

## Автоэмиссионные диоды на основе гетеропереходов полупроводник–поликристаллический алмаз

© В.А. Беспалов, Э.А. Ильичев, А.Е. Кулешов, Д.М. Мигунов, Р.М. Набиев,  
Г.Н. Петрухин, Г.С. Рычков, О.А. Сахаров, Ю.В. Щербахин

Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,  
124460 Зеленоград, Москва, Россия  
e-mail: edil44@mail.ru

(Поступило в Редакцию 30 июля 2013 г.)

Представлены результаты комплексных электрофизических и технологических исследований твердотельных автоэмиссионных диодов, полевая эмиссия в которых осуществляется из массива наноразмерных объектов, расположенных на гетерогранице полупроводник–поликристаллический алмазный слой. В технологический маршрут изготовления твердотельных автоэмиссионных диодов в качестве базовых технологий получения приборных гетероструктур интегрированы технологии формирования массивов наноразмерных масок, технология формирования массивов наноразмерных конусов и технология плазмостимулированного роста поликристаллических алмазных пленок на поверхностях структур с сформированными массивами из наноразмерных конусов. В сформированных указанным образом автоэмиссионных диодах достигнуты плотности токов  $\sim 20 \text{ A/cm}^2$  при пороговом напряжении автоэмиссии из массивов nanoострий в алмаз  $\sim 0.5 \text{ V}$ .

Получение компактных, но мощных схем и устройств радиочастотной (СВЧ) силовой электроники требует реализации приборов с нелинейными вольт-амперными характеристиками (ВАХ) и с плотностью тока в десятки  $\text{A/cm}^2$  при выходной мощности в несколько  $\text{kW}$ . Традиционно область эта охватывается приборами и устройствами вакуумной электроники. При этом в мощных вакуумных ламповых устройствах в качестве катодных узлов используются термоэлектронные катоды, имеющие низкий КПД, большие массу и габариты и значительную инерционность. Уменьшение массы, габаритов и повышение мобильности электронных СВЧ-устройств, особенно их бортовых модификаций, требует отказа от термоэмиссионных катодов и поиска альтернативных решений.

Существуют подходы к решению перечисленных задач силовой электроники в рамках твердотельной электроники; пример — силовые кремниевые  $p$ – $n$ -переходные диоды. Однако в разработках радиочастотных применений силовых приборов использование кремния становится неэффективным в силу его „низкочастотности“ (значительное поглощение кремниевыми подложками СВЧ-мощности и, как следствие, низкая добротность схем и приборов). Разработки современной электронной компонентной базы (ЭКБ) твердотельной силовой электроники проводят с использованием таких перспективных материалов, как SiC, GaAs, GaAs–AlAs и GaN–AlN. Достигнутые успехи на этом пути иллюстрируются таблицей и убедительно подтверждают перспективность их использования.

Карбид кремния эффективен при использовании в области частот, меньших  $5 \text{ GHz}$ . В гигагерцовой области частот ( $10$ – $150 \text{ GHz}$ ) силовоточной электроники наиболее перспективными материалами являются нитрид

галлия и твердые растворы нитрида галлия–нитрида алюминия имеющие, однако, значительные стоимостные характеристики. Появились сообщения [1] об успехах в разработке высокочастотных силовоточных транзисторов на алмазных материалах ( $f_p \sim 200 \text{ GHz}$ , мощность с кристалла  $\sim 20 \text{ W}$ ).

Транспорт носителей тока в силовоточных твердотельных приборах носит „надбарьерный“ характер, что ограничивает возможность дальнейшего повышения частоты, быстродействия, температурного диапазона и снижает КПД приборов. Разработки твердотельных гетеропереходных диодов, работа которых основана на туннельных механизмах транспорта заряда (ТД и РТД), позволили получить приборы терагерцового диапазона частот, но не привели к реализации силовоточных диодов. Стойкость к дозовым радиационным воздействиям твердотельных приборов, включая приборы на перечисленных перспективных материалах, существенно уступает их вакуумным аналогам.

Что касается вакуумных приборов для силовой электроники, то их характеристики (мобильность, габариты и вес) можно было бы существенно улучшить посредством использования автокатодов. Автоэмиссионным процессам свойственны высокая монохроматичность энергии электронов пучка, устойчивость характеристик к колебаниям температуры, низкая чувствительность к воздействию радиации, чрезвычайно малая инерционность и экспоненциально высокая крутизна ВАХ. Однако реализовать совокупность перечисленных преимуществ в широком классе приборных применений автокатодов пока еще никому не удалось [2–4]. Основная трудность в создании стабильных автоэлектронных катодов состоит в том, что полевая эмиссия электронов чрезвычайно чувствительна к изменению геометрии

Материал инжекционного диода	Пороговое напряжение, V	Предельная плотность тока, A/cm <sup>2</sup>	Предельная температура, °C	Стоимость, US dollars/A
Кремний	0.6–0.7	8	125	< 1
Арсенид галлия	1	5	250	1
Нитрид галлия	2.9	12 (прогноз)	125	10
Карбид кремния	2.8	15	200	4

автокатода и состоянию его поверхности, работа же автоэмиссионного прибора сопровождается процессами, связанными с деградацией активных эмитирующих точек поверхности. Показателем трудности преодоления перечисленных проблем является тот факт, что на протяжении нескольких десятков лет никому не удалось изготовить автокатоды на токи, бóльшие 0.1 A/cm<sup>2</sup> и 1 A/cm<sup>2</sup>, для постоянного и импульсного режимов работы соответственно. Одна из причин тому — низкий предел текучести материалов, из которых изготавливаются массивы наноразмерных острий. Появление технологий самоорганизации углеродных наноструктур из газовой среды (наноразмерные трубки, наноразмерные конусы) в присутствии каталитических нанобъектов, несмотря на оптимистические ожидания, не привело к реализации сильноточных автоэммитеров. Причина неудач связана со значительной дисперсией аспектных отношений и высот углеродных нанобъектов автоэмиссионного массива, что в рабочих режимах приводит к реализации пороговых условий автоэмиссии лишь для небольшого числа нанотрубок (~ 100–200 pieces/mm<sup>2</sup>) из всего массива, аспектное отношение для которых является оптимальным. Кроме того, при PECVD-способе (Plasma-enhanced chemical vapor deposition) реализации нанобъектов массива последние закреплены своими основаниями на наноразмерных каплях из каталитического металла (никель, железо, кобальт и др.), предел текучести которых невелик (~ 50–170 МПа). И наконец, интеграция технологического процесса формирования массивов углеродных наноструктур (УНС) в приборные технологические маршруты возможна лишь на их заключительной стадии, что не всегда удается реализовать по причине плохой совместимости углеродных, плазменных и каталитических технологий, с микроэлектронными и МЭМС-технологиями.

В настоящей работе представлены результаты исследований твердотельных автоэмиссионных диодов, полевая эмиссия в которых осуществляется из массива наноразмерных объектов, расположенных на гетерогранице полупроводник–поликристаллический алмазный слой.

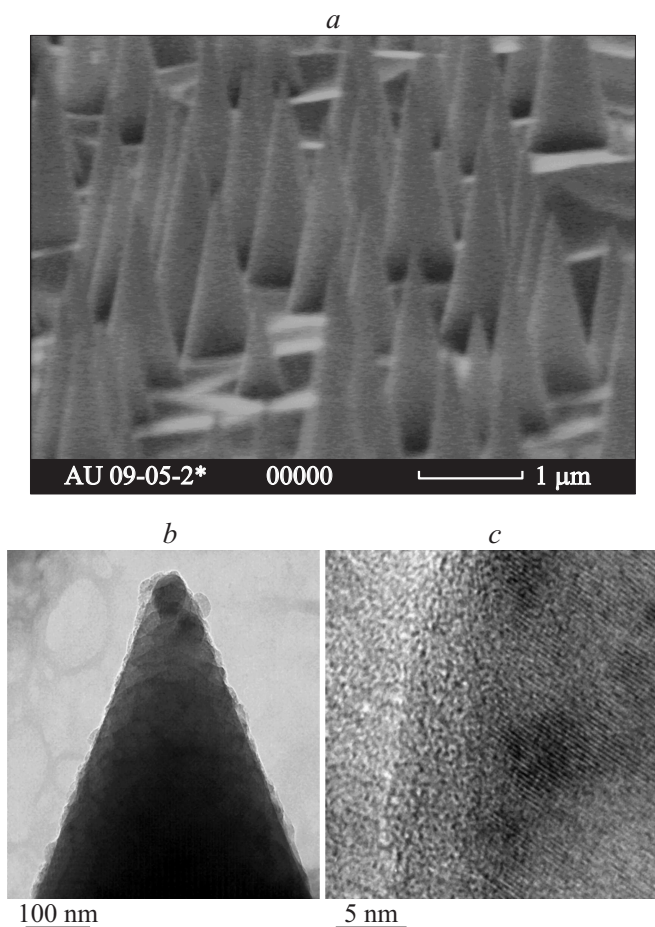
Потенциальная эффективность обсуждаемого подхода обусловлена следующими обстоятельствами:

- наличие наноразмерных острий на гетерогранице позволяет рассчитывать на доминирование автоэмиссионных механизмов транспорта заряда,
- погружение наноразмерных острий в объем приборной структуры позволяет рассчитывать на возможность работы без вакуумирования прибора,

- наличие слабого легирования поликристаллического алмазного слоя облегчающего острия массивов нанобъектов позволяет рассчитывать на реализацию одинаковой разности потенциалов вблизи каждого из острий независимо от их высот; это позволит добиться одновременного включения подавляющего числа наноразмерных острий в автоэмиссию и приведет к существенному увеличению предельной плотности тока,
- использование поликристаллического алмаза в качестве базового материала приборной гетероструктуры потенциально позволит „умножать“ в объеме поток электронов, эмитированный каждым из наноразмерных острий,
- используемые материалы и технологии имеют существенно меньшую затраточную стоимость, нежели аналоги из используемых ныне перспективных материалов.

В качестве материала собственно автоэммитера нами выбран легированный донорами кремний (КЭФ-4.5), в качестве приборных структур — гетероструктуры монокристаллический кремний/поликристаллический алмаз с массивами нанобъектов на гетерогранице. В качестве базовых технологий получения приборных структур были использованы технология формирования из пленок каталитического металла массива наноразмерных масок, используемых при формировании наноразмерных конусов посредством ионного травления полупроводниковых пластин (слоев) в присутствии ВЧ-поля [5], а также метод PECVD-роста поликристаллической алмазной пленки [6].

Указанные базовые технологические процессы были объединены в рамках единого микроэлектронного технологического маршрута изготовления сильноточных диодов. На рис. 1 представлены результаты формирования на кремниевой подложке массивов из наноразмерных острий. Сформированные нанобъекты имели форму конусов, радиусы закругления острий которых составляли ~ 20 nm (по результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) измерений) при площади основания ~ 200 nm, а их высоты имели значительную дисперсию в диапазоне 0.5–1.5 μm. Плотностью расположения масок из наноразмерных капель Ni, а значит, и плотностью формируемых наноразмерных конусов при реализации приборов мы могли управлять в диапазоне 10<sup>6</sup>–10<sup>8</sup> см<sup>-2</sup>. Толщина поликристаллической алмазной пленки выбиралась ~ 1 μm, а ее проводимость управляемо изменялась посредством легирования акцепторами (бором) в процессе роста. Поверх алмазного слоя



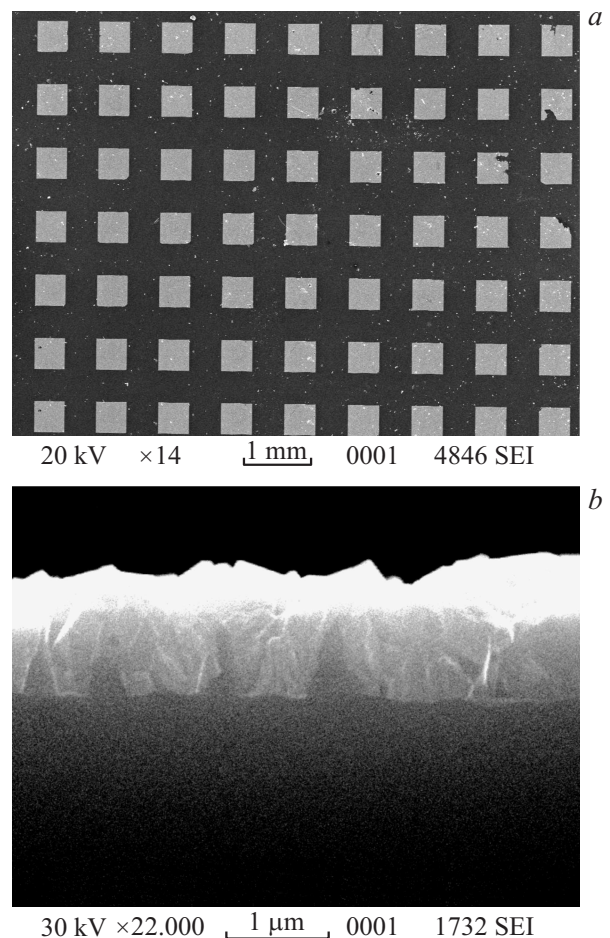
**Рис. 1.** Типичная картина ПЭМ-изображения: *a* — массива полупроводниковых наноструктур, *b* — отдельного острия массива полупроводниковых наноструктур и *c* — кристаллической решетки (прямое разрешение — интерференционная картина пучка электронов на отдельном острие).

наносилось покрытие из золота с подслоем ванадия, с помощью фотолитографии формировался проводящий электрод анода и методами плазмохимического травления формировались массивы мезоструктур размером  $\sim 0.5 \times 0.5 \text{ mm}$  с периодом следования  $\sim 1 \text{ mm}$ . Растровые электронные микроскопии (РЭМ) изображения полученной структуры, обзорное и в разрезе, представлены соответственно на рис. 2, *a* и *b*. На сколе (разрезе) гетероструктуры монокристаллический кремний/полукристаллический алмаз видны изображения наноразмерных кремниевых конусов погруженных в полукристаллическую алмазную пленку.

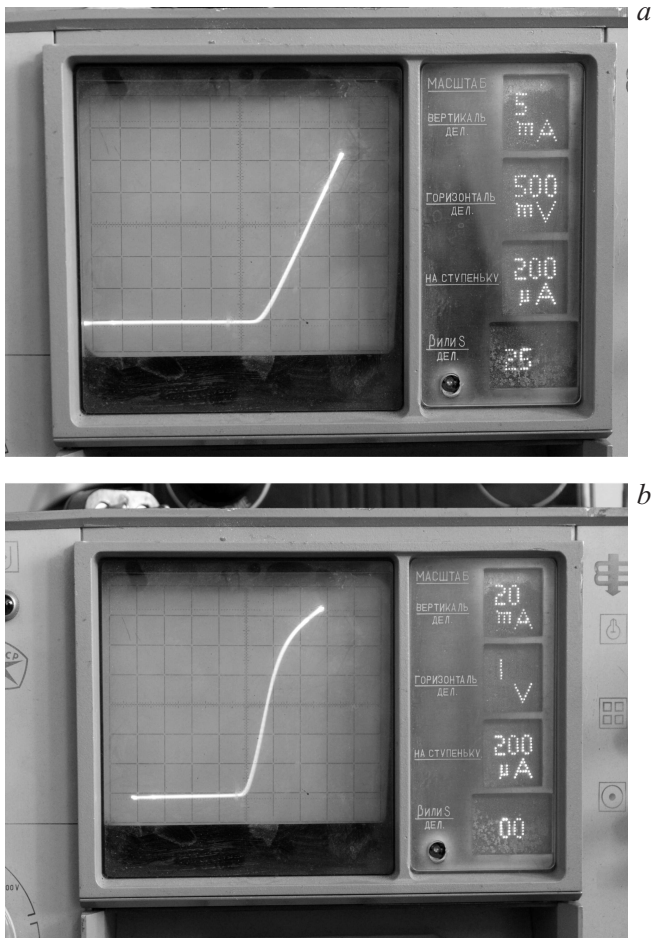
ВАХ мезоструктур автоэмиссионных диодов площадью  $0.25$  и  $0.5 \text{ mm}^2$  представлены на рис. 3, *a* и *b* соответственно. Результаты обработки прямой и обратной ветвью ВАХ мезоструктур автоэмиссионных диодов представлены на рис. 4, *a*, *b*. Ток с каждой мезоструктуры площадью  $0.25 \text{ mm}^2$  в режиме прямого смещения (плюс на металле) достигает  $\sim 50 \text{ mA}$ , при этом функциональная зависимость тока от напряжения, начиная

с напряжений прямого смещения  $\sim 0.35 \text{ V}$ , имеет „фуллеровский“ характер. Обработка прямой ветви ВАХ автоэмиссионного диода с учетом размеров диаметров острий  $\sim 20 \text{ nm}$  дает для энергетической величины барьера на гетерогранице кремниевое острие/алмаз значение  $q\phi_k \approx 0.1 \text{ eV}$ , что позволило нам оценить средние значения энергии сродства к электронам в используемых нами поликристаллических алмазных пленках ( $\sim 1.7 \text{ eV}$ ).

Анализ поведения ВАХ при обратном смещении (минус на металле) дает основания полагать, что ток обратного смещения контролируется глубокими энергетическими центрами объема поликристаллической алмазной пленки. Действительно, до напряжений обратного смещения  $\sim 5 \text{ V}$  зависимость тока от напряжения носит сублинейный характер. При напряжении обратного смещения, превышающем величину в  $5 \text{ V}$ , зависимость тока от напряжения становится сверхлинейной, и вплоть до напряжений  $\sim 8 \text{ V}$  ее можно аппроксимировать степенной зависимостью с показателем степени  $\sim 3$ . Были выполнены оценки вероятности реализации ограничения тока барьерными механизмами (Шоттки



**Рис. 2.** РЭМ-изображения массивов автоэмиссионных диодов: *a* — картина обзорного изображения, *b* — изображение скола (в разрезе).



**Рис. 3.** Фотоизображения ВАХ автоэмиссионных диодов: *a* — площадью  $0.25 \text{ mm}^2$  и *b* —  $0.5 \text{ mm}^2$ .

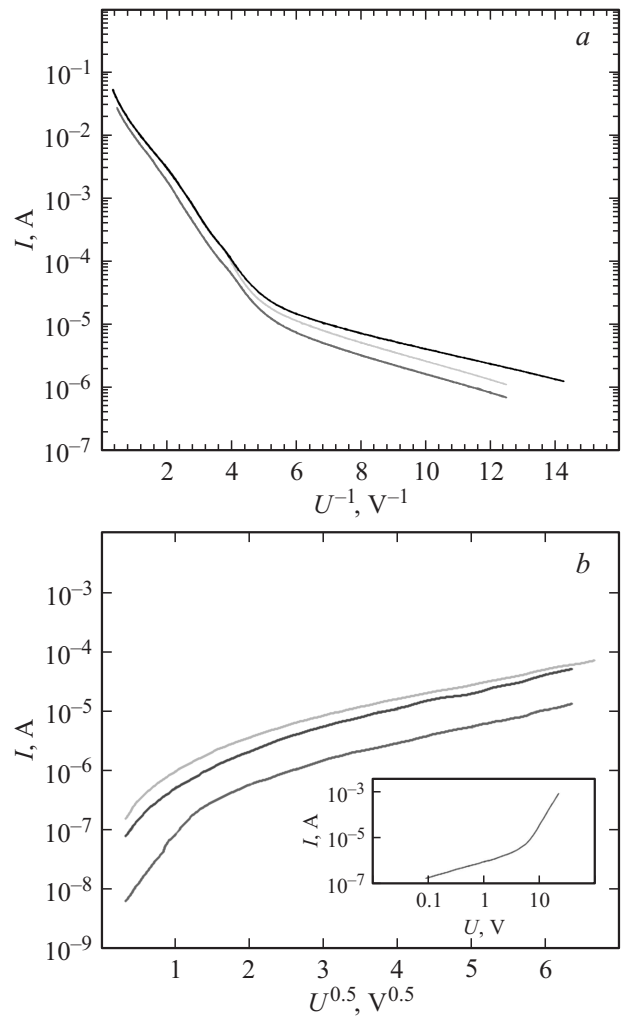
либо Пула–Френкеля). Для полевого фактора зависимости тока от напряжения обратного смещения ( $q\beta_{sh}$ ) из ВАХ обратного смещения были получены значения  $\sim 10^{-3} \text{ eV cm}^{0.5} \text{ V}^{-0.5}$ , что примерно в 5 раз превышает значение полевого фактора в зависимости тока даже с учетом его ограничения ловушками объема алмазной пленки ( $\epsilon \approx 6$ ).

Температурной зависимости тока на участке прямого смещения с фауллеровской зависимостью (0.35–5.0 V) не наблюдается вплоть до  $150^\circ\text{C}$ . Изучение температурной зависимости ВАХ (рис. 5) на участке обратного смещения дало для величины энергии активации значение  $\sim 0.43 \text{ eV}$ , что позволило нам получить для средней величины энергетических барьеров, ограничивающих при обратном смещении ток в обсуждаемой гетероструктуре значение  $\sim 0.59 \text{ eV}$ .

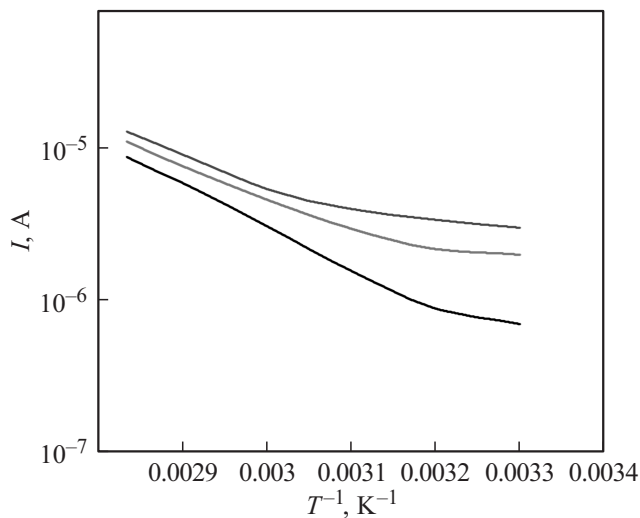
Значительное несоответствие полученных величин энергетических барьеров, контролирурующих ток при обратном смещении гетеродиода (0.59 eV), и разницы ( $\sim 2.9 \text{ eV}$ ) между величинами работы выхода из металла и определенной выше энергией ( $\sim 1.7 \text{ eV}$ ) электронного средства поликристаллической алмазной пленки

дает возможность предположить, что ток при обратном смещении контролируется не барьером на границе раздела металл/алмаз, а глубокими энергетическими центрами (ГЭЦ) объема поликристаллического алмазного слоя. Возможно, что упомянутые ГЭЦ локализованы на границах раздела между кристаллитами пленки. При этом можно допустить, что фиксация уровня Ферми на границе раздела металл/поликристаллический алмаз происходит на уровне в  $\sim 0.59 \text{ eV}$  ниже дна зоны проводимости алмаза, что приводит к значительной деформации зонной диаграммы алмаза вблизи границы раздела металл/алмаз и как следствие — к росту токов обратного смещения до величин ( $\sim 10 \mu\text{A}$ ), существенно больших априори ожидаемых.

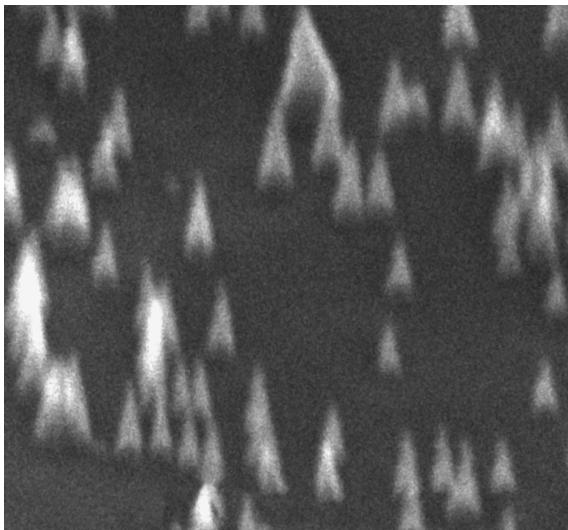
Дальнейшее расширение температурного диапазона возможно при использовании подложек из материалов с большей теплопроводностью. С этой целью нами была проверена возможность формирования массивов из автоэмитирующих наноразмерных конусов на подложках поликристаллического карбида кремний (рис. 6).



**Рис. 4.** ВАХ автоэмиссионных диодов: *a* — режим прямого смещения, в „фауллеровских“ координатах и *b* — режим обратного смещения, в „барьерных“ координатах.



**Рис. 5.** Температурная зависимость тока в режиме обратного смещения для 3 произвольных ячеек (каждая площадью  $0.25 \text{ mm}^2$ ) твердотельных автоэмиссионных диодов одного кристалла (площадью  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ).



**Рис. 6.** РЭМ-изображение нанобъектов из nanoSiC, сформированных на поверхности поликристаллического карбида кремния.

Развитие предложенного нами подхода к разработке сильноточных твердотельных автоэмиссионных гетеродиодов и автокатодов для твердотельных и вакуумных радиочастотных схем и устройств возможно на пути использования усиления тока внутри гетероструктуры диода за счет „умножения“ потока первичных электронов в сильном электрическом поле алмазной пленки, некоторым граням кристаллитов которой свойственна отрицательная энергия сродства к электрону. Это потребует модификации архитектуры гетероструктуры, касающейся ввода в ее состав металл-углеродного (про-

водящего) и углеродного (высокоомного) слоев наноразмерной толщины, и дополнительного поликристаллического алмазного слоя, умножающего поток электронов эмитированных массивами острий.

Разработка обсуждаемого класса стойких к высоким температурам и радиации высокочастотных и сильноточных твердотельных автоэмиссионных диодов, не нуждающихся в вакуумировании, работа которых базируется на эффекте холодной эмиссии электронов, широко востребована в радиочастотных и импульсных схемах и силовых устройствах терагерцового диапазона частот.

## Список литературы

- [1] Veda K., Kasu M., Yamauchi Y. et al. // Electron. Dev. Lett. 2006. Vol. 27. N 7. P. 570–572.
- [2] Vikulov N., Kichaeva N. // Electronica: NTB. 2008. N 5. P. 70.
- [3] Ha J.K., Chung B.H., Han S.Y. et al. // L. Vac. Sci. Technol. B. 2002. Vol. 20. P. 2080.
- [4] De Jonge N., Bonard J.M. // Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 2004. Vol. 362. P. 2239.
- [5] Ильичев Э.А., Инкин В.Н., Мигунов Д.М., Петрухин Г.Н., Полторацкий Э.А., Рычков Г.С., Шкодин Д.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 4. С. 48–52.
- [6] Dvorkin V.V., Dzbanovsky N.N., Suetin N.V., Poltoratsky E.A., Richkov G.S., Il'ichev E.A., Gavrilov S.A. // Diam. Relat. Mater. 2003. Vol. 12. P. 2208–2218.