

УДК 372.85: 535.376: 546.21

Полевая электронная эмиссия из пьезоактивного SiO_2

А. А. Дадыкин, А. Г. Наумовец, П. П. Горбик, И. В. Дубровин, В. М. Огенко

Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, 03028, Киев, Украина.

Институт химии поверхности НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина

При средних электрических полях $E < 10^5$ В/см получена и исследована стационарная холодная электронная эмиссия из образцов SiO_2 , обладающего заметной пьезоэлектрической активностью. Эмиссия стабильна при $p > 10^{-5}$ Торр и характеризуется плотностью тока $j > 10$ А/см². В случае заведомо непьезоактивных образцов из плавленого кварца и сапфира эмиссии не зарегистрировано даже при $E > 10^6$ В/см. Результаты объясняются большим (> 100) усилением электрического поля у торцов пленок пьезоэлектриков, вследствие чего внутренние поля в приповерхностной области достигают значений $\sim 10^7$ В/см, достаточных для развития эффекта Зинера.

Введение

Согласно классической теории автоэмиссии из металлов и полупроводников для получения измеримых токов необходимы электрические поля у поверхности эмиттеров $E > 10^7$ В/см. Однако в ряде опытов зарегистрировано появление электронной эмиссии при $E < 10^5$ В/см, оцениваемых из макрогеометрии электродов (так называемая НПЭЭ – низкополевая электронная эмиссия). Экспериментально установлено, что появление НПЭЭ не удастся объяснить ни простым геометрическим усилением электрического поля над микровыступами поверхности, ни локальным понижением работы выхода, ни предполагаемым в случае алмаза наличием на эмиттирующей поверхности участков с естественным отрицательным электронным средством (ОЭС).

В [1] прямыми опытами установлено, что основная, практически безинерционная ($\tau < 10^{-7}$ с), компонента НПЭЭ связана с наличием на эмиттирующей поверхности пленочных диэлектрических образований с большим отношением продольных размеров к толщине. Визуальные наблюдения и вторично-ионная масс-спектрометрия показали, что образования состоят из продуктов распыления катодолуминофоров типа ZnS с анода-экрана экспериментальной диодной ячейки, либо из оксидов типа SiO_2 , остающихся при химическом

вытравливании катодов. И двуокись кремния, и катодолуминофоры, как известно, являются хорошими пьезоэлектриками. В связи с этим было высказано наше экспериментальное подтверждение предположение, что в результате деформаций в электрическом поле на торцах пьезоэлементов возникают контактные электрические поля, превышающие 10^7 В/см. При таких внешних полях в приповерхностной области эмиттеров, в случае малых диэлектрических постоянных (у пьезоэлектриков $\epsilon \sim 5$), внутренние поля также достигают значений 10^6 – 10^7 В/см, при которых возможен эффект Зинера и электроны могут выходить в вакуум непосредственно из валентной зоны пьезоэлектрика. Очевидно, что для реализации такой ситуации необходимо достаточное совершенство образцов – основное требование к технологии изготовления пьезоэлектриков.

Интересно проследить связь НПЭЭ с пьезоэффектом на примере образцов из диоксида кремния, которые сравнительно легко могут быть приготовлены в виде стекол, керамик, текстур и монокристаллов с резко различающейся пьезоэлектрической активностью. Вместе с тем, вследствие непревзойденной температурной и временной стабильности параметров диоксида кремния практически важна разработка технологий изготовления полевых эмиттеров на его основе. Предварительные опыты показали,

что плотность тока из кварцевого катода превышает 10 А/см^2 (лучшие оксидно-барьерные катоды дают $\sim 1 \text{ А/см}^2$) и такие катоды могут быть использованы при изготовлении ярких плоских катодолюминесцентных панелей – дисплеев.

Методика измерений и экспериментальные образцы

Приборы выполнены в виде автоэлектронных проекторов Мюллера для исследования эмиссии с отдельных участков острий и диодных ячеек с плоскими катодами и анод-экранами, покрытыми катодолуминофорами типа ZnS для визуализации эмиссии. Расстояния катод-анод обычно были $\sim 100 \text{ мкм}$, а рабочие напряжения несколько кВ, так что средние электрические поля в ячейке доходили до 10^6 В/см . При таких полях в пьезоактивных пленках возникают механические напряжения, значительно превосходящие электрострикционные, приводящие к разрушению катодолуминофора и загрязнению катода. В связи с этим были разработаны и приготовлены методом испарения в квазизамкнутом объеме пленочные катодолуминофоры ZnS:CdS с хорошей адгезией, выдерживающие без заметного разрушения электронные потоки свыше 1 Вт/см^2 . Эффективность катодолуминесценции при напряжении 400 В была около 3 Лм/Вт, что сравнимо с эффективностью низковольтных порошковых люминофоров типа ZnO:Zn.

Объектами исследований были: 1) оксидные пленки на поверхности кремниевых острий, полученные обработкой заготовок в азотной кислоте; 2) субмикронные слои SiO_2 , образованные при электроадсорбции кислорода на кремнии при $E \sim 10^6 \text{ В/см}$; 3) недотравленные “грибообразные” SiO_2/Si структуры, полученные при изготовлении многоострийных кремниевых катодов; 4) многоэлементные матричные структуры из текстурированного SiO_2 , полученные доокислением на воздухе SiO , нанесенной через маски на металлизированные стеклянные пластины; 5) монокристаллические кварцевые пластины (пьезорезонансные кварцевые датчики промышленного производства); 6) кварцевые и сапфировые стекла.

Экспериментальные результаты

Автоэмиссионное изображение кремниевых острий с атомарно чистой вершиной и трудно-испаряемой окисной пленкой у его подножия

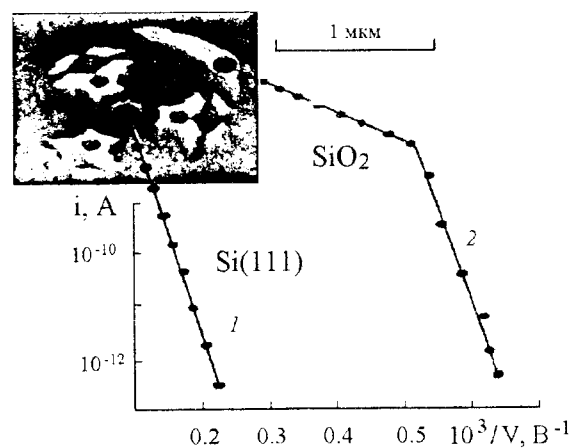


Рис. 1. Автоэмиссионные характеристики полевой эмиссии из атомарно чистой грани (111) кремния – (1) и из оксидного образования у подножия острия – (2).

приведено на рис. 1. Автоэмиссионные характеристики в координатах $\lg i = f(1/V)$ (FN характеристики) разных участков острия резко отличаются и качественно, и количественно. Ток с пленки у подножия острия ($E \sim 10^5 \text{ В/см}$) на много порядков превышает ток с грани (111) на вершине ($E > 10^7 \text{ В/см}$), а FN характеристика эмиссии имеет четко выраженный излом, отражающий различия в механизмах эмиссии с разных участков эмиттера.

Трансформация FN характеристик по мере окисления кремниевых острий с атомарно чистой поверхностью путем электроадсорбции кислорода при $E \sim 10^6 \text{ В/см}$ представлена на рис. 2. Излом появляется при формировании сплошной окисной пленки толщиной $\sim 500 \text{ Å}$. Особенно интересны эмиссионные свойства “грибообразной” системы

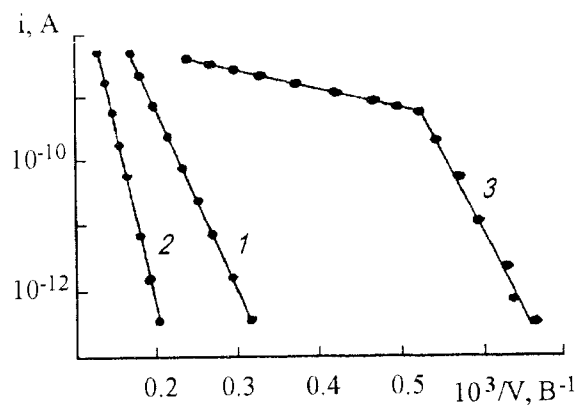


Рис. 2. Трансформация характеристик полевой эмиссии Si-катода по мере электроадсорбции кислорода: 1 – атомарно чистая поверхность, 2 – монослой кислорода, 3 – при толщине пленки $\text{SiO}_2 \sim 500 \text{ Å}$.

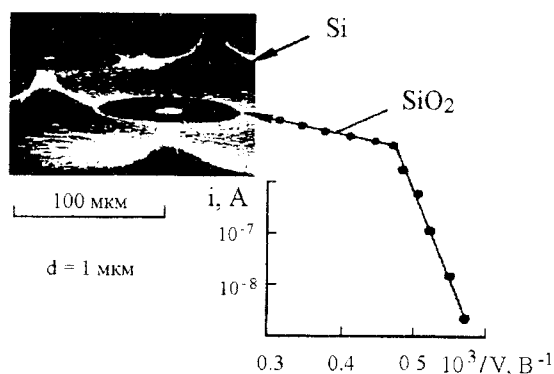


Рис. 3. Характеристика полевой эмиссии с торца оксидной пленки на кремниевой ножке “грибообразного” эмиттера.

SiO₂/Si (рис. 3). Эмиссия наблюдается из краев оксидных “шляпок”, а полностью вытравленные острия с удаленными шляпками не эмиттируют.

Геометрия эмиттирующих элементов отличается большим отношением продольных размеров к толщине и легко может быть воспроизведена в пленочном варианте. Пленочные элементы в виде матриц из текстурированного SiO₂ различной формы и размеров приготовлены доокислением SiO на воздухе при T~700 K. В матрице с элементами разных размеров эмиссия наблюдалась из краев элементов с наибольшими размерами.

Так как установлено, что для НПЭЭ существуют не абсолютные размеры элементов, а их соотношения, были опробованы элементы сантиметровых размеров. Для этого были использованы монокристаллические кварцевые пьезорезонансные датчики (рис. 4) с металлическими электродами для подачи поляризующего напряжения. В отсутствие поляризующего напряжения эмиссии не обнаружено до значений электрического поля у поверхности пьезоэлемента, превышающего 10⁶ В/см. С подачей поляризующего напряжения уже при поле поляризации <10⁵ В/см зарегистрирована стационарная электронная эмиссия с торцов пьезоэлемента в направлении одной из электрических осей кварца. Эмиссионное изображение пьезоэлемента на аноде-экране, покрытом ZnS катодолуминофором, показано на рис. 4.

С переменной полярности напряжения на электродах эмиссия наблюдается в направлении другой электрической оси, повернутой на 120°. При изменении величины поляризующего напряжения изображение плавно поворачивается в плоскости пьезоэлемента, что свидетельствует о наличии сдвиговой пьезополяризации.

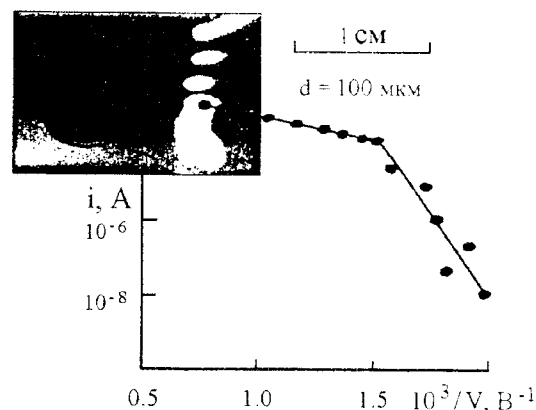


Рис. 4. Характеристика полевой эмиссии с торца кварцевого пьезорезонатора при напряжении на аноде-экране 2 кВ. V_p – поляризующее напряжение на обкладках резонатора.

FN-характеристика, как и во всех вышеприведенных случаях, имеет излом, а плотность тока, оцененная из геометрии образца, превышает 10 А/см². В случае образцов, изготовленных из заведомо непьезоактивных плавленого кварца и сапфира, эмиссия не обнаружена даже при поляризующих полях >10⁶ В/см. Обращает на себя внимание высокая стабильность НПЭЭ в области больших эмиссионных токов даже при p~10⁻⁵ Торр, что важно для практических приложений.

Простое объяснение полученных результатов следует из рис. 5, а. Пьезоэлемент в виде пластины размерами l и толщиной d в поляризующем поле E_p деформируется так, что торцы и боковые поверхности оказываются под разными потенциалами, пропорциональными абсолютным деформациям. При этом отношение потенциалов

$$V/V_p = \sigma \Delta l / \Delta d, \quad (1)$$

где σ – коэффициент Пуассона. Возникающее у торца контактное поле может быть оценено из соотношения

$$E \sim (V - V_p)/d = 4\pi k^2 \sigma l/d \cdot E_p = \Pi E_p, \quad (2)$$

где k – коэффициент электромеханической связи. В условиях опытов $\sigma \sim 0,5$; $k \sim 0,5$; $l/d \sim 10^3$, так что $\Pi > 100$. Это значит, что поле E может превышать 10⁷ В/см при поляризующем поле E_p ~10⁵ В/см. При этом внутреннее поле E/ε при малых ε может достигать значений 10⁷ В/см, достаточных для развития внутреннего пробоя (эффекта Зинера), а на поверхности эмиттера с проникновением

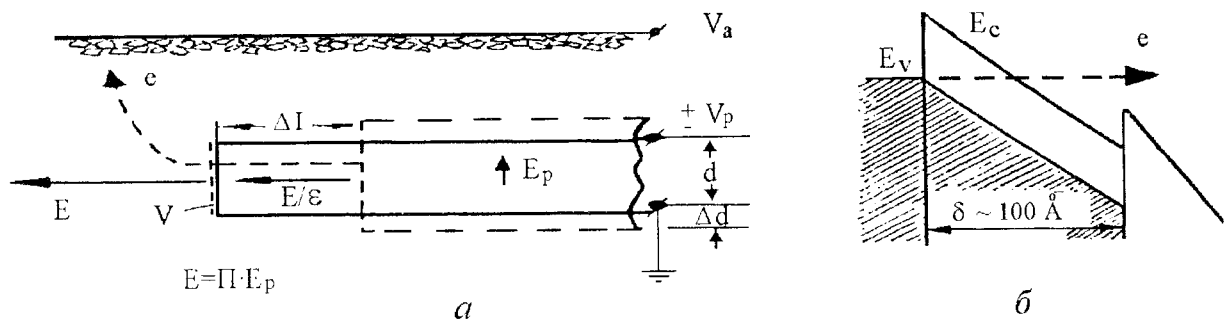


Рис. 5: а – к механизму пьезогеометрического усиления электрического поля у торца пьезоэлемента. Π – фактор пьезогеометрического усиления; б – энергетическая схема пьезополевой эмиссии в области больших эмиссионных токов.

поля внутри реализуются условия эффективного ОЭС. Энергетическая схема полевого эмиттера в такой ситуации показана на рис. 5, б. Такая модель эмиттера объясняет и ход FN характеристик и высокую стабильность эмиссии при больших токах; при малых напряжениях эмиссия ограничивается потенциальным барьером на границе с вакуумом и появляются значительные флуктуации тока из-за адсорбции остаточных газов, а при больших – источник электронов (валентная зона) становится скрытым от внешней среды защитной пленкой пьезоэлектрика.

Результаты работы могут быть положены в основу создания дешевых технологий изготовления стабильных даже при $p > 10^{-6}$ Торр низкополевых источников электронов различного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Украины по науке и технологиям (проект 5.1.04453).

Литература

1. Дадыкин А. А. // Письма в ЖЭТФ. – 1997. – 65, № 11, с. 823–827.

Получено 26.06.98

Полюва електронна емісія з п'єзоактивного SiO_2

А. А. Дадикин, А. Г. Наумовец, П. П. Горбик, І. В. Дубровін, В. М. Огенко

При середніх електричних полях $E < 10^5$ В/см одержана і досліджена стаціонарна холодна електронна емісія зі зразків SiO_2 , який має досить високу п'єзоелектричну активність. Емісія стабільна навіть при $p > 10^{-5}$ Тор і відрізняється високою ($j > 10$ А/см²) густиною струму. У випадку неп'єзоактивних зразків з плавкого кварцу та сапфіру емісію не зареєстровано, навіть при $E > 10^6$ В/см. Результати пояснюються великим (> 100) підсиленням електричного поля біля торців плівок п'єзоелектриків, внаслідок чого внутрішні поля в приповерхневій області досягають значень $\sim 10^7$ В/см, достатніх для розвитку ефекту Зіенера.

Field electron emission from piezoactive SiO_2

A. A. Dadykin, A. G. Naumovetz, P. P. Gorbic, I. V. Dubrovin, V. M. Ogenko

We have obtained and studies a stationary electron emission under average electric fields $E < 10^5$ V/cm from specimens of SiO_2 possessing a marked piezoelectric activity. The emission is stable even for $p > 10^{-5}$ Torr and is characterized by a density of current $j > 10$ A/cm². The emission is not registered even for $E > 10^6$ V/cm if specimens are made from nonpiezoactive fused quartz and sappfire. The results are explained by a great (> 100) amplification of electric field near edges of piezoelectrical films, owing to which internal fields in the near-surface region attain the values of $\sim 10^7$ V/cm that is sufficient for development of Zener effect.