

06;11;12

Влияние кислорода на взаимодействие и работу выхода в структурах Ba–Si и BaO–Si

© В.В. Ильченко, Г.В. Кузнецов

Киевский университет им. Тараса Шевченко

Поступило в Редакцию 2 ноября 2000 г.

Исследовано влияние кислорода на процессы химического взаимодействия в структурах Ba–Si и BaO–Si. Нанесение тонких слоев Ba и BaO стимулирует процессы окисления поверхности кремния. При температурах $T_s \geq 500^\circ\text{C}$ на поверхности кремниевой подложки образуется слой ортосиликата бария Ba_2SiO_4 . Уменьшение работы выхода поверхности кремниевой подложки позволяет увеличить эмиссионные токи более чем на порядок как при формировании оксидного, так и силикатного слоя бария.

Исследование системы Ba–Si представляет интерес в связи с перспективностью применения бария и его соединений в создании полевых эмиссионных катодов [1–2], омических контактов [3], буферных слоев и МДП-структур [4]. Возможности использования такого типа структур в условиях сравнительно низкого вакуума или атмосферы в значительной степени определяются процессами взаимодействия с газовой средой, в частности с кислородом. Для кремниевых полевых эмиссионных катодов одним из способов увеличения эмиссионного тока и повышения стабильности характеристик может являться нанесение на поверхность кремния тонких покрытий на основе оксидов бария. В этой связи возникает необходимость детального выяснения влияния атмосферного кислорода на процессы формирования таких покрытий и их эмиссионные свойства.

В настоящей работе исследовалось влияние кислорода на процессы химического взаимодействия и работу выхода в структурах Ba–Si и BaO–Si. Пленки бария и оксида бария на поверхность (100) кремниевой подложки осаждали в вакууме $p = 10^{-4}$ Pa из вольфрамового испарителя с предварительной стабилизацией процесса испарения в течение 1–2 h. После осаждения пленки структуры Ba–Si и BaO–Si нагревали

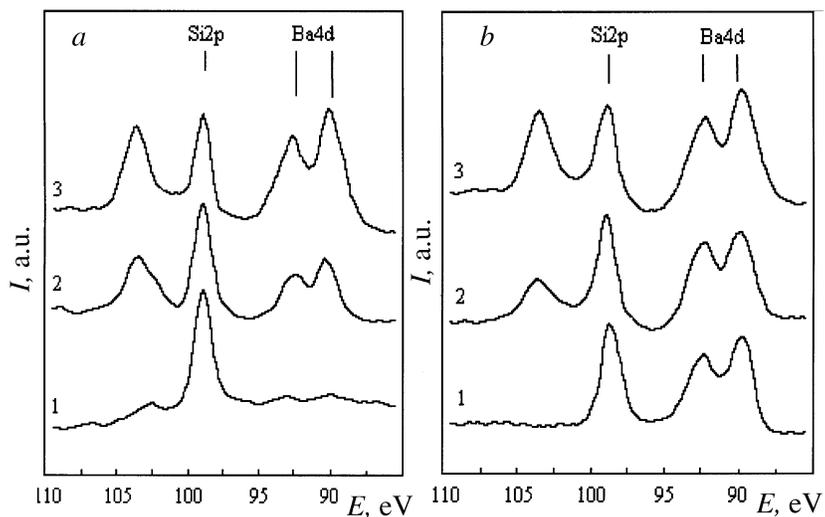


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры основных уровней кремния Si2p и бария Ba4d после отжига структур Ba-Si и BaO-Si при $T_s = 500^\circ\text{C}$ в течение $t = 5$ min. *a* — зависимость от толщины слоя Ba ($p_{\text{O}_2} = 10^5$ Pa): 1 — чистая поверхность кремния; 2 — $d_{\text{Ba}} = 3$ nm; 3 — $d_{\text{Ba}} = 10$ nm; *b* — зависимость от действия кислорода ($d_{\text{Ba}} = d_{\text{BaO}} = 10$ nm): 1 — Ba-Si (вакуум); 2 — BaO-Si (вакуум); 3 — BaO-Si ($p_{\text{O}_2} = 10^5$ Pa).

в интервале температур до 800°C как в вакууме, так и в атмосфере кислорода. Состав поверхности контролировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре HP-5950 A по линиям кремния Si2p (99.1 eV) и бария Ba4d_{3/2} (92.6 eV) и Ba4d_{5/2} (89.9 eV) [5]. Структуру поверхности образцов исследовали методами туннельной микроскопии (AFM).

На рис. 1 показаны результаты исследования влияния кислорода на положение основного уровня Si2p для чистой поверхности кремния (1) и для поверхности кремния с тонким покрытием бария в интервале толщин до 10 nm (2, 3). Образцы выдерживались в атмосфере кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^5$ Pa при температуре $T_s = 500^\circ\text{C}$ в течение 5 min. Для чистого кремния наблюдается незначительный широкий максимум в области

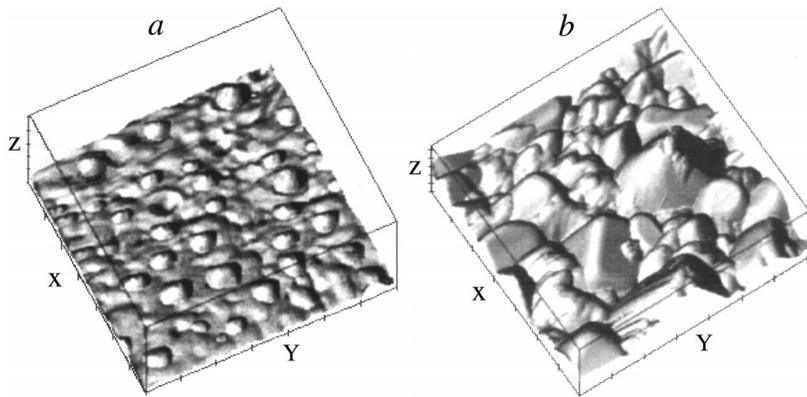


Рис. 2. Морфология поверхности структур ВаО–Si после отжига в течение 30 min при $T_s = 500^\circ\text{C}$ (a) и $T_s = 750^\circ\text{C}$ (b). Масштаб шкалы: $X = Y = Z = 100\text{ nm}$.

более высоких энергий от исходного положения уровня Si2p. Такие плато характеризуют смещение основного уровня Si2p, обусловленное наличием различных состояний химического окисления кремния (Si^{1+} , Si^{2+} , Si^{3+} , Si^{4+}) [5]. Для кремния термическое окисление обычно осуществляется при гораздо более высоких температурах подложки ($T_s \geq 700^\circ\text{C}$), а при более низких формируются только тонкие слои нестехиометрических оксидов SiO_x ($x < 2$). Нанесение Ва покрытия значительно интенсифицирует процесс окисления кремния, что следует из увеличения амплитуды смещенного Si2p пика (рис. 1, кр. 2, 3). С ростом концентрации кислорода уровень Si2p все более сдвигается к положению Si^{4+} в SiO_2 и стабилизируется на уровне 103.2 eV при давлении кислорода в камере выше 10^2 Pa . С увеличением толщины Ва покрытия возрастает отношение интенсивностей пика Si2p в SiO_2 к Si2p в чистом Si (рис. 1, кр. 3). Это свидетельствует о внедрении кислорода и стимуляции дальнейшего роста толщины оксида кремния SiO_2 .

По представленным на рис. 2 рентгеноэлектронным спектрам можно сравнить влияние кислорода на процессы взаимодействия в структурах с нанесенным слоем Ва или ВаО. Толщина слоя Ва (1) и ВаО (2, 3)

составляла 10 nm, образцы выдерживались при температуре $T_s = 500^\circ\text{C}$ в течение 5 min в вакууме (1, 2) и атмосфере кислорода (3). Для структур Ba–Si наблюдается некоторое смещение основных уровней Ba4d в сторону увеличения и уровня Si2p в сторону снижения энергии связи, что свидетельствует о химическом взаимодействии между атомами Ba и Si (1). В отличие от структур Ba–Si в структурах BaO–Si после выдержки в вакууме при $T_s = 500^\circ\text{C}$ проявляется обусловленное окислением кремния смещение основного уровня Si2p в сторону увеличения энергии связи (2). Кремний является активным восстановителем для оксида бария, кислорода переходит к кремнию, хотя барий имеет большее сродство к электрону. В атмосфере кислорода наблюдается быстрая хемосорбция кислорода с интенсивным образованием оксида кремния (3). Как и для структур Ba–Si (рис. 1), степень окисления поверхности кремния возрастает с увеличением толщины слоя BaO и концентрации кислорода.

Полученные результаты позволяют объяснить процессы формирования структур Ba–Si и BaO–Si в присутствии кислорода в предположении механизма электронного обмена между атомами осаждаемого слоя и кремниевой подложки. На начальном этапе переход электронного заряда от атомов Ba к атомам Si обуславливает процессы их ионного связывания, что характерно для щелочных металлов на кремнии [2]. Этот заряд является причиной ослабления сильной ковалентной связи Si–Si, атомы кремния становятся более активными при реагировании с кислородом. При достаточной толщине покрытия ковалентные связи Si–Si в приповерхностном слое подложки становятся полностью разрушенными, атомы Si диффундируют к внешней поверхности и обеспечивают дальнейшее продолжение процесса окисления. С ростом температуры отжига наблюдается формирование структуры максимумов с энергией связи уровня Si2p, меньшей по сравнению с SiO₂, что очевидно связано с образованием силикатных фаз [5].

Отжиг в атмосфере кислорода при $T_s \geq 500^\circ\text{C}$ приводит к активному химическому взаимодействию между оксидами BaO и SiO₂. В условиях оборванных координационных связей Si–Si на поверхности кремниевой подложки преимущественно образуется богатая металлом ортосиликатная фаза Ba₂SiO₄, в которой атомы кремния окружены атомами бария и кислорода [4]. По сравнению с другими силикатными фазами растущий слой ортосиликата бария характеризуется минимальными внутренними напряжениями на границе с подложкой. На рис. 2 показаны полученные

Структура	Si		Ba-Si		BaO-Si	
	500	500	500	750	500	750
Температура отжига, °C	500	500	500	750	500	750
Работа выхода, φ , eV	4.8–5.0	2.8–3.0	2.9–3.1	3.1–3.3	2.9–3.1	3.1–3.3

методом AFM изображения поверхности структур с предварительно нанесенным слоем BaO толщиной 100 nm после отжига в атмосфере кислорода при $T_s = 500^\circ\text{C}$ (a) и $T_s = 750^\circ\text{C}$ (b) в течение 30 min. При $T_s = 500^\circ\text{C}$ (a) на фоне характерной для аморфной фазы ровной поверхности осажденного слоя наблюдается возникновение пирамидальных островков на центрах кристаллизации (рис. 2, a). С повышением температуры отжига линейные размеры кристаллитов увеличиваются, формирующийся слой силиката имеет поликристаллическую структуру. При $T_s = 750^\circ\text{C}$ поверхность характеризуется плотным расположением кристаллитов размером до нескольких десятков нанометров (рис. 2, b).

Изменение работы выхода поверхностей кремниевой подложки в результате нанесения тонкого слоя Ba или BaO с последующей выдержкой в атмосфере кислорода исследовалось методом контактной разности потенциалов. Среднее значение работы выхода поверхности вольфрамового катода принималось $\varphi_W = 4.5\text{ eV}$ [2], кремниевые подложки использовались в роли сменного анода. Разность работ выхода двух анодов одинаковой геометрии определялась по сдвигу вольтамперной характеристики: $e\Delta V = \varphi_{A1} - \varphi_{A2}$. Значения работы выхода для кремниевых образцов без и с нанесенными слоями Ba и BaO, определенные после выдержки в атмосфере кислорода, приведены в таблице (давление кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^5\text{ Pa}$, время отжига $t = 30\text{ min}$, толщина слоя Ba и BaO $d = 10\text{ nm}$).

Исследование полевых автоэмиссионных характеристик изготовленных структур показало, что уменьшение работы выхода поверхности кремниевой подложки позволяет увеличить эмиссионные токи более чем на порядок как при формировании оксидного, так и силикатного слоя барьера.

Список литературы

- [1] *Spindt C., Holland C., Rosengreen A., Brodie I.* // IEEE Trans. Electron. Device. 1991. V. 38. N 10. P. 2355–2361.
- [2] *Никонов Б.П.* Оксидный катод. М., 1979. 240 с.
- [3] *Усманов М.Т., Джуманов И.З., Ташатов А.К., Умирзаков Б.Е.* // Взаимодействие ионов с поверхностью. Матер. XIII межд. конф. М., 1997. Т. 2. С. 311.
- [4] *Belousov I.V., Ilchenko V.V., Kuznetsov G.V., Ruban A.I., Strikha V.I.* // IEEE Trans. Appl. Superconducting. 1995. V. 5. N 2. P. 1510–1512.
- [5] *Нефедов В.И.* Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М., 1984. 256 с.