

С 344м + С 301

16/мї

В-191

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2798



В.С. Василев, Л.А. Пермякова

КОНТАКТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

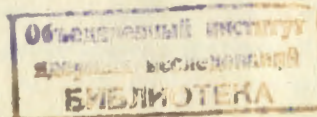
1966

2798

В.С. Васильев, Л.А. Пермякова

КОНТАКТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Направлено в "Вопросы радиоэлектроники"



Определение работы выхода чистых поверхностей кремния с электронной и дырочной проводимостью, а также ее изменения при выдерживании поверхностей в различных газовых средах ^{/1+3/} представляет большой теоретический интерес. Однако с точки зрения такой практической проблемы, как конструирование кремниевых диодов, несомненно, полезно измерение работы выхода реальных поверхностей кремния.

Известно, что параметры большинства полупроводниковых приборов существенно зависят от состояния их поверхности. Часто наблюдаемое ухудшение характеристик полупроводниковых приборов со временем связано с изменением их поверхности в реальных условиях эксплуатации. Свойства реальной поверхности кремния зависят от свойств гидратированной окисной пленки ^{/4/} и химического состава окружающей среды. Работа выхода электрона реальной поверхности определяется в основном системой быстрых и медленных состояний и потому является одной из важных поверхностных характеристик.

Настоящее исследование заключается в определении изменений работы выхода реальной поверхности кремния посредством измерения контактной разности потенциалов (КРП) с целью установления изменений состояния поверхности после технологических операций, применяемых в процессе изготовления детекторов ядерных излучений.

1. Экспериментальная установка и метод измерения

Использовался метод вибрационного конденсатора ^{/5,6/}. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1. Сигнал от вибрационного конденсатора К поступал через высокоомное сопротивление R на усилитель У и регистрировался на осциллографе О. С помощью потенциометра П на К подавалось обратное напряжение для компенсации сигнала, которое отсчитывалось по вольтметру. В качестве эталонного электрода служило золото, работа выхода которого принималась $\phi_{Au} = 4,8$ эв ^{/7+11/}. Как известно:

$$КРП(\text{в}) = \frac{1}{q} (\phi_{Au} - \phi_{Si}),$$

где q — заряд электрона, а КРП > 0, когда $\phi_{Au} > \phi_{Si}$. Таким образом, увеличению работы выхода кремния ϕ_{Si} соответствует уменьшение КРП и загиб энергетических зон вверх. Так как принимается, что $\phi_{Au} = \text{const}$, все изменения в КРП происходят

вследствие изменений в ϕ_{Si} . Знак КРП устанавливался по направлению изменения КРП системы золото-алюминий. Известно, что в процессе окисления работа выхода алюминия значительно увеличивается /11,12/. В наших измерениях для свежесрезанной поверхности алюминия получено значение КРП, равное 1,3 в, которое после пассивации на воздухе уменьшалось до 0,8 в. Максимальная чувствительность измерения получалась при резонансной частоте 135 гц и составляла ± 5 мв. Измерения проводились на воздухе при комнатной температуре в темноте.

2. Экспериментальные результаты

Исследовалась поверхность (111) кремниевых образцов p -, n - и i -типа размерами 1,5 x 1,5 x 0,5 см. На рисунке 2 графически представлены паспортные значения удельного сопротивления ρ и времени жизни τ по длине слитка для кремния p -типа. Удельное сопротивление кремния n -типа менялось по длине слитка от 1,17 до 1,56 ом м, а длина диффузионного пробега - от $3 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-4}$ м. В качестве i -кремния использовался компенсированный литием p -кремний, полученный сошлифовкой p -области p - i - n кремниевых детекторов.

а) КРП шлифованной поверхности

На рисунке 3 графически представлена КРП пяти образцов n -типа (n_1, n_2, n_3, n_4 и n_5) и восьми образцов p -типа ($p_2, p_3, p_4, p_5, p_6, p_{10}, p_{11}$ и p_{15}) сразу после шлифовки микропорошком М-14 и промывки в деионизированной воде. Измерения проводились в разных участках двух плоскостей (111) каждого образца для установления максимального разброса в значении КРП.

б) КРП травленой поверхности

После шлифовки микропорошком М-14 образцы травлились одну минуту в смеси $HF : HNO_3 - 1:2$. После многократной промывки в деионизированной воде определялась КРП. Результаты измерений представлены на рисунке 4. В процессе хранения на воздухе КРП увеличивается, что соответствует уменьшению работы выхода кремния и загибу энергетических зон на поверхности вниз, т.е. образованию слоя более n -типа (на поверхности n -материала образуется слой n^+ , на поверхности p -слой p^- , на i -высокоомный n).

На рисунке 5 представлены аналогичные измерения на образцах, обработанных после травления кипячением в деионизированной воде в течение 25 минут. Изменение КРП при хранении имеет тот же самый характер.

Измерение КРП на десяти пластинках из i -кремния, подготовленных для по-

верхностно-барьерных детекторов травлением в $1:2:1 - HF : HNO_3 : CH_3COOH$ не показало отличий от p - и n -материала. На рисунке 6 показано изменение КРП одной i -пластинки со временем в течение месяца. Как видно из рисунка, первые три дня после травления наблюдается увеличение КРП, а затем наступает насыщение. Совершенно аналогичные кривые были получены для всех исследуемых образцов из i -кремния. Перетравливание образцов снижает КРП до значения, близкого к первоначальному (см. рис. 6). Это обстоятельство подтверждает предположение о том, что изменения КРП в процессе хранения обусловлены именно поверхностью кремния, а не поверхностью эталлонного золотого электрода.

Все проведенные измерения показывают некоторый разброс в значениях КРП. Причиной наблюдаемого разброса, очевидно, является непостоянство состава воздуха, его влажности (30-40%) и температуры ($18-25^\circ C$). Так, измерения сразу после извлечения образца из эксикатора показали увеличение КРП со временем (см. рисунок 7).

Образование слоя более n -типа на травленой поверхности p -, n -, и i -кремния можно объяснить действием паров воды из воздуха. Являясь донорной примесью молекулы воды образуют положительный приповерхностный заряд /13,14/, который уменьшает работу выхода электронов. Образование n -слоя на i -кремнии представляет большой интерес с точки зрения формирования барьера золото-кремний у поверхностно-барьерных детекторов и является предметом дальнейших наших исследований.

в) Параллельные измерения КРП и обратных токов кремниевых детекторов p - i - n структуры

Наблюдаемые нами увеличения обратных токов кремниевых детекторов с широкой i -областью ($w = 5-7$ мм) в процессе хранения после травления мы связываем с образованием на поверхности детектора n -слоя. На пяти детекторах были проведены параллельные измерения обратных токов и КРП после травления в процессе хранения в течение месяца. КРП измерялась на шлифе детектора над i -областью с помощью вибрационного золотого зонда диаметром 2 мм. В первые 3-4 дня после травления КРП и обратные токи в основном увеличиваются, а затем наступает насыщение (см. рисунок 8). Как видно из рисунка, флуктуации в обратных токах в области насыщения вполне соответствуют изменениям комнатной температуры, тогда как изменения КРП в этой же области имеют более сложный характер.

Заключение

1. Измерена КРП реальной поверхности кремния p -, n -, и i -типа после шлифовки и травления.
2. Показано изменение КРП при хранении в комнатных условиях после соответствующих обработок.

3. Доказано, что в течение нескольких дней после травления на поверхности образуется слой более α -типа, который, по нашему мнению, возникает вследствие действия влаги воздуха.

4. Отмечена возможная связь между образованием слоя более α -типа в i -области толстых $p-i-n$ кремниевых детекторов и увеличением их обратных токов с временем после травления.

5. Экспериментально установлено соответствие между флуктуациями обратных токов и колебаниями комнатной температуры.

Л и т е р а т у р а

1. H.E.Fornsworth, R.E.Schlier, L.A.Dillon. J. Phys. and Chem. Solids, 8, 116-118(1955).
2. F.G.Allen. J. Phys. and Chem. Solids, 8, 119-121 (1959).
3. J.T.Law. J. Phys. and Chem. Solids, 14, 9-21 (1960).
4. Г.Ф. Романова, И.И. Степко. Поверхностные свойства полупроводников. Издательство АН СССР, Москва, 1962.
5. Б.М. Царев. Контактная разность потенциалов. Москва, 1949.
6. Г. Наджаков, В. Василев и Л. Тончева. Доклады Болгарской Академии наук, том. 16, № 4, стр. 349 (1963).
7. C.G.Redriag. C.R.Acad. Sci., 223, p. 354 (1946).
8. D.A.Wright. J. Brit. Instr. Radio Engrs., 11, 9, p. 381 (1951).
9. А.Ф. Иоффе. Полупроводники в современной физике, стр. 221, 1954.
10. В.С. Василев. Доклады Болгарской Академии наук, том 8, № 1, стр. 1 (1956).
11. G.Nadjakov, V.Vassilev and S.Balabanov. Comptes rendus de l'Acad. Bulgare des Sci. 11, N 6, p.461 (1958).
12. S.Hamade and E.Takagi. Reports Rev. Instr., 4, 2, p. 221 (1952).
13. W.Brattain, J.Bardeen. Bell. Sist. Tech. J. 32, N 1, p. 1 (1953).
14. S.Morrison. J. Phys. Chem., 57, p. 860 (1953).

Рукопись поступила в издательский отдел
20 июня 1966 г.

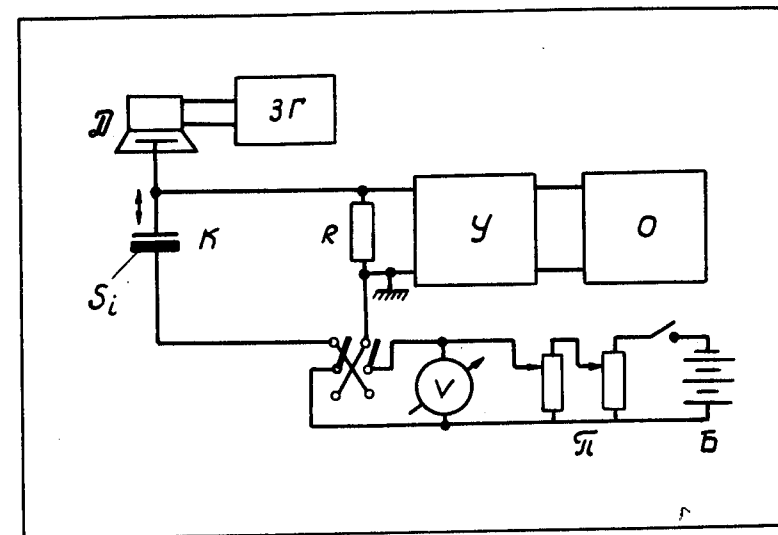


Рис. 1. Принципиальная схема установки для измерения КРП. ЗГ - звуковой генератор; Д - динамик; К - конденсатор с вибрирующей верхней пластинкой; У - усилитель; О - осциллограф; П - потенциометр; S_i - исследуемый образец кремния.

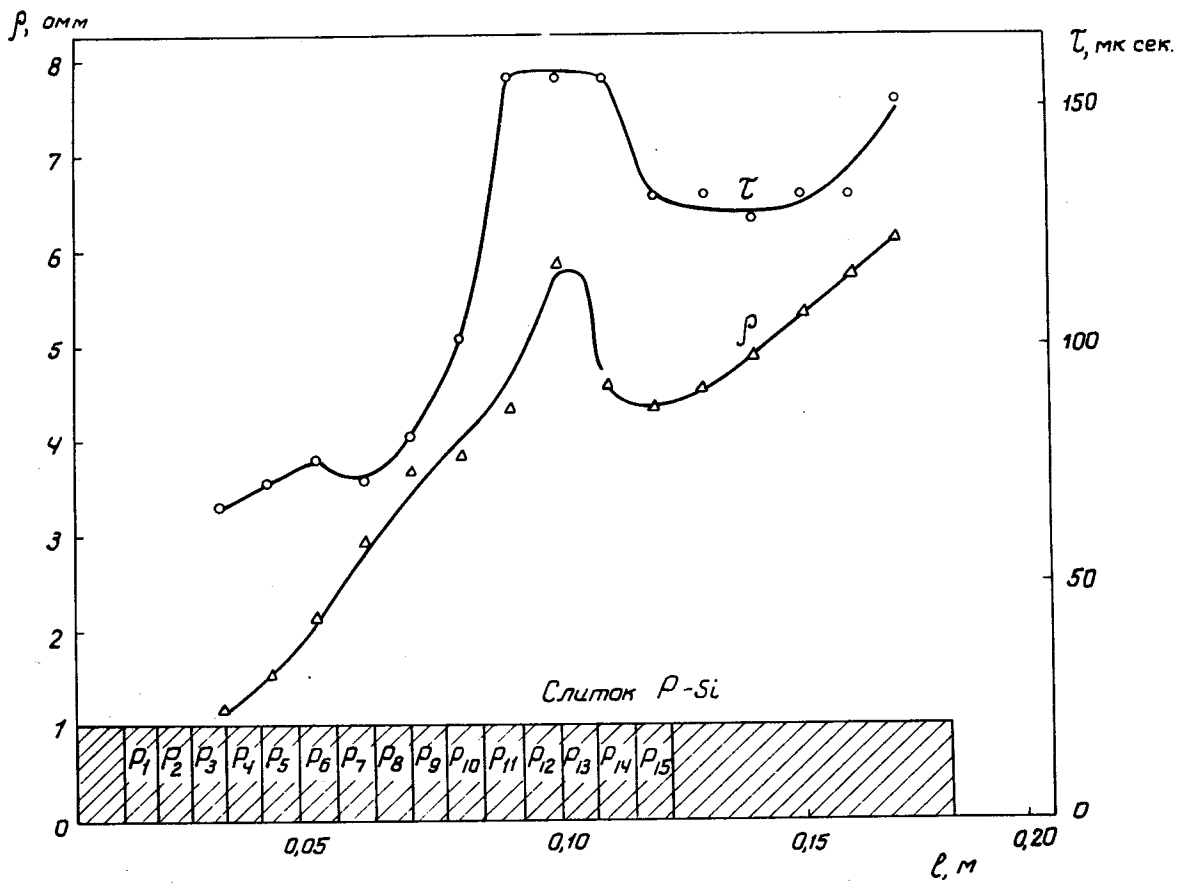


Рис. 2. Паспортные значения удельного сопротивления ρ и времени жизни τ слитка p-кремния по его длине; $\rho_1 \div \rho_{15}$ соответствуют номерам исследуемых образцов.

КРП, в

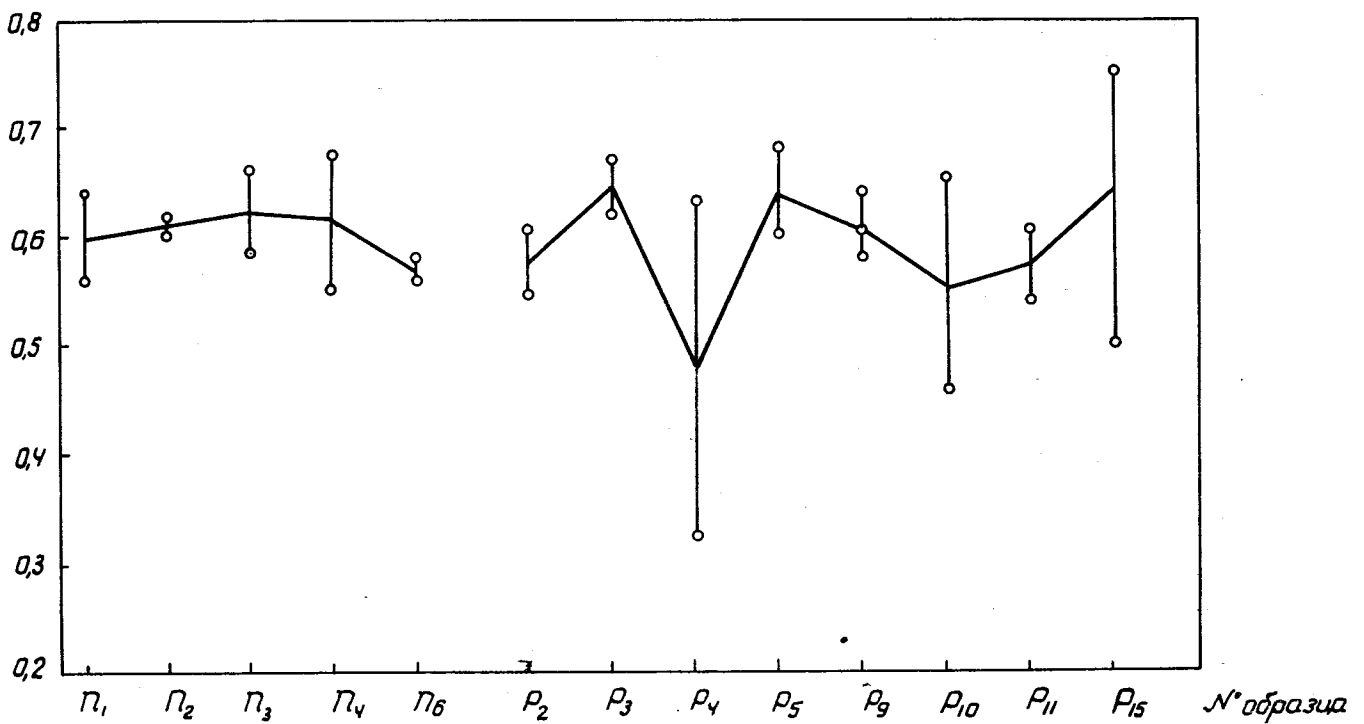
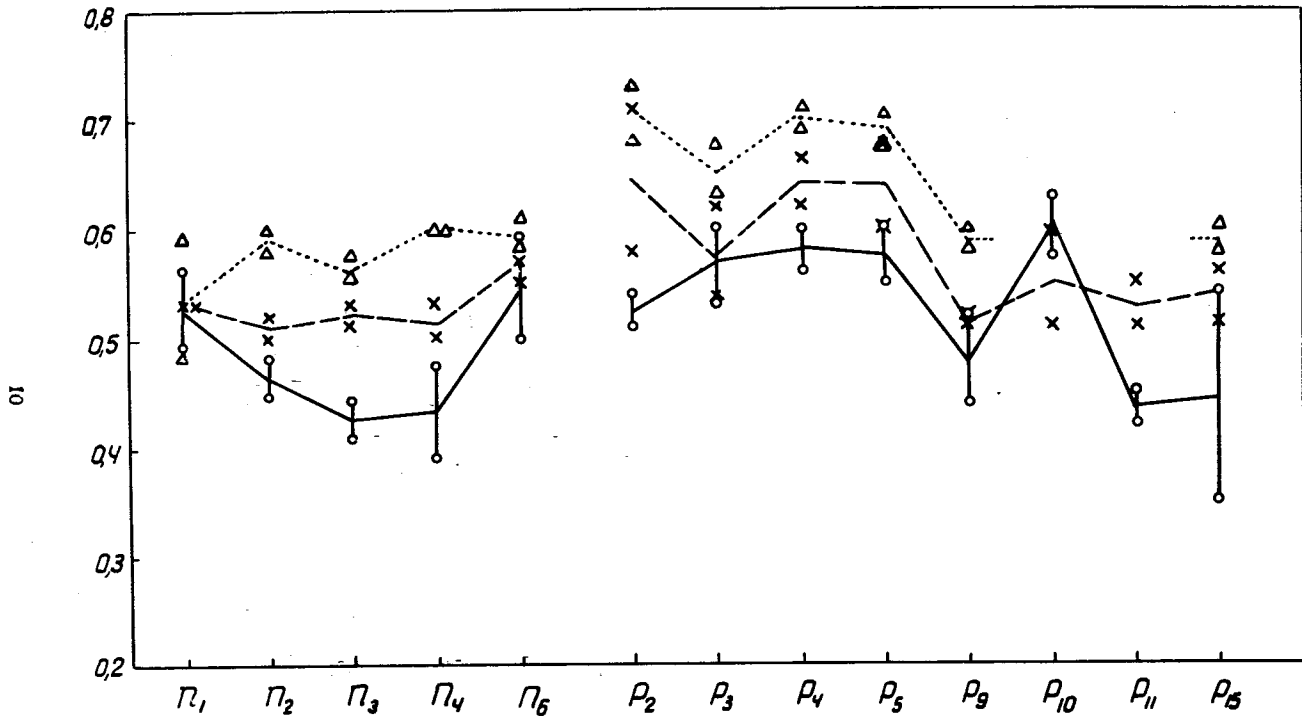


Рис. 3. КРП свежешлифованных поверхностей кремниевых образцов p-типа. На графике представлены предельные значения КРП для каждого образца.

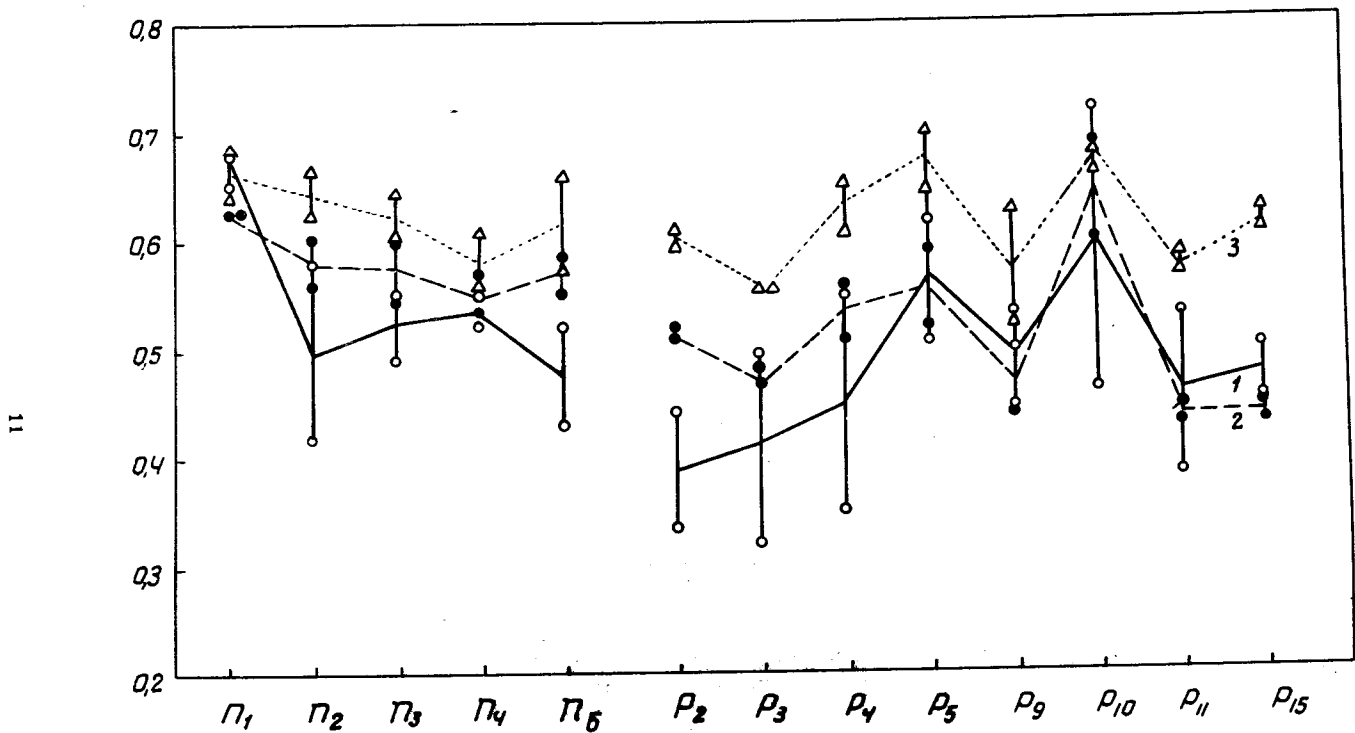
КРЛ, б



№ образца

Рис. 4. КРЛ травленых поверхностей после промывки в деионизированной воде:
 — сразу после травления; - - - - три дня после травления; двенадцать дней после травления.

КРЛ, б



№ образца

Рис. 5. КРЛ травленых поверхностей после 25 мин кипячения в деионизированной воде:
 — сразу после травления; - - - - один день после травления;
 семь дней после травления.

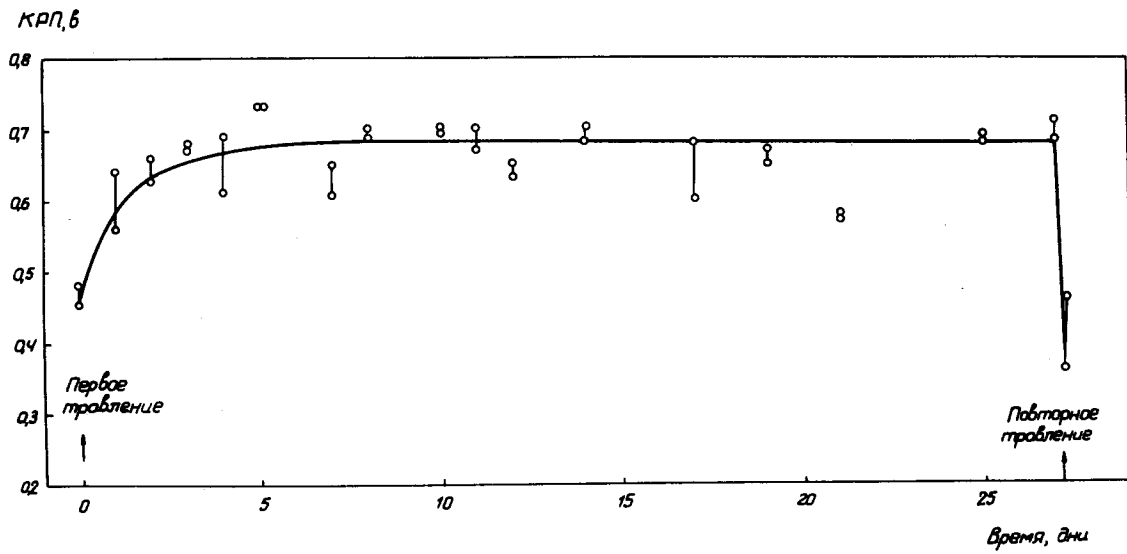


Рис. 6. Изменение КРП i -пластинки в процессе хранения при комнатных условиях со временем.

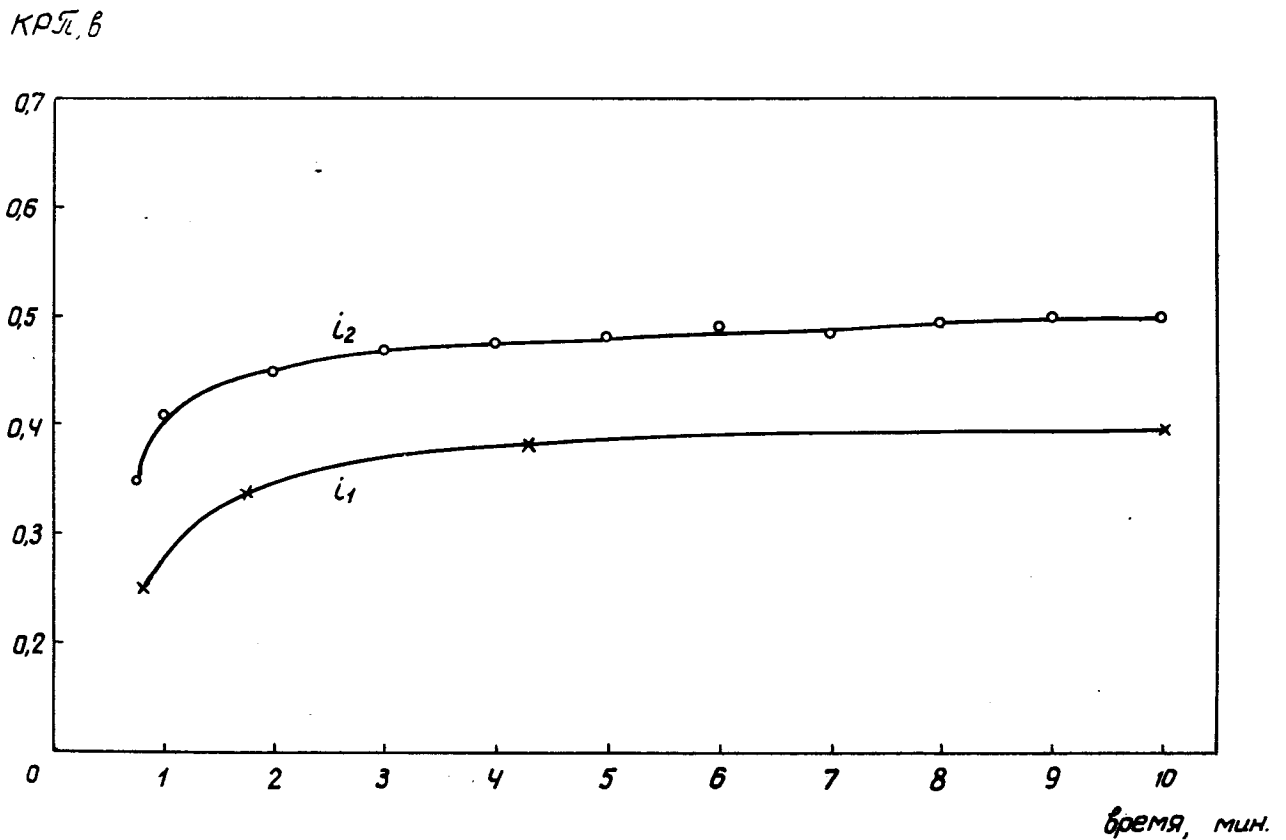


Рис. 7. Увеличение КРП двух i -пластинок после извлечения их из эсикатора в атмосферу воздуха с 40%-ной влажностью.

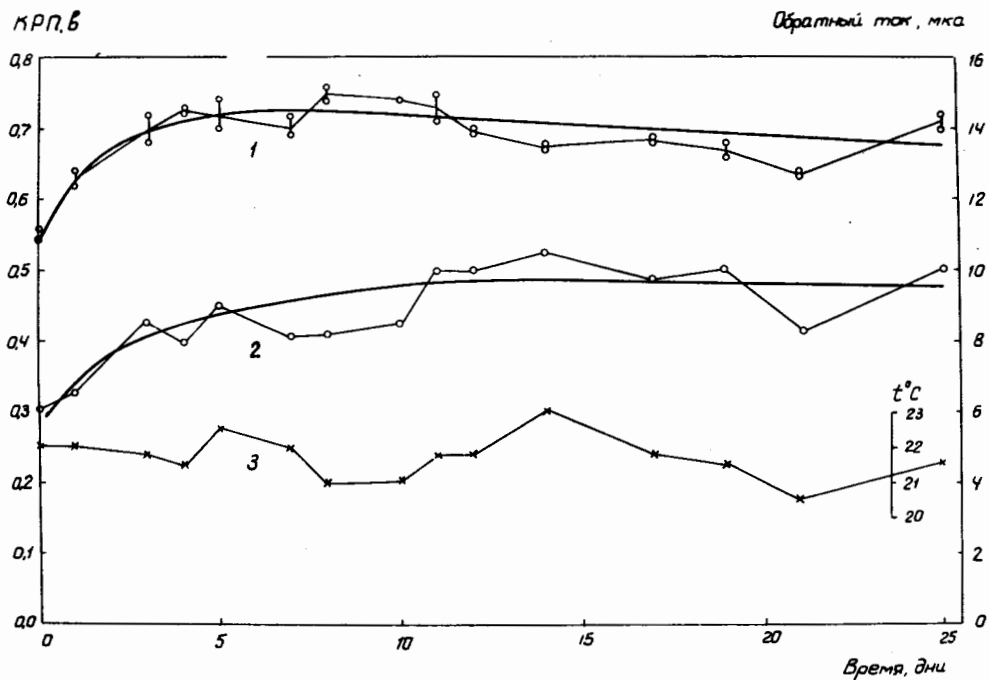


Рис. 8. Изменение КРП (кривая 1) и обратных токов (кривая 2) со временем для одного кремниевого образца с шириной 1-области $W = 5,0$ мм. Значения обратных токов соответствуют напряжению 80 в. Кривая 3 - изменения комнатной температуры.