

# Разработка SiC автоэммиттеров

Автор – аспирант ТТИ ЮФУ Волков Е. Ю.  
Научный руководитель – к.т.н., доцент Светличный А.М.

# АВТОЭМИССИОННЫЕ КАТОДЫ

Автоэмиссионные катоды (АЭК) обладают совокупностью свойств, делающих их исключительно перспективными. Это единственный тип катодов, для которого не требуется предварительного возбуждения эмиссии. Автоэлектронная эмиссия из металлических и полупроводниковых веществ обеспечивается сильным  $\sim 10^7$  В/см внешним электрическим полем, которое снижает и, что особенно важно, сужает потенциальный барьер вблизи поверхности катода.

Наиболее характерными достоинствами автоэмиссионных катодов являются следующие:

- Высокая экономичность, обусловленная отсутствием накала.
- Устойчивость эмиссии к колебаниям температуры в широком ее диапазоне: от гелиевой до температуры красного каления.
- Высокая плотность тока эмиссии, достигающая  $10^9$  А/см<sup>2</sup>.
- Устойчивость эмиссии к радиационному облучению вплоть до уровня, вызывающего разрушение материала автокатаода.
- Высокая крутизна вольт-амперной характеристики, обусловленная экспоненциальной зависимостью тока от напряжения.
- Безынерционность отклика тока на изменение внешнего напряжения.

Совокупность этих свойств делает автоэмиссионные катоды чрезвычайно привлекательными источниками свободных электронов и стимулирует разработки приборов и устройств электронной техники на их основе.

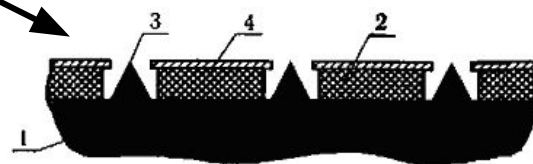
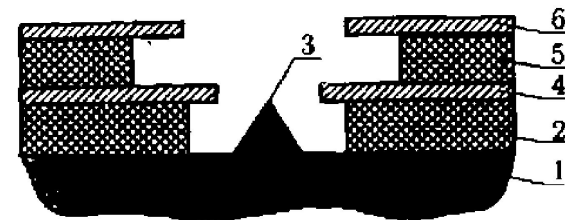
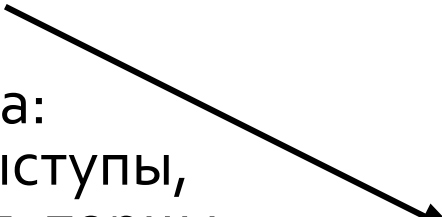
# Классификация и типы эмиттеров (автоэмиссионных катодов)

По количеству эмиттеров:

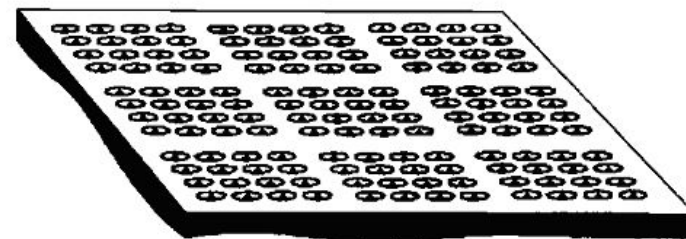
- одноэмиттерные
- многоэмиттерные
- многоострыйные

По геометрии эмиттера:

- "острые" формы - выступы, нити, острия, лезвия, торцы трубок
- их системы - пучки нитей, пакеты лезвий, углеродные нанотрубки

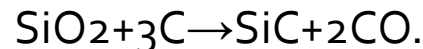


а)



# Характеристика карбида кремния

Единственным бинарным соединением, образованным полупроводниковыми элементами IV группы, является карбид SiC, в природе практически не встречающийся. Технический карбид SiC изготавливается в электропечах при восстановлении кварцевого песка углеродом:



Соединение SiC не взаимодействует с кислотами, растворяется (травится) в нагретых расплавах щелочей. Электропроводность и окраска кристаллов SiC – примесная, чистый карбид Si – бесцветен.

Существует около 170 известных политипов карбида кремния, пока только два из них доступны для серийного изготовления полупроводниковых приборов - это 4H-SiC и 6H-SiC.

**Электрофизические свойства основных политипов карбида кремния (T=300 K)**

Модификация	$\beta$ -SiC	$\alpha$ -SiC			
Символ политипа	3C	15R	6H	4H	2H
Период решетки $\times 10$ , нм	4,359	3,073(a) 37,3(c)	3,081 15,12	3,076 10,05	— —
Ширина запрещенной зоны, эВ	2,39	2,986	3,023	3,265	3,333
Подвижность электронов, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,1	0,05	0,033	0,07	—
Подвижность дырок, $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006

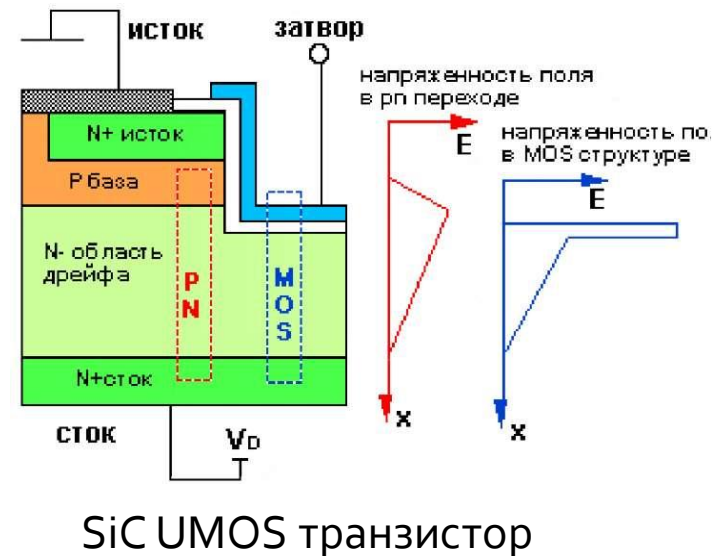
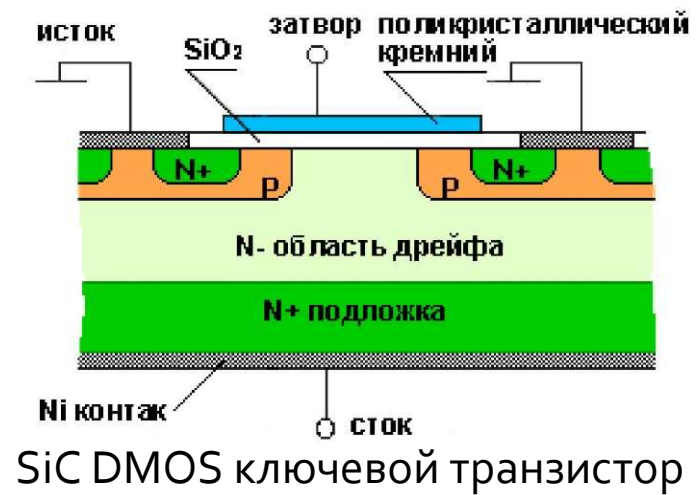
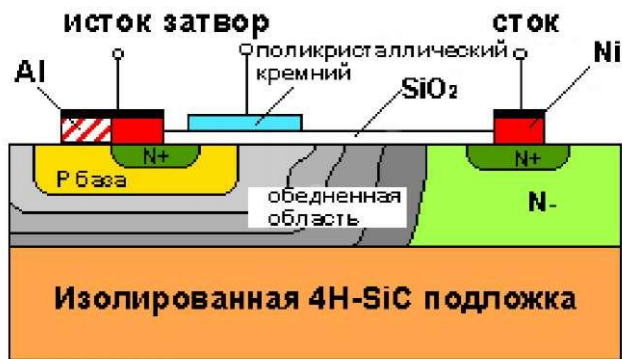
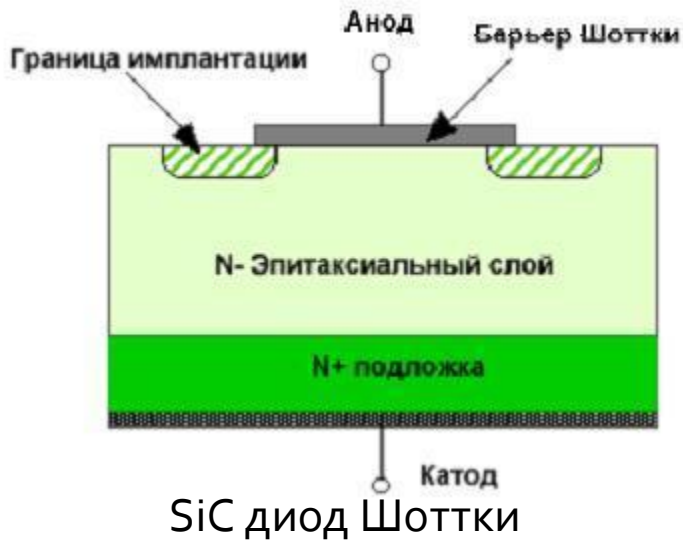
# Преимущества SiC

## полупроводниковых материалов

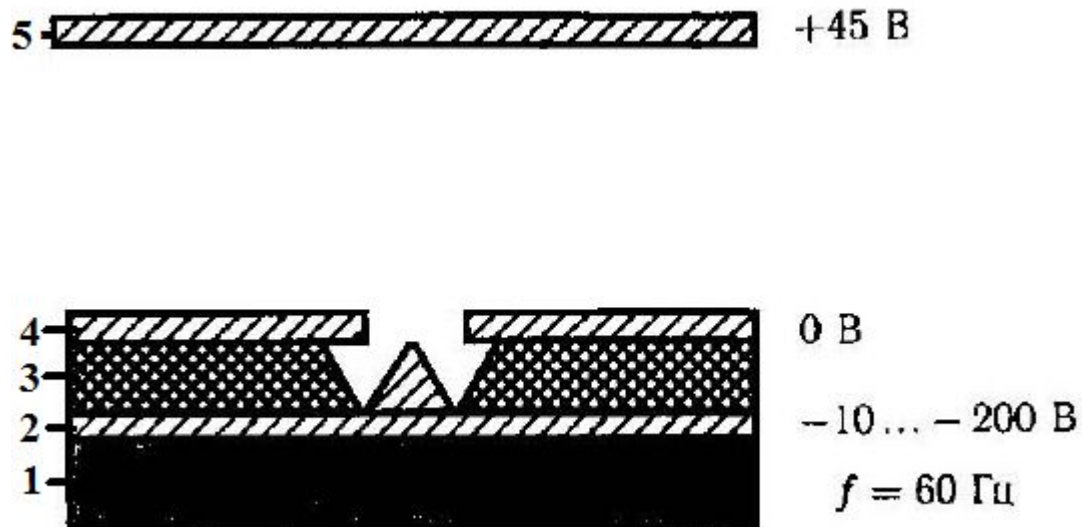
Наименование	Si	GaAs	4H-SiC
Ширина запрещенной энергетической зоны, эВ	1,12	1,5	3,26
Подвижность электронов, см <sup>2</sup> /с*В	1400	9200	800
Подвижность дырок, см <sup>2</sup> /с*В	450	400	140
Концентрация собственных носителей, см <sup>-3</sup> при 300 К	1,5*10 <sup>10</sup>	2,1*10 <sup>6</sup>	5*10 <sup>-9</sup>
Скорость объемного заряда электронов, см/с*10 <sup>7</sup>	1,0	1,0	2,0
Критическая напряженность электрического поля, МВ/см	0,25	0,3	2,2
Теплопроводность, Вт/см*К	1,5	0,5	3,0-3,8

- - Напряженность электрического поля пробоя 4H-SiC более чем на порядок превышает соответствующие показатели у Si и GaAs. Это приводит к значительному снижению сопротивления в открытом состоянии
- - Малое удельное сопротивление в открытом состоянии, в сочетании с высокой плотностью тока и теплопроводностью, позволяет использовать очень маленькие по размерам кристаллы для силовых приборов.
- Большая ширина запрещенной энергетической зоны является результатом более высокого барьера Шоттки по сравнению с Si и GaAs. В результате чрезвычайно малый ток утечки (менее 70 мкА при 2000С) при повышенной температуре кристалла снижает термоэлектронную эмиссию за пределами барьера.
- Высокая теплопроводность SiC снижает тепловое сопротивление кристалла (по сравнению с Si диодами - почти в два раза).
- Электронные свойства приборов на основе SiC очень стабильны во времени и слабо зависят от температуры, что обеспечивает высокую надежность изделий.
- Карбид кремния чрезвычайно устойчив к жесткой радиации, воздействие которой не приводит к деградации электронных свойств кристалла.
- Высокая рабочая температура кристалла (более 6000С) позволяет создавать высоконадежные приборы для жестких условий эксплуатации и специальных применений.

# Примеры приборов на SiC



# Пример простейшего катода из Me



1 - подложка

2 - катодный слой из молибдена

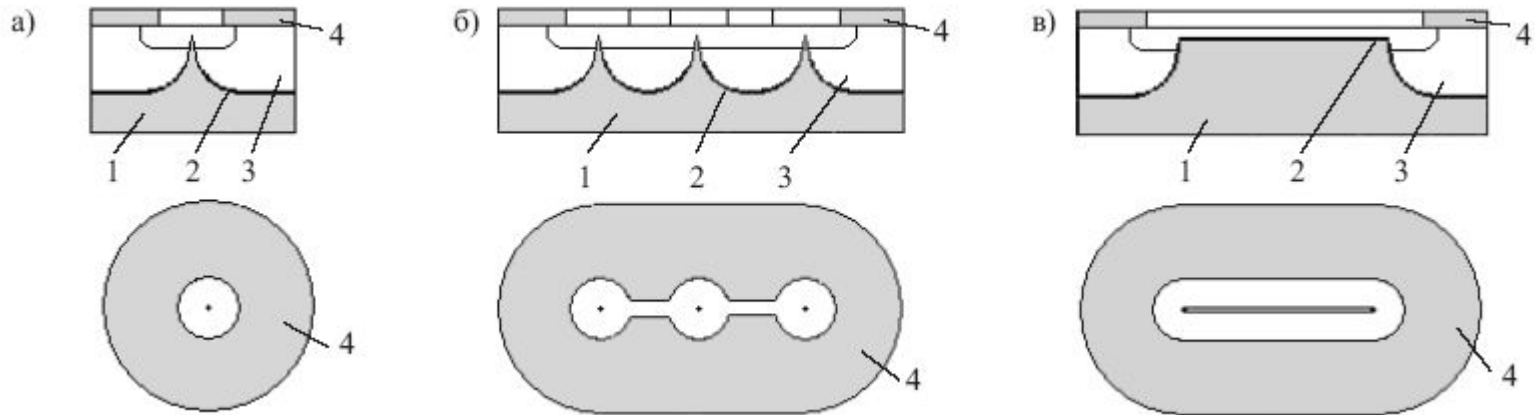
3 - диэлектрический слой окиси алюминия

4 - проводниковый слой молибдена

5 - внешний коллектор

Испытания проводились в вакуумной камере,  $10^{-7}$  Па

# Способ изготовления SiC катода



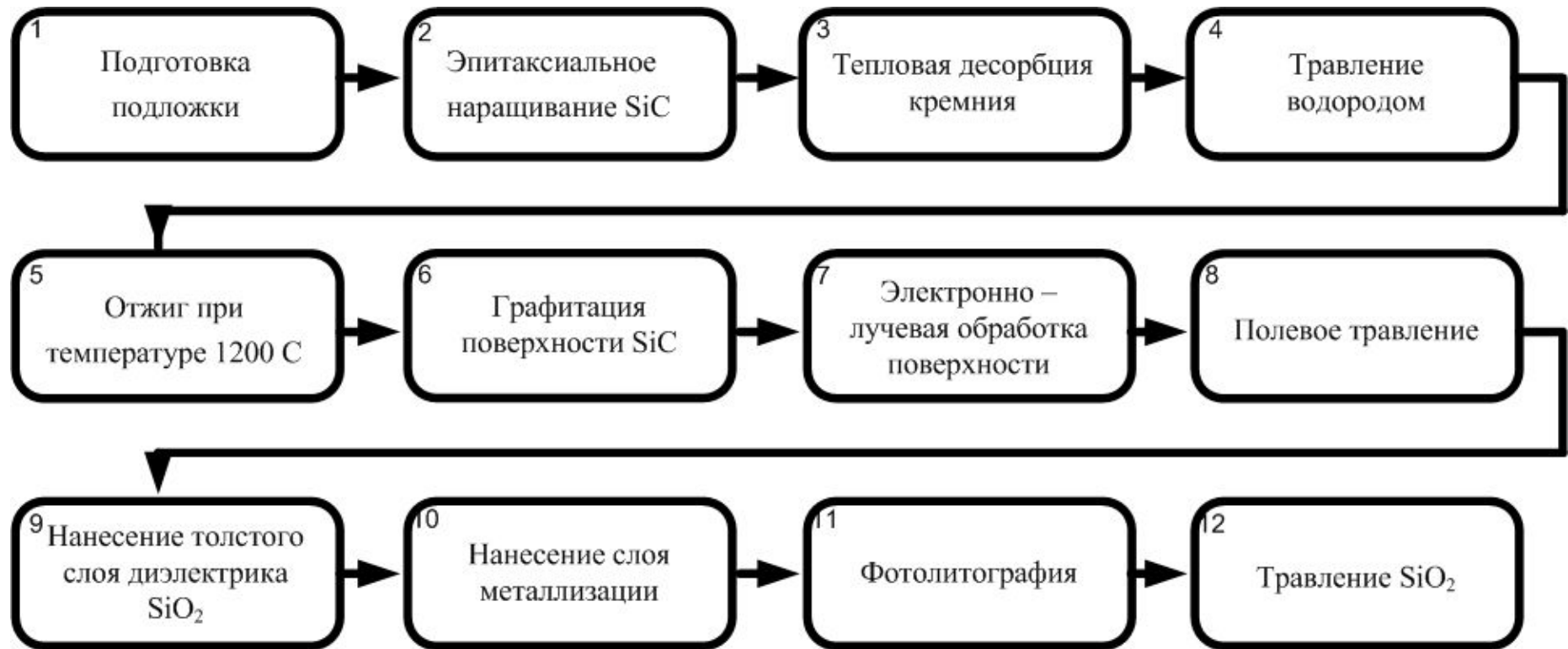
Автоэмиссионные катоды разной формы:

а — одноострыйный; б — трехострыйный; в — лезвийный;  
 1 — карбид-кремниевая пластина; 2 — осажденная пленка графена; 3 —  
 слой  $\text{SiO}_2$ ; 4 — экстракционный электрод

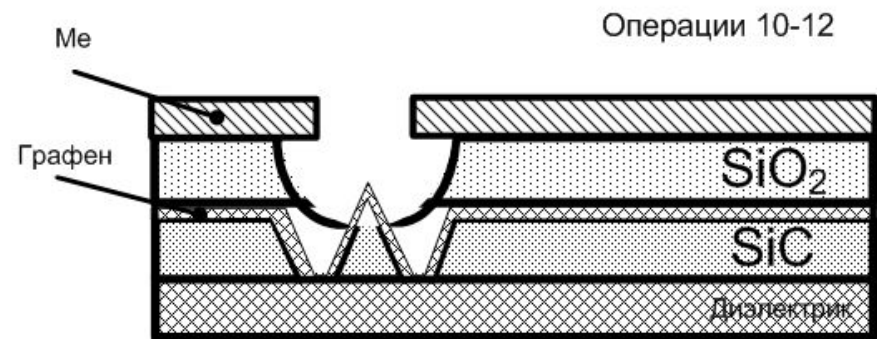
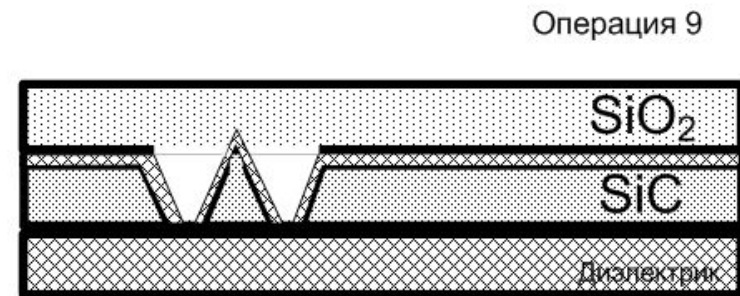
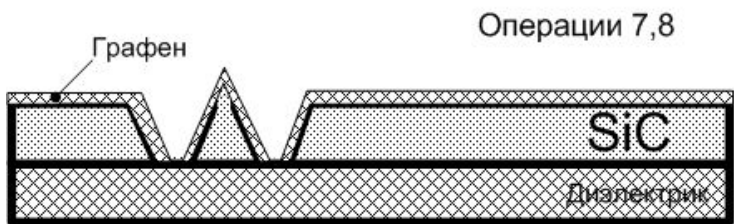
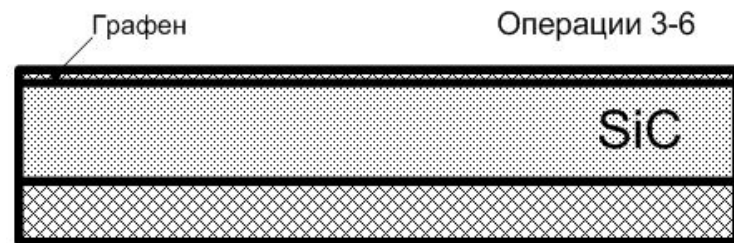
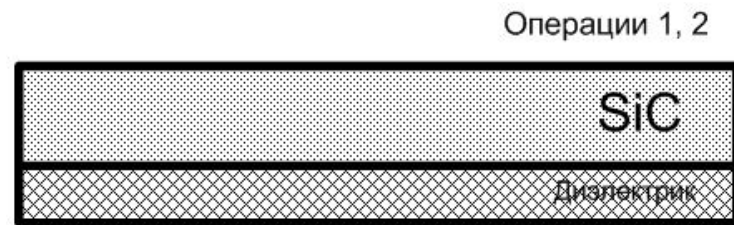
При разности потенциалов в 100 В создается напряженность электрического поля, достаточная для автоэлектронной эмиссии в вакууме  $1,5 \cdot 10^{-5}$  Па. Полученная плотность автоэмиссионного тока примерно  $1,5 \cdot 10^4$  А/м<sup>2</sup>.



# Маршрут изготовления



# Схема технологического маршрута изготовления автокатада на SiC



# Расчет поля автокатода

Для расчета поля автоэмиссионного катода решается задача **Дирихле** для уравнения **Лапласа**. Одним из приближенных методов нахождения распределения потенциала, используемых при решении электронно-оптических задач, является метод конечных разностей, в основе которого лежит замена производных в исходном уравнении их приближенными выражениями через конечные разности.

Общая схема проведенных исследований состоит в следующем:

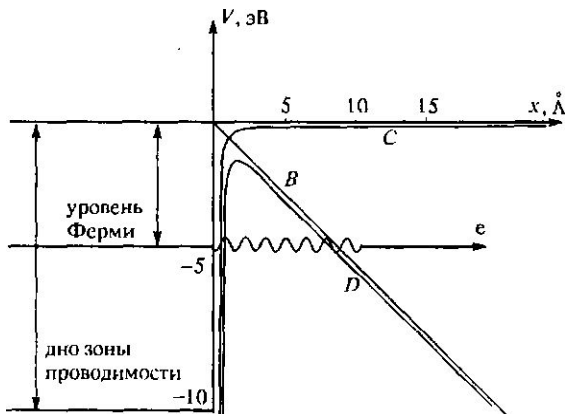
- В системе автоматизированных вычислений MatLab воспользуемся подпрограммой `pdetool`. Задаем геометрию катода, моделируем катод, анод, эмиттер, управляющие электроды с реальными размерами.
- Задаем граничные условия Дирихле, то есть потенциал на границах: на аноде  $-100$  В, на катоде  $+45$  В, на управляющих электродах  $+15$  В.
- Задаем "сетку", которая используется в решении поставленной задачи.
- Далее запускаем процесс решения уравнения Лапласа и построения графиков распределения электрического потенциала и напряженности поля.

Так как для эмиссии электронов из эмиттеров, используемых в наших примерах, необходима напряженность близ кончика эмиттера  $10^7$ - $10^8$  В/м, то можно выделить ту площадь эмиттера, с которой эффективно будут вылетать электроны, совершая работу выхода. В дальнейшем эта площадь будет использована для расчета эмиссионного тока.

# Основные уравнения автоэмиссии

$$J = \frac{AE^2}{\phi_0 t^2(y)} \exp\left(-\frac{B\phi_0^{3/2}}{E} \theta(y)\right), \quad \text{Уравнение Фаулера-Нордгейма}$$

где  $J$  — плотность тока эмиссии,  $E$  — напряженность электрического поля на поверхности эмиттера,  $\phi_0$  — работа выхода материала эмиттера,  $A$  и  $B$  — константы уравнения, которые связаны с фундаментальными физическими величинами, согласно соотношениям:  $A = e^3/8\pi h$ ,  $B = 8\pi\sqrt{2}m/3e h$ , где  $h$  — постоянная Планка,  $e$  — заряд электрона,  $m$  — масса покоя свободного электрона,  $\theta(y)$  — табулированная функция Нордгейма



Поверхностный потенциальный барьер на границе металл—вакуум в присутствии сильного электрического поля. Волнистой линией показан эффект туннелирования электронов сквозь барьер;  $E$  — напряженность электрического поля;  $e$  — заряд электрона;  $\phi$  — работа выхода электронов

# Расчет поля автокатода

- Зная напряженность вблизи кончика эмиттера, и зная работу выхода электрона из материалов, используемых для изготовления эмиттеров, можно определить плотность эмиссионного тока с помощью выражения Фаулера-Нордгейма
- После нахождения плотности тока переходим к току через формулу

$$I = J \cdot S$$

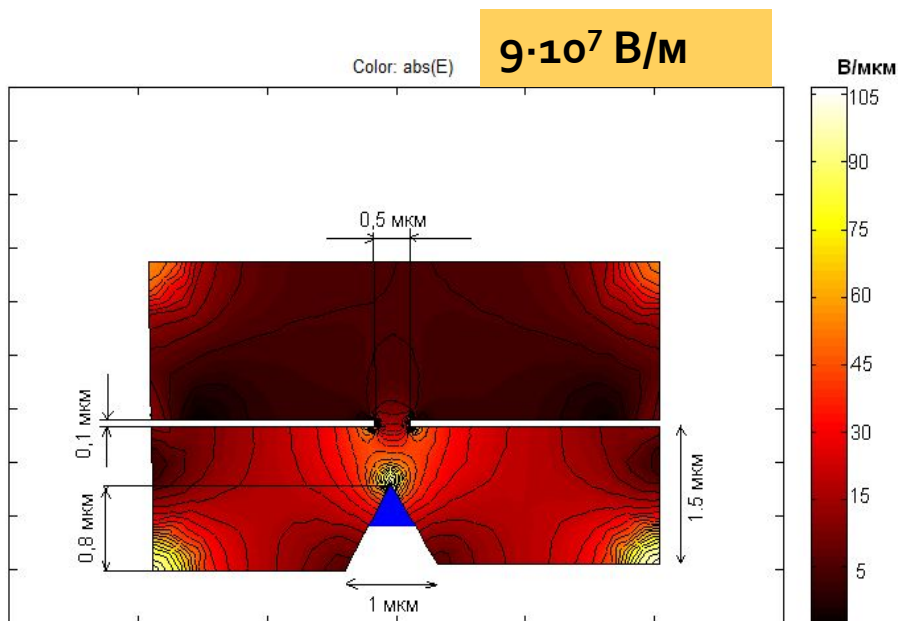
Зададим константы уравнения Фаулера-Нордгейма:

- 1)  $\phi$  - работа выхода электрона. Для эмиттера из карбида кремния это 4,8 эВ.  
Для эмиттера из арсенида галлия это 4,6 эВ.
- 2)  $A = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{эВ} \cdot \text{В}^{-2}$ .
- 3)  $B = 7 \cdot 10^9 \text{ эВ}^{-3/2} \cdot \text{В} \cdot \text{м}^{-1}$ .
- 4)  $C = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ эВ}^2 \cdot \text{м} \cdot \text{В}^{-1}$ .
- 5)  $E$  – напряженность поля на кончике эмиттера.

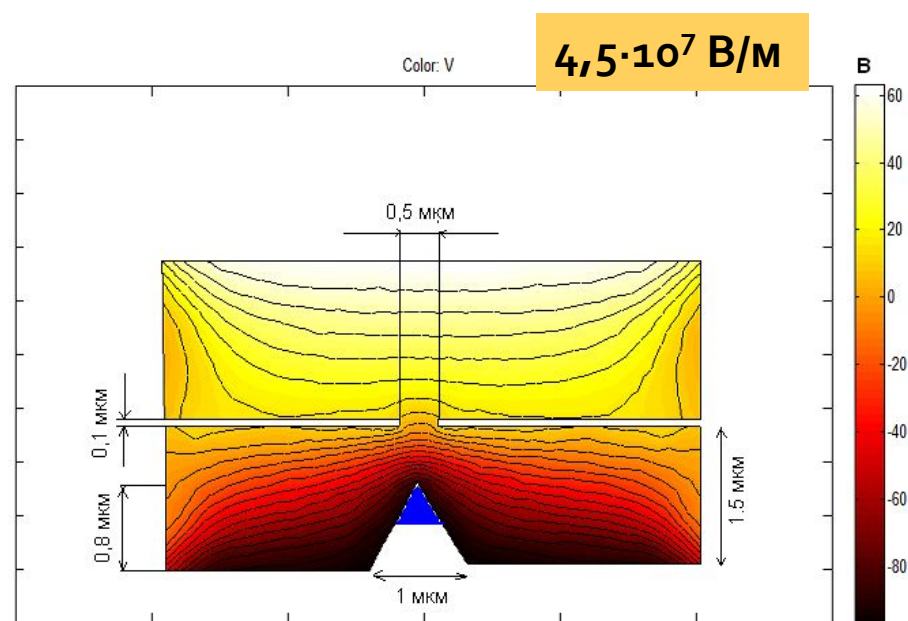
# Расчет поля автокатода: тип - острый

14

## Максимальная напряженность поля

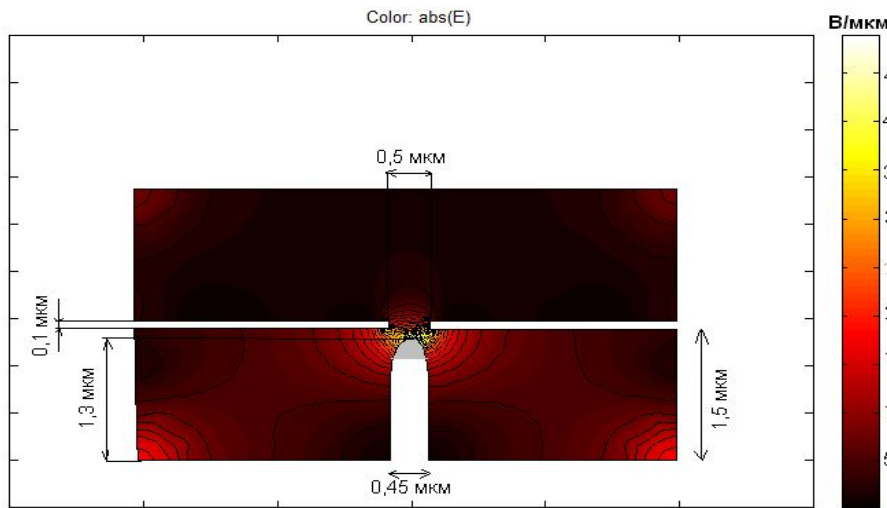


Распределение напряженности поля острейного эмиттера. Синим цветом указана площадь, из которой происходит эмиссия

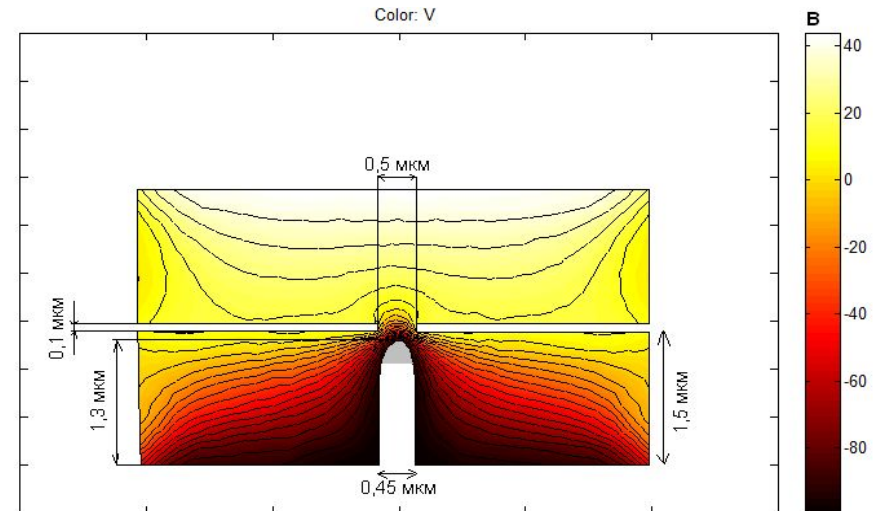


Распределение электрического потенциала в поле острейного эмиттера. Синим цветом указана площадь, из которой происходит эмиссия

# Расчет поля автокатода: тип - скругленный



Распределение напряженности поля эмиттера с закруглением. Розовым цветом указана площадь, из которой происходит эмиссия



Распределение электрического потенциала поля эмиттера с закруглением. Розовым цветом указана площадь, из которой происходит эмиссия

# Результаты

Подставляя эти значения, а также константы, приведенные выше, в уравнение Фаулера-Нордгейма, переходя от плотности тока к току, учтя площадь поверхностей, из которых идет эмиссия электронов, получим значения токов:

- $I_1 = 28,27$  мкА;
- $I_2 = 19,34$  мкА;
- $I_3 = 13,12$  мкА;
- $I_4 = 9,02$  мкА.



# Исследование влияния редкоземельных металлов и их оксидов на эмиссионные свойства карбида кремния

Работа состоит из следующих этапов:

1. Подготовка подложки карбида кремния (SiC)
2. Напыление Ni на подложку SiC методом магнетронного распыления
3. Измерение толщины напыленного Ni
4. Получение омического контакта посредством вжигания Ni
5. Напыление редкоземельного металла (Eu) методом резистивного испарения
6. Измерение толщины напыленного Eu
7. Получение оксида Eu с помощью окисления во влажном кислороде
8. Проведение измерений ВАХ трёх полученных образцов – чистого карбида кремния, карбида кремния с напыленным на нем Европием, карбида кремния с оксидом Европия с помощью туннельной сканирующей микроскопии, в одном диапазоне напряжений.
9. Измерение распределения работы выхода с помощью метода модуляции расстояния зонд-образец
10. Получение АСМ изображений образцов карбида кремния.
11. Вычисление работы выхода электронов для полученных образцов
12. Анализ полученных результатов

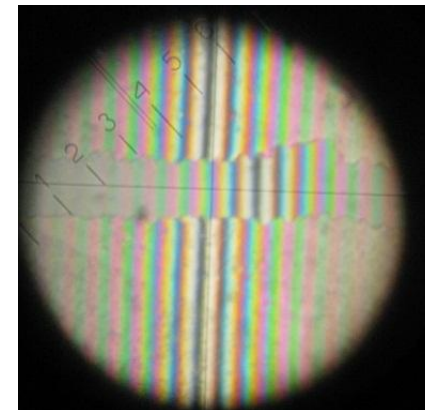
# Описание этапов

## ПОДГОТОВКА ПОДЛОЖКИ SiC

1. Обезжиривание в кипящем растворе (10 мин):  $H_2O$  - 1 часть,  $H_2O_2$  (10%) - 1 часть,  $H_2SO_4$  (конц.) - 1 часть
2. Ополаскивание в дистиллированной воде
3. Обработка в HF (10%) при  $20^\circ C$  - 30 секунд
4. Обработка в кипящем растворе АПР (10 мин):  $NH_4OH$  (конц.) - 3 части,  $H_2O_2$  (10%) - 3 части,  $H_2O$  (дист.) - 10 частей
5. Ополаскивание в дистиллированной воде
6. Обработка в HF (10%) при  $20^\circ C$  - 30 секунд
7. Ополаскивание в дистиллированной воде
8. Обработка в кипящем растворе (10 мин):  $H_2O$  (дист.) - 10 частей,  $H_2O_2$  (10%) - 3 части,  $HCl$  (конц.) - 3 части
9. Ополаскивание в дистиллированной воде
10. Обработка в HF (10%) при  $20^\circ C$  - 30 секунд
11. Ополаскивание в дистиллированной воде
12. Повторение операций №5 и №6

## НАПЫЛЕНИЕ КОНТАКТОВ Ni

- Мощность, при которой производилось напыление  $P=350$  Вт, рабочее напряжение  $U=621$  В, давление в камере  $p=4,2 \cdot 10^{-1}$  Па, рабочая среда – Аргон. Напыление контактов Ni было произведено при температуре  $22^\circ C$ , время напыления составило 7 минут.



# Описание этапов

## ИЗМЕРЕНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ НАПЫЛЕННОГО $N_i$

$$H = 0,27 \frac{N_3 - N_4}{N_1 - N_2} n$$

где

- $N_1$  – первый отсчет при измерении интервала между полосами;  $N_2$  – второй отсчет при измерении интервала между полосами;  $N_3$  – первый отсчет при измерении величины изгиба полосы;
- $N_4$  – второй отсчет при измерении величины изгиба полосы;
- $n$  – число интервалов между полосами.

Произведя измерения, получаем  $N_1 = 3.33$  мкм;  $N_2 = 5.04$  мкм;  $N_3 = 4.04$  мкм.

Подставив наши данные в формулу (2), получим следующее значение толщины напыленного  $N_i$ :

**ВЖИГАНИЕ КОНТАКТОВ  $W_{N_i} = 0,66$  мкм.**

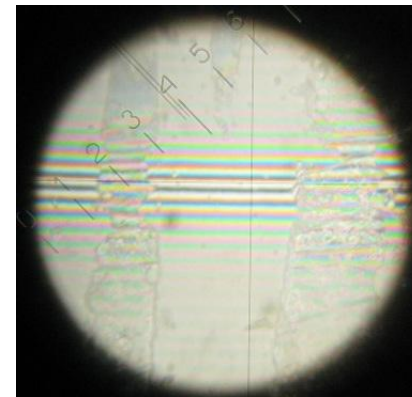
- Вжигание контактов было произведено при температуре  $550$  °C, в течение 15 секунд, с помощью БТО. Рабочей средой являлся Аргон. В качестве источника нагрева использовалось некогерентное излучение галогеновых ламп.

# Описание этапов

## НАПЫЛЕНИЕ ЕВРОПИЯ

- Напыление Eu на подложку SiC было произведено в вакуумной установке ВУ-2М методом резистивного испарения. Глубина вакуума составляла  $3 \cdot 10^{-3}$  Па. Образцы подогревались до температуры  $200^\circ\text{C}$  для улучшения адгезии.

## ИЗМЕРЕНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ НАПЫЛЕННОГО Eu



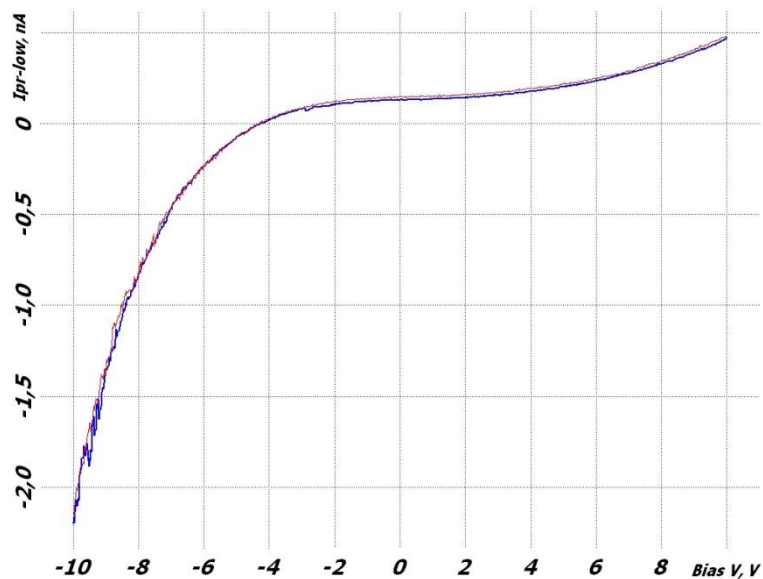
Произведя необходимые измерения, получим для Eu  $N_1 = 3.62$  мкм;  $N_2 = 4$  мкм;  $N_3 = 3.87$  мкм.

В итоге мы получили следующее значение толщины напыленного Eu:

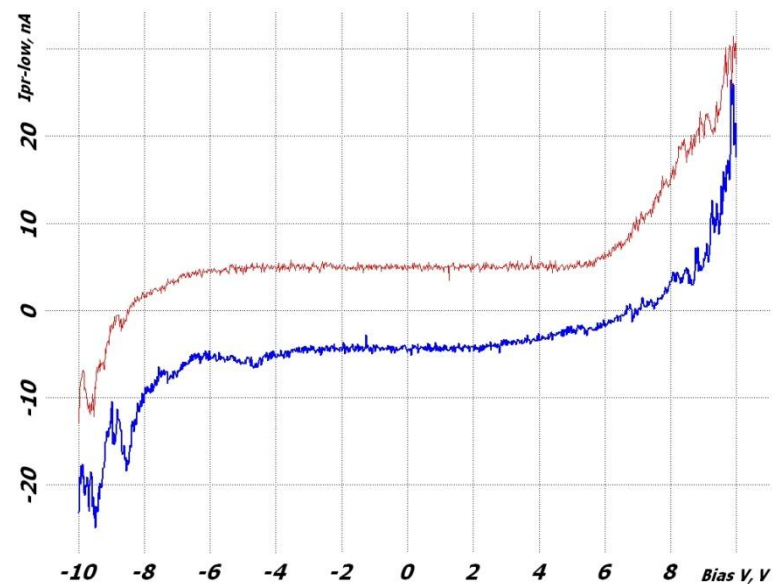
- $W_{Eu} = 0.41$  мкм.

# Описание этапов

## ИЗМЕРЕНИЕ ВАХ СИСТЕМЫ ЗОНД-ОБРАЗЕЦ И АСМ ИЗОБРАЖЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

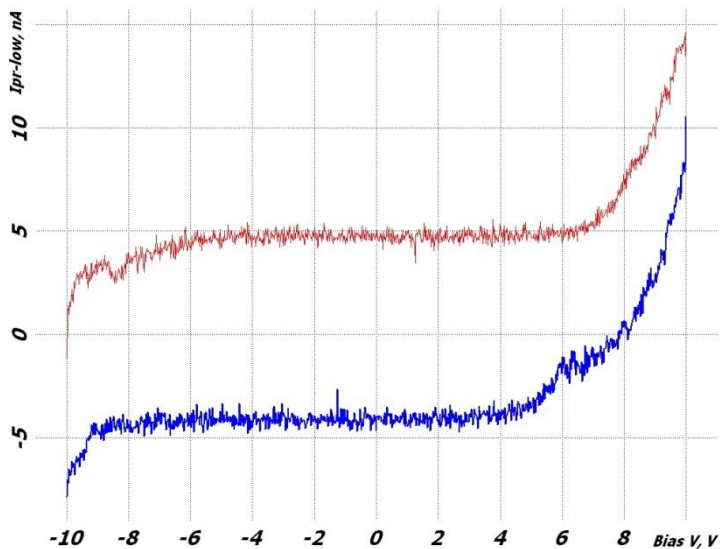


ВАХ чистого SiC



ВАХ образца с напыленным Eu на SiC

# Описание этапов



Численные значения ВАХ для трех образцов, которые использовались в расчетах

	Чистый SiC	SiC + Eu	SiC + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Напряжение $U_1$ (В)	3,013	7,918	8,238
Ток $I_1$ (нА)	0,1694	2,239	0,3723
Напряжение $U_2$ (В)	6,597	9,499	9,259
Ток $I_2$ (нА)	0,2487	9,956	3,592

ВАХ образца с напыленным  $\text{Eu}_2\text{O}_3$

# Описание этапов

## **ИЗМЕРЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАБОТЫ ВЫХОДА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МОДУЛЯЦИИ РАССТОЯНИЯ ЗОНД-ОБРАЗЕЦ**

Для получения информации о распределении работы выхода применяется метод модуляции расстояния зонд-образец  $\Delta Z$ . С этой целью в процессе сканирования к управляющему напряжению на  $Z$ -электроде сканера добавляется переменное напряжение с внешнего генератора на частоте  $\omega$ . Тогда напряжение на  $Z$ -электроде сканера можно представить в виде

$$U = U_0(t) + U_m \sin(\omega t) \quad (3)$$

Это приводит к тому, что расстояние зонд - образец оказывается промодулированным на частоте  $\omega$ :

$$\Delta Z(t) = Z_0(t) + \Delta Z_m \sin(\omega t) \quad (4)$$

В свою очередь, колебания расстояния зонд-образец приводят к тому, что появляется переменная составляющая тока на частоте  $\omega$ :

$$I_t \cong I_0(V) e^{-\alpha \sqrt{\phi^*} (\Delta Z_0 + \Delta Z_m \sin(\omega t))} \quad (5)$$

# Описание этапов

где  $\alpha = \frac{2}{\hbar} \sqrt{2m}$

Поскольку амплитуда сигнала модуляции и соответственно амплитуда колебаний туннельного промежутка малы, туннельный ток может быть представлен в виде

$$I_t \cong I_0(V) e^{-\alpha \sqrt{\phi} \Delta Z_0 (1 - \alpha \sqrt{\phi} \Delta Z_m \sin(\omega t))} \quad (6)$$

$$J_n = J_0 \frac{V_n}{\Delta Z} \exp(-A \Delta Z) \quad (7)$$

где  $J_n$  это плотность тока n-го образца,  $J_0$  – плотность тока, не зависящая от

расстояния зонд-образец,  $J_0 = \frac{e}{2\pi\hbar(\Delta Z)^2}$ ,  $A = \frac{4\pi}{\hbar} \sqrt{2m}$ .

Вычислив из уравнений (6) и (7) работу выхода, и узнав ток эмиссии, мы можем проанализировать эти данные и сделать выводы.

Используя  $\Delta Z$ , можно произвести дальнейшие вычисления эмиссионного тока для трех разных образцов.

В результате наших вычислений, мы получили работу выхода из чистого карбида кремния  $\phi_{\text{SiC}} \approx 4,7$  эВ, из образца с напыленным Eu  $\phi_{\text{Eu}} \approx 2,7$  эВ, из образца с напыленным  $\text{Eu}_2\text{O}_3$   $\phi_{\text{Eu}_2\text{O}_3} \approx 2,9$  эВ. Таким образом, из рассмотренных материалов для автоэлектронной эмиссии лучше использовать карбид кремния с напыленным на нем Европием.



# Заключение и выводы

1. Разработаны основные конструктивные элементы автоэмиссионных структур для высокотемпературной наноэлектроники (на примере автокатода на карбиде кремния).
2. Разработан технологический маршрут изготовления автоэмиссионных наноструктур (на примере автокатода на карбиде кремния).
3. Выполнен выбор типа острия эмиттера.
4. Выполнен пример расчета электрического поля автокатода
5. Выполнены экспериментальные исследования влияния редкоземельных металлов и их оксидов на эмиссию карбида кремния.

# Спасибо за внимание!

