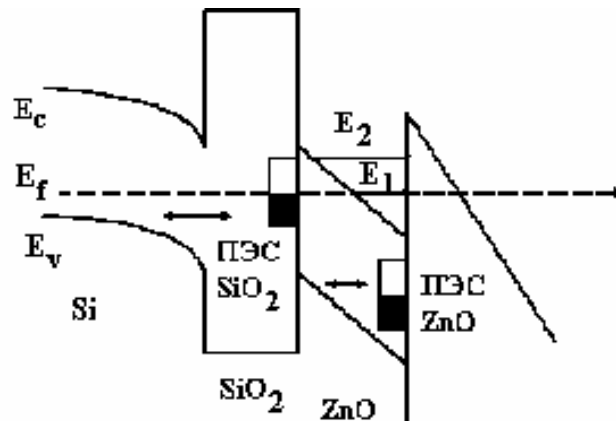


Рис. 4. Энергетическая схема эмиссии из квантоворазмерного оксида цинка, E_1 , E_2 – уровни размерного квантования в треугольной потенциальной яме.

Во внешнем электрическом поле $\sim 10^5$ В/см, поле в пьезоэлектрике превышает 10^6 В/см. Такое поле, согласно [6], достигается благодаря пьезогеометрическому усилению в l_1/d раз, где l_1 – размер пьезоэлемента, d – его толщина. В нашем случае $l_1 \geq 100$ нм, $d \leq 10$ нм. При таких полях пьезоэлемент можно рассматривать как квантовую яму треугольной формы. Уровни энергии и расстояния между ними в [9] находятся из совместного решения уравнения Шредингера и Пуассона и являются корнями уравнения Эйри. Энергия основного состояния находится из принципа неопределенности:

$$E_0 = \left(\frac{\hbar^2 e^e E_s^2}{2m^*} \right)^{\frac{1}{3}} = 7,25 \cdot 10^{-5} \left(\frac{m_0}{m^*} E_s^2 \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5)$$

где E_s – напряженность электрического поле внутри пьезоэлектрика, равное $V_a/l\varepsilon$, m_0 – масса свободного электрона. Эта энергия в нашем случае для разных эффективных масс изменяется от 1,5 до 0,26 эВ.

Расстояние между соседними уровнями оценивается как $E_o \approx (0,15 - 0,3(m_0/m^*)^{1/3})$ и для исследованных образцов изменяется от 0,5 до 0,1 эВ. Если считать, что эмиссия идет в направлении с минимальной эффективной массой, то в образовавшейся потенциальной яме помещается не более двух уровней, E_1 и E_2 , как показано на рис. 4. При построении энергетической схемы учитывалось, что на границе $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ имеется зона медленных ПЭС с плотностью до 10^{15} см $^{-2}$. При такой плотности, по данным [10], уро-

вень Ферми на поверхности фиксируется вблизи середины запрещенной зоны и внешнее поле в образец не проникает (рис. 4). В случае сложных полупроводников типа III-V, II-VI плотность ПЭС обычно не превышает 10^{12} см^{-2} , поэтому следует ожидать заметного проникновения поля в ZnO, что также показано на схеме. В общем виде выражение для плотности тока можно представить как:

$$j = e \int_0^{\infty} v(W_x, T) \cdot D(W_x, E) dW_x, \quad (6)$$

где $v(W_x, T) \cdot dW_x$ – поток электронов к поверхности, $D(W_x, E)$ – прозрачность потенциального барьера, W_x – энергия электронов и E – напряженность электрического поля.

Поток электронов определяется заполнением зоны ПЭС на границе SiO₂-ZnO в процессе обмена с валентной зоной Si.

С ростом электрического поля уровни E_1 , E_2 , в треугольной яме смещаются и при совпадении уровня выхода электронов с одним из уровней в яме вероятность туннелирования резко возрастает, т.е. имеет место резонансное туннелирование. При этом на ВАХ появляется пик тока. Отсутствие других пиков тока можно объяснить, в случае тонких образцов, малостью ΔV_s по сравнению с расстоянием между соседними уровнями.

Следует подчеркнуть, приведенные формулы использованы лишь для оценок и качественного объяснения полученных результатов. Для более точного анализа следовало бы проанализировать возможность эмиссии по всем направлениям.

Наличие флуктуаций тока первого типа можно объяснить флуктуациями заряда на медленных ПЭС на границе SiO₂ – ZnO, что подтверждается наличием высокой термочувствительности эмиссионного тока. Флуктуации типа 2, по-видимому, обусловлены флуктуациями заряда на локальных состояниях внешней поверхности оксида цинка, вызывающими флуктуации прозрачности потенциального барьера $D(E)$. Природа указанных состояний, вероятнее всего, может быть связана с кластерными образованиями на поверхности ZnO, образующимися при использованной методике синтеза.

Системы квантовых ям из оксида цинка, изготовленных на кремниевых подложках, отличаются большой плотностью тока полевой электронной эмиссии, однако, имеют существенный недостаток – высокий уровень шумов эмиссионного тока. Наличие этих шумов мы связываем с перезарядкой быстрых и медленных поверхностных электронных состояний на межфазных границах Si-SiO_x-ZnO на поверхности кремния, покрытой слоем естественного оксида. Поэтому, представляет интерес система наноструктур ZnO на подложке с малой плотностью ПЭС, типа GaP и GaAs. Исследования такой системы могут дать ответ на вопрос о причине шумов в системе ZnO-SiO_x.

В качестве подложек использовали толстые (~300 мкм) пластины монокристаллического GaP дырочной проводимости, на которых, с целью устранения влияния дефектов, выращен эпитаксиальный слой p -типа толщиной несколько мкм. На подложках такого типа плотность ПЭС, по сравнению с подложками из окисленного кремния, на несколько порядков меньше.

На рис. 5 наведено АСМ изображение системы нанокластеров оксида цинка на поверхности поликристаллического фосфида галлия. Кластеры имеют округлую форму при средней высоте ~ 5 нм и длине основания ~ 30 нм. Плотность кластеров превышает 10^8 см^{-2} .

Как видно из рис. 5, имеет место значительный разброс нанокластеров по размерам. Размеры кластеров, а также их плотность регулировали технологическими условиями синтеза (время осаждения, температура подложки). По-видимому, полученные частицы ZnO имеют кластерную природу и являются промежуточным структурным элементом в процессах самоорганизации вещества – оксида цинка – от отдельной молекулы к

блочному кристаллу. Кроме этого GaP, активно окисляется уже при температуре 773-873 К, при этом, вероятно реализуются условия полного несмачивания и растут 3-мерные образования ZnO по механизму Фольмера-Вебера [7]. При разности постоянных решеток подложки и адпленки в системе возникают упругие напряжения, которые релаксируют к вершине кластеров. В полученной системе нанокластеров, при эффективной массе электронов в ZnO $(0,06 \div 0,35) m_0$, согласно формуле (1), возможно проявление квантоворазмерных эффектов даже при 300 К.

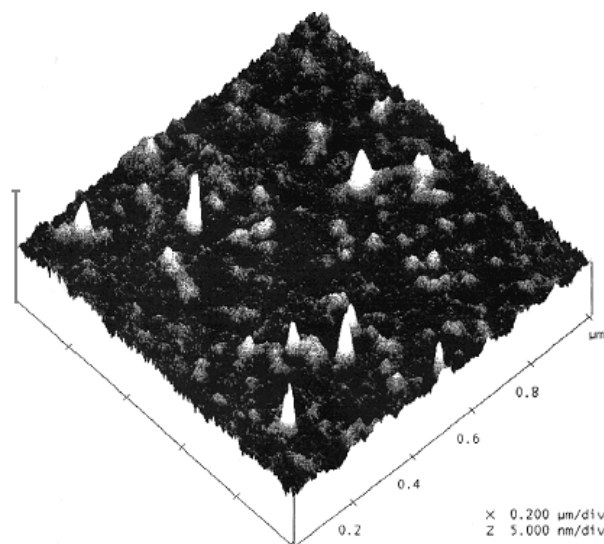


Рис. 5. АСМ-изображение массива нанокластеров ZnO на на фосфиде галлия.

Это было подтверждено экспериментально исследованиями полевой электронной эмиссии. На синтезированных образцах получена стабильная полевая электронная миссия при среднем (макроскопическом) электрическом поле порядка 10^5 В/см. Оценки внутреннего поля в кластерах согласно [9] дают значение $\sim 10^5$ В/см. На зависимости эмиссионных токов от времени, в отличии от результатов на кремнии, флуктуаций не обнаружено (рис. 6).

ВАХ исследованной системы имеет 3 пика тока, расположение и расстояния по напряжению между которыми не изменялось в течении длительных (≥ 100 ч) времени экспериментов. Наличие трех пиков согласовывается с формулой (3). Следует отметить, что при плотности нанокластеров $> 10^8$ см⁻² визуализирована эмиссия всего лишь из $\sim 10^2$ см⁻² кластеров. По-видимому, эмиссия исходит из кластеров с определенными параметрами, которые и определяют механизм наблюдаемой НПЭЭ. Один из возможных механизмов НПЭЭ предложен в [6]. Эмиссия появляется в результате пьезогеометрического усиления электрического поля на торцах пьезоэлементов из материала типа ZnO с большим соотношением их продольного размера l_1 к толщине d . Это может объяснить четкую воспроизводимость положений пиков тока на ВАХ и расстояний между ними: эмитирует небольшое число элементов с максимальным соотношением l_1/d , несмотря на значительную дисперсию размеров кластеров.

Наличие пиков тока на ВАХ мы связываем с квантованием энергии электронов в потенциальной яме гетероперехода GaP – ZnO (рис. 7). Если предположить, что эмиссия электронов происходит в направлении с минимальной эффективной массой $m_e^* = 0,006m_0$, то расстояние между соседними уровнями составляет 0,3-0,6 эВ. При глубине потенциальной ямы гетероперехода ZnO -GaP, равной 2 эВ, в ней могут

расположиться не более 3 уровней энергии. С изменением электрического поля уровни энергии в потенциальной яме смещаются и, при совпадении одного из уровней с уровнем выхода электронов из GaP, вероятность туннелирования резко возрастает, т. е. имеет место резонансное туннелирование. Это сопровождается возникновением резонансных пиков тока на экспериментальных ВАХ.

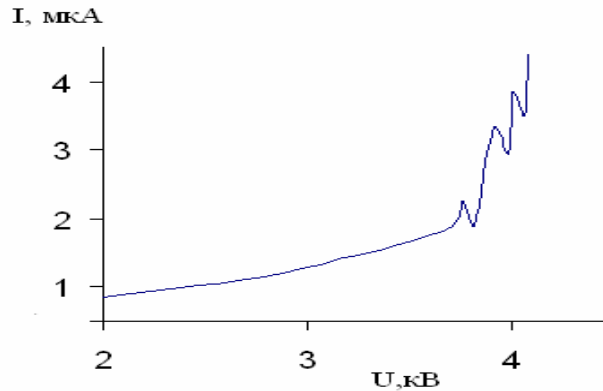


Рис. 6. ВАХ полевой электронной эмиссии с квантоворазмерных нанокластеров оксида цинка, синтезированных на фосфиде галлия.

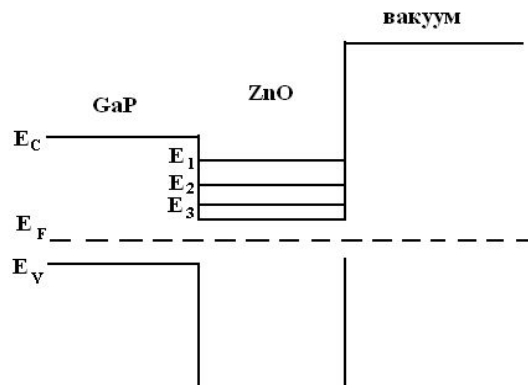


Рис. 7. Энергетическая схема гетероперехода GaP – ZnO.

При исследовании эмиссии из пластинчатых кристаллов толщиной ~ 2 нм (рис. 8) на поверхности арсенида галлия обнаружено, что ВАХ эмиссии является гладкой (рис. 9). В случае $V_0 \neq V_1$, при малых a и V_0 , можно предложить энергетическую схему эмиссии (рис. 10), в которой, для простоты, показано только дно зоны проводимости.

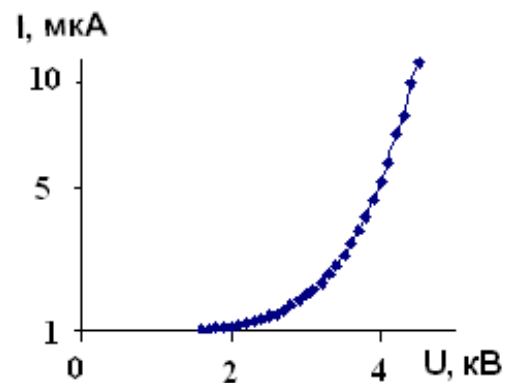


Рис. 8. РЕМ изображение наноструктур ZnO на GaAs.

Рис. 9. ВАХ наноструктур оксида цинка на арсениде галлия.

В потенциальной яме ZnO нет ни одного уровня квантования энергии электронов, из-за чего ВАХ полевой эмиссии гладкая, без резонансных пиков тока. Это объясняется расчетами (формула (4)), из которых следует, что малой толщиной частиц оксида цинка (~2 нм), и сравнительно малой V_0 (~1,5 эВ) в потенциальной яме уровни энергии отсутствуют.

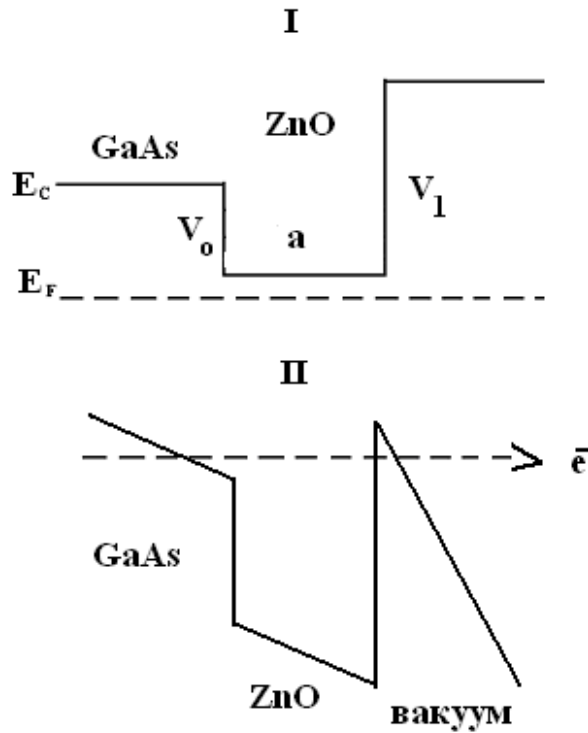


Рис. 10. Энергетическая схема гетероперехода GaAs – ZnO без поля (I) и в электрическом поле (II).

Выводы

Изучены особенности электронной эмиссии с квантоворазмерных структур оксида цинка. Наличие пиков тока на ВАХ эмиссии синтезированных систем можно трактовать как проявление эффекта размерного квантования в потенциальной яме, которая с одной стороны ограничена шириной запрещенной зоны подложки, а с другой – электронным сродством ZnO *n*-типа.

Результаты исследований могут быть использованы в разработках эффективных холодных низкополевых эмиттеров электронов и плоских ярких катодоллюминесцентных экранов.

Литература

1. Dadykin A., Naumovets A.G., Gorbik P.P., Dubrovin I.V., Ogenko V.M., Filonenko M.N. Low-field electron emission and cathode luminescence of piezoelectric films of oxides and chalcogenides // Chemistry, Physics and Technology of Surfaces / Editor-in-Chief A.A. Chuiko. – К.: Вид. дім “КМ Академія”, 2002. – Iss. 7–8. – P.163–176.

2. Дубровин И.В., Горбик П.П., Филоненко М.Н., Мельников В.С., Мищук О.А. Синтез покрытий из поликристаллического оксида цинка методом пиролиза аэрозолей // Поверхность. – 2003. – № 10. – С.86–89.
3. Горбик П.П., Дубровин И.В., Филоненко М.М., Чуйко О.О. Властивості тонких плівок оксиду цинку, одержаних електрохімічним методом // Хімія, фізика та технологія поверхні / Гол. ред. О.О. Чуйко. – К.: Вид. дім “КМ Академія”, 2004. – Вип. 10. – С.105–108.
4. Горбик П.П., Дубровин И.В., Филоненко М.М. Хімічний метод одержання нанокристалічних текстурованих плівок оксиду цинку // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5, № 3. – С.552–556.
5. Горбик П.П., Дадыкин А.А., Дубровин И.В., Филоненко М.Н., Чуйко А.А. Особенности полевой электронной эмиссии из пьезоактивного квантоворазмерного оксида цинка // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології. – 2003. – Т. 1, № 2. – С.475–484.
6. Дадыкин А.А. О механизмах низкополевой электронной эмиссии // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – Т.65, № 11. – С.823–827.
7. Чернов А.А. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. – 1980. – Т. 3. – С.7-232.
8. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Квантовая механика. – М.:Наука, 1988. –512 с.
9. Dadykin A.A., Naumovets A.G. On the mechanism of stabilization of low-field electron emission from dielectric films on metal // 9th Int. Vacuum Microelectronics Conference (1996, July 7-12, Saint-Petersburg, Russia). – P.166-169.
10. Бродский А.М., Гуревич Ю.А. Теория электронной эмиссии из металлов. – М.: Наука, 1973. – 255 с.