

13

Влияние дипольной поляризации эмитирующей поверхности на пороги автоэмиссии многоострийных кремниевых катодных матриц

© Р.К. Яфаров

Саратовский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН, Саратов, Россия
E-mail: pirpc@yandex.ru

Поступило в Редакцию 30 марта 2018 г.

Исследованы закономерности изменений структурно-фазового состава, морфологических и автоэмиссионных характеристик поверхностно структурированных кремниевых пластин различных типов проводимости. Показано, что применение фторуглеродной плазмы в процессе структурирования с использованием углеродного масочного покрытия позволяет получать заданные токи автоэмиссии кремниевых катодных матриц при изменении в широком диапазоне напряженностей внешних электрических полей независимо от изменения коэффициентов усиления поля эмиссионных выступов. Установлена превалирующая роль дипольной поляризации при полевой эмиссии электронов в поверхностно модифицированных кремниевых структурах.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.13.46329.17313

Основным недостатком, который препятствует широкому использованию кремния в создании интегральных схем вакуумно-плазменной микроэлектроники, являются высокие управляющие напряжения для получения автоэмиссии. Традиционный путь их снижения для всех видов материалов автокатодов — уменьшение радиусов эмитирующих острий и диаметров отверстий в управляющих электродах, что определяется уровнем применяемой технологии изготовления. Наиболее значительные успехи получены при создании на кремнии острийных решеток автоэмиссионных катодов с радиусом кривизны атомарных размеров (менее 1 nm) [1], что позволяет существенно понизить рабочее напряжение. Однако усложнение технологии изготовления таких устройств сопровождается, как правило, снижением их надежности и увеличением

себестоимости. В связи с этим большой как фундаментальный, так и прикладной интерес представляют исследования альтернативных путей, направленных на улучшение эмиссионных характеристик автокатодов, которые были бы связаны не только с конструктивными, но и с физико-химическими модификациями эмиссионных свойств кремниевых кристаллов.

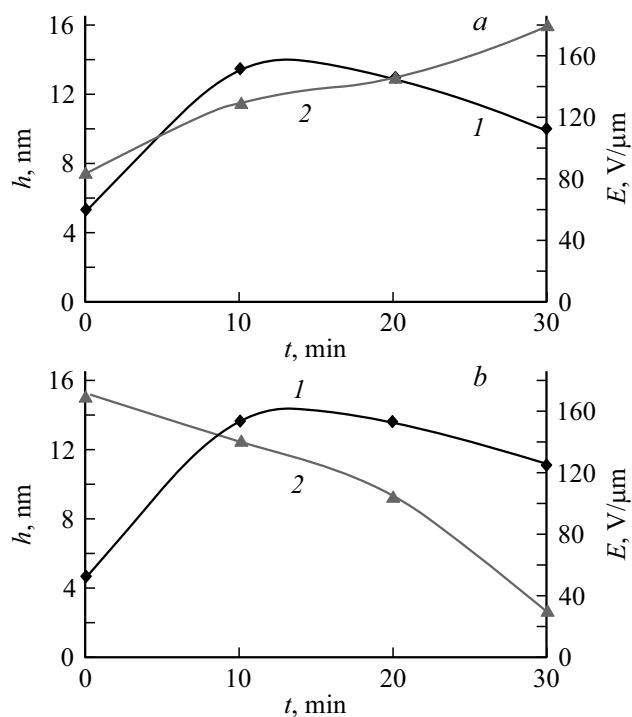
В работе [2] показано, что плазменная обработка поверхностей полупроводников с использованием различных плазмообразующих сред может вызывать устойчивую модификацию их электронных свойств. Модификация поверхностей проявляется прежде всего в ослаблении явлений, связанных с использованием эффектов поля, люминесценции, фото- и поверхностной проводимости, в изменении работы выхода и др. [3]. Однако, с другой стороны, это может позволить в определенной степени активно формировать электронные свойства поверхности обрабатываемых полупроводниковых кристаллов и придавать им необходимые функциональные свойства.

Цель настоящей работы — исследовать возможность снижения рабочих напряжений полевых источников электронов, изготовленных на основе поверхностно наноструктурированных кристаллов кремния различных типов электропроводности.

Структурирование поверхностей осуществлялось в одном технологическом цикле путем осаждения островковых углеродных масочных покрытий в микроволновой плазме паров этанола на кристаллы кремния различных типов проводимости с удельным сопротивлением $0.01\text{--}0.02\ \Omega \cdot \text{cm}$ после удаления естественного оксидного покрытия в низкоэнергетической плазме хладона-14 по методике, изложенной в [4]. Наноморфология поверхностей изучалась с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа P4-SPM-MDT. В качестве зонда использовались стандартные кремниевые кантилеверы CSG10 пирамидальной формы с радиусом закругления 10 nm и жесткостью 0.1 N/m.

Исследования автоэмиссионных свойств кремниевых пластин осуществлялись в условиях высокого вакуума (10^{-5} Pa) на диодной структуре, способной изменять расстояние между электродами с точностью до $1\ \mu\text{m}$.

На рисунке приведены зависимости высот выступов и напряженностей электрического поля полевой эмиссии электронов при плотности автоэмиссионного тока $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ от длительности высокоанизотропного травления пластин кремния различных типов проводимости (зна-



Зависимости высот выступов (1) и напряженностей электрического поля полевой эмиссии электронов при плотности автоэмиссионного тока $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (2) от длительности высокоанизотропного масочного травления пластин кремния (100) n - (a) и p -типа (b) при получении атомно-чистых поверхностей травлением в плазме хладона-14.

чениям координат при $t = 0$ s соответствуют морфологические и автоэмиссионные характеристики кремниевых пластин до проведения высокоанизотропного масочного травления). Видно, что характер зависимостей высот выступов на структурированных поверхностях кремниевых пластин обоих типов проводимости от длительности масочного травления практически одинаков. В обоих случаях высоты выступов имеют максимумы при длительности травления около 10 min. Высоты в максимумах составляют около 14 nm. При дальнейшем увеличении длительности масочного травления высоты выступов медленно уменьшаются.

В отличие от изменений морфологических изменения автоэмиссионных характеристик полученных многоострийных катодных матриц с увеличением длительности масочного травления существенно зависят от типа электропроводности полупроводника. Для пластин кремния n -типа независимо от характера изменения высот выступов в интервале длительностей травления от нуля до 30 min, наблюдается более, чем двукратное монотонное увеличение напряженностей полей автоэмиссии (см. рисунок, a). Для пластин кремния p -типа в этом интервале длительностей масочного травления, напротив, наблюдается практически трехкратное монотонное уменьшение напряженностей полей автоэмиссии, которое также происходит независимо от характера изменения высот выступов.

В настоящее время единственным аналитическим выражением, описывающим туннельную эмиссию электронов в сильных электрических полях, является формула Фаулера и Нордгейма, которая хорошо описывает автоэлектронную эмиссию из металлов в вакуум [5,6]:

$$J = A \frac{E_i^2}{\varphi} \exp(-B\varphi^{3/2}/E_i), \quad (1)$$

где A , B — некоторые коэффициенты, φ — потенциал работы выхода электрона из материала катода, E_i — электрическое поле на отдельном (усредненном) микровыступе. Величина E_i связана со средней величиной напряженности внешнего электрического поля E_0 через коэффициент усиления поля K , который определяется морфологией поверхности:

$$E_i = KE_0. \quad (2)$$

Таким образом, окончательный вид аналитического выражения зависимости $j(E)$ (1) примет вид

$$J = A \frac{(E_0K)^2}{\varphi} \exp(-B\varphi^{3/2}/(E_0K)). \quad (3)$$

Согласно выражению (3), изменение напряженности внешнего электрического поля E , при котором плотность автоэмиссионного тока остается фиксированной и составляет $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, возможно только при обратно пропорциональном изменении коэффициента K таким образом, чтобы произведение KE_0 оставалось постоянным. Однако из

зависимостей, приведенных на рисунке следует, что при длительностях травления больше 10 min, когда высоты выступов начинают медленно уменьшаться, напряженности полей автоэмиссии или непропорционально увеличиваются, как в случае с кремнием *n*-типа, или уменьшаются (для кремния *p*-типа). Это свидетельствует о том, что полученные закономерности изменения наноморфологических и автоэмиссионных характеристик не могут быть интерпретированы в рамках представлений Фаулера и Нордгейма.

При ионно-плазменном травлении кремния в среде CF_4 химически активными частицами являются ионы C^+ , CF_n^+ , где $n = 1, \dots, 4$, а также радикалы CF_n и нейтральные атомы фтора. При хемосорбции они образуют на кремнии монослойные адкомплесы $\text{Si}-\text{C}$, $\text{Si}-\text{F}$ и $\text{Si}-\text{C}-\text{F}$ [7], которые после удаления естественного оксидного покрытия пассивируют атомно-чистую поверхность кремния. Благодаря более высокой по отношению к кремнию и углероду электроотрицательности атомарного фтора на поверхности кристаллов кремния при этом индуцируется отрицательный заряд. Непосредственно на границе кремния диполи $\text{Si}-\text{F}$ и $\text{C}-\text{F}$ ориентированы перпендикулярно поверхности раздела, придавая поверхности некоторый суммарный дипольный момент.

При осаждении островкового субмонослойного углеродного масочного покрытия из плазмы паров этанола благодаря низкой энергии химической связи $\text{C}-\text{C}$ (2.74 eV) наиболее вероятным является формирование цепочечных комплексов $\text{Si}-\text{C}-\text{C} \dots \text{C}$ и $\text{C}-\text{C}-\text{C} \dots \text{C}$. В процессе осаждения они „замуровывают“ оставшиеся после плазмохимического травления кремния полярные комплексы $\text{Si}-\text{F}$ и $\text{C}-\text{F}$, а также различные дефекты упаковки углеродного покрытия. С увеличением толщины слоя разориентация диполей увеличивается, а суммарный дипольный момент поверхности уменьшается [3].

В отсутствие масочного травления величина потенциального барьера при автоэмиссионных измерениях зависит от толщины слоя островковой фторуглеродной диэлектрической поверхностной фазы, в основании которой находится монослой карбида кремния. При этом автоэмиссия, так же как в случае с естественным оксидным покрытием, будет осуществляться за счет двухступенчатого туннелирования электронов из зоны проводимости кремния через карбид-кремниевый диэлектрический барьер во фторуглеродную поверхностную фазу и затем в вакуум. Кроме того, носители, инжектированные из кремниевой подложки в поверхностный слой $\text{Si}-\text{CF}_m$, взаимодействуют с

дефектами, расположенными в его объеме. Результатом этого является захват носителей на ловушечные центры, который за счет кулоновской блокады приводит к дополнительному увеличению напряженности поля автоэмиссии. Так как при прочих одинаковых условиях работа выхода электронов из полупроводников *n*-типа меньше, чем из полупроводников *p*-типа, напряженность поля, обеспечивающая фиксированный ток автоэмиссии, у кремниевых катодных матриц на основе кристаллов *n*-типа в отсутствие масочного травления меньше.

В процессе высокоанизотропного травления кремния через углеродсодержащую маску в среде хладона-14 за счет ограниченной селективности травления одновременно с увеличением высоты выступов происходит постепенное уменьшение толщины маски. При длительностях травления больше 10 min высоты выступов постепенно уменьшаются за счет ускоренного травления заостренных вершин (кривые 1 на рисунке). Уменьшение толщин масочных покрытий приводит к увеличению отрицательного суммарного дипольного момента поверхности вершин выступов, вызванного хемосорбцией на кремнии атомов фтора. Для перемещения электрона через дипольный слой необходимо совершить дополнительную работу. Уменьшение высот выступов, которое вместе с уменьшением коэффициентов усиления поля *K* сопровождается увеличением дипольного момента поверхности, приводит для пластин кремния *n*-типа к росту работы выхода и напряженностей полей автоэмиссии (кривая 2 на рисунке, *a*). Качественно это соответствует выражению (3). Однако для кремния *p*-типа этого не наблюдается (кривая 2 на рисунке, *b*). Причиной этого является следующее.

Наличие на поверхности кристаллов кремния полярных комплексов Si–F и C–F с электроотрицательными атомами фтора приводит к обеднению основными носителями приповерхностной области у кристаллов кремния *n*-типа и обогащению основными носителями у кристаллов кремния *p*-типа. В соответствии с этим глубина проникновения электрического поля диполя в приповерхностную область полупроводников, оцениваемая по дебаевской длине экранирования, для кристаллов кремния *n*-типа увеличивается (что вносит вклад в увеличение рабочих напряжений), а для кристаллов *p*-типа, напротив, уменьшается. Благодаря этому величина туннельного барьера при автоэмиссионных измерениях для кремния *p*-типа становится существенно меньше. С увеличением длительности масочного травления за счет уменьшения толщины углеродсодержащей маски и увеличения

суммарного дипольного момента поверхностей величина туннельного барьера для кристаллов кремния p -типа продолжает уменьшаться, а для донорного полупроводника увеличиваться. Это выражается в соответствующих уменьшениях напряженностей внешних полей автоэмиссии для кристаллов кремния p -типа и их увеличении для кристаллов n -типа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10033).

Список литературы

- [1] *Marcus R.B., Ravi T.S., Gmitter T., Chin K., Liu D., Orvis W.J., Ciardo D.R., Hunt C.E., Trujillo J.* // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 56. № 3. P. 236–238.
- [2] *Яфаров Р.К.* // *ФТП.* 2014. Т. 48. В. 4. С. 529–534.
- [3] *Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М.* Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
- [4] *Яфаров Р.К., Шаныгин В.Я.* // *ФТП.* 2017. Т. 51. В. 4. С. 558–562.
- [5] *Fowler R.H., Nordheim L.W.* // *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 1928. V. 119. N 781. P. 173–181.
- [6] *Усанов Д.А., Яфаров Р.К.* Методы получения и исследования самоорганизующихся наноструктур на основе кремния и углерода. Саратов: Саратов. гос. ун-т, 2011. 126 с.
- [7] *Яфаров Р.К.* Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. 216 с.