

швили М. В. Особенности деформирования кристаллов LiF с ориентированными анизотропными дефектами.— Физ. тв. тела, 1976, 18, с. 259—261. 9. Паперно И. М., Галустошвили М. В. Анизотропия скольжения в кристаллах LiF с ориентированными дефектами.— Физ. тв. тела, 1976, 18, с. 1941—1943. 10. Backer G. S. Dislocation mobility and dapping in LiF.— J. Appl. Phys., 1962, 33, p. 1730—1732. 11. Платков В. Я., Ефименко В. П., Старцев В. И. Изучение некоторых динамических характеристик дислокаций в кристаллах бромистого калия методом внутреннего трения.— Физ. тв. тела, 1967, 9, с. 2799—2803.

Поступила в редакцию
02.02.79

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1981, т. 22, № 1

УДК 537.226; 537.311.322

В. В. МУРИНА, Ю. Ф. НОВОТОЦКИЙ-ВЛАСОВ, Т. В. ФАДЕЕВА

ДВА КАНАЛА РЕКОМБИНАЦИИ НА РЕАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Исследования проводились на образцах высокоомного Si с удельным сопротивлением 3 кОм·см и 14 кОм·см, ориентированных в кристаллографической плоскости (111). Образцы Si обрабатывались в травителе типа CP: $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{CH}_3\text{COOH}$ (16:2:1) при комнатной температуре в течение трех минут и отмывались в холодной бидистиллированной воде («стандартная» обработка). Часть образцов после стандартной обработки подвергалась 5-минутному кипячению в водном 4%-ном растворе аммиака или аммиачно-перекисном растворе NH_4OH (25%) + H_2O_2 (30%) + H_2O (1:1:5). Ранее было показано [1], что в составе окисной пленки, образующейся на поверхности Si после стандартной обработки, присутствуют оксифторидные группы SiOF_2 , в то время как на поверхности образцов, отмытых в аммиачном растворе, их нет. В связи с этим отмывка в аммиачном растворе рассматривалась в качестве «дефторирующей» по отношению к исходному окислу на Si. Зависимость скорости поверхностной рекомбинации, s , от потенциала поверхности, Y , получалась методом стационарной фотопроводимости совместно с эффектом поля на большом синусоидальном напряжении при 370 К [2]. Исследовалось изменение скорости поверхностной рекомбинации при прогревах образцов Si в вакууме ($\sim 10^{-6}$ мм рт. ст.), кислороде (~ 20 мм рт. ст.) и озоне в области температур прогрева, $T_{\text{пр}} = 450\text{—}750$ К, а также в циклах: прогрев в вакууме — напуск паров воды (~ 20 мм рт. ст.).

Исследования показали, что кривая $s(Y)$ в общем случае может быть представлена суммой колоколообразной кривой, $s_K(Y)$, соответствующей рекомбинации через дискретный уровень, и постоянной составляющей, $s_{\text{п}}$ (рис. 1), как это имело место для ряда обработок и в случае Ge [3].

Параметры кривых $s_K(Y)$, полученные после различных химических и адсорбционно-десорбционных обработок поверхности Si, воспроизводились с точностью до ошибок эксперимента ($\Delta Y = \pm 0,5$) при изменении максимального значения (s_K)_м, более чем на порядок величины (рис. 2). Более медленный ход зависимости $s_K(Y)$ по сравнению с теоретической можно объяснить неоднородностью поверхности, как исходной, так и наведенной в эффекте поля [3]. Совпадение экспериментальных точек с правой ветвью теоретической кривой, очевидно,

связано со взаимной компенсацией двух эффектов: неоднородностью поверхности по зарядению и уменьшением подвижности носителей в области пространственного заряда. (При обработке результатов измерений нами не вводились поправки на поверхностное рассеяние. Такая поправка, очевидно, существенна при больших $|Y|$.) Воспроизводимость параметров кривых $s_R(Y)$ в ходе всех исследованных обработок позволяет приписать эту компоненту рекомбинации через рекомбинационные центры (РЦ) одной природы. Это обстоятельство дает

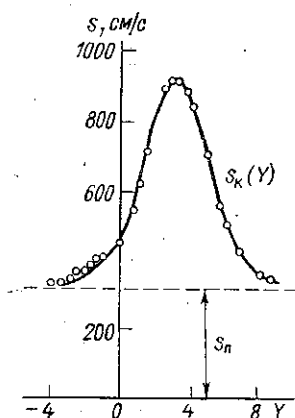


Рис. 1. Типичная зависимость $s(y)$ на образцах Si. Сплошная линия — теоретическая кривая с параметрами $\epsilon_t = 4,0$; $C_p/C_n = 60$

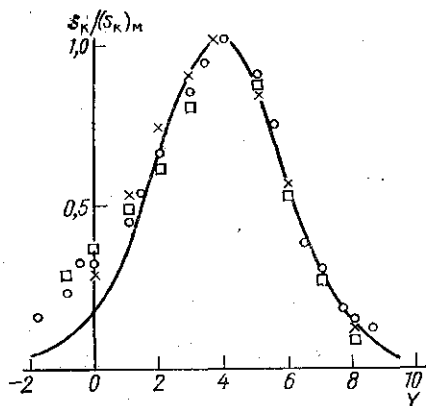


Рис. 2. Зависимости $s_R(Y)$ на образцах Si, прошедших различную обработку: \circ — стандартная обработка, до прогрева; $(s_R)_m = 500$ см/с; \square — тот же образец после прогрева при $T_{пр} = 700$ К, $(s_R)_m = 5500$ см/с; \times — перекисно-аммиачная обработка, до прогрева, $(s_R)_m = 140$ см/с. Сплошная линия — теоретическая кривая с параметрами $\epsilon_t = 4,5$, $C_p/C_n = 150$

возможность считать, что величина $(s_R)_m$ пропорциональна концентрации таких центров.

Относительная независимость изменений $(s_R)_m$ и s_n в различных циклах позволяет утверждать, что РЦ, соответствующие $s_R(Y)$ и s_n , имеют разную природу. Эта независимость изменений особенно отчетливо проявляется при прогревах образцов Si со стандартной обработкой в кислороде и озоне (рис. 3). При прогревах таких образцов в вакууме при $T_{пр} \geq 650$ К s_n выходит на насыщение, а $(s_R)_m$ продолжает расти.

Обращает на себя внимание тот факт, что параметры РЦ на Si, соответствующие кривым $s_R(Y)$ (см. рис. 1 и 2), близки к параметрам доминирующих РЦ на поверхности Ge [3]. Это обстоятельство, а также сходство в направлениях изменений $(s_R)_m$ на Si и Ge при некоторых обработках, позволяет предположить и близость природы этих центров на поверхностях Si и Ge. Согласно [3] адсорбция молекул воды превращает дефект на границе Ge-окисел в эффективный РЦ, удаление же молекул воды приводит к исчезновению этого РЦ.

С целью проверки предположения о природе РЦ на Si, соответствующих кривым $s_R(Y)$, нами проведены исследования влияния адсорбции паров воды на поведение этих РЦ. Эксперименты проводились на образцах Si, обработанных в перекисно-аммиачном растворе («дефто-

рированные» образцы Si). Использование для этой цели образцов со стандартной обработкой нецелесообразно из-за сильного изменения состава их оксида в результате прогревов [1]. Прогревы дефторированных образцов Si в вакууме в области $T_{пр} = 500-650$ К приводили к уменьшению величины $(s_{к})_м$, а адсорбция молекул воды после каждого прогрева в вакууме восстанавливала исходное значение $(s_{к})_м$ (рис. 4). Наблюдаемые обратимые изменения $(s_{к})_м$ в циклах прогрев в вакууме — адсорбция паров воды подтверждают применимость модели,

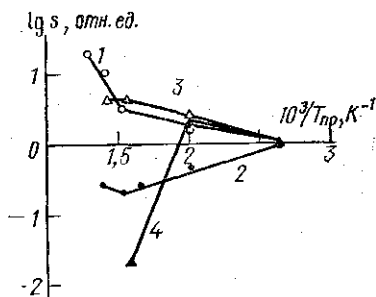


Рис. 3. Изменение значений $(s_{к})_м$ (1, 2) и s_n (3, 4) при прогревах образцов Si со стандартной обработкой в вакууме (1, 3) и озоне (2, 4)

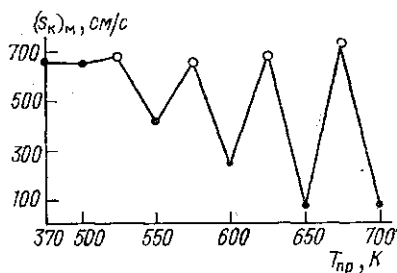


Рис. 4. Изменения значений $(s_{к})_м$ на дефторированных образцах Si в циклах: прогревы в вакууме (●) — адсорбция паров воды (○)

предложенной в [3], к РЦ на поверхности Si, ответственным за компоненту $s_{к}(Y)$.

Для объяснения монотонной зависимости $s(Y)$ предложено несколько механизмов. Согласно [4] s_n может быть связана с рекомбинацией в области пространственного заряда. Такой механизм наблюдался при диффузии рекомбинационной примеси с поверхности Ge [5]. Аналогичный процесс возможен и при термообработках Si. Однако наши данные противоречат такому представлению, поскольку при прогревах образцов Si в вакууме и озоне при одной и той же температуре наблюдаются качественно различные изменения составляющей s_n (см. рис. 3).

Закономерности изменений s_n на Si хорошо согласуются с моделью рекомбинации через квазинепрерывный спектр быстрых поверхностных состояний (ПС), предложенной в [6], поскольку оказалось, что изменения s_n коррелируют с изменениями интегральной плотности быстрых ПС, N_{ss} . Было обнаружено, однако, что не все быстрые ПС участвуют в процессе рекомбинации. Так, после прогрева образца Si при 650 К в озоне $s_n \leq 10$ см/с, при этом $N_{ss} \approx 5 \cdot 10^{11}$ см⁻² эВ⁻¹. После аналогичного прогрева в вакууме $s_n \approx 1000$ см/с, а $N_{ss} \approx 1 \cdot 10^{12}$ см⁻² эВ⁻¹. Поэтому имеет смысл подразделять быстрые ПС на две подсистемы. Одна из них своим происхождением обязана исходной разупорядоченности границы раздела Si — окисная пленка и не играет роли в процессах рекомбинации. Происхождение другой связано с образованием на границе Si — окисел дефектов по оксифторидным группам. Сравнение изменений величин N_{ss} и s_n при различных обработках образцов Si позволило установить, что образование дефектов по оксифторидным группам (прогревы в вакууме образцов Si со стандартной обработкой и отмывка в растворе аммиака) всегда сопровождается ростом s_n и, напротив, их «залечивание» (прогревы в кислороде и озоне образцов Si

со стандартной обработкой и отмывка в растворе перекиси) приводит к уменьшению s_{II} .

Сопоставление изменений плотности быстрых ПС, ΔN_{ss} , и s_{II} при различных обработках поверхности Si показывает, что в пределах точности эксперимента $s_{II} \propto \Delta N_{ss}$. Линейную зависимость s_{II} и ΔN_{ss} (рис. 5) можно рассматривать как подтверждение гипотезы о том, что компонента s_{II} отвечает рекомбинации через квазинепрерывный спектр быстрых ПС, генетически связанных с дефектами по оксифторидным группам. Из приведенного в предыдущем абзаце сопоставления изменений величин s_{II} и N_{ss} следует, что подсистема быстрых ПС, обязанных дефектам по оксифторидным группам, обладает существенно иными кинетическими параметрами (C_p , C_n), чем основная система быстрых ПС.

Таким образом, при исследовании реальной поверхности Si обнаружено два канала поверхностной рекомбинации, осуществляемой через РЦ двух типов. По своему происхождению и природе РЦ, соответствующие дискретному уровню, можно назвать адсорбционными, а РЦ, связанные с дефектами по оксифторидным группам — структурными. Сравнение изменений $(s_{II})_M$ и плотности быстрых ПС при различных адсорбционно-десорбционных и химических обработках поверхности Si позволяет заключить, что концентрация центров первого типа составляет $\leq 10^9$ см⁻². Из данных рис. 5 следует, что концентрация центров второго типа $\geq 10^{11}$ см⁻². Таким образом, РЦ второго типа на два порядка менее эффективны в рекомбинации, чем центры первого типа. В свою очередь основная система быстрых ПС по меньшей мере на два порядка менее эффективна в рекомбинации, чем подсистема, связанная с дефектами по оксифторидным группам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурина В. В., Новотоцкий-Власов Ю. Ф., Петров А. С., Прудников Р. В., Голованова Г. Ф. — В кн.: Электронные процессы на поверхности полупроводников и на границе раздела полупроводник-диэлектрик. Новосибирск, 1970, с. 262.
2. Мурина В. В., Новотоцкий-Власов Ю. Ф. Исследование изменений скорости поверхностной рекомбинации на кремнии при прогревах в вакууме. — Физ. и техн. полупроводников, 1972, 6, с. 1125—1127.
3. Новотоцкий-Власов Ю. Ф. Исследование природы доминирующих центров рекомбинации на реальной поверхности германия. — Тр. ФИАН СССР, 1969, 48, с. 3—75.
4. Нахмансон Р. С. Учет рекомбинации в области объемного заряда вблизи поверхности полупроводника. — Физ. тв. тела, 1965, 7, с. 3439—3442.
5. Ржанов А. В., Ковалевская Т. И. О роли рекомбинационного процесса в приповерхностной области пространственного заряда полупроводника. — Физ. и техн. полупроводников, 1967, 1, с. 1724—1727.
6. Неизвестный И. Г., Овсяк В. Н. Статистика рекомбинации через квазинепрерывный спектр поверхностных состояний. — Физ. и техн. полупроводников, 1973, 7, с. 434.

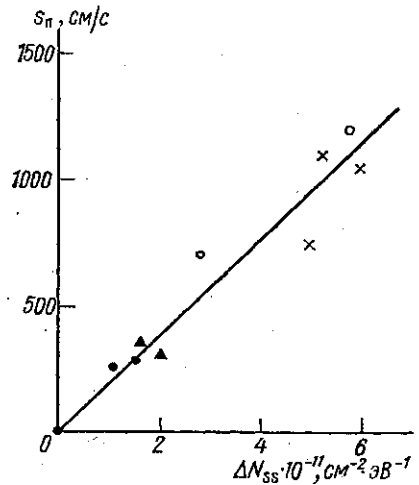


Рис. 5. Соотношение между величинами s_{II} и ΔN_{ss} на различных образцах Si: ○ — стандартная обработка, прогревы в вакууме; ● — стандартная обработка, прогревы в озоне; × — обработка в растворе аммиака; ▲ — обработка в аммиачно-перекисном растворе