

ЭЛЕКТРОННАЯ И ИОННАЯ ЭМИССИЯ

УДК 537.533.2

ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ МНОГООСТРИЙНЫХ КАТОДНЫХ МАТРИЦ В СИЛЬНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

© 2022 г. Р. К. Яфаров*

*Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
ул. Зеленая, 38, Саратов, 410019 Российская Федерация*

**E-mail: pirpc@yandex.ru*

Поступила в редакцию 20.12.2020 г.

После доработки 07.01.2021 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Исследованы динамические свойства и рассмотрены особенности механизмов электронного транспорта в приповерхностных слоях кремниевых многоострийных катодных матриц различных типов электропроводности при полевой эмиссии в сильных импульсных электрических полях микросекундной длительности. Показано, что увеличение длительности импульсов повышает прозрачность потенциальных барьеров и уменьшает пороги начала автоэмиссии. Влияние длительностей импульсов на динамические свойства и параметры полевой эмиссии электронов определяются типом электропроводности кристаллов кремния и видом химически активных газовых сред, которые использовались при плазмохимической обработке многоострийных катодных матриц.

DOI: 10.31857/S0033849422020152

ВВЕДЕНИЕ

Развитие вакуумной микроэлектроники в настоящее время во многом определяется возможностями увеличения частотного диапазона работы полевых источников электронов, используемых при создании активной элементной базы, и снижением времени готовности, которое характеризуется длительностью выхода параметров автоэмиссии на стационарный режим функционирования. Одним из наиболее привлекательных материалов для полевых источников электронов вакуумной микроэлектроники остается кристаллический кремний [1, 2]. В первую очередь это обусловлено развитой технологической базой, а также возможностями его использования для создания приборов и устройств наноэлектроники и нанофотоники [3, 4].

Аналитическим выражением, описывающим туннельную эмиссию электронов при приложении сильных электрических полей, является формула Фаулера и Нордгейма [5], характеризующая прозрачность потенциального барьера D на границе твердое тело–вакуум и позволяющая оценить плотность тока автоэлектронной эмиссии. Квантово-механические расчеты показывают (см., например, [6]), что вероятность прохождения частицы сквозь потенциальный барьер очень сильно зависит от ширины барьера и его превышения над величиной энергии туннелирующего электрона.

Несмотря на упрощения, использованные при получении формулы Фаулера–Нордгейма, она хорошо описывает автоэлектронную эмиссию из металлов в вакуум. Однако процессы исследований автоэмиссии из наноструктурированных полупроводниковых и различных нанокompозитных углеродных структур не всегда удается адекватно описать теорией Фаулера–Нордгейма. Основными причинами этого, по мнению некоторых исследователей, являются размерное квантование, специфика проникновения поля в катодную матрицу и туннелирование электронов сквозь потенциальный барьер [7–11]. Поэтому не вызывает сомнений необходимость учета упомянутых факторов при анализе процессов автоэмиссии из неметаллических катодных структур. Признание этого диктует необходимость привлечь при рассмотрении функциональных связей между основными параметрами автоэмиссии новые для данной области исследований физические явления. К ним можно отнести вопросы, связанные с поляризацией, обусловленной электронным смещением, а также с изменениями степени заполнения энергетических состояний в структурах в сильных импульсных электрических полях. Исследование подобных явлений в автоэмиссионных процессах имеет не только определенный фундаментальный, но и большой прикладной интерес, который связан с возможностями применения автоэмиссионных структур в субтерагерцовой вакуумной микроэлектронике.

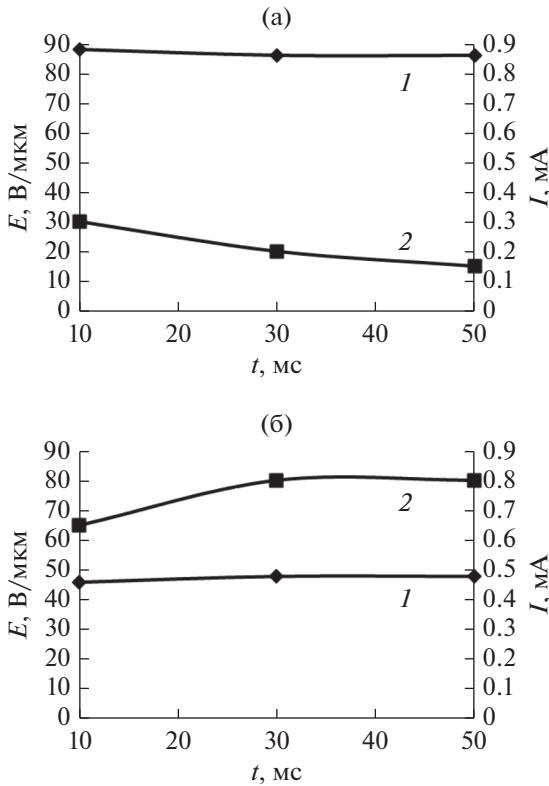


Рис. 1. Зависимости порогов (1) и токов автоэмиссии (2) при напряженности поля, превышающей порог автоэмиссии на 10 В/мкм от длительности импульсов анодных напряжений для кремния *n*-типа с плазменной обработкой в различных химически активных средах Ag (а) и CF₄ (б).

Исследование автоэмиссионных свойств кремниевых катодных структур в сильных импульсных электрических полях микросекундной длительности, в отличие от стационарных полей, представляет собой самостоятельную и более сложную задачу. Это связано, в первую очередь, с различной динамикой передислокации электронной плотности и зависимостью от энергии эффективности взаимодействия туннелирующих электронов с широким спектром зарядовых состояний в приповерхностном слое полупроводника. В отличие от монотонного изменения энергии электронов при увеличении внешнего электрического поля при автоэмиссии в стационарных полях, практически мгновенное увеличение энергии и длины свободного пробега в сильных импульсных полях микросекундной длительности существенным образом изменяет характер взаимодействий электронов с его окружением в твердом теле.

Цель данной работы — исследовать эмиссионную способность в сильных импульсных электрических полях многоострижных катодных матриц, изготовленных на основе кристаллов кремния различных типов электропроводности с исполь-

зованием плазмохимической обработки в различных химически активных средах.

1. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах были использованы кристаллы кремния ориентации (100) различных типов электропроводности с одинаковым удельным сопротивлением, 0.01...0.02 Ом см. Изготовление и исследования автоэмиссионных свойств многоострижных катодных матриц на их основе проводили в условиях высокого вакуума (10^{-6} Па) на диодной структуре, способной изменять расстояние между электродами с точностью до 1 мкм по методикам, изложенным в работах [12–15]. Расстояние между анодом и катодной структурой составляло 40 мкм. Диаметр рабочей поверхности анода, изготовленного из углеродного материала МПГ-6, составлял 3 мм.

На рис. 1–3, по аналогии с экспериментальными результатами [15] исследования в сильных импульсных электрических полях динамических автоэмиссионных свойств катодных матриц на основе кристаллов кремния *p*-типа, приведены зависимости порогов и токов автоэмиссии от длительности импульсов анодных напряжений, а также амплитуд автоэмиссионных токов от количества импульсов анодных напряжений различной длительности для кристаллов кремния *n*-типа с плазменной обработкой в различных химически активных средах. Исследования проводили при напряженности поля, превышающей порог автоэмиссии на 10 В/мкм. Как видим из рис. 1, при плазменной обработке в среде аргона при увеличении длительности импульсов анодных напряжений пороги автоэмиссии для кристаллов кремния *n*-типа, так же как в ранее исследованных кристаллах *p*-типа [15], слабо уменьшаются. Однако токи при этом не увеличиваются, как для кристаллов *p*-типа, а уменьшаются. При долговременных импульсных испытаниях, в течение 5 мин, с длительностями импульсов 10 мкс и скважностью 4×10^4 наблюдается небольшое уменьшение огибающих амплитуд анодных токов (см. рис. 2). При длительностях импульсов 30 и 50 мкс уменьшение огибающих анодных токов не наблюдается. Отметим, что для кристаллов кремния *p*-типа при всех длительностях импульсных воздействий амплитуды автоэмиссионных токов практически мгновенно выходят на стационарный уровень [15].

При плазмохимической обработке кристаллов кремния *n*-типа в среде хладона-14 пороги начала автоэмиссии от длительности импульсов практически не зависят, а автоэмиссионные токи с увеличением длительности импульсов увеличиваются (см. рис. 1б). Пороги начала процесса автоэмиссии значительно меньше, а токи в несколько

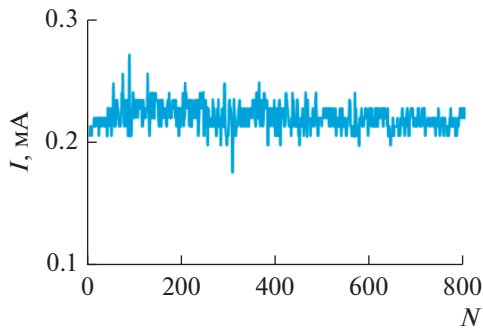


Рис. 2. Зависимость амплитуд анодных токов от количества импульсов с длительностью 10 мкс кристаллов *n*-типа, обработанных в плазме аргона.

раз больше, чем при обработке в плазме аргона. Для кристаллов *p*-типа, обработанных в плазме CF_4 , характеры изменений величин напряжений порогов автоэмиссии и автоэмиссионных токов в зависимости от длительностей импульсов такие же как при их обработке в плазме аргона (см. рис. 1б). Однако наблюдаемые пороги эмиссии значительно меньше, а токи выше [15].

При долговременных испытаниях катодных матриц на основе кристаллов *n*-типа, выполняемых с уменьшением длительностей импульсов напряжений, длительность выхода на стационарный режим автоэмиссионных токов увеличивается. При длительностях импульсов больше 30 мкс выход на стационарный уровень, так же как для кристаллов *p*-типа [15], происходит практически мгновенно (см. рис. 3).

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных результатов следует, что для обоих типов кристаллов кремния и упомянутых видов плазменной обработки общим является тенденция уменьшения порогов автоэмиссии при увеличении длительности импульсов. В сильных электрических полях это связано, возможно, с увеличением длины свободного пробега электронов и их кинетической энергии (как известно, собственная энергия электронов определяется квадратом напряженности внешнего электрического поля и длительностью между двумя последовательными столкновениями, и увеличивается при возрастании энергии), это приводит к увеличению прозрачности потенциальных барьеров. Для кристаллов кремния *p*-типа это выражается в уменьшении порогов начала автоэмиссии и увеличении автоэмиссионных токов для обоих видов плазменной обработки. Для кристаллов *n*-типа тенденция на уменьшение порогов автоэмиссии с увеличением длительностей импульсов выражена более слабо (см. рис. 1). Более того, при их плазменной обработке в среде аргона автоэмиссион-

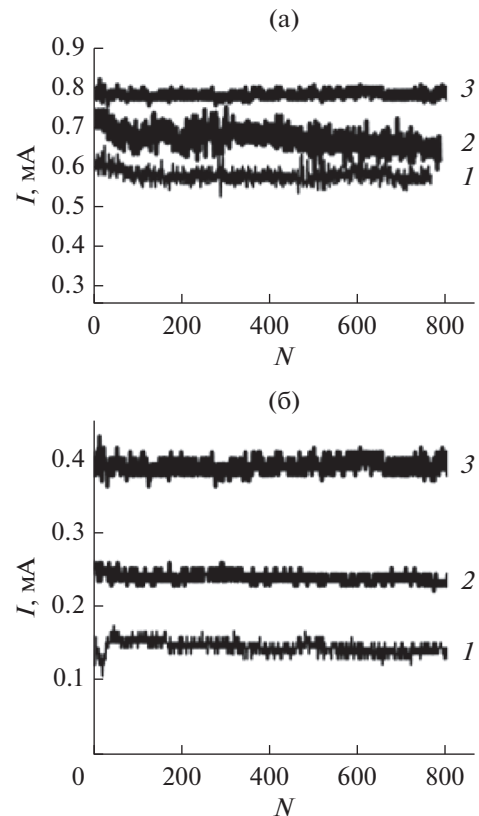


Рис. 3. Зависимости амплитуд автоэмиссионных токов от количества импульсов анодных напряжений различной длительности – 10 (1), 30 (2) и 50 мкс (3) – для кристаллов кремния *n*- (а) и *p*-типа (б) при плазменной обработке в среде CF_4 .

ные токи не увеличиваются, а уменьшаются (см. рис. 1б). Эти различия в параметрах полевой эмиссии для кристаллов различных типов проводимости могут быть интерпретированы влиянием встроенных поверхностных потенциалов и дипольных моментов эмитирующих поверхностей, которые формируются при их плазменном травлении в различных химически активных средах [13, 14].

При использовании низкоэнергетичной плазмы аргона травление кристаллов кремния осуществляется за счет распыления ускоренными ионами поверхностных атомов легирующей примеси и кремния, а также частиц его естественного окисла. Вследствие инертности аргона, какие-либо химические связи с поверхностными атомами кремния не образуются. В результате такой обработки поверхность кремния приобретает структуру и плотность оборванных (ненасыщенных) связей, характерных для атомночистой поверхности кремния заданной кристаллографической ориентации, в частности, к образованию трехвалентного кремния. Таким образом, становится возможным образование поверхностных

состояний либо глубоких энергетических центров донорного типа [16], что приводит к ухудшению проводимости приповерхностного слоя и росту толщины потенциального барьера.

При плазмохимическом травлении кремния в CF_4 химически активными частицами являются ионы C^+ , CF_n^+ ($n = 1 \dots 4$), а также радикалы CF_n и нейтральные атомы фтора, которые при хемосорбции образуют адкомплексы $\text{Si}-\text{C}$ и $\text{Si}-\text{F}$ [12]. Хемосорбированные комплексы SiC и SiF имеют энергии химической связи (4.55 и 5.6 эВ соответственно), которые превышают энергию химических связей атомов кремния (3.38 эВ). Вследствие этого поверхностная плотность ненасыщенных связей и встроенный положительный заряд при плазмохимическом травлении кристаллов кремния в хладоне-14 меньше, чем при травлении в плазме аргона. При одинаковых режимах обработки за счет лучшей электрокомпенсированности плотность ненасыщенных электронных связей и величина встроенного приповерхностного электрического поля, направленного в объем полупроводника, на кремнии n -типа меньше, чем на кремнии p -типа.

Как следует из изложенного выше, в термодинамически равновесном состоянии обеднение приповерхностной области носителями заряда сильнее происходит при плазменной обработке в среде аргона. При воздействии положительных импульсов анодных напряжений область пространственного заряда (ОПЗ) экранирует объем полупроводника от проникновения внешнего электрического поля. Вследствие меньшей концентрации ненасыщенных связей ослабление внешнего поля при обработке кристаллов в плазме хладона-14 меньше, чем при плазменной обработке в аргоне. Это уменьшает при обработке в плазме хладона-14 напряженности пороговых полей автоэмиссии и увеличивает автоэмиссионные токи при меньших амплитудах импульсных анодных напряжений.

Следует отметить, что увеличение автоэмиссионных токов при обработке в плазме хладона-14, по сравнению с обработкой в плазме аргона, не является достаточно существенным, как это следовало бы ожидать из снижения порогов автоэмиссии. Причиной этого может быть высокая электроотрицательность атомов фтора, которые увеличивают дипольный момент эмиттирующих центров из-за вероятного присутствия на поверхности кремния $\text{Si}-\text{F}$ диполей [14, 17]. Влияние встроенных полей (дипольного момента) обнаруживается при увеличении длительности импульсов анодных напряжений, что может указывать на уменьшение энергии глубоких энергетических центров из-за влияния внешнего электрического

поля. Для кристаллов n -типа это выражается в увеличении автоэмиссионных токов при увеличении длительностей импульсов (см. рис. 16).

В процессе полевой эмиссии осуществляется модуляция заряда поверхностных ловушек посредством захвата электронов, дрейфующих к поверхности. Как показали эксперименты, при плазменной обработке кристаллов кремния в среде аргона их быстрое заполнение выражается в практически мгновенном выходе на стационарный режим огибающих амплитуд анодных токов уже при длительности импульсов около 10 мкс [15]. При плазмохимической обработке кристаллов кремния в среде хладона-14 наблюдаемое во времени уменьшение огибающих амплитуд токов анодных импульсов в процессе долговременных испытаний с короткими длительностями импульсов обусловлено, возможно, увеличением суммарного дипольного момента эмиссионной поверхности (рис. 3). Увеличение тока при увеличении длительности импульсов происходит в результате захвата электронов поверхностными ловушками и ослабления кулоновского взаимодействия между зарядами, образующими $\text{Si}-\text{F}$ -диполи. Поэтому при длительностях более 30 мкс повышается прозрачность потенциальных барьеров для туннелирующих электронов. Благодаря этому в процессе долговременных испытаний амплитуды автоэмиссионных токов с увеличением длительностей импульсов увеличиваются, а их выход в стационарный режим происходит практически мгновенно (рис. 3, кривые 2 и 3).

При обработке в плазме аргона и/или хладона-14 кристаллов кремния n -типа вследствие лучшей электрокомпенсированности встроенный поверхностный потенциал и пороги начала автоэмиссии меньше, чем для кристаллов кремния p -типа. При плазмохимическом травлении кристаллов n -типа в плазме хладона-14 вследствие меньшей концентрации ненасыщенных связей и меньшей величины ОПЗ, возникающей при приложении анодных импульсов напряжений, пороговые напряжения автоэмиссии практически в два раза меньше, чем при обработке в плазме аргона (см. рис. 1, кривые 1).

Хемосорбция электроотрицательных атомов фтора при плазмохимическом травлении кристаллов кремния n -типа в хладоне-14, в отличие от травления кристаллов кремния p -типа, приводит к обогащению поверхностного слоя полупроводника электронами. Это существенно увеличивает автоэмиссионные токи при более низких анодных напряжениях по сравнению с обработкой кристалла в плазме аргона (см. рис. 1). Влияние дипольного момента поверхности от предполагаемого присутствия на кремнии $\text{Si}-\text{F}$ -комплексов обнаруживается при увеличении длительностей импульсов

анодных напряжений. При их увеличении в интервале от 10 до 50 мкс автоэмиссионные токи сначала увеличиваются, а затем стабилизируются на некотором постоянном уровне (рис. 3б, кривая 2).

При плазменной обработке кристаллов кремния *n*-типа в среде аргона его ионы разрывают химические связи, как между атомами кремния, так и между атомами сурьмы и кремния. При разрыве последних не связанных с атомом кремния электрон атома сурьмы нейтрализует бомбардирующий его ион аргона (резонансная нейтрализация [16]). Следствием этого является изменение степени заполнения поверхностных и глубоких уровней, что приводит к формированию на поверхности тонкого слоя, обедненного основными носителями. При полевой эмиссии дрейфующие под действием импульсов анодных напряжений электроны формируют ОПЗ. Вследствие возникающей экранировки внешнего поля пороги автоэмиссии при обработке в плазме аргона увеличиваются, а автоэмиссионные токи по сравнению с обработкой в плазме хладона-14 уменьшаются.

В процессе длительных импульсных воздействий динамическая нейтрализация поверхностных центров захвата осуществляется достаточно быстро и выражается в практически мгновенном выходе на стационарный режим огибающих амплитуд анодных токов уже при длительности импульсов около 10 мкс (см. рис. 3). При плазмохимической обработке кристаллов кремния *n*-типа в среде хладона-14 уменьшение огибающих амплитуд токовых импульсов, наблюдаемое в процессе долговременных импульсных испытаний, обусловлено влиянием суммарного дипольного момента эмиссионной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований импульсных автоэмиссионных характеристик кремниевых катодных структур в электрических полях микросекундной длительности, были выявлены следующие закономерности.

1. С увеличением длительности импульсов сильных электрических полей наблюдается уменьшение напряженностей внешних электрических полей начала полевой эмиссии в многоострийных катодных матрицах на основе кристаллов кремния различных типов проводимостей. В соответствии с представлениями Фаулера и Нордгейма это обусловлено увеличением прозрачности потенциальных барьеров для туннелирующих электронов за счет уменьшения величины барьера либо из-за увеличения собственной энергии электронов.

2. Характер влияния длительностей импульсов на автоэмиссионные токи определяется типом

электропроводности кристаллов кремния и видом химически активных газовых сред, которые использовались при плазмохимической обработке многоострийных катодных матриц. Для катодных матриц на кристаллах кремния *p*-типа, полученных с использованием плазменной обработки в химически нейтральной (аргон) и химически активной газовых средах (хладон-14), увеличение длительностей импульсов приводит к увеличению амплитуд автоэмиссионных токов. Использование хладона-14 при обработке приводит к большей величине и более быстрому увеличению автоэмиссионных токов при увеличении длительностей импульсов. Последнее, возможно, обусловлено уменьшением эффективности кулоновского взаимодействия туннелирующих электронов с дипольными моментами хемосорбированных на поверхности кремния Si–F-комплексов. Отрицательным эффектом от использования хладона-14 является увеличение по сравнению с плазменной обработкой в среде аргона длительности выхода амплитуд автоэмиссионных токов на стационарный режим.

3. Плазменная обработка кристаллов кремния *n*-типа в среде аргона приводит к изменению степени заполнения поверхностных состояний и глубоких энергетических центров. С увеличением длительности импульсов анодных напряжений это способствует дополнительному увеличению ОПЗ, что уменьшает величину автоэмиссионных токов. Динамическая нейтрализация ловушек осуществляется достаточно быстро и выражается в практически мгновенном выходе на стационарный режим огибающих амплитуд анодных напряжений уже при длительности импульсов около 10 мкс.

При плазмохимической обработке кристаллов кремния *n*-типа в среде хладона-14 наблюдается уменьшение огибающих амплитуд анодных импульсов. При увеличении длительности импульсов амплитуды автоэмиссионных токов увеличиваются, а длительности выхода на стационарные режимы уменьшаются.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marcus R.B., Ravi T.S., Gmitter T. et al. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. № 3. P. 236.
2. Velasquez-Garcia L.F., Guerrero S.A., Niu Y., Akinwande A.I. // IEEE Trans. 2011. V. ED-58. № 6. P. 1775.
3. Герасименко Н.Н., Пархоменко Ю.Н. Кремний — материал нанoeлектроники. М.: Техносфера, 2007.

4. Успехи нанотехнологии: электроника, материалы, структуры / Под ред. Дж. Дэвиса, М. Томсона. М.: Техносфера, 2011.
5. *Fowler R.H., Nordheim L.W.* // Proc. Royal Soc. London. A. 1928. V. 119. № 781. P. 173.
6. *Блохинцев Д.И.* Основы квантовой механики. М.: Наука, 1983.
7. *Фурсей Г.Н., Поляков М.А., Кантонистов А.А. и др.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 6. С. 71.
8. *Давидович М.В., Яфаров Р.К.* // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 2. С. 283.
9. *Яфаров Р.К.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 10. С. 1578.
10. *Лобанов В.М., Шешин Е.П.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 9. С. 11.
11. *Forbes R.G., Xanthakis J.P.* // Surf. Interface Anal. 2007. V. 39. P. 139.
12. *Яфаров Р.К.* Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009.
13. *Яфаров Р.К., Шаныгин В.Я.* // ФТП. 2017. Т. 51. № 4. С. 558.
14. *Яфаров Р.К.* // ФТП. 2019. Т. 53. № 1. С. 18.
15. *Яфаров Р.К.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 9. С. 3.
16. *Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др.* Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006.
17. *Яфаров Р.К.* // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 13. С. 68.