

Яфаров Р.К., Суздальцев. С.Ю., Шаныгин В.Я.
*Саратовский филиал института радиотехники и электроники
имени В.А. Котельникова РАН*

Плазмохимическая модификация потенциального барьера при автоэлектронной эмиссии из кристаллов кремния

Установлено, что травление пластин кремния в высокоионизированной микроволновой плазме с использованием различных химически активных газовых сред позволяет управлять в широких пределах порогом напряженности электрического поля, при котором начинается полевая эмиссия электронов, и максимальными плотностями автоэмиссионных токов.

Ключевые слова: микроволновая плазма, кристаллический кремний, плазмохимическая модификация, поверхность, суммарный дипольный момент, автоэмиссия

Исследования процессов протекания тока в полупроводниках в сильных электрических полях $(2-5) \cdot 10^7$ В/см и, в частности, туннельной эмиссии электронов из полупроводников приобретают в последние годы не только теоретический, но практический интерес. Традиционно такие исследования проводились для полупроводников с электронным типом проводимости. Однако, в связи с разработкой различных быстродействующих приборов для микро-, наноэлектроники и оптоэлектронных устройств в настоящее время наметилась устойчивая тенденция к использованию полевой эмиссии электронов и из полупроводников с дырочным типом проводимости. Большой интерес вызывают, например, исследования, направленные на создание фотопольевых детекторов, квантовая эффективность которых может существенно превышать 100 % и которые могут успешно работать в инфракрасной области спектра, а также вакуумных транзисторов и светодиодов, которые по теоретическим оценкам могут работать на терагерцевых частотах [1].

В работе [2] исследованы закономерностей влияния на электронные свойства поверхности кристаллов кремния с естественным оксидным покрытием низкоэнергетичной СВЧ плазменной микрообработки в различных плазмообразующих средах. Показана принципиальная возможность активного формирования электронных свойств поверхности полупроводниковых кристаллов с целью расширения их электрофизических и функциональных свойств.

Целью работы являлись исследования и обоснование возможности управления автоэмиссионными свойствами кристаллов кремния различных типов проводимости с использованием низкотемпературной плазмохимической модификации их поверхностей в различных химически активных плазмообразующих средах.

Эксперименты по плазменной модификации кристаллов кремния проводились в вакуумной установке с использованием СВЧ ионно-плазменного источника на частоте 2.45 ГГц. Мощность СВЧ излучения и индукция магнитного поля составляли, соответственно, 250 Вт и 875 Гс. В качестве рабочего газа для плазменного удаления естественного оксидного покрытия и модификации поверхности кремния использовался хладон - 14. В экспериментах использовались пластины монокристаллического кремния Si (100) различных типов проводимости с удельным сопротивлением 0,01 – 0,02 Ом·см. Величины ускоряющих напряжений ($U_{см}$) на подложкодержателе в процессах плазменной обработки

были фиксированными и были равными – 100 и + 100 В. Глубина стравленного слоя кремния во всех случаях составляла около 100 нм. Исследования автоэмиссионных свойств осуществлялись в условиях высокого вакуума (10^{-5} Па) на диодной структуре, способной изменять расстояние между электродами с точностью до 1 мкм.

В таблице 1 приведены значения напряженностей электрического поля порога автоэмиссии (E_{th}), за который принято напряженность поля при плотности автоэмиссионных токов 40 мкА/см^2 , и максимальных плотностей токов автоэмиссии (J_{max}) пластин кремния (100) различных типов проводимости в зависимости от величины смещения при СВЧ плазменном травлении, а также в его отсутствии. Видно, что параметры автоэмиссии зависят как от типа электропроводности пластин кремния, так и вида их предварительной обработки. При обработке в плазме хладона - 14 существенное значение имеет знак потенциала смещения на подложкодержателе. Причем это влияние сильнее в случае обработки пластин кремния n – типа.

Таблица 1. Влияние обработки кристаллов кремния различных типов проводимости на напряженности поля порогов и максимальные плотности автоэмиссионных токов

| Вид обработки кристаллов кремния | Хладон-14 | | | | Без обработки | |
|-------------------------------------|---------------------------|------|---------------------------|------|---------------|------|
| | $U_{cm} = -100 \text{ В}$ | | $U_{cm} = +100 \text{ В}$ | | | |
| Тип проводимости кристаллов кремния | n | p | n | p | n | p |
| $E_{th}, \text{ В/мкм}$ | 52,5 | 51,0 | 70 | 54,0 | 45 | 61,5 |
| $J_{max}, \text{ мА/см}^2$ | 3,7 | 1,1 | 1,3 | 2,9 | 0,25 | 0,2 |

Как известно [3], работа выхода Φ полупроводников в общем случае описывается суммой двух членов:

$$\Phi = eV_s + (E_o - E_F) \quad (1)$$

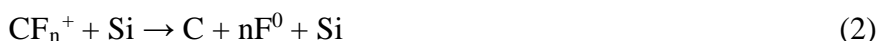
Здесь eV_s описывает изгиб зон (e – заряд электрона, V_s – электростатический потенциал поверхности), а член $(E_o - E_F)$ обозначает разность между уровнем Ферми в объеме и энергией покоящегося электрона в вакууме. Первый член подвержен влиянию адсорбатов на поверхности полупроводника, а его легирование определяет значение второго члена. В полупроводнике n – типа уровень Ферми находится в верхней половине запрещенной зоны, а в полупроводнике p- типа в нижней половине этой зоны. Поэтому работа выхода электронов во втором случае больше. Это согласуется с полученными результатами для полевой эмиссии электронов из кристаллов кремния с естественным оксидным покрытием. Так, для пластин кремния n – типа $E_n = 45 \text{ В/мкм}$, а для кремния p – типа $E_p = 61,5 \text{ В/мкм}$.

Естественный оксид кремния формируется в результате обмена электронами с нейтральной пластиной кремния в условиях отсутствия их внешнего доступа. Поэтому поверхностные энергетические уровни и зоны в полупроводнике и диэлектрике остаются пустыми. Это способствует тому, что естественный оксид кремния на кремнии является хорошим диэлектриком. Он препятствует проникновению внешнего электрического поля в полупроводник, с одной стороны, и выходу носителей из подложки, с другой. Величина барьера зависит от толщины диэлектрика. Начиная с 4 нм величина барьера определяется свойствами объемного диоксида кремния [4].

Таким образом, ввиду низкой концентрации собственных электронов в SiO_2 и большой величиной потенциального барьера, автоэмиссия из кремния с оксидным покрытием, может осуществляться только благодаря двухступенчатому туннелированию

электронов из кремния в диоксид кремния, а затем в вакуум. Результатом этого являются наблюдаемые в экспериментах низкие плотности максимальных автоэмиссионных токов из кремниевых пластин с естественным оксидным покрытием ($0,25 \text{ мА/см}^2$ и $0,2 \text{ мА/см}^2$ для пластин кремния n - и p – типов, соответственно).

При плазмохимическом травлении пластин кремния в среде хладона -14 с отрицательным смещением наиболее вероятным является процесс, при котором ускоренный электрическим смещением положительный углеродосодержащий ион вида CF_n^+ , где $n = 0 \dots 4$, при ударе о поверхность диссоциирует на атомы углерода и фтора (ионно-индуцированная, или ударная диссоциация молекулярного иона):



На начальных стадиях травления пластин кремния с естественным оксидным покрытием атомы углерода участвуют в восстановлении SiO_2 с образованием летучих соединений его окислов. После удаления оксидного слоя ненасыщенные связи поверхностных атомов кремния пассивируются в результате взаимодействия, как с атомами углерода с образованием $\equiv\text{Si} - \text{CF}_m$, где $m = 0 \dots 3$, ковалентных связей с энергией $4,55 \text{ эВ}$, так и с атомами фтора с образованием более устойчивых и высокополяризованных Si-F комплексов с энергией связи равной $5,6 \text{ эВ}$, ориентированных нормально поверхности кремния, согласно реакции:



где R — кристаллическая решетка кремния.

Образовавшиеся $\text{Si} - \text{CF}_m$ и Si-F комплексы препятствуют возникновению диэлектрического потенциального барьера на атомно чистой поверхности кристаллов кремния в виде оксидов различного стехиометрического состава. Однако при этом, за счет хемосорбции фтора и углерода увеличивается суммарный дипольный момент поверхности. Для перемещения электрона через образовавшийся дипольный слой необходимо совершить дополнительную работу. Это приводит к росту работы выхода. Вследствие этого порог напряженности поля эмиссии увеличивается с 45 В/мкм для пластин кремния n - типа проводимости с естественным оксидным покрытием до $52,5 \text{ В/мкм}$ после травления. Однако, благодаря отсутствию диэлектрического барьера в виде оксидов кремния и обогащению поверхностного слоя электронами в связи с нейтрализацией заряда донорных поверхностных центров от атомов кремния с ненасыщенными химическими связями, максимальная плотность автоэмиссионного тока увеличивается при этом больше, чем на порядок: от $0,25$ до $3,7 \text{ мА/см}^2$.

Для кремния p – типа при плазмохимическом травлении в среде хладона - 14 с отрицательным смещением, образующиеся на поверхности после удаления естественного оксидного покрытия $\text{Si} - \text{CF}_m$ и Si-F дипольные комплексы связывают электроны ненасыщенных связей поверхностных атомов кремния, препятствуя, таким образом, их проникновению в объем полупроводника и образованию встроенного потенциала и подповерхностного обедненного основными носителями пространственного слоя. По сравнению с естественным оксидным покрытием, при образовании которого электроны ненасыщенных связей поверхностных атомов кремния участвуют в формировании Si-O связей и встроенного положительного заряда, который увеличивает работу выхода электронов, это уменьшает порог напряженности поля с $61,5 \text{ В/мкм}$ при автоэмиссии с пластин с оксидным покрытием, до 51 В/мкм после травления в хладоне - 14. Однако, наблюдаемое при этом более, чем пятикратное увеличение максимальной плотности автоэмиссионного тока (от $0,2$ до $1,1 \text{ мА/см}^2$) оказывается существенно меньше, чем при

травлении пластин кремния n - типа проводимости. Это может быть связано с меньшей подвижностью дырок, обеспечивающих основную электропроводность в полупроводнике p - типа.

При плазмохимическом травлении в среде хладона – 14 с положительным смещением после удаления оксидного покрытия бомбардирующие атомно чистую поверхность кремния электроотрицательные ионы фтора пассивируют ненасыщенные связи поверхностных атомов с образованием высокополяризованных Si-F комплексов:



Образующиеся в процессе плазменного воздействия новые поверхностные состояния, обусловленные адсорбцией атомов и образованием дефектов, заполняются поступающими из плазмы электронами.

Для кремния n – типа отрицательный заряд поверхностных состояний и $\equiv \text{Si}-\text{F}$ – дипольных комплексов вызывает в его приповерхностном слое появление обедненного электронами слоя. Как следствие, это приводит к существенному увеличению напряженности поля порога автоэмиссии, которое составляет в этом случае около 70 В/мкм. Кроме того, наличие двойного с обедненными электронами электрического слоя приводит к уменьшению его электропроводности и максимальных плотностей автоэмиссионных токов. Однако, их величина при этом остается в 5-6 раз больше, чем у пластин кремния с естественным оксидным покрытием.

При плазмохимическом травлении кристаллов кремния p-типа в среде хладона – 14 с положительным смещением образующийся отрицательный поверхностный заряд способствует обогащению поверхности основными носителями, при котором зоны изгибаются вверх. По сравнению с плазменной обработкой с отрицательным смещением, это увеличивает работу выхода и порог полевой эмиссии электронов с 51 до 54 В/мкм. Одновременно, за счет удаления диэлектрического слоя и отсутствия обедненного основными носителями пространственного слоя, более чем на порядок, по сравнению с кремнием с оксидным покрытием и более, чем в два раза, по сравнению с травлением в плазме хладона - 14 при отрицательном смещении, увеличивается максимальная плотность автоэмиссионного тока: от 0,2 мА/см² и 1,1 мА/см² до 2,9 мА/см².

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

Библиографический список

- [1] Гуляев Ю.В., Абаньшин Н.П., Горфинкель Б.И., Морев С.П., Резчиков А.Ф., Сеницын Н.И., Якунин А.Н. Новые решения для создания перспективных приборов на основе низковольтной полевой эмиссии углеродных наноразмерных структур. // Письма в ЖТФ. 2013. Т.39. В. 11. С. 63.
- [2] Яфаров Р.К. Формирование встроенного потенциала в кристаллах кремния (100) при СВЧ плазменной микрообработке.// ФТП. 2014. Т. 48, В. 4. С. 529.
- [3] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников (М., Наука, 1977).
- [4] Технология СБИС: В 2-х кн. Пер. с англ. /Под ред. С. Зи. – М. : Мир, 1985. 404 с.