

06;11;12

## Эмиссионные свойства планарной структуры кремний–полимер–вакуум

© В.М. Корнилов,<sup>1</sup> А.Н. Лачинов,<sup>1</sup> Б.А. Логинов,<sup>2</sup> В.А. Беспалов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,  
450075 Уфа, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный институт электронной техники (технический университет),  
124498 Москва, Россия  
e-mail: kornilov@anrb.ru

(Поступило в Редакцию 3 марта 2008 г.)

Экспериментально исследована самоподдерживающаяся электронная эмиссия из планарной структуры кремний–полимер. Обнаружено, что для возникновения эмиссии необходимо кратковременное инициирующее воздействие (микроразряд в вакууме). Измерены вольт-амперные характеристики и зависимость эмиссионного тока от времени. Показано влияние толщины полимерной пленки на величину и стабильность эмиссионного тока. Предложена модель, объясняющая возникновение эмиссии и условия существования самоподдерживающейся электронной эмиссии. Модель базируется на современных представлениях об электронной эмиссии из диэлектрических слоев (эффект Малтера) с учетом особенностей строения и свойств полимерных пленок.

PACS: 73.40.Ns, 73.61.Ph, 85.45.Db

### Введение

Развитие современной электроники происходит одновременно с постоянным развитием и модернизацией элементной базы. Разрабатываются новые функциональные материалы, расширяется круг возможностей уже известных материалов. Особый интерес исследователей привлекают полимерные материалы, причем не только в плане использования их диэлектрических свойств. Так, например, некоторые полимеры могут быть переведены из исходного диэлектрического в высокопроводящее состояние (ВПС) при использовании различных внешних воздействий. Низкие пороги воздействия позволяют рассматривать такие полимеры, как весьма перспективные материалы при изготовлении разного рода датчиков, сенсоров и переключателей [1].

Весь круг явлений, связанных с переключением в ВПС, наблюдается в полимерных пленках субмикронной толщины в сэндвич-структуре металл–полимер–металл. Говоря о транспортных свойствах такой структуры, нужно в полной мере учитывать возможные артефакты. Высокопроводящее состояние может быть свойством полимерной пленки, а может объясняться тривиальными причинами: наличием отверстий в пленке, механической деформацией, диффузией металла из электрода, электрическим пробоем на неоднородностях или сочетанием этих факторов. Исследование полимерных пленок методами оптической микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [2] и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) подтверждает высокое качество полимерных пленок, однако не может подтвердить или опровергнуть предположение об артефактах.

Известно, что при самой совершенной полировке на поверхности металла остаются слабо связанные с

поверхностью чешуйки [3], которые могут послужить проводящими мостиками. При напылении электродов также могут возникнуть неоднородности, сравнимые с толщиной полимерной пленки. Идентифицировать такие проводящие мостики микроскопическими методами крайне сложно, так как у оптической микроскопии недостаточно высокое разрешение, а методы ПЭМ и СЗМ дают информацию с участков площадью в несколько  $\mu\text{m}^2$ .

Для решения вопроса о возможности влияния артефактов на транспортные свойства полимерных пленок было предложено использовать следующие методические подходы. Во-первых, провести исследование переноса заряда в структуре проводник–полимер–вакуум, т.е. в сэндвич-структуре убрать один из электродов и зарегистрировать эмиссию электронов в вакуум из высокопроводящих областей. Эмиссия электронов сквозь тонкие диэлектрические слои была впервые описана в работе [4] (эффект Малтера). Обычно для инициации такой эмиссии необходимо начальное воздействие: ионная или электронная бомбардировка, облучение и т.д., в дальнейшем наблюдается самоподдерживающаяся эмиссия в электрическом поле.

Во-вторых, было предложено отказаться от использования металла в исследуемой структуре. Современные технологии позволяют получить очень высокое качество поверхности кремния. Изготовив полимерную пленку на поверхности полированного кремния, исключаем влияние металлических микроострий и диффузии металла в полимер.

В современной литературе сравнительно немного работ, посвященных катодам с полимерными покрытиями. В работе [5] описан планарный катод на основе кремния *n*-типа, покрытый полимерной пленкой толщиной 5  $\mu\text{m}$ .

Эмиссионные свойства катода объясняются усилением поля на неоднородностях полимерного слоя. В работе [6] исследовался плоский металлический катод, покрытый полимерной пленкой толщиной  $1\ \mu\text{m}$ , для объяснения наблюдаемых эффектов использовалась модель проводящих каналов в полимерной пленке. В работе [7] детально исследована автоэлектронная эмиссия с вольфрамового острия, покрытого слоем эпоксидной смолы. Было высказано предположение о том, что перенос электронов из металла в вакуум происходит по проводящим каналам в диэлектрическом слое.

В работе [8] было показано влияние полимерной пленки на автоэлектронную эмиссию из вольфрамового острия. Оказалось, что покрытие вольфрамового острия полимером из класса полигетероариленов значительно уменьшает работу выхода электронов для системы металл–полимер–вакуум. Однако открытым остался вопрос о влиянии эмиссионных процессов на структуру и свойства полимерного слоя, так как размеры эмиттирующей области (радиус закругления острия) составляет всего несколько нанометров.

Таким образом, была поставлена задача получить и исследовать основные особенности малтеровской эмиссии в структуре кремний–полимер–вакуум как подтверждение переноса заряда сквозь полимерную пленку. Инициировать эмиссию было предложено кратковременной ионной бомбардировкой, возникающей в момент микроразряда в вакууме.

## Методика эксперимента

Для изготовления планарных катодов использовались плоские полированные пластины кремния  $p$ -типа размеров  $2 \times 2\ \text{cm}$ . На пластину методом центрифугирования наносился слой полимера из раствора в циклогексаноне. После сушки при комнатной температуре в течение 30 min и отжига в сушильном шкафу при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 30 min, образовывалась пленка полимера толщиной от 0.1 до  $2.5\ \mu\text{m}$  (в зависимости от концентрации исходного раствора). Толщина пленок контролировалась на интерферометре МИИ-4 и на атомно-силовом микроскопе, данные, полученные обоими методами, хорошо совпадают. Морфология поверхности исходной кремниевой пластины и поверхности полимерной пленки на кремнии исследовалась методом атомно-силовой микроскопии. Было показано, что среднеквадратичная шероховатость полимера составляет 300–600 nm, что по порядку величины близко к шероховатости кремниевой подложки (200–400 nm).

Кремниевая пластина с полимерной пленкой закреплялась на заземленном держателе в измерительной ячейке (рис. 1), и вся ячейка устанавливалась в рабочем объеме вакуумного поста ВУП-4. Рабочий объем откачивался до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-5}\ \text{Torr}$ . При подаче на анод положительного потенциала до 7 kV эмиссионные

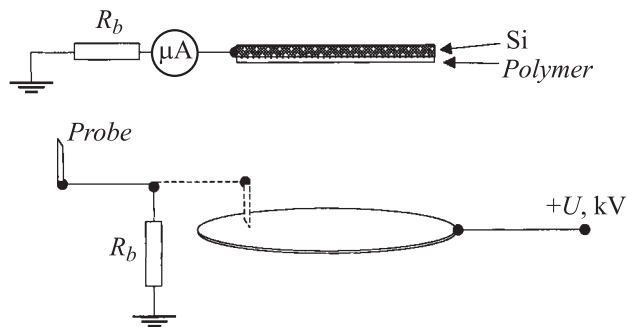


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки.

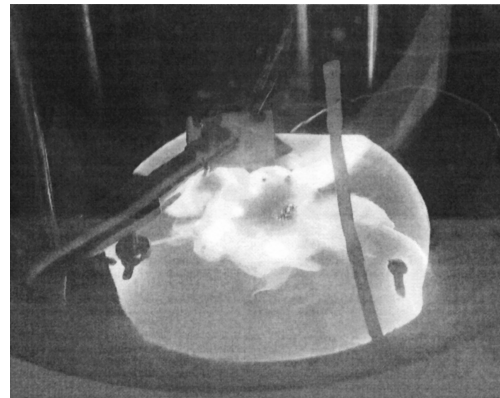
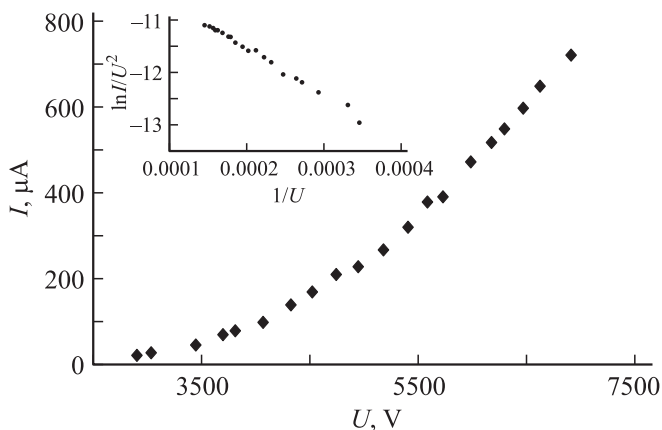


Рис. 2. Эмиссионная картина, наблюдаемая на люминесцентном экране.

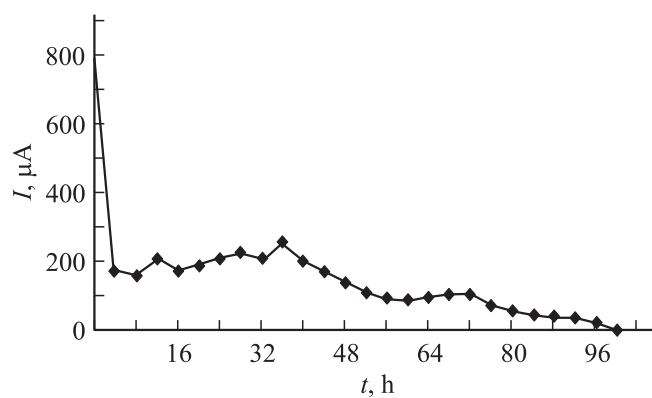
процессы в измерительной ячейке не регистрируются. Для возбуждения эмиссии необходимо кратковременно коснуться анода заземленным зондом (чтобы произошел микроразряд в вакууме). Результатом такого разряда являются свечение люминесцентного экрана (рис. 2) и появление тока в цепи катода. Обычно на экране наблюдается несколько светящихся пятен округлой формы, свечение экрана пульсирующее. Наблюдаются также резкие скачки тока, что может быть связано с формированием и затуханием эмиссионных центров. После 1–2 часов работы эмиссионный ток уменьшается и становится более стабильным. Вольт-амперная характеристика эмиссионного тока в установившемся режиме представлена на рис. 3. Вольт-амперная характеристика в координатах Фаулера–Нордгейма (врезка на рис. 3) близка к прямой линии, что подтверждает автоэмиссионную природу регистрируемого тока.

Самоподдерживающаяся эмиссия электронов наблюдается в течение достаточно длительного времени. Наибольшая длительность непрерывной работы составила около 100 часов. На рис. 4 представлена зависимость эмиссионного тока от времени.

Если в качестве катода используется чистая кремниевая пластина (не покрытая полимером), то при прочих равных условиях эмиссионные процессы наблю-



**Рис. 3.** Вольт-амперная характеристика эмиссионного тока. На врезке — ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма.



**Рис. 4.** Зависимость эмиссионного тока от времени.

даются только в момент микроразряда. Это означает, что наличие полимерной пленки является необходимым фактором для возникновения и существования самоподдерживающейся электронной эмиссии. Установлено, что наилучшим образом эмиссионные процессы реализуются при толщине полимерной пленки от 200 до 700 нм. Отметим, что эти данные соответствуют переключению в полимерных пленках [9]. Если толщина полимерной пленки менее 200 нм, затрудняется инициирование эмиссии (необходимо несколько микроразрядов), ток эмиссии невелик ( $0.1\text{--}1\ \mu\text{A}$ ) и нестабилен. Если толщина пленки более 700 нм, ток эмиссии может достигать  $2\text{--}5\ \text{mA}$ , но очень нестабилен, вплоть до срыва эмиссионных процессов.

Были проведены также контрольные эксперименты с использованием в качестве подложки полированных металлических пластинок (Cu, Al, W). Обнаружено, что в таком случае наблюдаемые эмиссионные процессы кратковременны и нестабильны, что может объясняться либо геометрическим фактором (различия в морфологии поверхности), либо различием соответствующих зонных диаграмм.

## Обсуждение результатов

Известные к настоящему времени модельные представления о механизме малтеровской эмиссии разработаны для тонких (обычно субмикронных) слоев на металлических подложках [10]. Предполагается, что первичное воздействие (электронное или ионное облучение) вызывает зарядку поверхности диэлектрика. Образовавшееся поле может быть достаточным для электростатической ионизации донорных примесей, что приводит, в свою очередь, к появлению положительного объемного заряда. В результате поле в диэлектрике перераспределяется таким образом, что основное падение напряжения приходится на слой толщиной порядка 10 нм, непосредственно контактирующий с металлом. Напряженность поля достигает  $5 \cdot 10^7\ \text{V/cm}$ , и электроны с уровня Ферми металла туннелируют в зону проводимости диэлектрика — соответственно они являются горячими электронами. Горячие электроны быстро ( $10^{-12}\text{--}10^{-14}\ \text{s}$ ) термализуются, но при этом генерируются внутренние вторичные электроны, часть которых может выйти в вакуум. Однако конкретный механизм переноса заряда при самоподдерживающейся эмиссии до сих пор не ясен [11].

Модель, разработанная для малтеровской эмиссии, вполне приложима к результатам данной работы с учетом того, что в качестве подложки использовался не металл, а полупроводник. Можно предположить, что микроразряд в вакууме служит источником положительных ионов, которые движутся в сторону катода и формируют положительный заряд на поверхности полимерной пленки. Измеренная величина поверхностного потенциала при толщине полимерной пленки 400 нм составляет  $20\text{--}50\ \text{V}$ , что соответствует напряженности поля  $5 \cdot 10^5\ \text{V/cm}$ . Сама по себе напряженность поля не так уж велика, но следует учитывать и возможную неоднородность полимерной пленки. Ранее было показано, что перенос заряда в полимерной пленке осуществляется по каналам субмикронного размера [12]. Повидимому, эти каналы образуются в полимерной пленке при формировании положительного поверхностного заряда и в дальнейшем служат центрами эмиссии. Вопрос о физической природе проводящих каналов пока остается открытым, следует отметить только, что эмиссия электронов из отдельных точек (центров) характерна именно для малтеровской эмиссии. При выходе электронов в вакуум некоторая их часть должна рекомбинировать с ионами из поверхностного заряда, однако такая рекомбинация происходит только в области эмиссионного центра. Необходимая плотность поверхностного положительного заряда обеспечивается в данном случае уже не внешними факторами (разряд), а ионизацией остаточных газов эмиттированными электронами.

В работе [13] была предложена модель, объясняющая возникновение высокопроводящего состояния в тонких пленках полимеров формированием узкой проводящей зоны вблизи уровня Ферми полимера. Используя эту

модель, можно представить механизм самоподдерживающейся эмиссии следующим образом. При малой толщине полимерной пленки положительный заряд, образовавшийся на внешней поверхности, полностью рекомбинирует за счет переноса электронов по узкой проводящей зоне. При увеличении толщины пленки на ее поверхности появляется избыточный заряд, который распространяется в глубь пленки и создает греющее поле вблизи контакта проводник–полимер. Горячие электроны попадают в запрещенную зону полимера, быстро теряют энергию и частично локализуются на ловушечных состояниях, частично участвуют в переносе заряда сквозь полимерную пленку по узкой проводящей зоне. На этом этапе происходит шнурование тока и электроны выходят в вакуум из отдельных эмиссионных центров. Дальнейшее увеличение толщины пленки приводит к диссипации энергии, джоулеву разогреву и пробоем пленки.

## Заключение

Таким образом, показано, что в планарной структуре кремний–полимер–вакуум реализуется самоподдерживающаяся электронная эмиссия по типу малтеровской. Нами не обнаружено упоминаний в литературе об использовании полупроводниковых материалов в качестве подложек для диэлектрических тонких пленок при возбуждении и исследовании эффекта Малтера. В то же время очевидно, что электропроводящая подложка нужна в качестве резервуара электронов и инжектора зарядов в диэлектрик с подходящей энергетической зонной структурой. Необходимым условием для возникновения и поддержания эмиссии является наличие объемного заряда в полимерной пленке.

Следует отметить, что аналогичная модель использовалась в работе [14], в которой рассматривался плоский металлический эмиттер, покрытый тонким слоем широкозонного неорганического диэлектрика. Авторы работы [14] вынуждены были искусственно ввести в этот полупроводник дополнительные донорные уровни для облегчения инжекции заряда и формирования области объемного заряда в слое диэлектрика. В случае пленки из полиариленафталата в запрещенной зоне формируются глубокие локализованные состояния вблизи уровня Ферми [13]. В результате такого строения интерфейса электрод–полимер потенциальный барьер на контакте будет определяться относительно этой зоны локализованных состояний, а не дна зоны проводимости, как это обычно рассматривается для массивного диэлектрика. Высота этого барьера относительно невелика (по оценкам, проведенным в [15], она составляет 0.26 eV при 300 K).

Вопросы о роли подложки (полупроводник или металл), о структуре полимерной пленки до и после эмиссии, о механизме формирования эмиссионных центров являются предметом дальнейших исследований. Однако

простота изготовления кремний–полимерного эмиттера, величина и стабильность эмиссионного тока таковы, что планарная структура кремний–полимер–вакуум может рассматриваться как перспективный источник автоэлектронной эмиссии.

Авторы выражают благодарность Ю.М. Юмагузину за полезные обсуждения.

Работа поддержана Федеральным агентством по науке и инновациям в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг. по лоту 1 (2007-7-5.2-00-01) мероприятия 5.2 „Развитие сети ЦКП научным оборудованием“, а также частично грантом программы фундаментальных исследований ОФН-5, проект 1.15.

## Список литературы

- [1] Лачинов А.Н., Воробьева Н.В. // УФН. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
- [2] Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1513.
- [3] Сливков И.Н. Электроизоляция и разряд в вакууме. М.: Атомиздат, 1972. 304 с.
- [4] Malter L. // Phys. Rev. 1936. Vol. 50. P. 48.
- [5] Musa I, Munindrasdasa D.A.I., Amaratunga G.A.J., Eccleston W. // Nature. 1998. Vol. 395. P. 362.
- [6] Ионов А.Н., Попов Е.О., Светличный В.М., Паукевич А.А. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 13. С. 77.
- [7] Latham R.V., Mousa M.S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1986. Vol. 19. P. 699.
- [8] Юмагузин Ю.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 2. С. 303.
- [9] Lachinov A.N. // Sensor and Actuators: A. Phys. 1993. Col. 39. P. 1.
- [10] Протасов Ю.С., Чувашев С.Н. Твердотельная электроника. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. 363 с.
- [11] Forbes R.G. // Solid-State Electronics. 2001. Vol. 45. P. 779.
- [12] Kornilov V.M., Lachinov A.N. // Synth. Metals. 1992. Vol. 53. N 1. P. 71.
- [13] Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Загуренко Т.Г., Жеребов А.Ю. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. № 4. С. 728.
- [14] Vu Thien Binh and Adessi Ch. // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. N 4. P. 864.
- [15] Salikhov R.B., Lachinov A.N., Rakhmeev R.G. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. N 5. P. 053 706.