

Для цитирования:

Садовой В.Ю., Бланк В.Д., Терентьев С.А., Тетерук Д.В., Трошчиев С.Ю. Исследование влияния кристаллографического направления синтетического монокристалла алмаза на коэффициент вторичной электронной эмиссии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 21–26.

For citation:

Sadovoy V. Yu., Blank V. D., Terentiev S. A., Teteruk D. V., Troshchiev S. Yu. Crystallographic orientation influence on secondary electron emission coefficient of a single crystal of synthetic diamond. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 21–26.

УДК 538.971

В.Ю. Садовой, В.Д. Бланк, С.А. Терентьев, Д.В. Тетерук, С.Ю. Трошчиев

Владимир Юрьевич Садовой (✉), Владимир Давыдович Бланк, Сергей Александрович Терентьев, Дмитрий Владимирович Тетерук, Сергей Юрьевич Трошчиев

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

E-mail: sadovoy.vladimir@gmail.com (✉), vblank@tisnum.ru, s.ter@bk.ru, teterukd@gmail.com, sergey.troschiev@gmail.com

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО НАПРАВЛЕНИЯ
СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА НА КОЭФФИЦИЕНТ ВТОРИЧНОЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ**

В данной работе исследовалась зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от выбранного кристаллографического направления для синтетического монокристалла алмаза IIb типа, выращенного методом температурного градиента. Данный тип алмаза был выбран из-за широкого применения в алмазной микроэлектронике и полупроводниковых свойств. Проведены количественные измерения коэффициентов вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ) при энергиях первичного пучка 7 кэВ и выше для различных кристаллографических направлений: самые высокие показатели коэффициента вторичной электронной эмиссии зафиксированы для направления (100), а также в межростовой области, что подтверждается картиной распределения интенсивности свечения различных секторов кристалла, полученной с помощью детектора истинно-вторичных электронов растрового электронного микроскопа. Кристаллографические направления (111) показали коэффициент вторичной электронной эмиссии в 4–5 раз ниже по сравнению с (100) и межростовой областью. Коэффициент ВЭЭ для (100): 8,18 при энергии первичного пучка 7 кэВ, 10,13 на 10 кэВ, 49,78 на 30 кэВ. Для межростовой области коэффициент ВЭЭ составляет 10,1 при энергии первичного пучка 7 кэВ, 13,56 при энергии 10 кэВ, 64,41 при 30 кэВ. Кристаллографическое направление (111) показывало коэффициент ВЭЭ в 4–6 раз меньший по сравнению с (100) и межростовой областью: 2,54 при энергии первичного пучка 7 кэВ, 2,75 при энергии 10 кэВ, 10,03 при 30 кэВ. Обнаружено нестандартное поведение коэффициента вторичной электронной эмиссии в области высоких энергий первичного пучка. На данный момент точного объяснения наблюдаемого явления не предложено, необходимо дальнейшее исследование, но уже полученные результаты открывают возможность развития новых типов устройств и детекторов посредством замены функционального элемента на алмазный, а также делает возможным развитие нового направления в микроэлектронике. Указанные результаты требуют дальнейшего исследования наблюдаемых явлений различными методами структурного и поверхностного анализов.

Ключевые слова: вторичная эмиссия, электронное средство, поверхностные состояния, алмаз

V.Yu. Sadovoy, V.D. Blank, S.A. Terentiev, D.V. Teteruk, S.Yu. Troshchiev

Vladimir Yu. Sadovoy (✉), Vladimir D. Blank, Sergey A. Terentiev, Dmitriy V. Teteruk, Sergey Yu. Troshchiev

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, Moscow, 142190, Russia

E-mail: sadovoy.vladimir@gmail.com (✉), vblank@tisnum.ru, s.ter@bk.ru, teterukd@gmail.com, sergey.troshchiev@gmail.com

CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATION INFLUENCE ON SECONDARY ELECTRON EMISSION COEFFICIENT OF A SINGLE CRYSTAL OF SYNTHETIC DIAMOND

Dependence of secondary electron emission coefficient on the chosen crystallographic orientation for a synthetic single crystal diamond of type IIb, grown up by method of a temperature gradient, was investigated. The type IIb of single crystal diamond was chosen because of wide applicability in different areas of microelectronics and the semiconductor properties. Quantitative measurements of secondary electron emission coefficients with energy of primary beam about 7 keV and above for various crystallographic orientations was carried out: the highest coefficient of secondary electronic emission are recorded for the direction (100), cubic sector, and also in intergrowth area that is confirmed by a picture of distribution of the luminescence intensity for various sectors of a single crystal received by means of true secondary electrons detector of scanning electron microscope. The results for (100) area are outstanding: 8.18 at primary beam energy of 7 keV, 10.13 at 10 keV, 49.78 at 30 keV. The results for intergrowth area are similar: 10.10 at primary beam energy of 7 keV, 13.56 at 10 keV, 64.41 at 30 keV. The crystallographic directions (111) have shown secondary electron emission coefficient 4-6 times lower in comparison with (100) and intergrowth area: 2.54 on the average at primary beam energy of 7 keV, 2.75 at 10 keV, 10.03 at 30 keV. The non-standard behavior of secondary electron emission coefficient at the high energy primary beam for all orientations of single crystal diamond is shown: increase in secondary electron emission coefficient with increase in energy of primary beam. At the moment the reason of such behavior is not clear up to the end and since this fact causes a great interest of researchers, considerably expands applicability of the existing devices and detectors due to replacement of a functional element on diamond one, and also opens big opportunities for formation of new field of microelectronics, this facts demand further in-depth study by means of various methods of the structural and surface analysis.

Key words: secondary electron emission, electronic affinity, surface states, diamond

ВВЕДЕНИЕ

Монокристалл алмаза обладает широкой запрещенной зоной, и в отсутствие примесей является диэлектриком. Однако, осаждение водорода на свободные поверхностные связи алмаза и образование связи С-Н создает дипольный момент, который в свою очередь ведет к появлению отрицательного электронного сродства (ОЭС), когда дно зоны проводимости лежит выше уровня вакуума [1]. Благодаря данному эффекту, низкоэнергетические электроны могут быть эмитированы в

вакуум без потерь энергии. Электронное сродство алмазной поверхности было измерено и указано в некоторых статьях, к примеру, в [1, 2] указывается значение приблизительно -1,3 эВ.

Как известно, металлы и полупроводники являются относительно плохими вторичными эмиттерами из-за невысокого коэффициента вторичной электронной эмиссии (КВЭ), но широкозонные полупроводники (диэлектрики), напротив, показывают выдающиеся результаты в данной области. К примеру, углерод в форме графита

обладает КВЭ равным 1,0, а в виде сажи 0,45 [4]. Но алмаз, широкозонный полупроводник, обладает необычайно высоким КВЭ: в некоторых статьях указываются значения КВЭ около 20 на ускоряющем напряжении первичного пучка около 1 кВ [3-6].

Долгое время в технике использовались только механические свойства алмаза для различных технических применений. При этом следует указать, что природные кристаллы, как правило, не могут быть использованы в наукоёмких отраслях, таких, как микроэлектроника, так как имеют высокую стоимость и дефектную структуру. В последнее время с развитием технологий роста высококачественных монокристаллов алмаза в лабораторных условиях, данный материал начинает рассматриваться исследователями как перспективный для развития элементов электроники с выдающимися характеристиками. Так, кристаллы типа Па были использованы в качестве элементов рентгеновской оптики при создании лазеров на свободных электронах и показали коэффициент отражения $k \cong 99,2 \pm 0,2\%$ для жесткого рентгеновского излучения [7]. Одновременно с развитием технологий синтеза монокристаллов алмаза, их стоимость будет неуклонно снижаться, что позволяет надеяться на их широкое применение в электронике и других наукоёмких областях.

Эффект вторичной электронной эмиссии, исследованный в настоящей работе для монокристалла алмаза типа Пв, а также дальнейшие исследования возможности создания технологии промышленного формирования микроканалов в пластине алмаза создают предпосылки развития высокоэффективных микроканальных пластин (МКП).

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В данной работе был использован растровый электронный микроскоп (РЭМ) Tescan Vega 3 SBH. Его выбор был обусловлен возможностью варьирования энергий первичного пучка в диапазоне от 200 эВ до 30 кэВ. Кроме того, микроскоп обладает техническими возможностями для измерений токов и приложения необходимого напряжения к исследуемому образцу, системой позиционирования столика по трем независимым осям, вращением и поворотом. Детектор истинно-вторичных электронов позволяет проводить визуализацию распределения КВЭ по интенсивности свечения исследуемых образцов.

Для достижения оптимальных возможностей измерений и сравнения КВЭ монокристалла алмаза были предложены различные схемы со-

единений образцов, столика РЭМ и измерительного оборудования. Нами был выбран лучший вариант с экранизацией образцов и измерительной схемы от нежелательных электромагнитных волн и подводом напряжения смещения на столик РЭМ, для исключения влияния факта зарядки образца с КВЭ свыше 1, так как при больших зарядках поверхности поле образца способно блокировать вылет и сбор истинно вторичных электронов, которые, как известно, обладают низкими энергиями порядка нескольких эВ. Данная схема измерений показана на рис. 1.

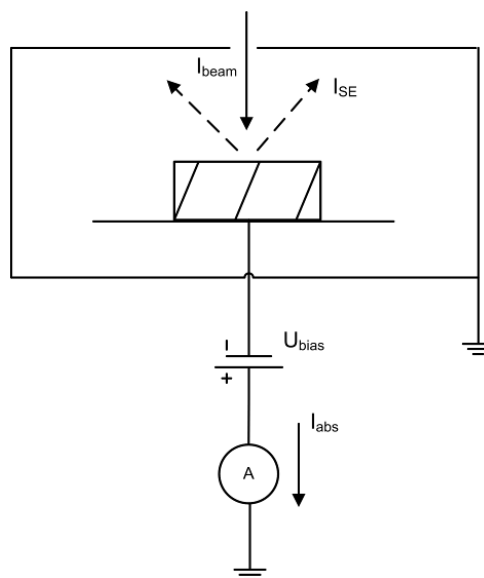


Рис. 1. Схема измерения КВЭ монокристалла алмаза. На этом рисунке I_{beam} - полный ток электронной пушки, I_{se} - ток вторичной электронной эмиссии, U_{bias} - напряжение смещения, I_{abs} - ток, измеренный мультиметром Keithley 2612 В Fig. 1. Scheme of secondary electron emission (SEE) coefficient measurement of a single crystal diamond. In this figure I_{beam} - a total current of an electronic gun, I_{se} - current of secondary electron emission, U_{bias} - voltage shift, I_{abs} - the current measured by Keithley 2612 В multimeter

С использованием схемы измерений был проведен расчет КВЭ посредством измерения токов I_{beam} и I_{abs} . Далее КВЭ (K_{se}) был рассчитан с использованием следующих формул:

$$I_{beam} = I_{abs} + I_{se} \quad (1)$$

$$I_{se} = I_{beam} - I_{abs} \quad (2)$$

$$K_{se} = I_{se}/I_{beam} = (I_{beam} - I_{abs})/I_{beam} = 1 - I_{abs}/I_{beam} \quad (3)$$

Качественное сопоставление КВЭ монокристалла алмаза типа Пв производилось с использованием следующего оборудования: DiamondView, с помощью которого было получено изображение алмазной пластины в ультрафиолетовых лучах (УФ-лучи), и встроенного в РЭМ Tescan Vega 3 SBH детектора истинно-вторичных

электронов, с помощью которого было получено изображение распределения интенсивности эмиссии вторичных электронов.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИХ ПОДГОТОВКИ

Исследование проводилось на монокристалле алмаза типа IIb с низкой концентрацией примеси бора около 10^{17} см⁻³, толщиной не менее 200 мкм, что превосходит глубину взаимодействия образца с пучком. Монокристалл был выращен методом температурного градиента в отделе роста монокристаллов ФГБНУ ТИСНУМ. Исследуемая поверхность была отполирована, тщательно отмыта в ацетоне с использованием ультразвуковой ванны, затем и в изопропиловом спирте.

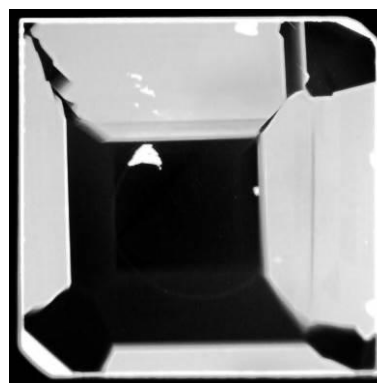
Известно, что состояние поверхности монокристалла алмаза существенным образом зависит от последовательности и методов ее подготовки. Отжиг в атмосфере водорода меняет физические и химические свойства поверхности алмаза. Данный процесс получил название Н-терминирования и характеризуется появлением ОЭС, при котором дно зоны проводимости лежит выше уровня вакуума, и электроны могут покидать материал без потерь полной энергии. Было показано, что такая подготовка поверхности существенным образом улучшает вторичную электронную эмиссию образцов монокристалла алмаза [3].

Для достижения максимального КВЭ исследуемый образец монокристалла алмаза типа IIb был помещен в камеру для газофазного осаждения – камеру CVD установки. Был выбран следующий режим водородного терминирования: медленный нагрев образцов до температуры 1200 °С, выдержка всех образцов при указанной температуре и мощности 3,25 кВт в водородной плазме в течение 30 мин с последующим медленным охлаждением для исключения образования трещин в пластинах монокристалла алмаза.

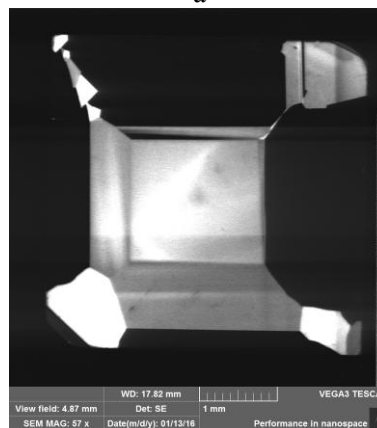
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предыдущие исследования показали значительное превосходство использования монокристалла алмаза в качестве перспективного материала для создания элементов усилителей потока частиц, их визуализации и детектирования [3]. Впоследствии был поставлен вопрос о выборе подходящего сектора на пластине монокристалла, так как алмаз, выращенный методом температурного градиента, обладает различными концентрациями примесей бора и азота в различных секторах роста. Процентная доля примесей и количество дефектов различно при переходе от одного

сектора роста к другому. Соответственно, свойства поверхностного слоя алмаза, в котором происходит взаимодействие с первичным пучком, меняются от одной области к другой и значительно влияют на КВЭ. Изображения в УФ-лучах, а также изображение пластины монокристалла, полученное с помощью встроенного в РЭМ детектора истинно-вторичных электронов алмаза представлены на рис. 2а и 2б, соответственно.



а



б

Рис. 2. а – Изображение монокристалла алмаза типа IIb с низкой концентрацией бора в УФ-лучах, б – изображение монокристалла алмаза типа IIb, полученное с помощью детектора истинно-вторичных электронов РЭМ под воздействием первичного пучка электронов

Fig. 2. а – The image of a single crystal of diamond I of type IIb with low boron concentration in UV, б – the image of a single crystal of diamond of type IIb received by means of the detector of true secondary electrons in scanning electron microscope

Изображение флуоресценции указывает на наличие центров N3 типа в голубой области и отсутствие примесей в темной области. На РЭМ изображении можно видеть светлые области, наиболее подходящие для усиления сигналов и их детектирования благодаря высокому КВЭ по сравнению с темными областями. Таким образом, можно сделать вывод о непосредственной связи КВЭ монокристалла алмаза с количеством дефек-

тов и примесей, содержащихся в определенном секторе роста. Кроме того, наиболее выгодным с точки зрения усиления сигналов является выбор кубического сектора (100) и межростовых областей, на что указывает контраст изображения, полученного в РЭМ.

Далее были проведены эксперименты по определению КВЭ монокристалла алмаза типа IIb в области энергий первичного пучка электронов от 7 до 30 кэВ. Измерения КВЭ проводилось, как на кубическом секторе (100), так и на октаэдрическом (111), а также в межростовых областях. Таким образом, были охвачены все кристаллографические секторы данного типа кристалла. Результаты измерений КВЭ представлены в таблице и на рис. 3.

Таблица

КВЭ кристалла алмаза типа IIb
Table. Secondary electron emission coefficient of diamond of type IIb

Область	1 (100)	2 (111)	3 (100)	4 (111)	5 (100)	6 межростовая область
Ускоряющее напряжение, кэВ						
7	8,18	2,79	8,56	2,28	8,05	10,10
10	10,13	3,00	11,06	2,50	10,38	13,56
30	49,78	9,29	49,78	10,76	47,34	64,41

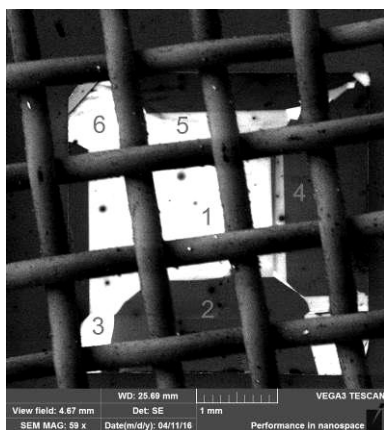


Рис. 3. Указание областей измерений КВЭ монокристалла алмаза типа IIb (отмечены цифрами от 1 до 6)

Fig. 3. The indication of areas of secondary electron emission coefficient measurements of a single crystal of diamond of type IIb (are noted by numbers from 1 to 6)

Как видно из данной таблицы, КВЭ для кубического сектора (100) практически одинаков в пределах ошибки измерений для всех величин ускоряющего напряжения и в секторе (100) в 3-5

раз выше, чем для октаэдрического (111) сектора. При этом следует отметить, что и для межростовой области КВЭ также в 4-6 раз выше КВЭ сектора (111) и имеет самые высокие значения по сравнению с другими областями пластины.

В эксперименте был обнаружен рост КВЭ с увеличением ускоряющего напряжения от 7 до 30 кэВ для всех областей исследованной пластины. Ранее подобное поведение наблюдалось в области напряжений и менее 7 кэВ [3], что указывает на необходимость дальнейших исследований, так как достигнута максимальная величина КВЭ, что существенно выше известных литературных данных с КВЭ 30-50 [3].

Подобное поведение КВЭ представляется весьма интересным, так как оно не коррелирует с концентрацией бора в секторах. Известно, что наибольшая концентрация бора наблюдается в (111) секторе, в 8-10 раз больше, чем для (100) сектора [8].

Наиболее полезное свойство вторичной эмиссии – увеличение числа электронов в пучке. Достигнутая величина КВЭ на порядок больше, чем для всех известных материалов. Это позволяет надеяться на создание микроканальных пластин (МКП) на основе алмазных пластин типа IIb. Данные пластины могут быть использованы, как в рентгеновской оптике, так и в микроэлектронике.

ВЫВОДЫ

Показана зависимость КВЭ монокристалла алмаза типа IIb от сектора роста. Исследования показывают, что кубический сектор (100) и межростовые области оказываются наиболее подходящими для данного применения – усиления слабых сигналов, как сектор с наименьшим количеством примесей, дефектов, соответственно, с наилучшей кристаллической структурой и наибольшим КВЭ, превосходящем сектора (111) в 3-5 раз в области энергий 7 кэВ и выше. Кроме того, сектор (100) характеризуется наибольшей эффективной площадью, что положительным образом скажется на технологическом удобстве процесса формирования микроэлектронных элементов, к примеру, микроканальных пластин.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации, № Госрегистрации 114112770057, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57714X0118 (Соглашение № 14.577.21.0118).

ЛИТЕРАТУРА

1. **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.
2. **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. N 2. P. 429 - 432. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.429.
3. **Mearini G.T., Krainsky I.L., Dayton J.A., Wang Y., Zorman C.A., Angus J.C., Hoffman R.W., Anderson D.F.** Stable secondary electron emission from chemical vapor deposited diamond films coated with alkali-halides. *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. N 2. P. 242-244. DOI: 10.1063/1.113559.
4. **Sadovoy V., Bormashov V., Terentiev S.** Research of Influence of Different Preparation Parameters on Secondary Electron Emission of a Single Crystal Diamond with the Purpose of Microchannel Devices Development with High Quantum Efficiency. *Sensors and Transducers*. 2014. V. 183. N 12. P. 110-115. http://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/P_2550.htm.
5. **Shih A., Yater J., Pehrsson P., Butler J., Hor C., Abrams R.** Secondary electron emission from diamond surfaces. *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. P. 1860 - 1867. DOI: 10.1063/1.365990.
6. **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. DOI: 10.1016/S0925-9635(03)00320-0.
7. **Shvid'ko Y., Stoupin S., Blank V., Terentyev S.** Near-100% Bragg reflectivity of X-rays. *Nature Photonics*. 2011. V. 5. P. 539 - 542. DOI:10.1038/nphoton.2011.197.
8. **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. V. 16. P. 800 - 804. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.12.010.

REFERENCES

1. **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.
2. **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. N 2. P. 429 - 432. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.429.
3. **Mearini G.T., Krainsky I.L., Dayton J.A., Wang Y., Zorman C.A., Angus J.C., Hoffman R.W., Anderson D.F.** Stable secondary electron emission from chemical vapor deposited diamond films coated with alkali-halides. *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66. N 2. P. 242-244. DOI: 10.1063/1.113559.
4. **Sadovoy V., Bormashov V., Terentiev S.** Research of Influence of Different Preparation Parameters on Secondary Electron Emission of a Single Crystal Diamond with the Purpose of Microchannel Devices Development with High Quantum Efficiency. *Sensors and Transducers*. 2014. V. 183. N 12. P. 110-115. http://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/P_2550.htm.
5. **Shih A., Yater J., Pehrsson P., Butler J., Hor C., Abrams R.** Secondary electron emission from diamond surfaces. *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. P. 1860 - 1867. DOI: 10.1063/1.365990.
6. **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. DOI: 10.1016/S0925-9635(03)00320-0.
7. **Shvid'ko Y., Stoupin S., Blank V., Terentyev S.** Near-100% Bragg reflectivity of X-rays. *Nature Photonics*. 2011. V. 5. P. 539 - 542. DOI:10.1038/nphoton.2011.197.
8. **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. V. 16. P. 800 - 804. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.12.010.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 28.07.2016

Received 21.06.2016
Accepted 28.07.2016