Явление вторичной электронной эмиссии монокристалла алмаза и влияние параметров подготовки поверхности на коэффициент вторичной электронной эмиссии

В. Ю. Садовой, В. С. Бормашов, С. А. Терентьев, А. П. Волков, Д. В. Тетерук

Показано влияние условий подготовки поверхностей пластин монокристаллов алмаза типов IIa и IIb кристаллографической ориентации (001), выращенных методом HPHT (high pressure high temperature), а также пластины, выращенной методом CVD (chemical vapor deposition) на подложке монокристалла алмаза кристаллографической оринтации (001), в водородной плазме при различных температурах и мощностях самой плазмы на коэффициент вторичной элеткронной эмиссии (КВЭ). Получены зависимости КВЭ от энергий первичного пучка электронов при различных параметрах подготовки поверхности: максимумы КВЭ для всех типов алмазов лежат в диапазоне от 0,8 до 1 кэВ и достигают 12,8 для алмазов типа IIb при температуре водородной плазмы 1200 °C и мощности 3,25 кВт, 9,3 для алмаза типа IIa при температуре 1100 °C и мощности 3,75 кВт и 9,1 для CVD монокристалла алмаза, мощность и темпертура плазмы которого соответствовала необходимым условиям роста. Таким образом, сделан вывод о большем влиянии температуры плазмы на КВЭ, чем мощности. Кроме того, приведено изображение монокристалла алмаза, полученного с помощью детектора истинно-вторичных электронов и поставлен вопрос о зависимости КВЭ от выбранного сектора монокристалла алмаза. Показаны преимущества использования монокристаллов алмаза как высокоэффективных вторичных электронных эмиттеров благодаря высокому КВЭ в совокупности с приемлемым рабочим напряжением около 1 кВ.

Ключевые слова: вторичная эмиссия, электронное сродство, поверхностные состояния, алмаз.

Введение

Монокристалл алмаза обладает шириной запрещенной зоны 5,47 эВ и, в общем случае, является диэлектрическим материалом в отсутствие легирующих примесей, к примеру бора. Однако, при осаждении на поверхность алмаза водорода, возникающая С-Н связь создает дипольный момент, который в свою очередь приводит к образованию такого эффекта, как отрицательное электронное сродство (ОЭС), когда дно зоны проводимости лежит выше уровня вакуума [1]. Таким образом, низкоэнерегетичные электроны в зоне проводимости могу быть эмитированы в вакуум без потерь энергии. В [2] указан уровень энергии сродства к электрону — 1,3 эВ. Вообще, металлы и узкозонные полупроводники относительно плохи для использования в качестве вторичных эмиттеров, из-за низкого коэффициента вторичной электронной эмиссии (КВЭ), но полупроводники с широкой запрещенной зоной (диэлектрики), наоборот, показывают выдающиеся характеристики в данной области [3]. Углерод как элемент таблицы Менделеева — прекрасной иллюстрацией вышесказанному. К примеру, углерод в графитовой форме один из наихудших вторичных эмиттеров: максимальный КВЭ в виде графита около 1,0, а в виде сажи около 0,45 [4]. Но алмаз, широкозонный полупроводник, показывает необычно высокий КВЭ: в [5] достигнуто значение КВЭ порядка 20 на ускоряющем напряжении около 1 кВ.

Длительное время в технических применениях использовали исключительно только высокие механические свойства алмазов. Крупные природные монокристаллы алмаза хорошего качества весьма редки, имеют большую стоимость и поэтому не могут рассматриваться как значимый источник сырья в таких наукоемких областях, как электроника. Поэтому синтетические монокристаллы алмаза, качество и воспроизводимость свойств которых значительно улучшились в последние годы, должны стать востребованными среди разработчиков электроники. Федеральное государственное бюджетное учреждение "Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов" (ФГБНУ ТИСНУМ) имеет успешный опыт разработки технологий синтеза и обработки высококачественных крупных синтетических монокристаллов алмаза ("свободных от азота" типа Па, сильно легированных полупроводниковых IIb типа) с заданной кристаллографической ориентацией, имеющих линейные размеры до 10 мм и массу до 7 карат [6, 7]. Тот факт, что цена на алмаз, как материал, стремительно падает благодаря внедрению передовых методов его выращивания, таких как температурный градиент и рост, методом осаждения из газофазной среды, позволяет нам использовать его значительно шире для создания передовой электроники с выдающимися характеристиками с широкой областью применения: от медицины до астрофизики, от ядерной техники до цифровых камер.

Таким образом, исследованный эффект вторичной электронной эмиссии, а также дальнейшие исследования возможности создание технологии промышленного формирования микроканалов в пластине монокристалла алмаза создают возможность развития новой области высокоэффективных микроканальных пластин (МКП), превосходящих по своим выходным характеристикам существующие аналоги.

Цель работы — исследование явления вторичной электронной эмиссии монокристалла алмаза и влияния параметров подготовки поверхности пластин монокристалла алмаза на КВЭ.

Схема эксперимента

Исследование явления вторичной электронной эмиссии (КВЭ) алмаза проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Quanta 200, а также Tescan Vega 3 SBH. Выбор указанных РЭМ обусловлен широкими возможностями по проведению исследований:

— вариация энергии первичного пучка электронов в диапазоне от 200 эВ до 30 кэВ с шагом в 100 эВ;



Рис. 1. Базовая схема эксперимента: I_{beam} — ток первичного пучка, I_{abs} — ток, измеряемый амперметром, I_{se} — ток вторичных электронов.

— вариация тока первичного пучка в диапазоне от 10 пА до 100 нА;

— отдельный вывод контакта с предметного столика за пределы камеры РЭМ;

— возможность подключения внешних приборов для измерений;

— движение столика по пяти независимым осям: *X*, *Y*, *Z*, вращение и поворот с высокой точностью.

 типовой детектор истинно-вторичных электронов для визуализации областей с различным коэффициентом вторичной эмиссии;

— возможность изменения температуры образца от 77 до 400 К (только в случае FEI Quanta 200).

Схема проведения количественных измерений приведена на рис. 1. Электронная пушка РЭМ формирует пучок первичных электронов некоторой энергии, который описывается током I_{beam} . При взаимодействии первичного пучка электронов с исследуемым образцом из его приповерхностного слоя выбиваются вторичные электроны, которые вылетают в вакуум. Данный поток описывается током I_{se} . Если мы будем контролировать поглощенный ток I_{abs} , то есть измерять ток протекший через столик, то согласно закону Кирхгофа он будет составлять:

$$I_{abs} = I_{beam} - I_{se}, \tag{1}$$

тогда искомый поток вторичных электронов равен:

$$I_{se} = I_{beam} - I_{abs}, \tag{2}$$

а, соответственно, коэффициент вторичной электронной эмиссии:

$$K_{se} = \frac{I_{se}}{I_{beam}} = \frac{I_{beam} - I_{abs}}{I_{beam}} = 1 - \frac{I_{abs}}{I_{beam}}.$$
 (3)



Рис. 2. Процесс "зарядки" поверхности образца при измерении.

Для измерения тока первичного пучка использовали цилиндр Фарадея, которой также установлен на столике РЭМ вместе с исследуемым образом. Конструкция цилиндра Фарадея полностью исключает вылет из него вторичных электронов. Таким образом, согласно (1), измеренный поглощенный ток в точности равен току первичного пучка при направлении его в отверстие цилиндра.

При исследовании образцов с недостаточно хорошей проводимостью возможно накапливание поверхностного заряда вблизи области взаимодействия пучка с образцом. Например, при коэффициенте вторичной эмиссии намного выше



Рис. 3. Конечная схема измерений. *U*_{bias} — напряжение смещения, токи соответствуют рис. 1.

единицы поверхность образца будет заряжаться положительно, что исказит локальное распределение электрического поля вблизи области взаимодействия. Данное поле будет разворачивать вышедшие из образца вторичные электроны и возвращать их назад, как показано на рис. 2.

Для борьбы с описанным выше эффектом к столику с образцом был подведен смещающий отрицательный потенциал (рис. 1), который нивелирует эффект зарядки. В данном случае все медленные вторичные электроны, которые вылетели из образца, но при этом направляются обратно на столик, будут разворачиваться электрическим полем и не смогут исказить измерения.

Кроме того, каждый детектор внутри РЭМ имеет свой потенциал и поэтому заранее спрогнозировать распределение электрического поля внутри камеры, а соответственно и траекторию медленных вторичных электронов, довольно затруднительно. Для исключения влияния потенциалов детекторов вокруг образца был размещен заземленный экран из фольги. Итоговая схема эксперимента представлена на рис. 3.

Образцы монокристалла алмаза, используемые для исследований и параметры подготовки их поверхности

Известно, что свойства поверхности алмаза существенным образом зависят от методов и последовательности операций по её подготовке. Отжиг в атмосфере водорода изменяет физико-химические свойства поверхности алмаза (Н-терминирование), что характеризуется появлением отрицательного электронного сродства, когда дно зоны проводимости лежит выше уровня вакуума. Было показано, что подобная подготовка существенно улучшает эмиссию вторичных электронов из алмаза при облучении первичным пучком [2]. С целью нахождения оптимальных способов и условий подготовки поверхности алмаза были поставлены несколько экспериментов.

В первом эксперименте варьировали температуру процесса Н-терминирования. Для данного эксперимента были подготовлены 5 образцов, каждому из которых был присвоен номер исключительно для упрощения идентификации. Все параметры пластин и условий подготовки первого эксперимента приведены в табл. 1.

Во втором эксперименте варьировали мощность плазмы в CVD-установке при процессе Н-терминирования. Для данного эксперимента были подготовлены 3 образца. Кроме того, исследовали два образца (1 и 2) из предыдущего эксперимента,

Явление вторичной электронной эмиссии монокристалла алмаза...

Таблица 1

TT					4
Параметры	пластин и	4 VCIOBUU	полготовки	эксперимента	1
11apamerphi	instactinit is	i yesiobilii	подготовки	Jacineprisienta	1

№ образца	Тип	Ориентация	Н-терминирование	Температура, °С	Мощность, кВт
1	IIb	(001)	Дa	550	2,4
2	IIb	(001)	Дa	850	1,5
3	IIb	(001)	Дa	700	3,1
4	IIb	(001)	Да	475	2,7
5	CVD	(001)	Да, в процессе роста	—	—

Таблица 2

TT					0
Параметры	пластин и	УСЛОВИИ	полготовки	эксперимента	2
inapamerphi	matuci i i i	yestobilli	подготовин	onenepimenita	-

№ образца	Тип	Ориентация	Н-терминирование	Температура, °С	Мощность, кВт
6	IIb	(001)	Да	1100	3
7	IIb	(001)	Дa	1200	3,25
8	IIa	(001)	Дa	1100	3,75

пролежавшие на воздухе 1 месяц, с целью определения влияния условий хранения на КВЭ. Пластины № 6 – 7 относились к типу IIb, а пластина №8 — к типу IIa, что делало возможным также в процессе эксперимента проверить эффект поверхностной проводимости монокристалла алмаза после процесса



Рис. 4. Исследование шероховатости поверхности монокристалла алмаза.

терминирования водородом посредством зарядки образца.

Все параметры новых образцов и условий подготовки второго эксперимента представлены в табл. 2.

Технологические этапы подготовки образцов выглядели следующим образом: обе стороны каждой алмазной пластины были отполированы на алмазном круге, последовательно отмыты в поверхностноактивных веществах (ПАВ), ацетоне и изопропиловом спирте. Затем был проведен контроль поверхности монокристалла алмаза, проверено качество полировки с помощью атомно-силового микроскопа (ACM). Рельеф произвольно выбранного монокристалла алмаза и участка поверхности показан на рис. 4, который свидетельствует об отсутствии влия-



Рис. 5. Качественная картина распределения КВЭ монокристаллов алмаза.

Перспективные материалы 2016 № 6



Рис. 6. Сравнительный анализ КВЭ при варьировании температуры: 1 – 550 °С, 2,4 кВт; 2 – 850 °С, 1,5 кВт; 3 – 700 °С, 3,1 кВт; 4 – 475 °С, 2,7 кВт; 5 – CVD-diamond.



Рис. 7. Сравнительный анализ КВЭ при варьировании мощности водородной плазмы в СVD установке: 1 — образец 1 (выдержка 1 месяц на воздухе), 2 образец 2 (выдержка 1 месяц на воздухе); 6 — 1100 °C, 3 кВт; 7 — 1200 °C, 3,25 кВт; 8 — 1100 °C, 3,35 кВт.

ния поверхностной шероховатости на проводимые измерения.

Далее каждую пластину по очереди помещалась в CVD установку, где ее отжигали в атмосфере водорода (процесс Н-терминирования).

Эксперименты и обсуждение результатов

Используя конечную схему измерения (рис. 3), были получены зависимости коэффициента вторичной эмиссии от ускоряющего потенциала, а также оценено качественное распределение КВЭ (рис. 5). Были построены сравнительные графики при варьировании температуры и мощности для алмазных образцов во всем диапазоне ускоряющих напряжений, доступных на указанных РЭМ. Результаты измерений приведены на рис. 6 и 7. Так как потенциал столика был мал по сравнению с разностью потенциалов ускоряющего напряжения, то при расчетах его не учитывали.

При анализе результатов, представленных на рис. 6 можно указать положение максимума КВЭ, который оказался расположен в диапазоне энергий первичного пучка от 0,8 до 1,1 кэВ. Разброс в положении максимума обусловлен в первую очередь ошибкой измерений.

Измеренные КВЭ в максимуме составляют для образцов: *1* — 7; *2* — 12,3; *3* — 6,3; *4* — 6,7; *5* — 9,1. Кроме того, стоит отметить высокий КЭВ (относительно всех остальных образцов в эксперименте) у образца *2*. Данный факт может объяснить самой высокой температурой процесса Н-терминирования, а так же выбранной областью измерений на самом образце — кубический сектор, что подтверждается изображениями РЭМ, сделанных с помощью детектора истинно вторичных электронов (рис. 5).

Метод крепления образцов в вакуумной камере в эксперименте 2 (варьирование мощности) был изменен по сравнению с экспериментом 1 (непосредственное крепление образцов на столик РЭМ через проводящий скотч) и был следующим: образцы крепили к столику через специальную каретку, а непосредственно к каретке на серебряную пасту.

Измеренные КВЭ электронов в максимуме составляют для образцов: *1* — 6,3; *2* — 6,6; *6* — 10,2; *7* — 12,8; *8* — 9,3.

Сравнивая данные результаты с результатами полученными ранее (за месяц до этого) для образцов 1 и 2 можно заметить значительное уменьшение коэффициента вторичной эмиссии (для образца 2) более чем в 1,5 раза, что может свидетельствовать о необходимости создания специальных условий хранения. Так же из данного графика можно сделать вывод о большем влиянии температуры на процесс H-терминирования, чем мощности плазмы.

Выводы

Показаны преимущества использования монокристалла алмаза в качестве перспективного материала для устройств, главной целью которых является усиление сигнала первичного излучения.

Процедуры подготовки влияют на коэффициент вторичной эмиссии посредством прямого измерения токов. Дальнейшие исследования должны ответить на вопросы стабильности данного явления, а также технологической возможности создания микроканальных пластин на основе полупроводникового алмаза. Работа была выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации, № Госрегистрации 114112770057, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57714X0118 (Соглашение № 14.577.21.0118)

Литература

- Nemanich R.J., Batman B.K., van der Weider J. Diamond negative electron affinity surfaces, structures and devices. Applications of diamond films and related materials: Third international conference. Gaithersburg, Maryland, 1995, p. 17 – 24.
- Cui J. B., Ristein J., Ley L. Electron affinity of the bare and hydrogen covered single crystal diamond (111) Surface. Physical Review Letters, 1998, v. 81, no. 2, p.429 – 432.
- Садовой В.Ю., Терентьев С.А., Волков А.П. Исследование коэффициента вторичной электронной эмиссии монокристалла алмаза. Ежемесячный научный журнал "Prospero", 2014, №1, с. 34 – 38.
- Yater Shih J., Pehrsson P., Butler J., Hor C., Abrams R. Secondary electron emission from diamond surfaces. Journal of Applied Physics, volume 82, 1997, p. 1860 – 1867.
- Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Suetin N.V., Poltoratsky E.A., Rychkov G.S., Il'ichev E.A., Gavrilov S.A. Secondary electron emission from CVD diamond films. Diamond and Related Materials, 2003, v. 12, p. 2208 – 2218.
- Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Denisov V.N. The influence of crystallization temperature and boron concentration in growth environment on its distribution in growth sectors of type IIb diamond. Diamond and Related Materials, volume 16, 2007, p. 800 – 804.
- Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Semenov A.N., Blank V.D. Electrical properties of the high quality boron-doped synthetic single-

crystal diamonds grown by the temperature gradient method. Diamond and Related Materials, 2013, v. 35, p. 19 - 23.

References

- Nemanich R.J., Batman B.K., van der Weider J. Diamond negative electron affinity surfaces, structures and devices. Applications of diamond films and related materials: Third international conference, Gaithersburg, Maryland, 1995, pp. 17 – 24.
- Cui J. B., Ristein J., Ley L. Electron Affinity of the bare and hydrogen covered single crystal diamond (111) surface. Physical Review Letters, 1998, vol. 81, no. 2, pp. 429 – 432.
- Sadovoy V.Yu., Terentiev S.A., Volkov A.P. Issledovanie koefficienta vtorichnoy electronnoy emissii monokrystala almaza [Investigation of secondary electron emission coefficient of single crystal diamond]. *Ejemesechniy* nauchniy journal Prospero — Monthly scientific magazine Prospero, 2014, no. 1, pp. 34 – 38.
- Yater Shih J., Pehrsson P., Butler J., Hor C., Abrams R. Secondary electron emission from diamond surfaces. Journal of Applied Physics, 1997, vol. 82, pp. 1860 – 1867.
- Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Suetin N.V., Poltoratsky E.A., Rychkov G.S., Il'ichev E.A., Gavrilov S.A.. Secondary electron emission from CVD diamond films. Diamond and Related Materials, 2003, vol. 12, pp. 2208 – 2218.
- Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Denisov V.N. The influence of crystallization temperature and boron concentration in growth environment on its distribution in growth sectors of type IIb diamond. Diamond and Related Materials, 2007, vol. 16, pp. 800 – 804.
- Bormashov V.S., Tarelkin S.A., Buga S.G., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Semenov A.N., Blank V.D. Electrical properties of the high quality boron-doped synthetic singlecrystal diamonds grown by the temperature gradient method. Diamond and Related Materials, 2013, vol. 35, pp.19 – 23.

Статья поступила в редакцию 9.12.2015 г.

Садовой Владимир Юрьевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (142190, Москва, город Троицк, улица Центральная, д. 7а), младший научный сотрудник, специалист в области алмазной микроэлектроники. E-mail: sadovoy.vladimir@gmail.com.

Бормашов Виталий Сергеевич — Федеральное государственное бюджетное учреждение Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (142190, Москва, город Троицк, улица Центральная, д. 7а), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области алмазной микроэлектроники. E-mail: bormashov@bk.ru. **Терентьев Сергей Александрович** — Федеральное государственное бюджетное учреждение Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (142190, Москва, город Троицк, улица Центральная, д. 7а), кандидат технических наук, заведующий отделом, специалист в области роста монокристаллов. E-mail: s.ter@bk.ru.

Волков Александр Павлович — Федеральное государственное бюджетное учреждение Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (142190, Москва, город Троицк, улица Центральная, д.7а), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области микроэлектроники. E-mail: arc400@rambler.ru.

Тетерук Дмитрий Владимирович — Федеральное государственное бюджетное учреждение Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (142190, Москва, город Троицк, улица Центральная, д. 7а), младший научный сотрудник, специалист в области роста алмазных CVD плёнок. E-mail: teterukd@gmail.com.

Phenomenon of secondary electron emission of diamond single crystal and influence of surface preparation on secondary electron emission

V. Yu. Sadovoy, V. S. Bormashov, S. A. Terentiev, A. P. Volkov, D. V. Teteruk

This paper shows the influence of surface preparation of single-crystal diamond types IIa and IIb with crystalline orientation (001), grown by HPHT (high pressure high temperature), as well as plates, grown by CVD (chemical vapor deposition) on a substrate of single-crystal diamond crystalline orientation (001), in a hydrogen plasma at different temperatures and plasma powers itself to the coefficient of secondary electron emission (SEE). SEE dependence on the primary electron beam energies at different parameters of surface preparation was obtained: SEE for all types of diamonds are in the range from 0.8 keV to 1 keV, SEE is 12.8 for type IIb diamond at a temperature of 1200 °C hydrogen plasma and power 3.25 kW and 9.3 for type IIa diamond at a temperature of 1200 °C hydrogen plasma and power 3.25 kW and 9.3 for type IIa diamond at a temperature of growth conditions. Thus, concluded that the effect of temperature is stronger than plasma power. In addition, the image of a single-crystal diamond produced by the true secondary detector electrons and raised the question of SEE depending on the selected sectors of the single-crystal diamond. Appropriately, this paper shows the advantages of using single-crystal diamond as a highly effective secondary electron emitters due to the high SEE in conjunction with an acceptable operating voltage of about 1 kV.

Keywords: secondary emission, negative electron affinity, surface states, diamond.

Sadovoy Vladimir — Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (7a Tsentralnaya st., Troitsk, Moscow reg., Russia, 142190), junior researcher, specialist in diamond microelectronics. E-mail: sadovoy.vladimir@gmail.com.

Bormashov Vitaliy — Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (7a Tsentralnaya st., Troitsk, Moscow reg., Russia, 142190), PhD in physics, leading researcher, specialist in diamond microelectronics. E-mail: bormashov@bk.ru.

Terentiev Sergey — Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (7a Tsentralnaya st., Troitsk, Moscow reg., Russia, 142190), PhD in technical science, head of department, expert in single-cystal growth. E-mail: s.ter@bk.ru.

Volkov Alexandr — Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (7a Tsentralnaya st., Troitsk, Moscow reg., Russia, 142190), PhD in physics, senior researcher, specialist in microelectronics. E-mail: arc400@rambler.ru.

Teteruk Dmitry — Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (7a Tsentralnaya st., Troitsk, Moscow reg., Russia, 142190), junior researcher, specialist in CVD plate growth. E-mail: teterukd@gmail.com.