

СЗУУ-1М

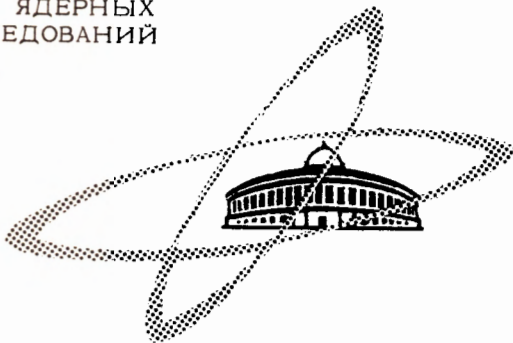
А-724

29, IX - 64.

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P-1728



А.С. Антонов, Б.П. Осипенко, Л.Г. Юскеселиева

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ПЕРЕХОДОВ
В КРЕМНИЕВЫХ $p-i-n$ ДЕТЕКТОРАХ
ЯДЕРНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ
ПУТЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ОТЛОЖЕНИЯ МЕДИ

1964

P-1726

А.С. Антонов, Б.П. Осипенко, Л.Г. Юскеселива

О МЕХАНИЗМЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ПЕРЕХОДОВ
В КРЕМНИЕВЫХ $p-i-n$ ДЕТЕКТОРАХ
ЯДЕРНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ
ПУТЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ОТЛОЖЕНИЯ МЕДИ

Направлено в "Журнал физической
химии"

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

2658/3 45.

В в е д е н и е

Проявлению р-и -переходов в полупроводниках посвящен целый ряд работ^{/1/}. Наиболее надежные результаты получаются при использовании электрохимических методов. Последние можно разбить на две группы: проявление структуры с использованием внешних источников напряжения^{/2-8/} и проявление структуры без внешних источников напряжения^{/7-13/}.

В настоящей работе исследовалось проявление переходов в кремниевых р - i - n детекторах способом электрохимического отложения меди^{/12/}. Детекторы были получены путем дрейфа Li в кремний^{/14/}. Параметры детекторов приведены в таблице 1. Целью данной работы является объяснение механизма проявления структуры переходов.

Т а б л и ц а 1

Область детектора	n	i	p
Толщина области в мкм	90 ÷ 315	1350 ÷ 2295	325 ÷ 1935
Специфич. сопротивл. в ом.см	0,1 ÷ 1	/2 ÷ 5 · 10 ⁴	300 ÷ 500

Экспериментальные результаты

Авторами проводились исследования картины отложения меди на переходах в разных условиях.

Торцовые поверхности детекторов, содержащие переходы, в одних случаях травились в смеси азотной и плавиковой кислот, а в других шлифовались микропорошком или полировались до зеркального блеска. Ниже приводятся результаты, полученные на шлифованной поверхности, которые отличаются лучшей четкостью.

Проявление проводилось в растворе сернокислой меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и плавиковой кислоты HF (45%) в бидистиллированной воде. Концентрация электролита и время проявления указаны на соответствующих рисунках.

На рис. 1 показана картина переходов, проявленная в темноте. В этом случае медь оседает преимущественно на p - и r -областях и незначительно - на i -области. Отложение меди на p -области больше отложения на r -области; на некоторых образцах отложение на r -области неоднородно.

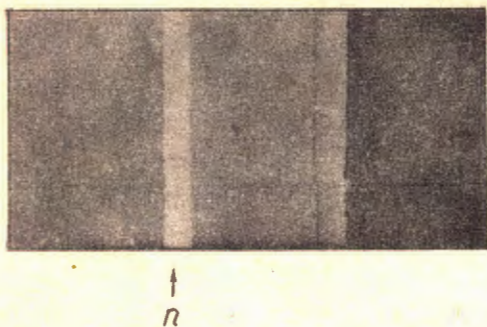


Рис. 1. Проявление переходов на шлифованной поверхности в темноте.
Раствор: 10 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 4 см³/л HF. Время выдержки 5 мин.
1 деление по шкале равняется 45 мкм.

На рис. 2 приведена картина отложения меди при освещении обычной лампой накаливания ($E = 2500$ лк). Видно, что медь осела на i -области^{x)} и больше - на p -области. На r -области отложения меди нет. Аналогичная, но менее четкая картина наблюдается, если проявление проводится в темноте на детекторе с протравленным торцом.

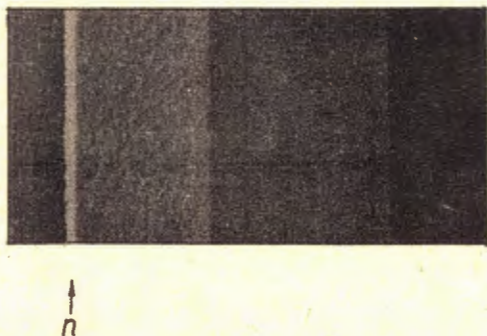


Рис. 2. Проявление переходов на шлифованной поверхности при освещении.
Раствор: 10 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 4 см³/л HF. Время выдержки - 5 мин.
1 деление по шкале равняется 45 мкм.

x) В используемых нами детекторах i -область являлась высокоомной p -областью.

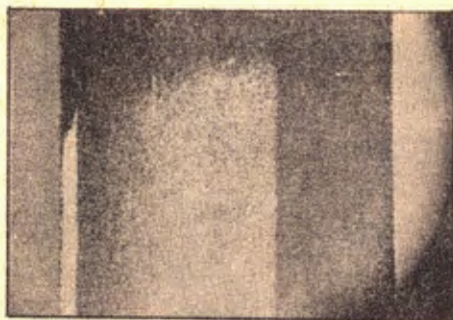
На рис. 3 приведена картина, полученная в следующем режиме: сначала в течение 15 мин проявление проводилось в темноте, а затем в течение 4 мин детектор в электролите освещался светом обычной лампы накаливания ($E = 20\,000$ лк). В этом случае медь отложилась на i -области, а часть меди, отложившейся в темноте на p -области, растворилась.



↑
п

Рис. 3. Проявление переходов на шлифованной поверхности в темноте с последующим освещением. Раствор: 3 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 4 см³/л HF. Время выдержки в темноте 15 мин и на свету — 4 мин. 1 деление по шкале равняется 45 мкм.

На рис. 4 показана картина, полученная при нанесении капли электролита на исследуемую поверхность. Отложение меди происходило при интенсивном освещении ($E = 20\,000$ лк). Результат аналогичен картине, полученной при погружении детектора в электролит в тех же условиях.



↑
п

0,5мм.

Рис. 4. Проявление переходов на шлифованной поверхности каплей электролита с одновременным освещением. Раствор: 10 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 4 см³/л HF. Время выдержки = 3 минуты.

Проявления переходов, приведенные на рисунках 1, 2, и 4, могут применяться с успехом для практического измерения толщины n - и p -слоев. В связи с этим полезно отметить, что для получения четкой картины переходов необходима тщательно отшлифованная и чистая поверхность; четкость ухудшается, если проявление проводить не сразу после шлифовки, а через некоторое время. При измерении толщины слоев с помощью микроскопа ошибка во всех исследованных нами случаях не превышала 15 мкм.

В поиске величины, которую можно связать с картиной отложения меди на кремневых p - i - n детекторах, нами был проделан следующий эксперимент. На обе стороны детектора наносились алюминиевые электроды. Часть торцевой поверхности погружалась в электролит таким образом, чтобы электролит не соприкасался с электродами и последние соединялись между собой внешним сопротивлением. Полученная гальваническая ячейка давала в темноте во внешней цепи ток, который становился стабильным через 15 мин после погружения в электролит. После установления стабильного тока снималась вольт-амперная характеристика ячейки путем изменения внешнего сопротивления^{х)}. Условимся считать э.д.с. и ток во внешней цепи ячейки положительными, если электрод n -области является анодом. Ниже приводятся некоторые результаты исследования вольт-амперной характеристики, полученные на одном и том же образце в темноте при разных концентрациях электролита и разных состояниях поверхности детектора. Попутно отметим, что во всех случаях характеристики получались линейными.

На рис. 5 показаны вольт-амперные характеристики, полученные на протравленной и шлифованной поверхностях детектора в одном и том же электролите. Из рисунка видно, что ток во внешней цепи меняет знак, а наклон остается тот же.

При увеличении содержания сернистой меди в растворе ток во внешней цепи растет, а наклон вольт-амперной характеристики не изменяется. Для протравленной поверхности переходов этот результат показан на рис. 6.

С увеличением содержания плавиковой кислоты, при постоянном содержании сернистой меди, ток во внешней цепи растет по абсолютной величине и проходит через максимум, а наклон вольт-амперной характеристики растет. Этот результат получается как на протравленной торцевой поверхности, так и на шлифованной. Для последней результат показан на рис. 7.

Освещение атакуемой электролитом поверхности также влияет на вольт-амперную характеристику.

х) Подобный эксперимент был проделан Гарнером^{/12/}. В отличие от нас Гарнер погружал два кусочка кремния с n - и p -проводимостью в электролит из раствора сернистой меди и плавиковой кислоты. В работе^{/12/} приведены результаты измерений только при одной концентрации электролита, и нет объяснения происходящих при этом процессов.

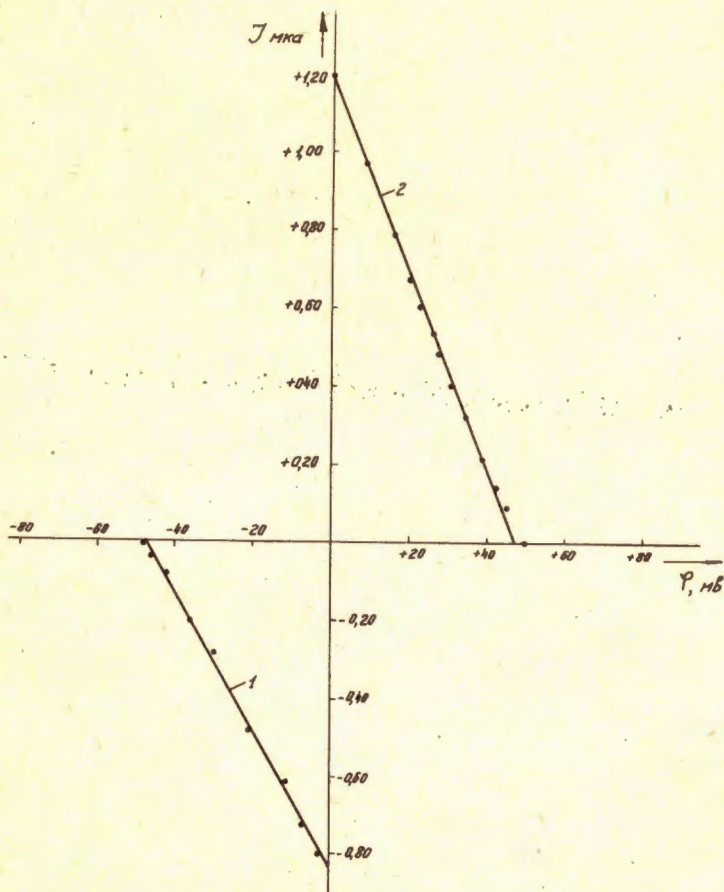


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики, полученные на протравленной поверхности (прямая 1) и на шлифованной поверхности (прямая 2). Раствор: 0,08 н $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,0757 н HF .

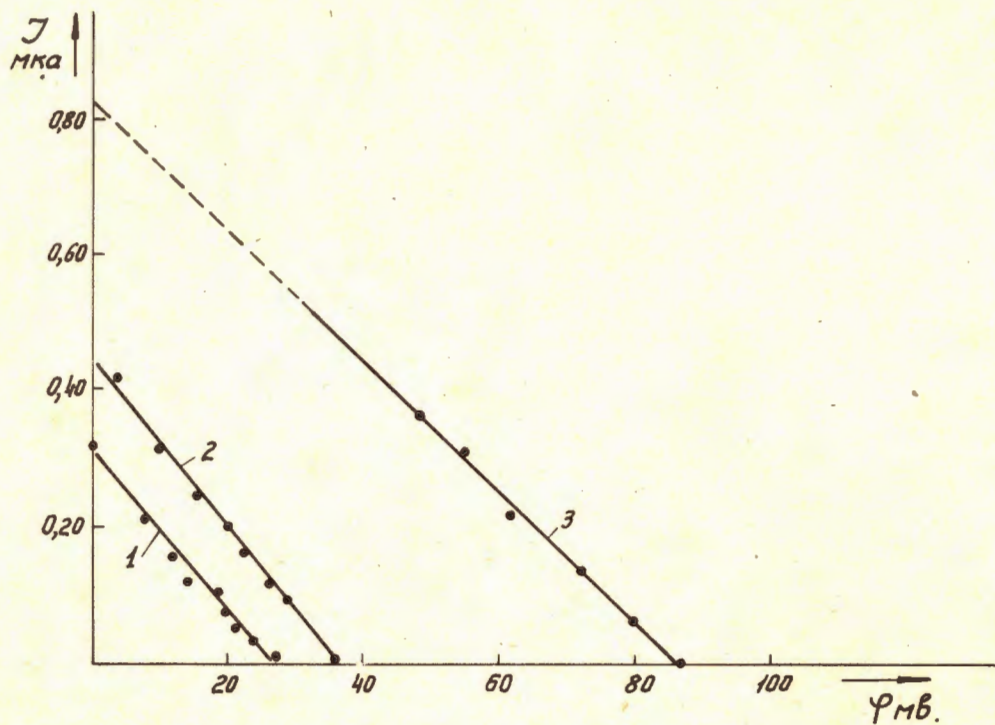


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики, полученные на протравленной поверхности при разных концентрациях $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Концентрация HF постоянна и равна 0,0378 н. Концентрации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ следующие: 0,08н - прямая 1; 0,161 н - прямая 2; 0,401 н - прямая 3.

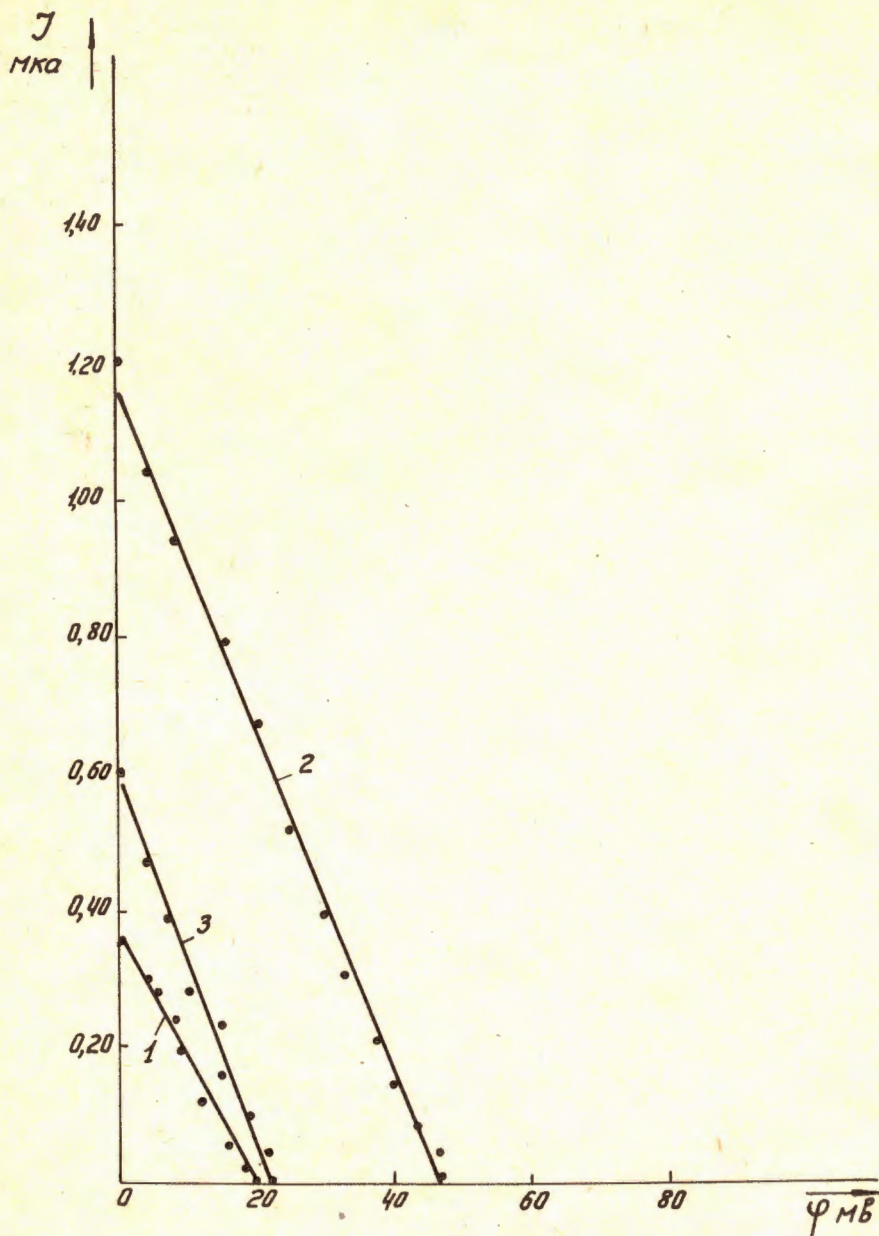


Рис. 7.

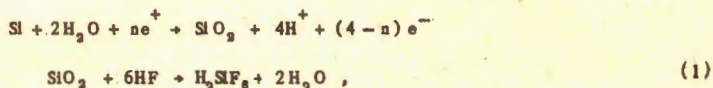
Вольт-амперные характеристики, полученные на шлифованной поверхности при разных концентрациях HF. Концентрация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ постоянна и равна 0,04 н. Концентрации HF следующие: 0,0151 н - прямая 1; 0,0378 н - прямая 2; 0,0757 н - прямая 3.

На рис. 8 прямая 1 представляет вольт-амперную характеристику, снятую в темноте у детектора со шлифованной торцевой поверхностью. Во время последовавшего затем в течение 10 мин освещения ($E = 20000$ лк) была снята вольт-амперная характеристика, которая представлена на рис. 8 прямой 2. Эта характеристика отрицательна, и ее наклон круче наклона темновой характеристики. На графике с целью удобства сравнения она перенесена в положительную область. После снятия вольт-амперной характеристики при освещении образец был вторично затемнен, и через 10 мин вольт-амперная характеристика снова снималась (прямая 3 на рис. 8). Из рисунка видно, что ток во внешней цепи увеличился, а наклон остался приблизительно тот же.

Рассмотрим более подробно электрохимические реакции, протекающие при проявлении переходов в кремниевых детекторах в электромагните из сернокислой меди и плавиковой кислоты.

Механизм электрохимического отложения меди на кремнии

Известно^{/15,16,17/}, что на поверхности полупроводника, соприкасающейся с электролитом, возникают свободные неравновесные носители. Они появляются благодаря электрохимическим реакциям саморастворения полупроводника в данном электролите. По литературным данным^{/17,18/}, кремний саморастворяется в растворе плавиковой кислоты следующим образом. На анодных микроучастках протекают реакции:



где e^+ и e^- обозначают свободные дырки и электроны, а n - число дырок, потребляемых при анодной реакции.

При отсутствии другого окислителя на катодных микроучастках происходит выделение водорода, которое связано с захватом электронов из зоны проводимости и из валентной зоны. Благодаря захвату электронов из валентной зоны, на поверхности катодных микроучастков появляются свободные дырки. Но катодное выделение водорода идет с ничтожно малой скоростью^{/18/} и тормозит реакцию (1), потребляющую эти дырки. Поэтому концентрация появившихся на поверхности свободных носителей (электрон на анодных микроучастках и дырки на катодных микроучастках) будет очень мала.

При введении в электролит сернокислой меди в растворе появляются положительные ионы меди. Допустим, что они могут разряжаться на поверхности кремния с зах-

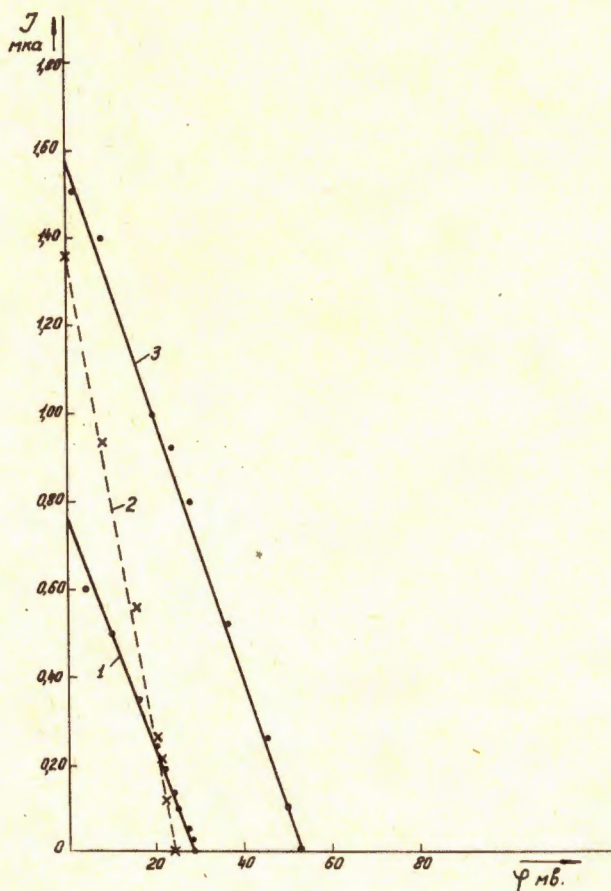


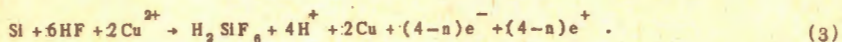
Рис. 8.

Вольт-амперные характеристики, полученные на шлифованной поверхности в темноте (прямая 1), при освещении (прямая 2) и после освещения (прямая 3). Раствор: $0,08$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 0,0757$ и HF .

ватом электронов из валентной зоны, т.е. на катодных микрочастицах будет протекать электрохимическая реакция:



Освободившиеся дырки потребляются в анодной реакции (1) и ускоряют ее. Тогда реакции (1) и (2), идущие сопряженно можно написать в следующем виде:



В нашем случае атакуемая электролитом торцовая поверхность кремниевого детектора содержит три области разных типов проводимости. Предположим, что имеются две возможности:

1) n - и p -области существенно не различаются по отношению к электрохимическим реакциям, протекающим между электролитом и полупроводником, то есть (1) и (2) идут равномерно по всей поверхности. Тогда свободные носители, возникшие на поверхности, будут разделяться полем p - n -перехода, и детектор будет работать подобно фотоэлементу: ток во внешней цепи будет согласно нашему правилу отрицательным. Назовем этот случай случаём однородного действия электролита на детектор.

2) n - и p -области по-разному относятся к электрохимическим реакциям. На n -области осуществляется преимущественное отложение меди, связанное с переходом дырок из электролита в полупроводник (реакция (2)), а на p -области идет растворение кремния, связанное с уходом дырок из полупроводника в электролит (реакция (1)). Тогда ток во внешней цепи будет положительным. Назовем этот случай случаём избирательного действия электролита на детектор.

Для проверки сделанных предположений ток во внешней цепи, как функция времени, измерялся в режиме короткого замыкания (сопротивление внешней цепи $R=0$) при разных концентрациях электролита в разных состояниях поверхности.

Кривая 1, представленная на рис. 9, получена для протравленной поверхности в электролите, содержащем только плавиковую кислоту. Добавление незначительного количества сернистой меди увеличивает ток короткого замыкания на порядок (кривая 2 на рис. 9). Это является подтверждением электрохимической реакции (3), благодаря которой появляется большое количество электронов и дырок на поверхности кремния. При дальнейшем увеличении содержания сернистой меди ток во внешней цепи меняет направление на положительное, то есть наблюдается переход к случаю избирательного действия электролита на детектор (кривая 3 на рис. 9). Для шлифованной поверхности получена кривая 4 (рис. 9). Ее тоже можно отнести к случаю избирательного действия электролита на детектор.

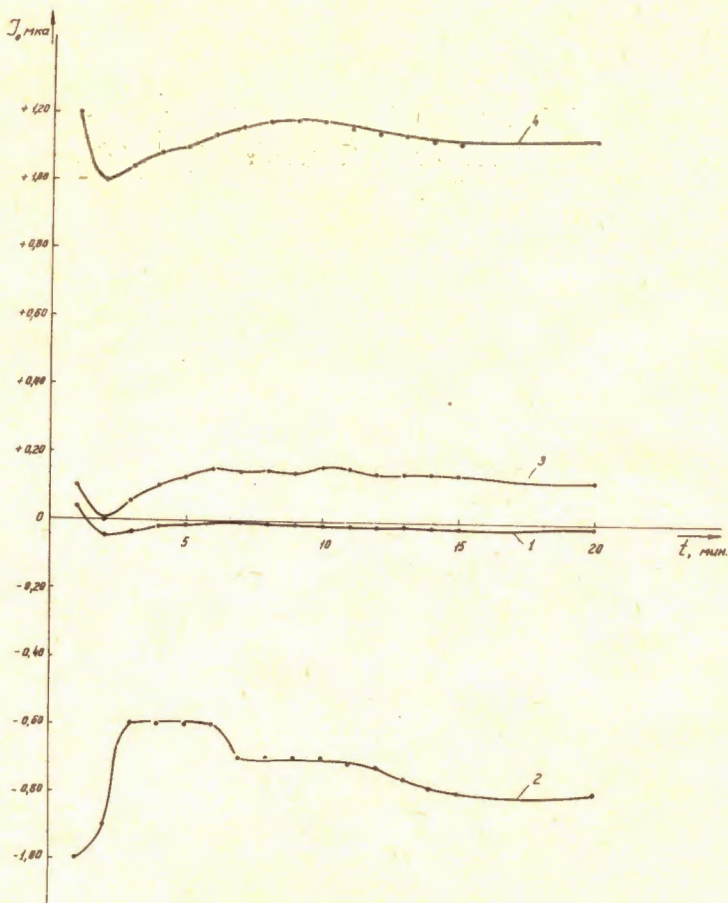


Рис. 9.

Изменение тока короткого замыкания со временем: кривая 1 - 0,0378 н HF ; кривая 2 - 0,0378 н HF + 0,4 н $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; кривая 3 - 0,0378 н HF + 0,08 н $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; кривая 4 (на шлифованной поверхности) - 0,0378 н HF + 0,04 н $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Хорошим подтверждением объединенной реакции (3) служит и то обстоятельство, что при электрохимическом отложении металла на полупроводнике молярные количества растворенного полупроводника и осажденного металла одинаковы ^{/12/}.

Необходимо отметить, что реакции с захватом электронов из валентной зоны описаны в ^{/18,19,20/}, но для объяснения электрохимического отложения металла на полупроводнике они нигде не используются. Есть основания полагать, что рассмотренный нами процесс осаждения меди на кремний можно распространить вообще на процессы электрохимического осаждения металлов на полупроводниках.

Феноменологическая теория процессов отложения меди на p-i-n-структуре полупроводника

Рассмотрим теоретически общий случай проявления p-i-n-структуры. В стационарных условиях выполняется уравнение (см. рис. 10):

$$I_+ - I_3 = I + I_y + I' + I_f + I'_f, \quad (4)$$

где I_+ - ток дырок через границу n-области с электролитом, I_3 - ток между n и p-областями через электролит, вызванный появлением электрического поля в переходе между ними, I - ток во внешней цепи, I_y - ток утечки по торцу, I' - ток через p-n-переход, I_f - фототок при освещении перехода в электролите, I'_f - ток, аналогичный фототеку, вызванный появлением неравновесных носителей под действием электролита (случай однородного действия электролита на детектор).

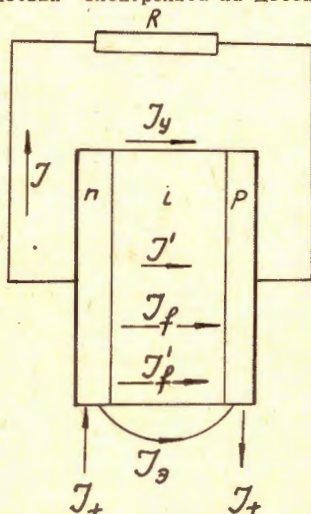


Рис. 10. Токи, текущие через детектор при его погружении в электролит.

Положим:

$$I = \frac{\phi}{R},$$

где ϕ - разность потенциалов между p - и n -областями, а R - внешнее сопротивление;

$$I_y = \frac{\phi}{R_y},$$

где R_y - сопротивление утечки;

$$I' = I_0 \left(1 - e^{-\frac{e\phi}{kT}}\right),$$

где I_0 - равновесный ток через переход в темноте;

$$I_0 = \frac{\phi}{R_0},$$

где под R_0 будем понимать некоторое эквивалентное сопротивление.

По оценкам экспериментальных данных для наших образцов выполняется условие

$$I' \ll I_0 + I_y.$$

Тогда из уравнения (4) получаем:

$$I = I_0 - (I_y + I') = \frac{\phi}{R_0}, \quad (4')$$

где

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{R_y} + \frac{1}{R}. \quad (5)$$

Рассмотрим отдельно упоминавшиеся ранее случаи.

1) Случай однородного действия электролита на детектор

Положим $I_+ = 0$. В отсутствие освещения $I_r = 0$ и уравнение (4') будет иметь вид:

$$I = -I'_r = -\frac{\phi}{R_0}. \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что вольт-амперная характеристика прямолинейна и лежит в области отрицательных значений тока и напряжения. Так как I_0 должен быть направлен от p -к n -области, участвующие в этом токе ионы меди будут откладываться в основном на n -области и незначительно - на p -области. Такая картина получается при проявлении переходов в темноте на протравленной поверхности.

2) Случай избирательного действия электролита на детектор.

Положим $I'_r = 0$. В темноте $I_r = 0$, и уравнение (4') примет вид:

$$I = I_+ = \frac{\phi}{R_0}. \quad (7)$$

Вольт-амперная характеристика, описываемая уравнением (7), линейна и находится в области положительных значений тока и напряжения. Ток I_0 будет направлен

от n -к p -области, благодаря чему медь будет отлагаться на p -области. Ток I_+ вызывает отложение меди на n -области.

Из (5) и (7) нетрудно показать, что $I_+ > I_э$, поэтому отложение меди на n -области больше, чем на p -области. Такая картина получается при проявлении перепада в темноте на шлифованной поверхности (см. рис. 1).

Рассмотрим тот же случай при наличии освещения, когда $I_f \neq 0$.

Положим:

$$I_f - I_+ = A > 0.$$

В этом случае уравнение (7) примет вид:

$$I = -A - \frac{\phi}{R_э}.$$

Это уравнение аналогично уравнению (6). Необходимо только отметить, что, поскольку $I_э$ и I_+ имеют одинаковое направление, на n -области отлагается толстый слой меди (см. рис. 2).

Теперь рассмотрим наклоны вольт-амперных характеристик. Угол наклона определяется величиной $\frac{1}{R_0}$. Так как $R_y \gg R_э$, то $R_0 \approx R_э$.

Напомним, что сопротивление $R_э$ вводится выражением $I_э = \frac{\phi}{R_э}$. Ток $I_э$ течет через границу n -области с электролитом, электролит и границу p -области с электролитом. В электролите $I_э$ переносится имеющимися в нем ионами, а через границу раздела электролит-полупроводник - с помощью электрохимических реакций, которые в основном определяют значение $R_э$. По-видимому, основную роль играет реакция анодного растворения меди, благодаря которой медь, осевшая на поверхности полупроводника, переходит обратно в раствор в виде двухвалентных ионов. Это подтверждается тем, что:

а) медь, отложившаяся в темноте на p -области, растворяется при освещении (в этом случае p -область становится анодом - см. рис. 3).

б) $R_э$ не зависит от концентрации сернокислой меди в электролите (наклон характеристик не меняется при увеличении содержания $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - см. рис. 6).

в) $R_э$ уменьшается при увеличении в электролите плавиковой кислоты, которая растворяет отложившуюся медь (см. рис. 7).

Увеличение наклона вольт-амперной характеристики при освещении (см. прямую 2 на рис. 8) также можно связать с усилением реакции растворения меди за счет большого количества дырок, освобожденных под действием света.

В ы в о д ы

В настоящей работе получены следующие результаты:

- 1) Исследованы процессы проявления переходов в кремниевых $p-i-n$ -детекторах путем электрохимического отложения меди.
- 2) Получен ряд экспериментальных результатов, связывающих картину отложения меди с возникающей между p - и i -областями гальванической э.д.с.
- 3) Для объяснения протекающих при проявлении переходов электрохимических реакций сделано предположение, что положительные ионы меди разряжаются на поверхности кремния с захватом электронов из валентной зоны. Появившиеся при этом дырки потребляются при анодном растворении кремния.
- 4) Построена феноменологическая теория электрохимического отложения меди на $p-i-n$ -структуре полупроводника.

Авторы выражают сердечную благодарность В.М. Головину за очень полезные дискуссии по настоящей работе и ценные советы.

Л и т е р а т у р а

1. P. J. Coppen, P. A. Iles, Brit. J. Appl., 11, 5 (1960).
2. E. Billig, J. J. Dowd. Nature, 172, 115 (1953).
3. J. I. Pankove, R. C. A. Rev., 16, 398 (1955).
4. R. Glang, J. Elektrochem. Soc., 107, 356 (1960).
5. P. R. Camp, J. Appl. Phys., 25, 459 (1954).
6. C. W. Mueller, N. H. Ditrick. R. C. A. Rev., 17, 46 (1956).
7. P. A. Iles, P. J. Coppen. J. Appl. Phys., 29, 1514 (1958).
8. C. S. Fuller, J. A. Ditzenberger. J. Appl. Phys., 27, 553 (1956).
9. E. Billig, D. B. Gasson. J. Appl. Phys., 28, 1242 (1957).
10. S. S. Silverman, D. R. Benn. J. Electrochem. Soc., 105, 170 (1958).
11. P. J. Whoriskey. J. Appl. Phys., 29, 5 (1958).
12. D. R. Tumor, J. Electrochem. Soc., 106, 8 (1959).
13. H. Robbins, J. Electrochem. Soc., 109, 1 (1962).
14. E. M. Pell. J. Appl. Phys., 31, 2 (1960).
15. W. Brattain, C. Garrett. Bell. Syst. Techn. J., 34, 129 (1955).
16. J. Flynn. J. Electrochem. Soc., 105, 715 (1958).
17. D. Tumor. J. Electrochem. Soc., 107, 810 (1960).
18. Е.Ефимов, И.Ерусалимчик. Электрохимия германия и кремния, Москва, Госхимиздат, 1963.
19. Деволд. Полупроводники, Москва, ИЛ, 1962, стр. 619.
20. F. Beck, H. Gerischer. Z. Elektrochem., 63, 943 (1959).

Рукопись поступила в издательский отдел
22 июня 1964 г.