

А. Р. ШУЛЬМАН и А. П. РУМЯНЦЕВ

ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИ ТОРИЯ И ТОРИЯ НА МОЛИБДЕНЕ

(Представлено академиком П. И. Лукирским 26 IX 1953)

Термоэлектронная эмиссия тонких пленок полупроводника на металлической подложке, повидимому, должна обладать рядом специфических особенностей по сравнению с пленками металлов, что обусловлено, главным образом, двумя причинами: а) проникновением электрического поля внутрь полупроводника; б) возможным химическим или каталитическим действием металла подложки на покрытие.

Нами исследовалась термоэлектронная эмиссия тонких пленок окиси тория, нанесенных на молибденовую подложку. Выбор такого материала обусловлен, в частности, и тем, что вследствие радиоактивности тория возможно точное определение толщины покрытия катода методом толстослойных фотопластинок.

Прибор представлял собой диод с ленточным молибденовым катодом длиной 120—130 мм (рабочая часть 70—80 мм), шириной 1 мм и толщиной 0,025 мм. Вдоль катода по специальным направляющим могла передвигаться анодная система, состоящая из рабочего анода (шириной 5 мм) и охранных анодов. На молибденовую ленточку при помощи специального испарителя, расположенного рядом (на расстоянии 15—20 мм), наносился слой продуктов испарения окиси тория. Покрытие могло наноситься или в виде непрерывного клина по всему катоду или в виде ступенек разной толщины.

Измерялся ток эмиссии при различных температурах и различных степенях активации катода. Исследования производились или после нанесения всего покрытия сразу или после отложения определенных порций его на катод. В обоих случаях получались совпадающие результаты. Сами измерения эмиссии можно было вести следующим образом. Либо при $T = \text{const}$ передвигалась анодная система, либо при определенном положении анода менялась температура. Термоэлектронные свойства исследуемых пленок определялись методом прямых Ричардсона.

После исследования эмиссии свежеприготовленного катода (в день нанесения слоя) покрытие окислялось выдерживанием или прогреванием на воздухе.

Активировка катода (если по ходу исследования таковая требовалась) производилась прокаливанием его определенное время (от 5 до 60 мин.) при различных температурах. Последующие измерения велись при более низких температурах. Измерения эмиссии в недокальных режимах ($T \sim 850 \div 1200^\circ \text{K}$) производились при помощи лампового электрометра.

После окончания всего цикла испытаний катод извлекался из прибора и приводился в непосредственный контакт со специальной толстослойной фотопластинкой. Спустя определенное время экспозиции фотопластинка проявлялась и производился подсчет числа треков α -частиц на несколь-

ких участках слоя большой толщины. Зная эту величину, можно было определить толщину покрытия катода. Малые толщины покрытия катода определялись, исходя из этих данных расчетным путем. Были испытаны катоды, имеющие покрытие от 0 до 92 монослоев.

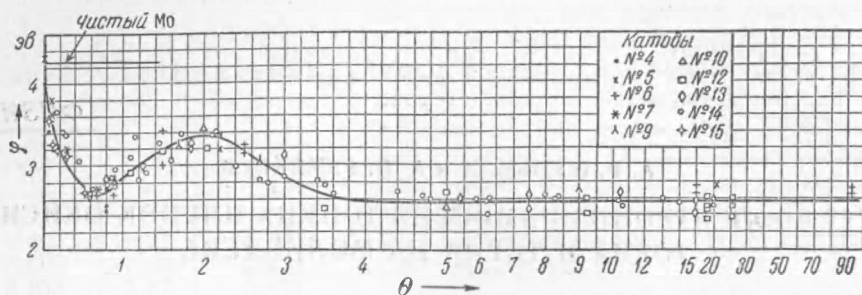


Рис. 1

Измерения эмиссии неактивированного катода сразу после нанесения покрытия (в интервале температур $T \sim 1000 \div 1500^\circ \text{K}$) показали, что процесс измерения эмиссии вместе с тем является процессом активации катода.

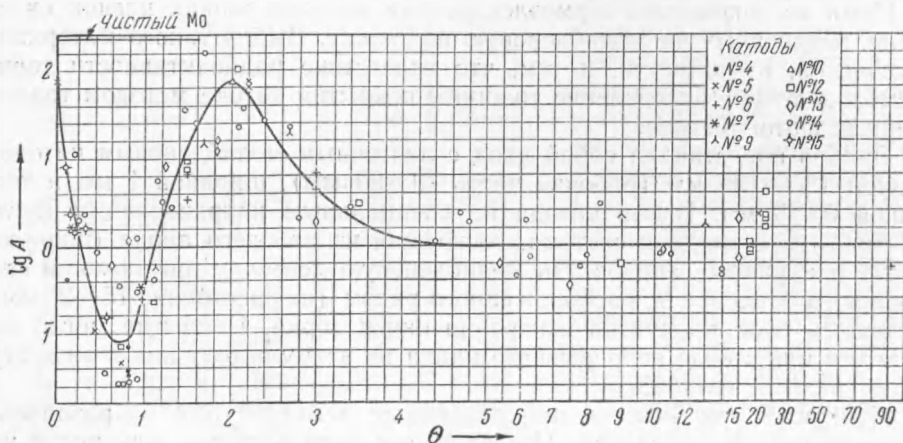


Рис. 2

Исследования в некокальном режиме ($T \sim 850 \div 1200^\circ \text{K}$) после окисления активированного покрытия обнаружили, что работа выхода такого катода не зависит от толщины слоя и равна примерно 4,3 эв при значении $A = 4300 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$.

Работа выхода чистого молибдена весьма близка к приведенной величине (по нашим измерениям, $\varphi_{\text{Мо}} = 4,24 \text{ эв}$, $A = 230 \text{ а/см}^2 \cdot \text{град}^2$). При очень малых степенях покрытия приведенная выше величина работы выхода окисленного и неактивированного катода, очевидно, выражает работу выхода молибдена. Относительно других покрытий можно сделать два предположения: или найденное значение работы выхода ($\varphi = 4,3 \text{ эв}$) относится к самой окиси тория, причем случайно работа выхода неактивированной окиси тория совпадает с работой выхода молибдена, или для неактивированного катода (20 монослоев) работа выхода, как это указано С. Пекаром и О. Томасевичем⁽¹⁾, должна определяться работой выхода подложки. Ввиду отсутствия в литературе данных о величине работы выхода неактивированной окиси тория трудно проверить первое пред-

положение. Однако, более вероятным является второе предположение. Возможно также, что в этих случаях оказывает влияние пленка адсорбированного газа, поскольку при таких измерениях катод не прогревался до температур, превышающих $\sim 1200^\circ \text{K}$, что может быть недостаточно для удаления газовой пленки.

Следует отметить хорошую активируемость тонких пленок. При сравнительно низких температурах легко достигаются значения работы выхода, характерные для высоких степеней активации оксидно-ториевого катода.

Для активированных катодов как плотность тока эмиссии, так и значения величины работы выхода ϕ и постоянной A зависят от толщины покрытия катода. На рис. 1 и 2 приведены соответствующие зависимости для ϕ и A . Эти результаты могут быть интерпретированы, если сопоставить найденные в настоящей работе значения величин ϕ и A с таковыми для торированного молибдена, тория и окиси тория (см. табл. 1).

Таблица 1

Толщина покрытия в монослоях	ϕ , эв	A , $\frac{\text{а/см}^2}{\text{град}^\theta}$	Катоды	ϕ	A , $\frac{\text{а/см}^2}{\text{град}^\theta}$
0,7	2,65÷2,7	0,1÷0,7	Торированный молибден, $\theta = 0,7$	2,58	1,5
2	3,35÷3,4	30÷90	Торий	3,35÷3,45	70
5—92	2,55	0,9÷2,0	Оксидно-ториевый	2,5 ÷ 2,6	1÷5

Из этих данных может быть сделан вывод, что тонкие пленки окиси тория до 2—3 монослоев даже при весьма непродолжительном активировании восстанавливаются до чистого тория.

При этом для покрытий меньше одного монослоя наблюдаются типичные для торированного молибдена явления. По мере перехода к покрытиям порядка двух монослоев подложка уже не играет роли, и эмиссионные свойства катода определяются слоем чистого тория. Это находится в полном согласии с известной работой С. А. Векшинского, П. И. Лукирского, А. Н. Созиной и Т. В. Царевой (2).

Начиная с покрытий в 3—4 монослоя эмиссионные данные характерны для хорошо активированных оксидно-ториевых катодов. Это дает основания думать, что в этом случае мы имеем дело уже с окисью тория, находящейся в высокоактивированном состоянии.

Эти выводы подтверждаются результатами измерений эффекта Шотт-

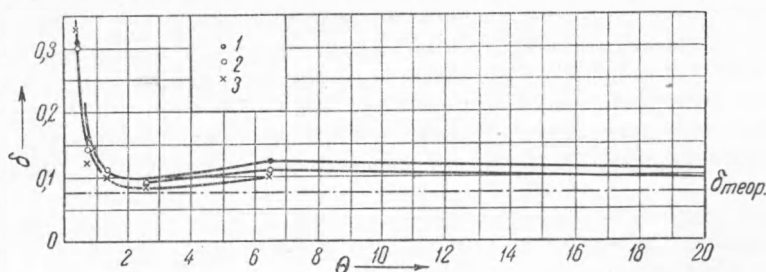


Рис. 3. Катод № 10. 1 — $T = 1385^\circ \text{K}$, $\delta_{\text{теор}} = 0,081$; 2 — $T = 1445^\circ \text{K}$, $\delta_{\text{теор}} = 0,078$; 3 — $T = 1495^\circ \text{K}$, $\delta_{\text{теор}} = 0,075$

тки, приведенными на рис. 3, которые показывают, что в области малых степеней покрытия ($\theta \sim 0,3 \div 0,5$) имеются заметные аномалии (на рис. 3 по оси ординат отложены значения тангенса угла наклона $\delta = \delta(\theta)$ прямолинейной части зависимости $\lg I_a = f(\sqrt{U_a})$).

Таким образом, каталитическое или химическое действие металла подложки простирается лишь примерно на два монослоя покрытия.

Основное уменьшение работы выхода катода от значений, соответствующих молибдену, происходит в области весьма малых покрытий: $\Theta \sim 0 \div 0,5$ монослоя. В этом интервале толщин покрытий особенно эффективными оказываются первые 0,1 монослоя, когда быстрота уменьшения работы выхода ~ 10 эв/монослой. В этом отношении наши результаты сходны с данными Мура и Аллисона⁽³⁾. Однако выводы этих авторов о том, что при очень малых покрытиях на катоде образуется равномерно расположенный слой диполей ВаО (при отсутствии свободного барьера вообще), который и отвечает за снижение работы выхода, не представляется нам правильным. Можно думать, что и в опытах Мура и Аллисона имело место восстановление окиси при малых степенях покрытия. Подтверждением этому может служить ряд опытов, как старых, например Беккера⁽⁴⁾, так и недавних, в частности работы по определению природы активирующих пленок Л-катодов⁽⁵⁾.

В области покрытий от $\Theta \sim 3 \div 4$ до $\Theta \sim 90$ монослоев влияние подложки не сказывается на термоэлектронных свойствах активированных пленок окиси тория. Возможно, что этот результат обусловлен тем, что вследствие высокой степени активности катода и большой концентрации примеси атомов тория в покрытии радиус Дебая — Хюккеля настолько мал, что катод в этом отношении приближается к металлу.

Последний результат означает, что для определения глубины проникновения электрического поля внутрь полупроводника необходим другой метод, исключающий образование в нем при измерении большой концентрации примесей.

Авторы пользуются случаем выразить свою глубокую благодарность акад. П. И. Лукирскому, в лаборатории которого выполнена эта работа, за постоянное внимание и интерес к работе.

Поступило
23 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Пекар, О. Томасевич, ЖТФ, 17, 1392 (1947). ² С. А. Векшинский, П. И. Лукирский, А. Н. Сосина, Т. В. Царева, ЖЭТФ, 1, 74 (1931). ³ G. Moor, H. Allison, Phys. Rev., 77, 246 (1950). ⁴ T. Becker, *ibid.*, 34, 1323 (1929). ⁵ D. Schaefer, J. Wright, J. appl. Phys., 23, 669 (1952).