О механизме и особенностях полевой эмиссии в полупроводниках

© Н.Д. Жуков¹, А.И. Михайлов², Д.С. Мосияш¹

¹ ООО "Реф-Свет", 410033 Саратов, Россия

² Саратовский государственный университет, 410000 Саратов, Россия

E-mail: ndzhukov@rambler.ru

(Получена 15 октября 2018 г. Принята к печати 16 октября 2018 г.)

С помощью сканирующего туннельного микроскопа исследована полевая эмиссия электронов из отдельных зерен поверхности кремния и полупроводников $A^{III}B^V$ — арсенида галлия, арсенида и антимонида индия. По соответствию функциональной зависимости вольт-амперной характеристики теории определен механизм эмиссии: при напряжениях V < 1 B — прямое туннелирование через обедненный или обогащенный приповерхностный слой, при V > 1 B — туннельная эмиссия из приповерхностных электронных состояний. Получены значения полевого порога эмиссии в пределах $(1-5) \cdot 10^6 B/cm$, что существенно меньше, чем для металлов и углерода. Определяющими факторами эмиссии являются эффекты Шоттки, локализации и размерного квантования "легких" электронов в приповерхностной зоне полупроводников $A^{III}B^V$, наличие приповерхностного обеднения в кремнии. По полученным для величин полевого порога эмиссии наиболее эффективным эмиттером является антимонид индия в виде субмикронных частиц-зерен.

DOI: 10.21883/FTP.2019.03.47285.8612

1. Введение

К исследованиям полевой эмиссии электронов (автоэмиссии) наблюдается повышенный интерес в связи с развитием наноэлектроники и вакуумной микроэлектроники. Практические перспективы определяются, в частности, исследованиями наноструктур с электронно-транспортной связью между элементами, например, мультизеренных структур. Автоэмиссия изучена в основном для случаев металлов и углеродных наноструктур [1,2], для которых теоретически и экспериментально подтвержденным физическим механизмом является туннелирование электронов сквозь потенциальный барьер искаженной полем прямоугольной или треугольной формы, а ток эмиссии подчиняется формуле Фаулера-Нордгейма. При этом теоретическое рассмотрение и вывод формулы проводятся для случая одиночного наноразмерного элемента-эмиттера, а практическое соответствие характеристике многоэлементной структуры получается благодаря одинаковым свойствам элементов сильно проводящего материала, когда вектор электрического поля строго перпендикулярен поверхности, а длина экранирования поля ничтожно мала. Это позволяет исследовать процессы автоэмиссии на макроструктурах, а размерные свойства их элементов влияют только на форм-фактор усиления поля.

Для полупроводников, использование которых перспективно благодаря многообразию их свойств и проявлений, автоэмиссия зависит не только от формы и размеров элементов-эмиттеров и работы выхода материала, но и от таких свойств, как размерное квантование и локализация заряда в эмитирующем зерне, плотность состояний и концентрация носителей в зоне проводимости, распределение уровней электронных состояний, изгиб зон в приповерхностном слое и др. Исследование эмиссионных свойств отдельных зерен позволяет более определенно и достоверно судить о физических механизмах и особенностях процессов.

В полупроводниковых структурах с электронно-транспортной связью между элементами определенное влияние оказывают контактные явления — на границах элементов и в зазоре между ними. В литературе имеются систематизированные данные результатов теоретических и экспериментальных исследований свойств контактов металл-полупроводник, например, в обзоре [3] — для всех практически важных полупроводников, в работе [4] — для кремния, в работе [5] — для структур кремний-окисел. Литературные данные об исследованиях влияния зазора-,пустоты" на характеристики контактов нам не известны. Нами ранее проведены такие исследования на отдельных зернах для относительно больших зазоров (10-20 нм) [6], когда эмиссия электронов в зазор явно проявляется. Интересными, однако, являются случаи малых зазоров (0-10 нм) и определение предела величин зазора, когда электроны туннелируют напрямую через нанозазор.

В данной работе приведены результаты исследования автоэмиссионных свойств отдельных зерен наиболее распространенных на практике полупроводников кремния Si, арсенида галлия GaAs, арсенида индия InAs, антимонида индия InSb.

2. Методика и результаты измерений

Образцы представляли собой пластины монокристаллов с зернисто-шероховатой поверхностью с размерами зерен от 0.1 до 2 мкм. Структура поверхности контролировалась по атомно-силовым (рис. 1) и туннельно-токовым топограммам. Для измерений на

Материалы	n, cm^{-3}	m/m_0 , [12]	$\sim k$	$\sim E_n, B/см$	A, 1/B	N, cm^{-3}	$\sim B_0/d,$ В/нм	$\sim \psi$, эВ	ψ^* , [8] эВ	$\psi^* - \psi$, эВ	E_0/E_n
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si	$5\cdot 10^{18}$	0.5	90	$5\cdot 10^6$	4-7	$(1{-}3) \cdot 10^{18}$	_	-	-	-	1.4
GaAs	$8\cdot 10^{17}$	0.07	55	$7 \cdot 10^6$	3 - 7	$(7 - 9) \cdot 10^{17}$	5.6	3.5	4.7	1.2	5.2
InAs	$3 \cdot 10^{17}$	0.03	35	$3 \cdot 10^6$	4 - 8	$(2-5) \cdot 10^{17}$	4.4	3.8	5.0	1.2	7.4
InSb	10 ¹⁸	0.01	20	$1.5 \cdot 10^6$	0.3 - 1	$(1{-}3) \cdot 10^{18}$	2.5	3.7	4.5	0.8	11
InSb*	10 ¹⁷	0.01		$2 \cdot 10^6$	2 - 4	$(2-4) \cdot 10^{17}$	2.0^{*}	3.2*	4.5	1.3*	8.4

Сводка данных



Рис. 1. Типичная атомно-силовая 3D-топограмма фрагмента поверхности полупроводниковой пластины (на примере арсенида индия).

фрагментах поверхности выбирались отдельные зерна, имеющие стабильные воспроизводимые туннельнотоковые характеристики. Полупроводники имели электронную проводимость с уровнем концентрации (по паспортным данным) $n \sim 10^{17} - 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (см. таблицу).

Все измерения проводились на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) по методикам, описанным в работах [6,7], при зазорах между зондом и отдельным зерном поверхности образца от 0 до 10 нм. Величины зазора измерялись по высотно-токовым характеристикам.

Использован зондовый микроскоп Nanoeducator-2, предназначенный для измерений трехмерной топологии и параметров микрорельефа поверхности объектов, имеющий высокое пространственное разрешение при исследовании объектов по сравнению с предшественником, использованном нами в предыдущих работах. Новая версия микроскопа позволяет получать изображения рельефа атомарного разрешения. Важным при этом является возможность выбора материала зонда. С использованием платиново-иридиевого зонда, путем травления и вытягивания нити, нам удалось в режиме сканирования иметь разрешение по координатам не хуже долей одного нанометра.

Анализ проводился с использованием обработки экспериментальных вольт-амперных характеристик (ВАХ) в таблицах Microsoft Excel. Аппроксимация кривых аналитическими формулами принималась в случаях максимальных значений величин коэффициентов достоверности R^2 — не менее 0.993. Достоверность использования метода дополнительно подтверждалась соответствием эмиссии из зонда формуле Фаулера-Нордгейма [1] и структурой вычисленных по ВАХ и построенных кривых плотности электронных состояний по СТМ-методике [7].

Аппроксимация проводилась по всем вариантам функциональной зависимости, описывающим процессы эмиссии и ВАХ гетероструктур: $\ln I \sim \ln V$, $\ln I \sim V$, $\ln I \sim 1/V$, $\ln (I/V^2) \sim 1/V$. При этом принималось, что для участков ВАХ с "хорошей" аппроксимацией практически все прилагаемое между зондом и образцом напряжение падало на определенной области структуры, где процесс протекания тока был лимитирующим и, таким образом, определяющим поведение ВАХ.

Предварительно измерялись и анализировались ВАХ эмиссии электронов из зонда (полярность потенциалов — минус на зонде). Это позволяло сравнивать механизмы эмиссии и определять минимальную величину зазора для ее начала. На рис. 2 отображены типичные ВАХ в координатах Фаулера–Нордгейма на примере образца GaAs. Для всех образцов соответствие формуле Фаулера–Нордгейма хорошо выполнялось ($R^2 \sim 0.993-0.999$) в определенном достаточно широком интервале напряжений при зазорах более 2 нм и явно не выполнялось при зазоре 0 нм. Из этого можно заключить, что минимальный размер зазора,



Рис. 2. ВАХ эмиссии из зонда для образца GaAs при значениях зазора (нм): I - d = 0, 2 - d = 2, 3 - d = 4.



Рис. 3. ВАХ образцов (d, нм): 1 - Si (d = 8), 2 - InAs (d = 5), 3 - GaAs (d = 2), 4 - InSb (d = 9).

более которого электроны испытывают в нем эмиссию и транспорт, — 2 нм.

Явления эмиссии из металлов подробно изучены, ВАХ для нее хорошо интерпретируется формулой Фаулера-Нордгейма [1]: $I = 1.55 \cdot 10^{-6} E^2 \varphi^{-1} S \times$ $imes \exp[-6.85 \cdot 10^7 arphi^{3/2} E^{-1} heta(E)]$ (А), где E — величины поля в В/см; ϕ — работа выхода в эВ; $\theta(E)$ — поправочная табулированная функция Нордгейма, по величине близкая к единице для металлов при напряженности поля в зазоре менее $\sim 10^7$ В/см; S — площадь "стекания" электронов с зонда в см². Считая модель протекания тока одномерной и принимая значение напряженности поля $E \sim kV/d$, где d — величина зазора, k — величина форм-фактора (усиления поля на острие зонда), используя справочное значение для материала зонда $\varphi \sim 4.5$ эВ, можно по графикам ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма определить величины k (см. таблицу) и вычислить S. Значения k слабо зависели от величин зазора и сильно от типа полупроводника, что может быть связано со степенью растекания тока в них в зависимости от их удельного сопротивления. Вычисленный по найденным величинам S размер зоны "стока" электронов с острия зонда — порядка одного нанометра.

ВАХ эмиссии (плюс полярности на образце) в линейных координатах имели диодный вид (рис. 3). По отсечке на оси напряжений определялись величины полевого порога эмиссии E_n , указанные в таблице.

Во всех случаях измерений ВАХ эмиссии из полупроводников не получено достоверной аппроксимации формулой Фаулера—Нордгейма, что соответствует также и теории для эмиссии из полупроводника [1].

ВАХ имели два явно выраженных участка: в интервале малых величин напряжения (до ~ 1 В) — с аппроксимацией формулой $\ln(J/J_0) \sim (C + AV)$ — рис. 4, *а* и для $V > \sim 1$ В — $\ln(J/J_0) \sim (D - B/V)$ — рис. 4, *b*, где J — величины тока, V — напряжение между зондом и образцом, *A*, *B*, *C*, *D* — величины, не зависящие от *V*.

3. Обсуждение результатов

ВАХ вида $\ln(J/J_0) \sim (C + AV)$ интерпретируются механизмом прямого туннелирования электронов сквозь барьер области пространственного заряда (ОПЗ) [3,8]. Характерным для туннелирования, в отличие от надбарьерной эмиссии, являются относительно малые значения показателя A (0.1–10). При этом теория дает выражение для параметра $A \sim [(4m \acute{\epsilon})/(9h^2N)]^{1/2}$ [8], где m эффективная масса электрона, h — постоянная Планка, N — концентрация заряда в ОПЗ, $\acute{\epsilon}$ — диэлектрическая проницаемость полупроводника. Вычисление дает

$$A \sim 10[(m/m_0)(10^{18}/N)]^{1/2},$$
 (1)

где m_0 — масса свободного электрона, а N — в единицах [см⁻³].

В таблице приведены данные для величин параметра A, найденных по экспериментальным ВАХ в интервале напряжений до ~1 В для партии образцов (типа рис. 4, a). По этим данным и формуле (1) вычислены значения параметра N. Из сравнения данных столбцов 2 и 7 таблицы можно заключить, что для Si OII3 является обедненной, а для InSb, InAs и GaAs — нейтральной или слегка обогащенной. При этом оценка является качественной ввиду невысокой точности определения параметров. Из литературных источников, однако, известно (например, [3]), что для электронного



Puc. 4. BAX образцов. $a: 1 - \text{Si}, 2 - \text{InSb}^*, 3 - \text{InSb}, 4 - \text{InAs}, 5 - \text{GaAs}. <math>b: 1 - \text{InSb}^*, 2 - \text{InAs}, 3 - \text{GaAs}, 4 - \text{InSb}.$

Физика и техника полупроводников, 2019, том 53, вып. 3



Рис. 5. ВАХ образца InSb^{*} (*d*, нм): I - d = 1, $B/d \sim 3.2$; 2 - d = 2, $B/d \sim 2.5$; 3 - d = 4, $B/d \sim 2.1$; 4 - d = 9.

кремния приповерхностная зона является обедненной из-за влияния естественного поверхностного окисла. Для относительно сильно легированных InSb, InAs и GaAs подобные сведения в литературе не найдены.

ВАХ вида $\ln(J/J_0) \sim (D - B/V)$ интерпретируются механизмом туннелирования электронов с приповерхностных уровней полупроводника [1]. Сравнение с расчетной формулой для эмиссии электронов в полупроводнике с приповерхностных уровней на вакуумный [1] позволяет получить выражение для $B \sim 8\pi\psi^{3/2}(2m)^{1/2}(qhE)^{-1}F(E,\psi,),$ где E — напряженность электрического поля на поверхности образца, ψ — величины барьера для электронов при эмиссии, $F(E, \psi)$ — поправочная табулированная функция Нордгейма, определяемая по величине (от 0 до 1) уменьшением работы выхода за счет сил изображения (эффект Шоттки) [1]. При этом полупроводниковая специфика эмиссии функционально выражена в параметре D, который слабо зависит от Е. Полагая, как обоснованно принято [1,6], $E \sim V/d$, получится для параметра *B*:

$$B \sim 3.5 d(m/m_0)^{1/2} \psi^{3/2} F = B_0 F,$$
 (2)

где d — величина зазора между зондом и образцом в размерности [нм], ψ — [эВ].

На рис. 5 приведены типичные ВАХ в координатах $\ln J \sim 1/V$ для образца InSb*, имеющего электронную проводимость, близкую к собственной, в зависимости от величин зазора *d*. Обработка таких зависимостей для всех образцов показала, что отношение B/d с ростом *d* несколько уменьшается, что может указывать на заметное влияние параметра *F*, обусловленного эффектом Шоттки. В таблице приведены значения $\sim B_0/d$, найденные по ВАХ для зазоров 3–5 нм и вычисленные по формуле (2) при *F* = 1 величины параметров ψ и ($\psi^* - \psi$), где ψ^* — значения работы выхода для полупроводников,

известные из литературы. Полученная разница в ~ 1 эВ может быть объяснена сопоставимой с ней величиной изменения ψ за счет эффекта Шоттки, оцениваемой по канонической формуле ($\psi^* - \psi$) = $(qE)^{1/2}(4\pi\epsilon_0)^{-1/2}$ [9]. Для случаев относительно больших величин зазора и соответственно меньших значений напряженности поля V/d поведение ВАХ принципиально меняется (кривая 4 на рис. 5).

По приведенным выше данным можно отметить ряд особенностей.

Величины порога поля эмиссии E_n (см. таблицу) существенно меньше значений порога эмиссии для металлов и углерода, которые теоретически и экспериментально не менее $E_0 \sim (2-5) \cdot 10^7$ В/см [1,10]. Это связано с влиянием параметров в формуле (2) и определяется состоянием носителей заряда в полупроводнике. В отличие от металлов и углерода в приповерхностном слое полупроводника проявляются эффекты Шоттки, обеднения, обогащения, локализации заряда, существенно влияющие на процесс эмиссии электронов. Работа выхода в полупроводниках несколько больше, чем в металлах, из-за того что уровень Ферми расположен несколько ниже дна зоны проводимости, но эффективная масса электронов в десятки раз меньше, так что параметр В по формуле (2) для полупроводников и соответственно Е_n должны быть по крайней мере в разы меньше, что и наблюдается экспериментально. В столбце 12 таблицы приведены значения кратности уменьшения Е_n (E_0/E_n) , вычисленные с использованием формулы (2) и экспериментальных данных (см. таблицу, столбец 5).

Если в электронном полупроводнике (в данном случае кремнии) происходит приповерхностное обеднение с образованием ОПЗ и изгибом зон, поле ОПЗ направлено к поверхности (к зазору), создавая барьер для электронов. При приложении потенциала минусом на подложке образца (прямое направление для ОПЗ) этот барьер уменьшается, облегчая тем самым эмиссию. В случаях же InSb, InAs и GaAs, когда нет обеднения, действует другой механизм. Он может быть связан с локализацией и размерным квантованием "легких" электронов при их кулоновском взаимодействии [6]. Электроны, возбуждаясь тепловыми колебаниями решетки, переходят из валентной зоны в зону проводимости на некое статистически равновесное время жизни, которое увеличивается благодаря кулоновскому взаимодействию электронов. Электроны получают добавку к своей квантованной энергии, примерно равную потенциальной энергии взаимодействующих ближайших в структуре решетки электронов. Таким образом, возникают электронные состояния, виртуально локализованные энергетически и пространственно. При эмиссии это проявляется как снижение работы выхода. При этом энергия электронных состояний квантуется и может иметь ряд значений, как это наблюдается для образцов InSb* (рис. 5, кривая 4). Механизм таких образований обсуждался в работах [5,11]. Кривая 4 на рис. 5 отображает процесс эмиссии из нескольких уровней-состояний на вакуумный: участки ВАХ — 4–1, 4–2, 4–3 (4–4 не отображен). По наклонам линий тренда этих участков и формуле (2) определены значения параметра ψ : 4–1 — 4.5 эВ, 4–2 — 3.2 эВ, 4–3 — 1.7 эВ, 4–4 — 0.7 эВ.

4. Заключение

Полевая туннельная эмиссия электронов в полупроводниках происходит с участием (случай 1) и без участия (случай 2) электронных состояний, локализованных в приповерхностном слое. В первом случае (кремний) эмиссия определяется снижением работы выхода благодаря действию сил изображения и поля внутри ОПЗ. Во втором случае (полупроводники A^{III}B^V) эмиссия лимитируется скоростью образования виртуальных электронных состояний и энергией перехода в них электронов. Это приводит к существенному снижению работы выхода и соответственно необходимых для эмиссии величин поля. По полученным данным для величин полевого порога эмиссии наиболее эффективным эмиттером является антимонид индия в виде субмикронных частиц-зерен.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-07-00136.

Список литературы

- [1] Н.В. Егоров, Е.П. Шешин. Электронная эмиссия (М., Интеллект, 2011).
- [2] Ю.В. Гуляев, Н.П. Абаньшин, Б.И. Горфинкель, С.П. Морев, А.Ф. Резчиков, Н.И. Синицын, А.Н. Якунин. Письма ЖТФ, **39** (11), 63 (2013).
- [3] Е.И. Гольдман, Ю.В. Гуляев, А.Г. Ждан, Г.В. Чучева. ФТП, 44 (8), 1050 (2010).
- [4] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. ФТП, 41 (11), 1281 (2007).
- [5] А.Г. Ждан, Н.Ф. Кухарская, В.Г. Нарышкина, Г.В. Чучева. ФТП, 41 (9), 1135 (2007).
- [6] Н.Д. Жуков, Е.Г. Глуховской, Д.С. Мосияш. ФТП, 50 (7), 911 (2016).
- [7] С.А. Рыков. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур (СПб., Наука, 2001).
- [8] А. Милнс, Д. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник (М., Мир, 1975).
- [9] С. Зн. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1984).
- [10] Н.Д. Жуков, Д.С. Мосияш, А.А. Хазанов, Н.П. Абаньшин. Прикл. физика, № **3**, 93 (2015).
- [11] Е.Г. Глуховской, Н.Д. Жуков. Письма ЖТФ, 41 (14), 47 (2015).
- [12] О. Маделунг. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп (М., Мир, 1967).

Редактор Г.А. Оганесян

The mechanism and features of field emission in semiconductors

N.D. Zhukov¹, A.I. Mikhailov², D.S. Mosiyash¹

"Ref-Svet" LTD,
410033 Saratov, Russia
² Saratov State University,
410000 Saratov, Russia

Abstract Field electron emission from individual grains on the surface of Si and A^{III}B^V semiconductors, namely gallium arsenide, indium arsenide and indium antimonide was investigated by scanning tunneling microscopy. Using correlation between theory and experimental data the emission mechanism was determined as direct tunneling through depleted or enriched subsurface layer at voltage level under 1 V and tunneling emission from surface electronic states at voltage level higher than 1 V. Obtained values of emission threshold $(1-5) \cdot 10^6$ V/cm are significantly less than for metals and carbon. The determining factors of this emission mechanism are the Schottky effect, localization and dimensional quantization of "light" electrons in the surface area of A^{III}B^V semiconductors, the presence of subsurface depletion layer in silicon. According the data obtained for values of field emission threshold, indium antimonide in the form of submicron particlesgrains is the most efficient field emitter.