

06;11;13

Влияние поверхностной нейтрализации активной примеси на автоэмиссионные свойства кристаллов кремния *p*-типа

© Р.К. Яфаров

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

Поступило в Редакцию 28 июня 2017 г.

Исследованы корреляционные закономерности изменений структурно-фазового состава, морфологических и автоэмиссионных характеристик поверхностно структурированных кремниевых пластин дырочного типа проводимости ориентации (100) при их ступенчатой высокодозной ионно-лучевой обработке углеродом. Показано, что ступенчатая имплантация уменьшает пороги автоэмиссии и способствует увеличению максимальных плотностей автоэмиссионных токов более чем на два порядка. Рассмотрены физико-химические механизмы, ответственные за модификацию приповерхностных свойств кремниевых структур при ионной имплантации углерода.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.24.45346.16937

Недостатками полевых источников электронов на основе кремния являются высокая чувствительность к состоянию поверхности и низкие плотности автоэмиссионных токов, которые, как правило, находятся в интервале $50\text{--}150\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [1]. Такие плотности токов удовлетворяют требованиям использования чисто кремниевых автоэмиссионных катодов в области FED (field emission displays — дисплеев с полевыми эмиттерами). Однако этого не достаточно для создания, например, вакуумных полевых транзисторов с высокой выходной мощностью. Большой интерес вызывают также исследования, направленные на создание фотопольевых детекторов на основе кремния *p*-типа, 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 [2].

Перспективным направлением исследований по созданию высоко-точных источников электронов является получение катодных матриц путем имплантации ионов углерода в кремниевые подложки. Облучение ионами с различными энергиями, при которых модифицируются свойства подложки на разных глубинах, дает возможность гибко управлять распределением в ней фазовых составов и связанными с ними электрофизическими свойствами.

Цель настоящей работы — исследовать влияние структурирования поверхности и ступенчатой высокодозной ионно-лучевой обработки углеродом приповерхностных областей пластин Si (100) дырочного типа проводимости на их автоэмиссионные свойства.

Структурирование поверхности кремния осуществлялось путем осаждения островковых углеродных масочных покрытий в микроволновой плазме паров этанола на кристаллы кремния КДБ (0.01–0.02) с естественным оксидным покрытием с последующим высокоанизотропным плазмохимическим травлением в плазме хладона-14 по методике, изложенной в [3]. Имплантация проводилась на установке с импульсным источником ионов „Радуга-3М“. После базового высокодозного облучения однозарядными ионами C^+ с дозой $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ и энергией 80 keV поверхностно-структурированных кристаллов кремния часть из них подвергалась дополнительной ионной имплантации углеродом с энергией 30 keV при дозе $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Для анализа морфологии и фазового состава ионно-имплантированных кремниевых пластин были использованы методы атомно-силовой и конфокальной рамановской микроскопии/спектроскопии. Исследования автоэмиссионных свойств осуществлялись в условиях высокого вакуума (10^{-6} Pa) на диодной структуре, способной изменять расстояние между электродами с точностью до 1 μm .

На рис. 1 приведены спектры рамановского рассеяния кристаллов кремния, облученных ионами C^+ с различными дозами при 80 keV, до и после дополнительного облучения с дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ при 30 keV. После базовой и дополнительной имплантации в спектрах рамановского рассеяния проявляются широкие линии, которые представлены аморфными фазами кремния (полоса рассеяния с максимумом при 480 cm^{-1}), углерода (полосы G (при 1350 cm^{-1}) и D (при 1585 cm^{-1}) рамановского рассеяния на sp^2 - и sp^3 -связях в аморфном углероде), а также карбида кремния (полоса рассеяния при 740 cm^{-1}). С увеличением дозы имплантированных ионов уменьшается доля аморфного кремния

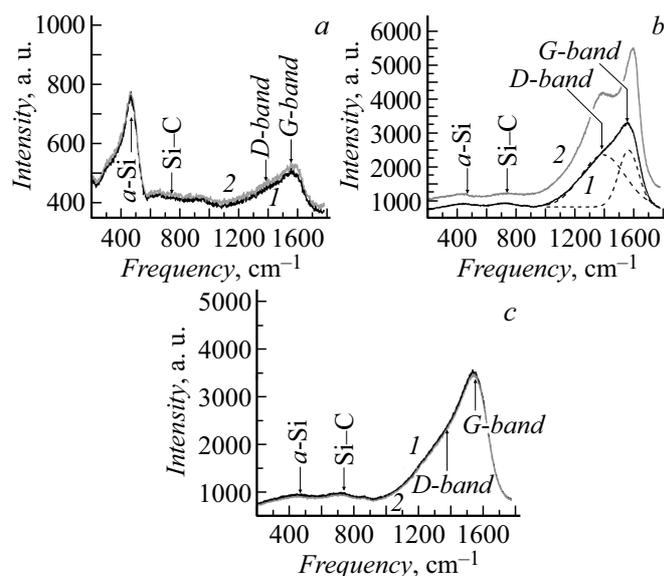


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния образцов кремния, облученных ионами C^+ с дозами $1 \cdot 10^{17}$ (a), $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (b,c) при 80 keV, до (a,b) и после (c) дополнительного облучения с дозой $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ при 30 keV. Различные кривые соответствуют разным точкам поверхности: 1 — вне выступа; 2 — в выступе. Штриховыми линиями показано разложение одного экспериментального спектра на гауссовы линии.

и увеличивается доля углеродных фаз преимущественно за счет образования фаз алмазоподобного углерода. Изменения фазового состава более интенсивно происходят в выступах на поверхности кремния (рис. 1, a, b).

На рис. 2 приведены зависимости от дозы облучения ионами углерода с энергией 80 keV максимальных плотностей токов полевой эмиссии электронов, полученные в стационарном режиме измерения на исходных (безострийных — „гладких“) и поверхностно-структурированных с использованием островковых углеродных покрытий пластинах кремния p -типа. При дозе $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ для пластин со структурированной поверхностью увеличение максимальной плотности тока по сравнению

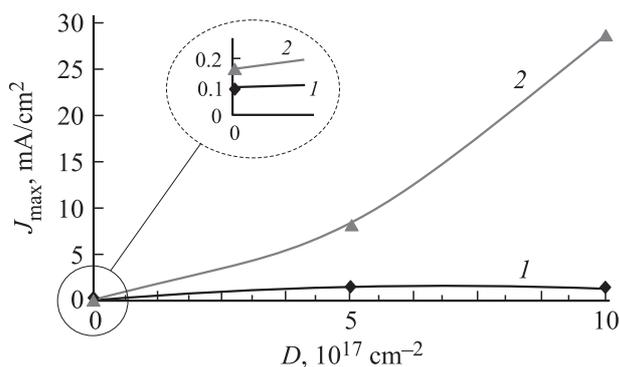


Рис. 2. Зависимости от дозы облучения ионами C^+ максимальных плотностей токов полевой эмиссии электронов на исходных („гладких“) (1) и поверхностно-структурированных (2) пластинах кремния (100) p -типа. На вставке — значения максимальных плотностей автоэмиссионных токов на „гладких“ (1) и поверхностно-структурированных (2) пластинах кремния в отсутствие облучения.

с таковой для облученных ионами углерода с той же дозой кристаллов кремния с неструктурированной поверхностью составляет более одного, а по сравнению с величиной для необлученных кристаллов кремния — более двух порядков величины.

При дополнительном ионном облучении формы рамановских спектров изменяются, а общее количество углеродных фаз продолжает увеличиваться (рис 1, с). Для получения количественной зависимости соотношения sp^3 - и sp^2 -связей от дозы углерода проведено разложение „углеродной“ полосы рамановского рассеяния в диапазоне частот $1000\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ на гауссовы компоненты, соответствующие полосам G и D . Относительный вклад полос G и D определялся исходя из соотношения их интегральных интенсивностей. Из полученных спектров выделены следующие закономерности. Четкой зависимости соотношения интенсивностей линий D и G от дозы для гладких участков имплантированной поверхности не просматривается: доля алмазоподобной фазы вне микровыступов составляет $60\text{--}65\%$. При максимальной дозе наблюдаются изменение соотношения концентраций связей sp^3 и sp^2 в пользу первых и признаки кристаллизации в областях

Электрофизические характеристики поверхностно-структурированных кремниевых пластин p -типа проводимости после глубинной и поверхностной высокодозных имплантаций ионов углерода

Доза C^+ , 10^{17} cm^{-2}	Энергия ионов, keV	Порог авто- эмиссии, $V/\mu\text{m}$	Макси- мальная плотность тока, mA/cm^2	Высота выступов, nm	Поверх- ностная плотность выступов, 10^{10} cm^{-2}	Удельная электропро- водность
10	80	80	28.6	6.4	4.9	$91 \text{ mS} \cdot \square$
10 + 5	80 + 30	63	28.6	7.4	5.8	$0.7 \mu\text{S} \cdot \square$

микровыступов рельефа. Это выражается в обострении линий D и G , которое свидетельствует об упорядочении структуры соответствующих фаз. Дополнительная имплантация C^+ с низкой энергией приводит к разупорядочению структуры.

В таблице приведены морфологические и автоэмиссионные характеристики, а также удельная электропроводность поверхностно-структурированных кремниевых пластин p -типа проводимости после глубинной и поверхностной высокодозных имплантаций ионов углерода. Из анализа данных таблицы видно, что дополнительная низкоэнергетическая имплантация ионов углерода в поверхностно-структурированные пластины кремния уменьшает пороги автоэмиссии. Максимальные плотности автоэмиссионных токов не изменяются. Удельная поверхностная электропроводность пластин после дополнительной низкоэнергетической имплантации ионов углерода уменьшается более чем на пять порядков. Высоты и поверхностные плотности выступов после дополнительной имплантации увеличиваются.

Полученные экспериментальные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Характерными свойствами высокодозной ионной имплантации наряду с возможностью управления профилем распределения внедренных ионов по глубине подложки являются формирование в мишени дефектов, распыление поверхностных атомов и ранее имплантированных ионов примеси, а также вторичная электронная эмиссия, при которой ионы выбивают из мишени электроны с малой энергией. Кроме того, особенностью ионного облучения, имеющей

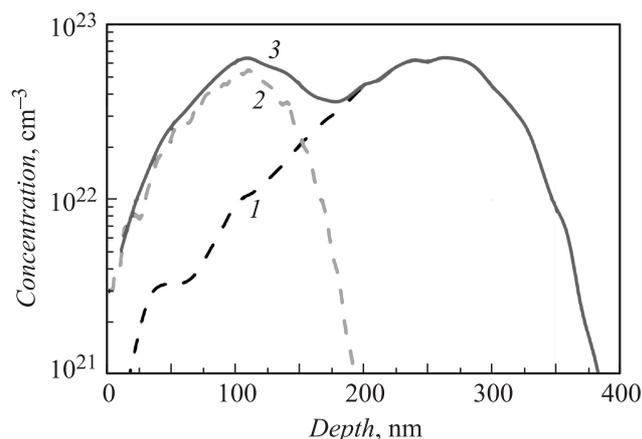


Рис. 3. Расчетные распределения в Si ионов C^+ , имплантированных с различными энергиями и дозами: 1 — 80 keV при дозе $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, 2 — 30 keV при дозе $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 3 — суммарный профиль распределения без учета ионного распыления.

важное значение для работы выхода электронов, является возможность формирования на поверхности мишени положительного заряда [4].

На рис. 3 приведены результаты компьютерного расчета профилей распределения внедренной примеси по глубине кремниевой мишени при высокодозной ступенчатой имплантации ионов углерода. Видно, что с увеличением энергии ионов глубина модифицированного слоя увеличивается. При этом возрастает „завал“ (уменьшение) концентрации дефектов у поверхности. Согласно оценкам, при энергии ионов углерода 80 keV глубина их сосредоточения в приповерхностном слое кристаллов кремния составляет (без учета распыления) 350–400 nm. Концентрация внедренных атомов углерода на этом расстоянии от поверхности при дозе $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ составляет $\sim 6.4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Этого достаточно для формирования углеродных фаз, в том числе стехиометрического карбида кремния SiC [5] (концентрация атомов в кристалле Si составляет $5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Распределение радиационных дефектов в мишени повторяет распределение внедренных ионов примеси с тем отличием, что спад их концентрации по направлению к поверхности

происходит более медленно. Образующийся при энергии ионов 80 keV в глубине аморфный кремний, а также SiC и sp^3 -диэлектрические фазы увеличивают сопротивление во внутренних слоях пластин кремния. Это предотвращает переход к взрывной автоэмиссии и способствует обнаруженному увеличению более чем на два порядка максимальной плотности автоэмиссионных токов после высокодозной ионной имплантации углерода по сравнению с таковой для необлученных кристаллов кремния.

Дополнительная низкоэнергетическая имплантация позволяет приблизить максимум концентрации имплантированного углерода и возникающих дефектов к поверхности кристаллов до 80–100 nm (рис. 3, кривая 2). Кроме того, при учете ионного распыления приповерхностных слоев при дозах $5 \cdot 10^{17}$ и $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, толщины которых, согласно оценкам, составляют 40 и 100 nm соответственно, должно обеспечиваться более равномерное распределение углеродных фаз по глубине образца и практически полное отсутствие „завала“ концентрации точечных дефектов у поверхности. При высокодозной ионной имплантации углерода в пластины кремния p -типа такими точечными дефектами в первую очередь становятся междоузельные атомы бора, которые первоначально находились в узлах кристаллической решетки кремния. Это обусловлено близкими значениями масс атомов бора и углерода. Благодаря этому коэффициент аккомодации, характеризующий эффективность передачи энергии ускоренного иона углерода атому бора, близок к единице. При этом выбитые из узлов кристаллической решетки кремния электрически активные атомы бора замещаются электрически нейтральной для кремния примесью углерода. Результатом этого являются дальнейшее развитие морфологии поверхности, которое выражается в увеличении высоты и поверхностной плотности выступов, резкое уменьшение удельной электропроводности структурированной поверхности кремния, которая приближается к собственной электропроводности полупроводника, а также возникновение в поверхностном слое положительного заряда, связанного с отсутствием электрона у имплантированного иона углерода. Образующийся таким образом положительный заряд на поверхности уменьшает работу выхода электронов и способствует тем самым уменьшению порога начала автоэмиссии (см. таблицу). Кроме того, за счет дезактивирования атомов бора в кристаллической решетке приповерхностной области кремния уровень Ферми в этой области смещается в сторону дна

зоны проводимости. Это приводит к обогащению (по сравнению с необлученным кремнием) приповерхностной области электронами. Благодаря этому, несмотря на уменьшение удельной электропроводности приповерхностной области, максимальные плотности автоэмиссионных токов на поверхностно-структурированных пластинах кремния *p*-типа практически не изменяются.

Ступенчатая ионная имплантация атомов углерода в поверхностно-структурированные с использованием нелитографических углеродных масочных покрытий пластины кремния *p*-типа позволяет уменьшить пороги начала автоэмиссии и увеличить плотности максимальных автоэмиссионных токов по сравнению с характерными для эмиттерных решеток, изготовленных с использованием традиционных микротехнологий, более чем на два порядка.

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

Список литературы

- [1] *Velásquez-García L.F., Guerrero S., Niu Y., Akinwande A.I.* // IEEE Trans. Electron Dev. 2011. V. 58. Iss. 6. P. 1783–1791.
- [2] *Гуляев Ю.В., Абаньшин Н.П., Горфинкель Б.И., Морев С.П., Резчиков А.Ф., Сеницын Н.И., Якунин А.Н.* // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 11. С. 63–70.
- [3] *Яфаров Р.К., Шаныгин В.Я.* // ФТП. 2017. Т. 51. В. 4. С. 558–562.
- [4] *Технология СБИС / Под ред. С. Зи. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. Кн. 1. 404 с.*
- [5] *Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Валитова И.В., Дмитриева Е.А., Жумагалулы Д., Шиленко Е.А.* // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 7. С. 1187–1199.