

## ЭКЗОЭМИССИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НА РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

© И.В.Крылова, А.Г.Петрухин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия  
(Получена 10 апреля 1995 г. Принята к печати 27 апреля 1995 г.)

Исследована «спонтанная» термостимулированная ( $T = 20 \div 400^\circ\text{C}$ ) эмиссия электронов и ионов (экзоэмиссия) с поверхности кристалла кремния и пористого кремния. Обнаруженные всплески токов экзоэмиссии с травленной поверхности кремния и пористого кремния при охлаждении отнесены к экзотермическим процессам кристаллизации тонкого оксидного слоя на «реальной» поверхности кремния. Всплески экзоэмиссии при нагревании в ходе многократных термоциклических испытаний соотнесены с многообразными структурными фазовыми переходами в модификациях тридимита и кристобалита в тонком оксидном слое. Результаты, полученные для реальной поверхности кремния, сопоставлены с всплесками эмиссионного тока из поверхностного слоя оксида, полученного высокотемпературным окислением кремния.

Формированию оксидного слоя на монокристаллической поверхности кремния посвящено большое число работ. Анализ состояния проблемы, структуры тонких оксидных пленок на «реальной» поверхности и толстых пленок  $\text{SiO}_2$ , образующихся при термическом окислении, дан в [1]. В [2] представлен обзор работ, посвященных изучению элементарных процессов химических взаимодействий атомов и молекул с поверхностью кремния, включая  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , с использованием спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения. Представлены структурные модели начальных стадий формирования образований  $\text{Si-O-Si}$ . Отмечается, что понимание основных принципов химических взаимодействий с применением новых методов исследований поверхности будет способствовать прогрессу технологии производств в области микроэлектроники.

Низкотемпературная ( $77 \div 700\text{ K}$ ) экзоэмиссия электронов и ионов происходит в результате механических (термомеханических), радиационных или химических воздействий на твердое тело и сопровождается релаксацией возбужденных состояний [3,4]. Экзоэмиссия происходит из неглубоких ( $\sim 10\text{ нм}$ ) поверхностных слоев. Всплески эмиссионного

тока, возникающие в ходе нагревания или охлаждения, соответствуют, как правило, фазовым (релаксационным) переходам в твердом теле или в двумерном слое адсорбционных соединений. Экзоэмиссию регистрируют в режиме счета импульсов, и это обеспечивает высокую чувствительность метода, позволяющего фиксировать каждый элементарный акт взаимодействий, приводящий к образованию и эмиссии слабо связанного электрона или иона.

Вопрос об аморфной или кристаллической природе тонкого оксидного слоя на свежесформированной реальной поверхности кремния остается дискуссионным [1]. Ввиду высокой чувствительности методов экзоэмиссии к процессам на поверхности представляет особый интерес исследование структурных фазовых переходов (СФП) в тонких оксидных слоях, формирующихся на кристаллах кремния в процессах технологической обработки.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись кристаллы кремния (*c*-Si) и пористый кремний (*por*-Si, ПК). Пластины *c*-Si марки КДБ-0.1 (100) подвергались травлению в растворе HF : HNO<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>COOH. Пористый кремний получали электрохимическим травлением в течение времени  $t = 10$  мин в 24%-м растворе HF. После промывки в дистиллированной воде и непродолжительного (несколько дней) хранения на воздухе образовалась реальная поверхность кремния [1]. Вторая серия экспериментов проводилась с образцами *c*-Si и *por*-Si, окисленными в атмосфере сухого кислорода при  $T = 750^\circ\text{C}$  ( $t = 30$  мин); толщина оксидного слоя составляла  $\sim 5$  нм.

Экзоэмиссию регистрировали в вакууме при остаточном давлении  $\sim 10^{-3}$  Па вторично-электронным умножителем ВЭУ-6 в импульсном режиме с последующей записью на самопишущем электронном потенциометре. На вход детектора подавали положительный потенциал, так что регистрировались только отрицательные заряды. Образец помещали на подставку из нержавеющей стали, подсоединяющуюся к измерительной камере. Снаружи подставки помещались миниатюрная печка и термопара. В камере вмонтировано кварцевое стекло и электронная пушка, допускающая воздействие на образец ультрафиолетового (УФ) излучения или потока электронов. Для освещения использовалась ртутно-кварцевая лампа ДРТ-230 с набором узкополосных фильтров. После вакуумирования образец нагревали в режиме линейного изменения температуры в интервале  $20 \div 400^\circ\text{C}$  при одновременной регистрации токов эмиссии в ходе нагревания. Скорость повышения температуры составляла 10 град/мин (термостимулированная эмиссия — ТСЭ). Регистрация токов эмиссии осуществлялась и при охлаждении образца.

Для выяснения влияния поверхностного заряда на параметры ТСЭ в специальных экспериментах образцы подвергали действию УФ излучения, приводящему, согласно [5], к зарядению поверхности. Приложение поперечного магнитного поля к зазору между образцом и детектором позволяет идентифицировать электронную или ионную компоненты в потоке отрицательных зарядов.

В настоящее время экспериментами в условиях ультравысокого вакуума твердо установлено, что с атомарно чистой поверхности металлов и элементарных полупроводников экзоэмиссия не происходит [3,4,6]. Все процессы термостимулированной эмиссии из кремния, описанные далее, следует рассматривать с позиций перестройки структуры в тонком слое оксида кремния. Для того чтобы проследить за формированием структуры поверхностного оксидного слоя, проводили циклические испытания нагрев-охлаждение в температурном интервале 20÷400°С.

*Монокристаллический кремний.* На рис. 1 представлены результаты регистрации термостимулированной эмиссии из травленого образца *c*-Si в четырех последовательных циклах испытаний. В первом цикле (нагревание до  $T = 100^\circ\text{C}$ ) эмиссия не происходила. В ходе охлаждения, однако, наблюдался заметный всплеск эмиссионного тока с максимумом при  $T = 55 \div 50^\circ\text{C}$  (кривая 1). Большое число экспериментальных данных, касающихся исследований экзоэмиссии, сопровождающей фазовые переходы, в том числе процессы кристаллизации металлов, сплавов, металлических стекол [7,8] при одновременном проведении дифференциального термического анализа (ДТА) позволяет отнести наблюдаемый нами пик к процессам кристаллизации тонкого оксидного слоя, образовавшегося в результате травления поверхности *c*-Si. Установлено [1], что после травления кристалла Si в стандартном

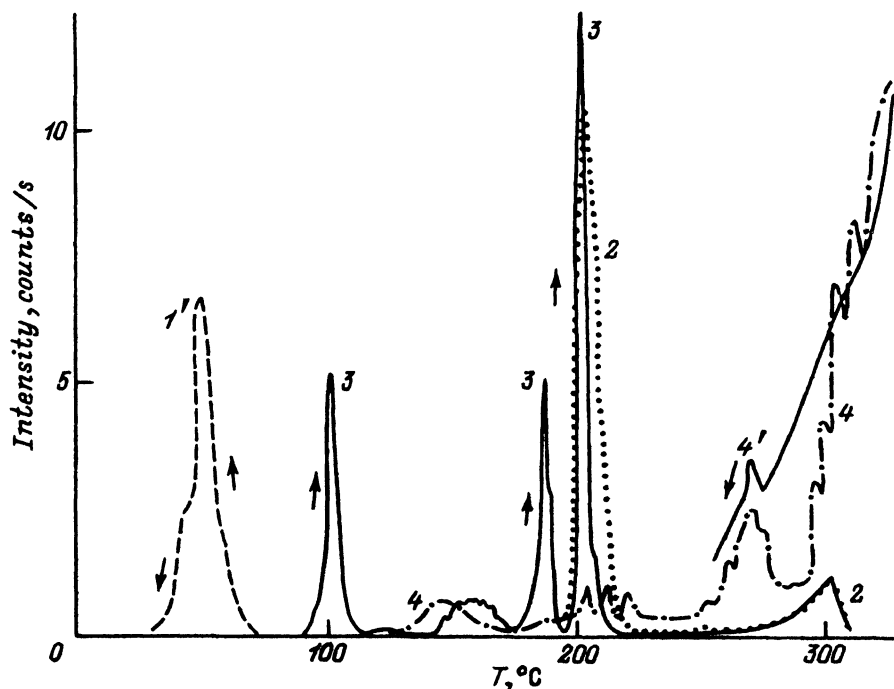


Рис. 1. «Спонтанная» термостимулированная эмиссия с поверхности травленого монокристалла в 4-х циклах испытаний нагрев-охлаждение: 1' — цикл 1, охлаждение; 2-4 — циклы 2-4, нагревание; 4' — цикл 4, охлаждение.

травителе (типа СР), отмывки в дистиллированной воде на воздухе его поверхность покрыта тонкой ( $1 \div 2$  нм) пленкой аморфного  $\text{SiO}_2$ . Не решен, однако, вопрос о том, является ли эта пленка сплошной или имеет островковый характер.

При повторном нагреве (до  $T = 300^\circ\text{C}$ ) наблюдается резкий всплеск эмиссионного тока при  $T = 200^\circ\text{C}$  и широкий максимум небольшой интенсивности в окрестности  $T = 300^\circ\text{C}$  (рис. 1, кривая 2). Отметим, что второму нагреву предшествовало УФ облучение (энергия фотона  $E = 3.4$  эВ, время  $t = 15$  мин), которое по данным измерений контактной разности потенциалов [5] приводит к отрицательному заряджению поверхности. Третий нагрев производили до  $T = 250^\circ\text{C}$  после положительного заряджения поверхности за счет действия УФ излучения,  $E = 4$  эВ. Резкие всплески эмиссионного тока происходили при температурах 105, 185 и  $200^\circ\text{C}$  (кривая 3). После охлаждения и повторного действия УФ излучения ( $E = 4$  эВ) в 4-м цикле испытаний наблюдали небольшие всплески эмиссионного тока при температурах  $155 \div 165$ ,  $230^\circ\text{C}$  и рост интенсивности эмиссии при  $T > 250^\circ\text{C}$ . Кривая нарастания эмиссионного тока имела пилообразный характер с пиками при  $T = 275$ , 300 и  $310^\circ\text{C}$  (кривая 4). При охлаждении всплеск эмиссионного тока наблюдали при  $T \leq 275^\circ\text{C}$ .

Импульсный характер эмиссионного тока на кинетической кривой ТСЭ в виде единичных всплесков свидетельствует, скорее всего, об островковом характере тонкой оксидной пленки на образующейся «реальной» поверхности Si. Многократные термоциклические испытания вызывают дегидратацию поверхности (десорбцию компонентов травителя). Это приводит к снижению низкотемпературной эмиссии, обусловленной в соответствии с физико-химической концепцией [3,4] присутствием поверхностных адсорбционных соединений.

В работе [9] были представлены новые результаты, касающиеся спонтанной экзоэмиссии, сопровождающей фазовые переходы в монокристалле кварца. При проведении 5 циклов нагрев-охлаждение в интервале температур  $20 \div 600^\circ\text{C}$  наблюдался один широкий эмиссионный максимум вблизи  $T = 500^\circ\text{C}$  в процессе нагревания и при  $T = 230^\circ\text{C}$  в процессе охлаждения. Интенсивность ТСЭ понижалась при термоциклировании и в 5-м цикле испытаний достигала фонового значения. Отмечается, что пик при  $T = 500 \div 550^\circ\text{C}$  соответствует температуре фазового перехода  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  в объеме кристалла. Всплески эмиссии при охлаждении в области  $T = 230^\circ\text{C}$  автор относит на счет явлений гистерезиса, характерных для фазового перехода I рода. В цитированной работе найдены корреляции температурных всплесков эмиссионного тока с температурной зависимостью интенсивности рефлексов дифракции медленных электронов (ДМЭ) как при нагревании, так и при охлаждении. Снижение интенсивности рефлексов ДМЭ, как и экзоэмиссии, при термоциклировании, обусловлено, по нашему мнению, явлениями дегидратации и связанной с ними перестройки структуры на поверхности.

При исследовании процессов кристаллизации и СФП в тонкой оксидной пленке на реальной поверхности кремния применение таких методов как ЛТА, ДМЭ и др. встречает значительные трудности. Метод экзоэмиссии на  $5 \div 6$  порядков величины оказывается более чувствительным к поверхностным дефектам, чем известные современные методы анализа структуры и химического состава поверхности ( $\sim 10^9$

монослоя). Ввиду этого пика ТСЭ или эмиссии при охлаждении (кристаллизации), наблюдавшиеся нами при термоциклировании, мы сопоставили с имеющимися литературными данными, касающимися фазовых переходов в модификациях тридимита и кристобалита  $\text{SiO}_2$ .

По рентгенографическим данным — температурной зависимости объема кристаллических решеток — в  $^{[10]}$  в интервале температур  $20 \div 700^\circ\text{C}$  определены температуры СФП для трех основных модификаций тридимита:  $L1-T_0$  (упорядоченного тридимита  $MC$ ),  $L2-T_d$  (разупорядоченного тридимита  $PO_{5/10}$ ) и  $L3-T_0$  (упорядоченного тридимита  $MX-1$ ). В этих модификациях  $\text{SiO}_2$  обнаружены множественные фазовые переходы при температурах  $163, 210, 400^\circ\text{C}$  и дополнительно при  $110 \div 160$  и  $70 \div 105^\circ\text{C}$ . Отмечается, что все фазовые переходы обратимы.

Пики эмиссии, наблюдавшиеся нами во 2-ом и 3-ем циклах испытаний при  $200^\circ\text{C}$  соответствуют по  $^{[10]}$  переходу упорядоченной фазы тридимита  $L1-T_0$  в ромбический тридимит  $H2-T(OC)$  ( $T = 210^\circ\text{C}$ ). Всплески эмиссионного тока при  $T \simeq 100^\circ\text{C}$  (3-й нагрев), при  $T = 155 \div 165^\circ\text{C}$  (нагревы в циклах  $3 \div 4$ ) отвечают СФП упорядоченных тридимитов  $L1-T_0(MC)$  и  $L3-T_0(MX-1)$  в ромбическую модификацию  $H4-T(OP)$  ( $T = 110 \div 160^\circ\text{C}$ ). В 4-м цикле испытаний наблюдается всплеск эмиссионного тока в ходе нагревания и охлаждения при  $T = 275 \div 300^\circ\text{C}$ , т.е. при температуре перехода  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  в фазе кристобалита (кривая 4).

Анализ показывает, что наиболее интенсивный и часто повторяющийся пик ТСЭ при нагревании в ходе формирования оксидного слоя при термоциклических испытаниях расположен при  $T \simeq 200^\circ\text{C}$  и соответствует кристаллизации  $\text{SiO}_2$  с образованием ромбической фазы тридимита. Следует отметить, что отрицательный или положительный заряд, создаваемый на поверхности действием УФ излучения (рис. 1, кривые ТСЭ 2 и 3, 4 соответственно), не влияет на интенсивность и температурное положение эмиссионных всплесков. Найденные закономерности не подтверждают концепцию экзоэмиссии, основанную на ускорении экзоэлектронов, освобождающихся с объемных ловушек, во внутренних электрических полях поверхностного диэлектрического слоя  $^{[11,12]}$ .

**Пористый кремний.** Для образца ПК было проведено четыре цикла испытаний нагрев-охлаждение. Результаты представлены на рис. 2. В первом цикле испытаний (кривая 1) при нагреве до  $100^\circ\text{C}$ , как и в случае  $c\text{-Si}$ , наблюдается слабый пик эмиссии при охлаждении вблизи  $T = 75^\circ\text{C}$ , характеризующий, по нашим данным, процессы кристаллизации в фазе тридимита. Этот пик воспроизводится при охлаждении во всех последующих циклах испытаний. Во втором цикле (кривая 2) при нагревании до  $T = 300^\circ\text{C}$  (после образования положительного заряда на поверхности в соответствии с  $^{[5]}$ ) небольшие всплески эмиссионного тока происходят в области  $T = 200 \div 210^\circ\text{C}$ , где наблюдается наиболее устойчивый пик ТСЭ и для  $c\text{-Si}$ . Наиболее интенсивный и четко выраженный пик ТСЭ для ПК проявляется при  $T = 275^\circ\text{C}$ , т.е. в области температуры перехода  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  в фазе кристобалита. Он на 2 порядка величины превосходит по интенсивности соответствующий пик для  $c\text{-Si}$ . Ему соответствует пик, наблюдаемый в процессе охлаждения при  $T = 240^\circ\text{C}$ , проявляющийся в циклах  $2 \div 4$  испытаний. Установлено, что более 50% эмиттированных при этой температуре зарядов составляют отрицательные ионы. После термовакуумной обработки ( $200^\circ\text{C}$ , 2 ч) в

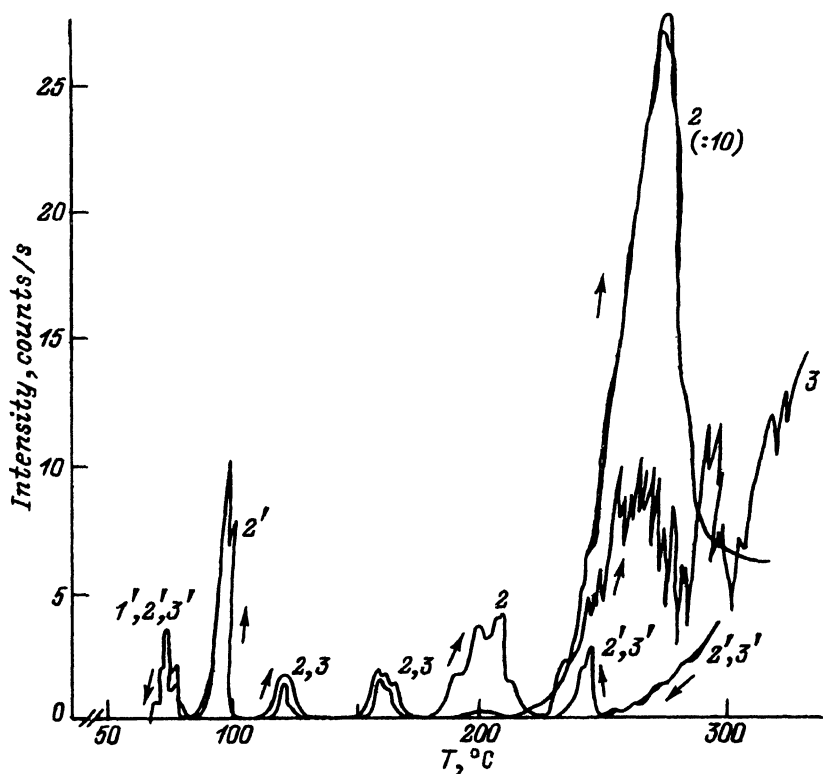


Рис. 2. Спонтанная термостимулированная эмиссия с поверхности образца пористого кремния в 3-х циклах испытаний нагрев-охлаждение: 1' — цикл 1, охлаждение; 2, 3 — циклы 2, 3, нагревание; 4', 3' — циклы 2, 3, охлаждение.

3-м цикле испытаний интенсивность пика ТСЭ при  $T = 250 \div 280^\circ\text{C}$  снижается на порядок величины, однако всплески эмиссионного тока при охлаждении в области  $240^\circ\text{C}$ , а также при температурах  $120, 90$  и  $75^\circ\text{C}$ , соответствующие СФП в фазе тридимита, сохраняются.

Следует заметить, что в 3-м и 4-м циклах испытаний в области фазового перехода  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  в кристобалите наблюдаются резкие флуктуации токов эмиссии (рис. 2, кривая 3). Пилообразный характер кривых ТСЭ является следствием микропробоев в тонких порах, содержащих разноименно заряженные микрообласти. Эффекты флуктуаций токов экзоэмиссии подтверждают тезис о том, что материал между порами обеднен носителями заряда, так что ток протекает только между кончиками поры (явления пробоя, см. [13]).

Анализ проведенных данных показывает, что спонтанная низкотемпературная эмиссия зарядов — электронов и ионов — с реальной поверхности кристаллического и пористого кремния происходит при температурах структурных фазовых переходов в кристаллизующемся тонком оксидном слое, обусловлена присутствием адсорбированных слоев воды и, возможно, ионов  $\text{F}^-$ . Высказанное положение подтверждается наличием ионной компоненты в сумме эмиттированных зарядов и снижением эмиссионной способности при термовакуумной обработке вплоть до ее исчезновения в исследованном температурном интервале.

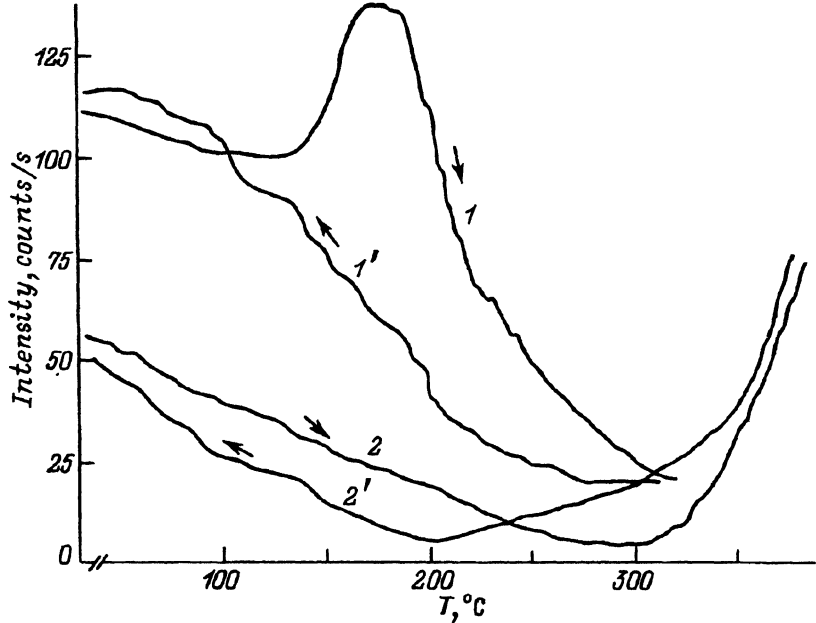


Рис. 3. Фототермостимулированная эмиссия в ходе нагревания (1, 2) и последующего охлаждения (1', 2') с поверхности кристалла кремния (1, 1') и пористого кремния (2, 2').

**Фототермостимулированная эмиссия.** В большинстве работ по экзоэмиссии, сопровождающей фазовые переходы в металлах и сплавах, отмечается необходимость в ходе нагрева фотостимуляции (УФ облучение), роль которой не выяснена. В нашем случае свежетравленной поверхности кремния (*c-Si* и *por-Si*) ТСЭ при фазовых переходах проявляется без фотостимуляции и обусловлена присутствием адсорбированных слоев. После их удаления термовакуумной обработкой и исчезновения ТСЭ мы провели эксперименты по фототермостимулированной эмиссии (ФТСЭ) при действии в ходе нагрева УФ излучения,  $E = 3.4$  эВ. Результаты для *c-Si* и *por-Si* приведены на рис. 3. Для *c-Si* (кривая 1) в ходе нагревания проявляется один широкий максимум с центром при  $T = 175^\circ\text{C}$ , соответствующий СФП в разупорядоченной фазе тридимита [10]. Отмечается [10], что при фазовых переходах в тридимите вблизи 160, 110 и  $70^\circ\text{C}$  наблюдается гистерезис. Из рис. 3 (кривая 1') следует, что ФТСЭ при охлаждении *c-Si* также имеет гистерезис при  $T \leq 110^\circ\text{C}$ . Изломы на кривой 1' соответствуют множественным фазовым переходам в тридимите.

Ход кривых ФТСЭ для *por-Si* отличается от описанных выше для *c-Si* (рис. 3, кривые 2, 2'). Фазовые переходы в тридимите здесь не проявляются, но выше температуры превращения  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  в фазе кристобалита сопровождаются ростом ФСЭ. Явления гистерезиса здесь также четко выражены.

В [14] рассматривается стабильность поверхностных соединений силиксена ( $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ ) и ПК в ходе термического отжига при одновременном интенсивном освещении. Установлено, что при  $T \geq 300^\circ\text{C}$  эти воздействия индуцируют СФП плоскостной структуры Si в структуру

колец  $\text{Si}_6$ . По нашим данным, этот процесс приводит к увеличению интенсивности ФТСЭ. При  $T > 300^\circ\text{C}$  освещение способствует эффузии водорода. Экзотермические процессы химического взаимодействия  $\text{H}$  с оксидной пленкой приводят к увеличению интенсивности ФТСЭ. При охлаждении в температурном интервале  $400 \div 260^\circ\text{C}$  проявляется гистерезис, свидетельствующий о наличии СФП в поверхностном слое ПК.

*Оксисленный кристаллический и пористый кремний, термостимулированная эмиссия*

*а. Кристаллический кремний.* Выше (рис.1) было показано, что экзотермические процессы кристаллизации тонкого оксидного слоя на реальной поверхности кремния при охлаждении от  $100^\circ\text{C}$  сопровождаются появлением максимума экзоэмиссии при  $T = 55 \div 50^\circ\text{C}$ . Сделанное заключение подтверждается результатами, полученными для  $c\text{-Si}$ , подвергнутого высокотемпературному окислению. Результаты представлены на рис. 4. После нагрева до  $T = 100^\circ\text{C}$  охлаждение также сопровождается всплеском эмиссионного тока в интервале температур  $80 \div 40^\circ\text{C}$  (кривая  $1'$ ). В последующих двух циклах испытаний при нагреве проявляются пики ТСЭ при  $T = 50 \div 100^\circ\text{C}$ , соответствующие структурному фазовому переходу тридимита в ромбическую фазу  $\text{H5-T}_0$  (кривые  $2, 3$ ). Из остальных множественных описанных пиков при нагревании проявляются наиболее устойчивые при  $T \approx 200^\circ\text{C}$ , соответствующие переходу в ромбическую фазу тридимита  $\text{H2-T}(\text{OC})$ .

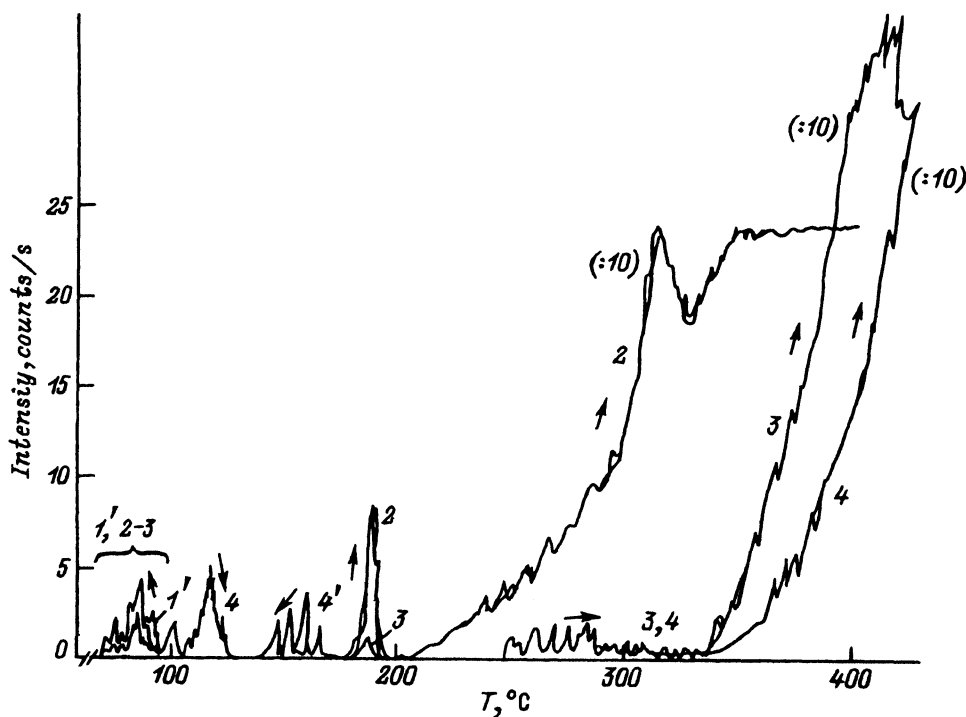
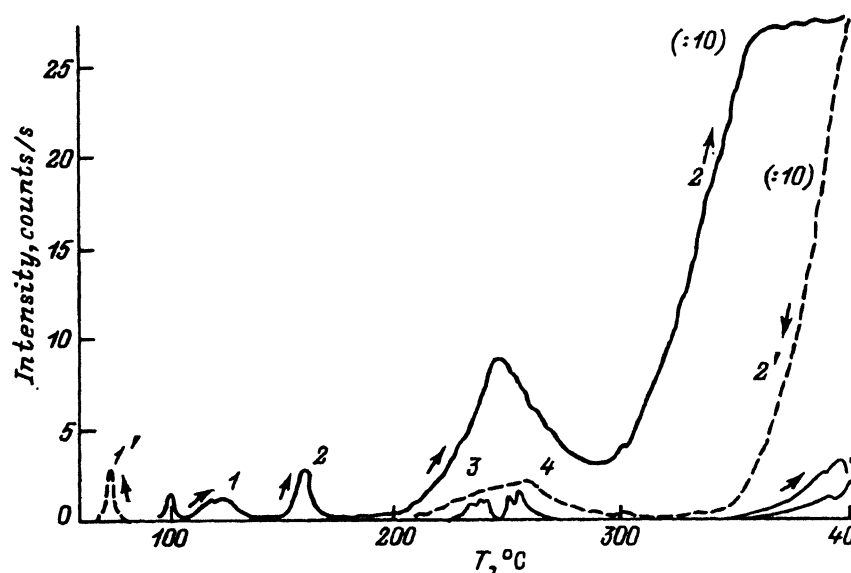


Рис. 4. Спонтанная термостимулированная эмиссия с поверхности окисленного кристалла кремния в 4-х циклах испытаний:  $1', 4'$  — циклы 1, 4, охлаждение;  $2-4$  — циклы 2-4, нагревание.



Приложение поперечного магнитного поля показало, что при проведении многократных циклов нагрев–охлаждение испускаются отрицательные ионы. Термостимулированная ионная эмиссия не исчезла и после прогрева образца при  $400^{\circ}\text{C}$  (в течение 40 мин), приводящего к удалению основного количества поглощенного кислорода. После проявления небольшого пика при  $T = 120^{\circ}\text{C}$  монотонный рост эмиссии начинается при  $T \geq 340^{\circ}\text{C}$  (кривая 4). При этом эмиссия приобретает импульсный характер микропробоев, обусловленный, по-видимому, частичным удалением электрически активных доноров в обогащенном кислородом поверхностном слое кремния, образующих центры рекомбинации «новые доноры» — кластеры кислорода  $[\text{O}_2^-]$ . Источниками микропробоев могут являться образующиеся при этом локальные знакопеременные электрические поля.

**б. Пористый кремний.** Для окисленного пористого кремния результаты регистрации ТСЭ при термоциклических испытаниях приведены на рис. 5. В первом цикле испытаний (кривая 1'), как и во всех предыдущих случаях, наблюдался небольшой всплеск эмиссии при охлаждении в области  $T = 50^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 1, 2, 4). Во втором цикле испытаний (рис. 5, кривая 2) при нагревании до  $400^{\circ}\text{C}$  проявляется максимум ТСЭ при  $T = 240 \div 260^{\circ}\text{C}$ , которому отвечает и максимум при охлаждении в этом же температурном интервале. Установлено, что происходит эмиссия отрицательных ионов. Этот максимум можно отнести к фазовому переходу  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  кристобалита ( $230 \div 270^{\circ}\text{C}$ ). Дальнейший рост интенсивности эмиссии при  $T > 300^{\circ}\text{C}$  и «плато» в температурном интервале  $340 \div 400^{\circ}\text{C}$ , совпадающие с соответствующей формой кривой для образца окисленного *c*-Si (рис. 4), можно отнести к медленным процессам десорбции отрицательно заряженного кислорода. Вопрос о том, эмиттируются ли при этом отрицательно заряженные молекулы  $\text{O}_2^-$ , атомы  $\text{O}^-$  или кислородные кластеры  $\text{O}_n^-$ , может быть решен при



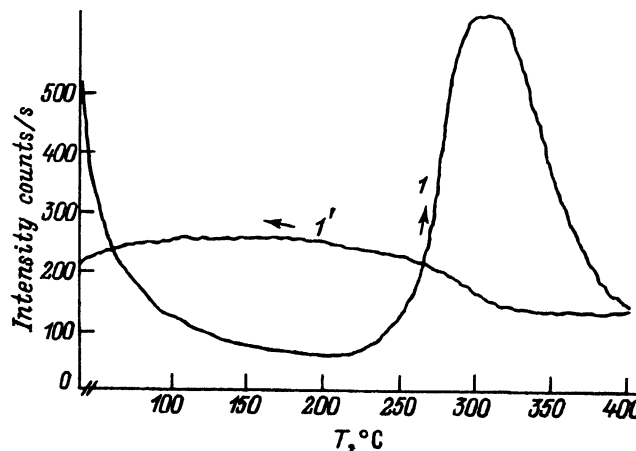
**Рис. 5.** Спонтанная термостимулированная эмиссия с поверхности окисленного образца пористого кремния в 4-х циклах испытаний: 1, 1' — нагревание до  $100^{\circ}\text{C}$  и охлаждение в цикле 1; 2, 2' — нагревание и охлаждение в цикле 2; 3, 4 — нагревание в циклах 3 и 4.

последующих масс-спектрометрических исследованиях. За счет эмиссии заряженного кислорода в ходе термодиклирования и термовакуумной обработки ( $T = 400^{\circ}\text{C}$ ) интенсивность эмиссии резко снижается. Наблюдаемые небольшие всплески эмиссионного тока в процессе последующего нагрева при температурах  $110$  и  $160^{\circ}\text{C}$  соответствуют СФП в фазе тридимита (переходы  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ,  $\beta \rightleftharpoons \beta$ ), а при температуре  $230 \div 270^{\circ}\text{C}$  — переходы  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  в фазе кристобалита. Как и в случае образца окисленного *c*-Si, после термовакуумной обработки кривая ТСЭ имела импульсный характер типа микропробоев.

*Окисленный кристаллический и пористый кремний,  
фототермостимулированная эмиссия*

*а. Кристаллический кремний.* Результаты регистрации ФТСЭ для окисленного образца *c*-Si приведены на рис. 6. Сопоставление температурных зависимостей фотоэмиссии для свежетравленной поверхности кристалла кремния (рис. 3) и подвергнутой высокотемпературному окислению (рис. 6) дает более четкое представление об основных СФП на поверхности кремния. Для реальной поверхности (рис. 3) основной максимум ФТСЭ при нагревании (температура максимума  $T = 160 \div 190^{\circ}\text{C}$ ), а также гистерезис при охлаждении ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ) соответствуют СФП в фазе тридимита. Для окисленного *c*-Si (слой оксида  $\sim 5$  нм) подъем кривой ФТСЭ происходит при  $T \geq 270^{\circ}\text{C}$ , и основной максимум интенсивности расположен вблизи  $T = 310^{\circ}\text{C}$ . При этой же температуре происходит нарастание интенсивности эмиссии в ходе охлаждения (явление гистерезиса). В этом случае, по-видимому, преобладают СФП в структуре кристобалита ( $\alpha \rightleftharpoons \beta$ , кристобалит).

Фототермостимулированная эмиссия (допороговый фотоэффект) представляет нестационарную эмиссию электронов, которая в зависимости от предыстории образца (наличие адсорбционных соединений разной природы, оксидов), может иметь при постоянной температуре спадающий или нарастающий во времени ход. В соответствии с развиваемыми одним из авторов представлениями о физико-химической при-



**Рис. 6.** Фототермостимулированная эмиссия с поверхности окисленного кристалла кремния при нагревании (1) и охлаждения (1').

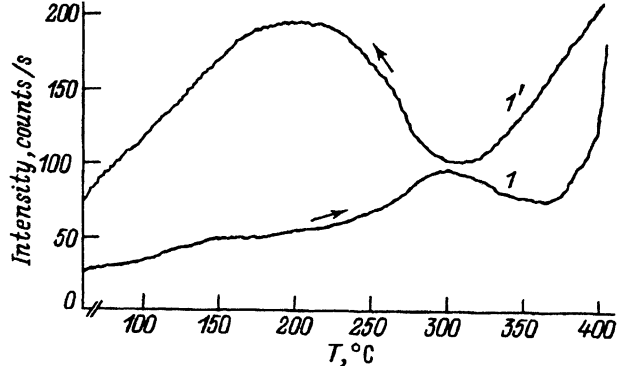


Рис. 7. Фототермостимулированная эмиссия с поверхности образца окисленного пористого кремния при нагревании (1) и охлаждении (1').

роде экзоэмиссии [3,4] спадающий или нарастающий характер кинетических кривых связан с процессами фотодесорбции, фотосорбции (образование новых центров эмиссии) или фотодеструкции (фотолиз) поверхностных соединений. Нарастание интенсивности фотоэмиссии с увеличением температуры, по нашим представлениям (см. также [14]), связано с процессами фотохимического разложения поверхностных соединений (в данном случае, возможно, мостиков Si-O-Si и др.). Эти процессы существенно активизируются при температурах СФП, где увеличивается подвижность элементов структуры.

б. *Пористый кремний.* Для окисленного ПК (рис. 7) температурное положение широких максимумов ФТСЭ при  $280 \div 320^\circ\text{C}$  совпадает с представленным на рис. 6 максимумом для окисленного образца *c*-Si. Здесь, однако, более четко выражен широкий максимум (при охлаждении гистерезис) при  $T = 200 \div 220^\circ\text{C}$ , соответствующий СФП моноклинного тридимита в ромбический, а также рост эмиссии к  $T = 400^\circ\text{C}$ , соответствующий переходу в гексагональный тридимит.

Подчеркнем еще раз, что регистрация фототермостимулированной эмиссии производилась с поверхности образцов, обезгаженных при многократных термоциклических испытаниях и термовакуумной обработке при  $400^\circ\text{C}$ .

## Заключение

Проведенное исследование термостимулированной экзоэмиссии при термоциклических испытаниях с реальной поверхности кристаллического и пористого кремния показало возможность изучения формирования тонкого оксидного слоя на стадиях технологической обработки. Температуры всплесков эмиссионного тока в ходе нагревания и охлаждения совпадают с температурами структурных фазовых переходов в фазах тридимита и кристобалита, установленных методами рентгеноструктурного анализа для порошкообразных образцов  $\text{SiO}_2$  [10]. Сделанный вывод подтверждается результатами термоциклических испытаний в том же режиме образцов кремния, подвергнутых высокотемпературному окислению и содержащих оксидную пленку толщиной  $\sim 5$  нм. Вследствие перестройки структуры при фазовых переходах увеличивается вероятность десорбции (эмиссии отрицательных

ионов) компонент травителя или поглощенного при окислении кислорода. Это приводит к резкому снижению эмиссионной способности образцов вплоть до ее исчезновения (см. также [9]). УФ облучение при нагревании образцов вызывает процессы фотохимического разложения поверхностной двумерной фазы, сопровождающиеся эмиссией зарядов, вероятность которой увеличивается при температурах фазовых переходов.

### Список литературы

- [1] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [2] J. Yoshinobu, S.J. Tanaka, M. Nishijima. *Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, pt. 1, N 3A, 1171 (1993).
- [3] И.В. Крылова. *Успехи химии*, **55**, 2138 (1976).
- [4] И.В. Крылова. *Химическая электроника* (М., МГУ, 1993).
- [5] А.В. Петров, А.Г. Петрухин. *ФТП*, **28**, 82 (1994).
- [6] J. Drenkhan, H. Gross, M. Glaefeke. *Phys. St. Sol. (a)*, **2**, K20, K51 (1970).
- [7] T. Gorecki. *Latin. Amer. J. Met. Mater.*, **7**, 3 (1987).
- [8] T. Gorecki. *Proc. 9th Int. Symp. on Exoelectr. Emiss. and Appl.* (Wroclaw, Poland, 1988) v. 2, p. 303.
- [9] F. Zazepina. *Abstracts 11th Int. Symp. on Exoelectr. Emiss. and Appl.* (Glucolazy, Poland, 1994) p. 37.
- [10] H. Graetsch, O.W. Florke. *Z. Kristallogr.*, **95**, N 1-2, 31 (1991).
- [11] H. Glaefeke. *Thermally Stimulated Relaxations in Solids*, ed. by P. Braunlich (Springer-Verlag, 1979).
- [12] В.С. Кортов, В.Г. Исаков. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **46**, 1401 (1982).
- [13] R.Z. Smith, S.D. Collins. *J. Appl. Phys.*, **71**, N 8, R1 (1992).
- [14] *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (F)*, **283** (1992).
- [15] A. Ourmazd, W. Schroter, A. Bourret. *J. Appl. Phys.*, **56**, 565 (1984).
- [16] K.D. Glinchuk, N.M. Litovchenko, V.Yu. Ptitsin. *Phys. St. Sol. (a)*, **93**, 565 (1986).
- [17] Б.А. Андреев, В.Г. Голубев, В.В. Емцев, Г.И. Кропотов, Г.А. Оганесян, К. Шмальц. *ФТП*, **27**, 567 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

## Exoemission and phase transitions on the reel surface of crystalline and porous silicon

*I.V. Krylova, A.G. Petrukhin*

M.V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow

A study has been made of the spontaneous thermostimulated ( $T = 20\div 400^\circ\text{C}$ ) emission of electrons and ions (exoemission) from silicon crystals and porous silicon. Observed splashes of exoelectron currents from the etched surface of silicon and porous silicon during the cooling stage are attributed to exothermal crystallization processes in a thin oxide layer upon the «real» surface of silicon. Exoemission splashes at the heating stage under repeated heating-cooling of the tests are likely the consequence of a variety of structural phase transitions in modifications of tridimite and crystoballite in the thin oxide layer. Data obtained for the real surface of silicon is compared with exoemission current splashes from surface oxide that was fabricated by a high temperature oxidation of silicon.