ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

# Автоэлектронная эмиссия из точечных алмазных катодов под действием непрерывного лазерного излучения

В.И. Клещ,<sup>1,\*</sup> И.Р. Андержанов,<sup>1</sup> Р.Р. Исмагилов,<sup>1</sup> А.Н. Образцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2 (Поступила в редакцию 23.01.2024; после доработки 02.02.2024)

Представлены результаты исследования влияния непрерывного лазерного излучения видимого диапазона на автоэмиссионные свойства точечных катодов, представляющих собой алмазные иглоподобные микроразмерные кристаллиты с нанометровым радиусом окончания. Измерения проводились в конфигурации вакуумного диода с плоским металлическим анодом при приложении постоянного напряжения. Обнаружено увеличение автоэмиссионного тока при освещении алмазной иглы лазерным излучением. Величина тока изменяется прямо пропорционально мощности излучения. При максимальном значении плотности мощности около 400 BT/см<sup>2</sup> относительное увеличение тока под действием лазерного излучения составило 13%. Относительное увеличение тока определяется параметрами темновой вольт-амперной характеристики и достигает максимального значения в области, соответствующей минимальному увеличению темнового тока с напряжением. Показано, что наиболее вероятным механизмом увеличения тока является изменение электрического сопротивления алмазной микроиглы в результате поглощения лазерного излучения с участием расположенных в запрещенной зоне алмаза электронных уровней, связанных с примесями или структурными дефектами в приповерхностном слое алмазной микроиглы.

PACS: 79.70.+q, 79.60.Jv УДК: 537.5, 538.9

Ключевые слова: алмаз, автоэлектронная эмиссия, фотостимулированная электронная эмиссия, фотопроводимость, автоэмиссионный катод, фотокатод.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.79.2420501

# введение

Автоэмиссионные катоды на основе алмазных материалов привлекают значительное внимание благодаря уникальным свойствам, присущим алмазу, таким как высокая теплопроводность, химическая инертность, механическая прочность, а также близость уровней, характеризующих энергию электронов в зоне проводимости и в вакууме, которая проявляется в низком или отрицательном сродстве к электрону [1, 2]. Наряду с катодами в виде протяженных (плоских) алмазных и алмазоподобных пленок, которые являлись предметом интенсивных исследований в 1990-х гг. [1], в настоящее время активно ведутся исследования точечных алмазных автоэлектронных эмиттеров, имеющих конусообразную или пирамидальную форму [2–4]. В случае точечного алмазного эмиттера острийной формы транспорт носителей заряда от его основания к области эмиссии на окончании может происходить в приповерхностной области, которая, как правило, содержит большое количество дефектов и обладает относительно высокой электропроводностью [5]. Одновременно с этим такой эмиттер может сохранять выдающиеся и характерные для алмаза термические и механические свойства в своем объеме

и потенциально отрицательное или низкое положительное сродство к электрону на его вершине. В результате алмазное острие может служить эффективным и стабильным автоэлектронным эмиттером и обеспечивать достаточно высокий эмиссионный ток [5, 6].

Характерной особенностью полупроводников, к которым относится алмаз и алмазоподобные материалы, является высокая чувствительность автоэмиссии к изменению температуры и освещению [7–13]. Особенности автоэлектронной эмиссии при нагреве для случая алмазного точечного эмиттера были исследованы в работе 14. В этой работе использовались иглоподобные кристаллиты алмаза (микроиглы), получаемые методом селективного окисления поликристаллических алмазных пленок [15-17]. Было показано, что величина автоэмиссионного тока может возрастать более чем на два порядка при нагреве образца от комнатной температуры до 600°С. В настоящей работе представлены исследования влияния непрерывного лазерного излучения на автоэлектронную эмиссию из таких алмазных микроигл. Проведены измерения зависимости автоэмиссионного тока от мощности излучения и приложенного напряжения. Обсуждаются возможные механизмы фотостимулированной эмиссии из алмазных микроигл, объясняющие полученные в эксперименте зависимости.

<sup>\*</sup> E-mail: klesch@polly.phys.msu.ru

# 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Точечные автоэмиссионные катоды, исследуемые в данной работе, представляли собой алмазные иглоподобные кристаллиты (микроиглы), закрепленные на держателе в виде заостренной вольфрамовой проволоки. Изображение одного из образцов автокатодов, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), показано на рис. 1, *а.* Представленная алмазная микроигла имела длину 97 мкм, толщину в наиболее широкой части около 3 мкм и диаметр окончания менее 50 нм.



Рис. 1. *а* — РЭМ-изображение исследуемого точечного катода в виде алмазной микроиглы, закрепленной на вольфрамовом держателе; *б* — принципиальная схема эксперимента

Микроиглы имели структуру монокристаллического алмаза и содержали примеси азота, распределенные по всему объему с концентрацией порядка  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>, и примеси кремния, сосредоточенные в области вершины микроиглы, с концентрацией порядка  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> [18]. Поверхностный слой микроигл также содержал определенное количество неалмазного (графитоподобного) разупорядоченного углерода с высоким содержанием sp2-гибридизованных атомов, наличие которого обеспечивало относительную высокую электропроводность образцов и стабильные автоэмиссионные свойства [14].

Исследования эмиссии электронов проводились в диодной конфигурации (рис. 1,  $\delta$ ) в сверхвысоковакуумной камере при комнатной температуре и давлении остаточных газов порядка 5 ×  $10^{-10}$  Торр. В качестве анода использовалась плоская металлическая пластина, расположенная на расстоянии 2 мм от окончания алмазной микроиглы. Между катодом и анодом прикладывалось постоянное напряжение, при этом возникающий автоэмиссионный ток измерялся с помощью пикоамперметра (модель Keithley 6487), подключенного к катоду. Лазерное излучение с длиной волны 532 нм фокусировалось в области окончания алмазной иглы с помощью системы линз, расположенной вне вакуумной камеры. Излучение позиционировалось на оси образца и перемещалось по направлению к окончанию иглы до тех пор, пока изменение автоэмиссионного тока, связанное с освещением, не достигнет максимальной величины. Таким образом обеспечивалось позиционирование излучения в области окончания иглы, так как в данной области влияние излучения на автоэмиссионный ток максимально. Лазерный пучок был перпендикулярен оси иглы и поляризован параллельно этой оси. Радиус фокусного пятна составлял около 20 мкм, что приводило к освещению соответствующей части алмазной микроиглы в области ее острия. В ходе эксперимента проводилось измерение вольт-амперной характеристики I(V) при одновременном освещении образца. Также проводились измерения зависимости эмиссионного тока от мощности излучения при фиксированном значении приложенного напряжения. Максимальное значение мощности составляло P = 5 мВт, что с учетом радиуса фокусного пятна r = 20 мкм соответствует плотности мощности  $P/\pi r^2 \approx 400 \; {\rm Bt/cm^2}.$ 

### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2, а представлены полученные в эксперименте вольт-амперные характеристики для образца, РЭМ-изображение которого приведено на рис. 1, а. Эмиссионный ток в диапазоне от 10 пА до 30 нА наблюдался в широкой области напряжений от 250 до 1600 В. На рис. 2, б полученные вольт-амперные характеристики представлены в так называемых координатах Фаулера-Нордгейма, то есть как зависимость величины  $\ln(I/V^2)$  от 1/ V. Зависимость, соответствующая темновому току (без освещения), в этих координатах имеет нелинейный вид, который характерен для эмиссии из полупроводниковых материалов [7–13]. Можно выделить три характерных области напряжений. При низких напряжениях (область I на рис. 2, б) наблюдался линейный ход вольт-амперной кривой. При увеличении напряжения (область II) кривая отклонялась от линейной зависимости. В этой области ток изменялся гораздо слабее с напряжением, чем в области I, то есть наблюдался так называемый эффект «насыщения» автоэлектронной эмиссии. Наконец, при высоких напряжениях (область III) насыщение сменялось быстрым ростом уровня тока.

При освещении происходило заметное увеличение автоэмиссионного тока, причем его максимальное изменение наблюдалось в области насыщения (область II). Это продемонстрировано на рис. 3, на котором представлена зависимость относительного увеличения тока, определяемого по формуле  $\delta I = (I - I_0)/I_0$ , где  $I_0$  — темновой ток в отсутствие освещения, I — ток при освещении. Видно, что в области II относительное увеличение тока практиче-



Рис. 2. *а* — Вольтамперные характеристики алмазной микроиглы в полулогарифмических координатах; *б* — Вольтамперные характеристики алмазной микроиглы в координатах Фаулера–Нордгейма

ски не зависит от напряжения и быстро спадает при переходе в области I и III. Зависимость относительного изменения тока от мощности лазерного излучения при фиксированном значении приложенного напряжения представлена на рис. 4. Видно, что ток увеличивался прямо пропорционально мощности лазера. Абсолютное значение относительного увеличения тока при максимальной мощности 5 мВт составляло около 13%.

Следует отметить, что исследование влияния импульсного лазерного излучения на автоэмиссионные свойства алмазных микроигл проводилось ранее в работах [19, 20]. Однако образцы микроигл, использованные в этих работах, содержали достаточно большое количество графитовых включений, в результате чего они имели относительно высокую проводимость и их вольт-амперные характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма имели линейный вид, который характерен для автоэлектронных эмиттеров на основе металлов. Образцы микроигл, использованные в настоящей работе, содержали минимальное количество графитовых вклю-



Рис. 3. Относительное увеличение тока при мощности лазерного излучения 4 мВт в зависимости от прикладываемого напряжения

чений и поэтому в эксперименте наблюдались эффекты, характерные для полупроводниковых материалов, включая, в частности, нелинейный ход вольт-амперной кривой.

В соответствии с теорией автоэлектронной эмиссии из полупроводников [21, 22] можно дать следующее качественное объяснение наблюдаемому нелинейному поведению вольт-амперной характеристики в координатах Фаулера-Нордгейма для алмазных микроигл. При низких напряжениях и токах (область I, рис. 2) падение напряжения внутри иглы незначительно и эмиссия электронов происходит из зоны проводимости аналогично случаю эмиссии из металлов, и поэтому вольт-амперная характеристика имеет линейный вид. При увеличении напряжения (область II) происходит проникновение электрического поля внутрь эмиттера, вызванное падением напряжения в игле, возникающим за счет протекания тока. Глубина проникновения поля увеличивается с напряжением, что приводит к снижению эффективного коэффициента усиления поля и насыщению автоэмиссионного тока. При высоких напряжениях (область III) наблюдается резкий рост тока, который, как правило, объясняется процессами ударной ионизации [23], в результате которых увеличивается электропроводность иглы и снижается проникновение поля.

Увеличение чувствительности к освещению в области II свидетельствует о том, что изменение величины автоэмиссионного тока связано с изменением сопротивления иглы. В области I падение напряжения внутри иглы относительно невелико, поэтому изменение сопротивления, индуцированное освещением, не приводит к заметному изменению тока. В области II падение напряжения значительно увеличивается и ток становится чувствительным даже к небольшому изменению сопротивления аналогично тому, как это происходит при нагреве иглы [14]. В области III чувствительность к освещению спадает, так как ток в основном определяется процессами ударной ионизации, которые не зависят от освещения.

Уменьшение сопротивления иглы с освещением может быть связано как с нагревом иглы и/или металлического держателя, так и с увеличением концентрации носителей тока в игле за счет явления фотопроводимости. Линейная зависимость увеличения тока от мощности излучения (рис. 4) свидетельствует о том, что сопротивление в основном изменяется за счет явления фотопроводимости, в результате однофотонного поглощения [24]. В случае нагрева автоэлектронного эмиттера обычно наблюдается нелинейная зависимость его температуры и автоэмиссионного тока от мощности лазера [25]. Это хорошо согласуется с наблюдаемым для алмазных игл нелинейным ростом автоэмиссионного тока с температурой при их нагреве [14].



Рис. 4. Зависимость относительного увеличения тока от мощности лазерного излучения при напряжении V = 700 В

Кроме этого, проведенные численные оценки нагрева иглы и держателя при максимальной плотности мощности излучения 400 Bт/см<sup>2</sup> показали, что увеличение их температуры не превышает  $2^{\circ}$ C. С другой стороны, экспериментальные исследования показывают, что для изменения автоэмиссионного тока на  $\delta I = 13\%$ , которое достигалось при максимальной мощности, необходимо увеличение температуры всей иглы и держателя на значительно бульшую величину около 10°С. Более того, измерения, проведенные в работе [26] для эмиттера в виде чистого вольфрамового острия с использованием аналогичной схемы и параметров эксперимента, показали, что температура и ток эмиссии изменяются незначительно при мощностях лазера по крайней мере до 250 мВт, что существенно превышает те

значения, которые использовались в эксперименте с алмазными микроиглами.

Длина волны лазерного излучения, использованного в эксперименте, составляла 532 нм. Соответствующая энергия фотонов 2.3 эВ значительно меньше запрещенной зоны алмаза (5.5 эВ), поэтому поглощение излучения могло происходить за счет возбуждения электронов с примесных уровней или уровней, связанных с наличием «sp<sup>2</sup>-дефектов» в приповерхностном слое. В объеме алмазные иглы содержат примеси, связанные с азотом и кремнием [18], энергии фотоионизации которых в основном не превышают 2.3 эВ [27, 28], поэтому все они могут вносить вклад в фотопроводимость. Энергетическое положение уровней энергии, обусловленных структурными дефектами, может изменяться в широких пределах [28].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности автоэлектронной эмиссии из алмазной микроиглы в диодной конфигурации при одновременном освещении ее боковой поверхности непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Установлено, что вольтамперная характеристика автоэлектронной эмиссии в отсутствие освещения имеет нелинейный вид в координатах Фаулера-Нордгейма и содержит область насыщения, в которой скорость возрастания уровня тока с напряжением минимальна. При освещении лазерным излучением наблюдалось увеличение автоэмиссионного тока, причем наибольшая фоточувствительность наблюдалась в области насыщения темновой вольт-амперной характеристики. Относительное изменение тока при максимальной мощности излучения 5 мВт составляло около 13%. Зависимость изменения уровня тока от мощности имела линейный вид, который свидетельствует, что наиболее вероятным механизмом изменения тока является эффект фотопроводимости. Поглощение фотонов падающего излучения с энергией 2.3 эВ могло происходить за счет возбуждения примесных уровней (связанных, например, с азотом и кремнием), а также уровней, обусловленных наличием структурных дефектов вплоть до графитовых включений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-10067).

- [1] Zhirnov V., Hren J. // MRS Bulletin 23. 42. (1998).
- [2] Terranova M. L., Orlanducci S., Rossi M., Tamburri E. // Nanoscale. 7. 5094. (2015).
- [3] Hofmann M., Lenk C., Ivanov T. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 36. 06JL02. (2018).
- [4] Schneider M. E., Andrews H., Baryshev S.V. et al. // Appl. Phys. Lett. **122**. 054103. (2023).
- [5] Wang Q., Wang Z., Li J. et al. // Appl. Phys. Lett.

**89**. 063105. (2006).

- [6] Kleshch V.I., Porshyn V., Serbun P. et al. // Appl. Phys. Lett. **120**. 141601. (2022).
- [7] Arthur Jr J.R. // J. Appl. Phys. 36. 3221. (1965).
- [8] Fursey G., Egorov N. // Physica status solidi (b). 32.
   23. (1969).
- [9] Schroder D.K., Thomas R.N., Vine J., Nathanson H. // IEEE Trans. Electron Devices. 21. 785. (1974).

- [10] Liu K.X., Chiang C.-J., Heritage J.P. // J. Appl. Phys. 99. 034502. (2006).
- [11] Choueib M., Martel R., Cojocaru C.S. et al. // ACS Nano. 6. 7463. (2012).
- [12] Choueib M., Ayari A., Vincent P. et al. // Phys. Rev. B. 79. 075421.(2009).
- [13] Choueib M., Ayari A., Vincent P. et al. // J. Appl. Phys. 109. 073709. (2011).
- [14] Kleshch V.I., Purcell S.T., Obraztsov A.N. // Sci. Rep. 6. (2016).
- [15] Obraztsov A.N., Kopylov G., Loginov B.A. et al. // Rev. Sci. Instrum. 81. (2010).
- [16] Ismagilov R., Malykhin S., Puzyr A. et al. // Materials. 14, 2320. (2021).
- [17] Malykhin S.A., Alexeev A.M., Obraztsova E.A. et al. // Mater. Today: Proc. 5. 26146. (2018).
- [18] Malykhin S.A., Ismagilov R.R., Tuyakova F.T. et al. // Optical Materials. 75. 49. (2018).

- [19] Borz M., Mammez M. H., Blum I. et al. // Nanoscale.
  11. 6852. (2019).
- [20] Porshyn V., Kleshch V., Obraztsova E. et al. // Appl. Phys. Lett. 110. 182101. (2017).
- [21] Baskin L., Lvov O., Fursey G. // Phys. Status Solidi
   B. 47. 49. (1971).
- [22] Фурсей Г.Н. Автоэлектронная эмиссия. Санкт-Петербург: Лань, 2012).
- [23] Фистуль В.И. Введение в физику полупроводников: Учебное пособие. Высшая школа, 1984.
- [24] Venus D., Lee M. // Surf. Sci. 116. 359. (1982).
- [25] Liarokapis E., Raptis Y. // J. Appl. Phys. 57. 5123. (1985).
- [26] Choueib M., Ayari A., Poncharal P. et al. // Appl. Phys. Lett. 99. 072115. (2011).
- [27] Ashfold M.N., Goss J.P., Green B.L. et al. // Chem. Rev. 120. 5745. (2020).
- [28] Rosa J., Vanmuek M., Nesladek M., Stals L. // Diam. Relat. Mat. 8. 721. (1999).

# Field emission from point diamond cathodes under continuous laser irradiation

V.I. Kleshch<sup>a</sup>, I.R. Anderzhanov, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia E-mail: klesch@polly.phys.msu.ru

The presented study investigates the impact of continuous laser irradiation in the visible range on the field emission properties of diamond needle-like micro-sized crystallites with a nanometer tip radius. The measurements were carried out in a vacuum diode configuration with a flat metal anode using DC voltage source. It was found that the field emission current increased under illumination, showing a direct correlation with the radiation power. At a maximum power density of about 400 W/cm2 the relative increase in current under the action of laser irradiation was 13%. The relative increase in current is determined by the parameters of the dark current-voltage characteristic and reaches its maximum value in the region corresponding to the minimum increase in dark current with voltage. It is shown that the most likely mechanism for the increase in current is a change in the electrical resistance of the diamond microneedle as a result of absorption of laser radiation in the presence of electron levels located in the band gap of the diamond associated with impurities or structural defects in the near surface layer of the diamond microneedle.

PACS: 79.70.+q, 79.60.Jv. *Keywords*: diamond, field emission, photostimulated electron emission, photoconductivity, field emission cathode, photocathode. *Received 23 January 2024*. English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2024. **79**, No. 2. Pp. .

#### Сведения об авторах

- 1. Клещ Виктор Иванович канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-10-13, e-mail:klesch@polly.phys.msu.ru.
- 2. Андержанов Ильнур Ринатович студент; тел.: (495) 939-10-13, , e-mail:anderzhanov.ir19@physics.msu.ru.
- 3. Исмагилов Ринат Рамилович канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-10-13, e-mail:ismagil@polly.phys.msu.ru.
- 4. Образцов Александр Николаевич доктор физ.-мат. наук, доцент, профессор; тел.: (495) 939-10-13, e-mail:obraz@polly.phys.msu.ru.