Волинський національний університет імені Лесі Українки Навчально-науковий фізико-технологічний інститут

Кафедра експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій

Галина Мирончук, Андрій Кевшин, Володимир Галян

# ФІЗИКА ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ У НАПІВПРОВІДНИКАХ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Луцьк 2023 Рекомендовано до друку науково-методичною радою Волинського національного університету імені Лесі Українки (протокол № 2 від 25.10.2023 р.).

**Рецензенти:** *Луньов С.В.* – канд. фіз.-мат. наук, доцент, кафедра фундаментальних наук, Луцький НТУ;

Шигорін П. П. – канд. фіз.-мат. наук, доцент, кафедра теоретичної та комп'ютерної фізики імені А. В. Свідзинського, ВНУ імені Лесі Українки.

# **М 33** Мирончук Г.Л., Кевшин А. Г., Галян В.В. **Фізика поверхневих явищ** у напівпровідниках : конспект лекцій. Луцьк, 2023. 118 с.

Конспект лекцій Фізика поверхневих явищ у напівпровідниках спрямований на набуття студетами знань про використання результатів фундаментальних фізичних досліджень в техніці і застосуванні в науці і техніці нових фізичних методів дослідження, технологій, приладів і пристроїв.

В доступній формі, яка не виходить за межі наукової обґрунтованості розглянуто природу електронних процесів, які мають місце на поверхні твердих тіл. В оглядовій формі показані досягнення сучасної інтегральної електроніки і її взаємозв'язок з фізикою поверхні, приведені деякі перспективи її розвитку на майбутнє.

У виданні висвітлені найважливіші питання фізики поверхневих явищ – розділу науки, який придбав зараз самостійне значення. Вдале поєднання викладу експериментальних даних з їх теоретичною інтерпретацією, численні малюнки сприяють засвоєнню матеріалу. Навчально-методичне видання рекомендовано для студентів, аспірантів, викладачів, наукових працівників, які займаються фізикою і хімією поверхні і міжфазовими явищами, а також для фахівців з твердотільної електроніки.

> УДК 539.2 © Мирончук Г. Л. та ін., 2023 © Луцьк, 2023

# Зміст

ВСТУП4
§1. Походження поверхневих станів
§2. Природа поверхневих електронних станів
§3. Приповерхневий шар просторового заряду9
§4. Товщина приповерхневого шару просторового заряду напівпровідника.
Довжина екранування Дебая14
§5. Поверхнева провідність
§6. Поверхнева рекомбінація24
§7. Вплив поверхні на розподіл нерівноважних носіїв заряду в збудженому
напівпровіднику
§8. Вплив поверхневої рекомбінації на стаціонарну фотопровідність
зразків
§9. Затухання фотопровідності в пластинках
§10. Залежність поверхневої рекомбінації від поверхневого потенціалу47
§11. Ефект поля
§12. Вплив поверхневих станів на ефекти, зв'язані з носіями заряду в
приповерхневій області напівпровідник
§13. Багатошарові системи – базова структура сучасної електроніки
§14. Вплив поверхні на роботу напівпровідникових приладів
§15. Методи захисту поверхні напівпровідників
§16. Очищення поверхні кристалів германію і кремнію
§17. Методи обробки поверхні напівпровідників
§18 Епітаксіальні плівки та інші поверхневі структури, зв'язані з
поверхневими явищами
§19. Надпровідні плівки
§20. Методи дослідження поверхні твердих тіл. Загальна
характеристика
§21. Проблеми 1 завдання фізики 1 технології поверхні в
КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ
ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

# ВСТУП

Фізика поверхневих явищ у напівпровідниках – один з розділів фізики напівпровідників, який отримує в останні роки все більш важливе і самостійне значення завдяки швидко зростаючим практичним додаткам.

Метою цього посібника є навчання студентів основам фізики поверхневих електричних явищ в напівпровідниках для розуміння тієї ролі, яку відіграють ці явища в роботі напівпровідникових приладів.

Посібник містить короткий опис класичної феноменологічної теорії електронних явищ на поверхні напівпровідників, основних електрофізичних методів дослідження і визначення електрофізичних параметрів поверхні, а також опис властивостей атомно-чистої, реальної поверхні напівпровідників (Si, GaAs).

# §1. Походження поверхневих станів

У випадку ідеального, необмеженого у всіх напрямках кристала, внаслідок періодичності в розміщенні атомів у кристалічній решітці, електричний потенціал, створений цими атомами, має вигляд періодичної функції. Розв'язок рівняння Шредінгера для електрона в періодичному потенціальному полі показує, що його хвильові функції є плоскими хвилями модульованими періодичною функцією з періодом, який дорівнює періоду потенціалу електричного поля в кристалі. Такі хвильові функції дістали назву функцій Блоха. Власні значення енергії електрона при цьому квантова ні і створюють систему квазінеперервних енергетичних станів (рівнів), розділених проміжками, які дістали назву заборонених зон. Найвища за енергію система енергетичних рівнів, яка заповнена валентними електронами дістала назву валентної зони і наступна, вища за неї за шкалою енергій, порожня зона – зони провідності. Ці дві зони, в основному, визначають фізичні властивості необмеженого кристалічного тіла.

Напівпровідники і ізолятори відрізняються від металів лише тим, що в металах валентна зона заповнена електронами частково або перекривається із зоною провідності, в напівпровідниках і ізоляторах вони розділені. В реальному випадку кристалічне тіло обмежене поверхнями. Виявляється, що на поверхні можуть виникати додаткові енергетичні стани для електронів. Ці стани заповнюються електронами або дірками, змінюють потенціал поверхні і відповідно впливають на енергію електронів у приповерхневому шарі, тобто ведуть до викривлення енергетичних зон у кристалі біля поверхні. Під поверхнею утворюється компенсуючий об'ємний заряд, який завжди протилежний за знаком до заряду на поверхні. Поверхневі стани і викривлення зон біля поверхні впливають на електронні процеси як у приповерхневій області, так і в об'ємі кристала. Вплив поверхні на електронні процеси в напівпровідниках буде тим більшим, чим більше відношення площі поверхні до об'єму кристала (тобто в тонких кристалах або в напівпровідникових плівках). Оскільки в сучасній електроніці напівпровідникові плівки знайшли дуже широке використання, то фізика поверхні відіграє провідну роль в інтерпретації фізичних процесів, що відбуваються в таких приладах.

Кількість квантових енергетичних рівнів на поверхні залежить не тільки від природи напівпровідника, легуючих домішок, але і від якості обробки поверхні, її чистоти, а також від оточуючого середовища, його хімічного складу, вологості тощо. Поверхневі електронні стани, крім впливу на рівноважні процеси, такі як провідність, робота виходу електронів із кристала, контактна різниця потенціалів та інше, можуть створювати суттєвий вплив на нерівноважні електронні процеси в твердому тілі фотопровідність, фотоелектрорушійна сила, інжекція і екстракція носіїв заряду.

### §2. Природа поверхневих електронних станів.

Розглянемо спочатку ідеальний випадок – атомарно чиста поверхня, яка контактує з надвисоким вакуумом. У такому випадку однією з причин виникнення поверхневих станів є різке порушення (обрив) періодичності потенціалу кристалічної решітки на поверхні кристала. Тамм в 1932 р. вперше показав, що у випадку ідеальної кристалічної решітки розв'язок рівняння Шредінгера для одномірного кристала приводить у випадку розриву періодичності потенціалу до виникнення енергетичних рівнів у забороненій зоні, які називаються рівнями Тамма. В тримірному кристалі замість дискретних поверхневих рівнів виникають поверхневі енергетичні зони (рис.1)

Вони складаються із близько розміщених енергетичних рівнів. Якщо яка-небудь із поверхневих зон заповнена електронами частково (що залежить від положення рівня Фермі), то можлива поверхнева провідність металічного типу.





*E<sub>C</sub>* – нижня границя (дно) зони провідності; *E<sub>V</sub>* – верхня границя (стеля) валентної зони; *E<sub>F</sub>* – рівень Фермі в об'ємі кристала. Область нижче *E<sub>F</sub>* відповідає рівням зайнятим електронами.

Поверхневі атоми знаходяться в інших умовах щодо атомів в об'ємі кристала. Атоми поверхневого шару зв'язані з атомами більш глибоких шарів меншою кількістю хімічних зв'язків, які притаманні атомам в об'ємі. Частина хімічних зв'язків поверхневих атомів або не заповнена електронами (обірвані зв'язки), або переорієнтована на сусідні поверхневі атоми, створюючи так звані містки. Незаповнені електронами зв'язки можуть захоплювати електрони, створюючи додаткові енергетичні стани на поверхні

кристала. Крім того, ослаблення хімічного зв'язку між поверхневими атомами веде до розбухання поверхневого шару і, як наслідок, до появи більш розрідженої атомної конфігурації. Так виникають поверхневі над решітки – періодичні структури з періодами, які значно відрізняються від об'ємних. Розбухання поверхневого шару проникає, на 4-5 моношарів у глибину кристала.



Рис.2. а) Квазінеперервний розподіл поверхневих рівнів; б) Дискретні поверхневі рівні.

Часто внаслідок ослаблення хімічних зв'язків між атомами поверхні (особливо при неякісній обробці поверхні) вона розупорядковується і втрачає періодичність зміни потенціалу між атомами. В такому випадку вона подібна до аморфних, або невпорядкованих систем. При цьому поверхневі зони розширюються і можуть перекриватися одна з одною і об'ємними зонами. Тому часто буває більш доцільно говорити про квазінеперервний розподіл поверхневих енергетичних рівнів у забороненій зоні кристала. Поверхнева щільність рівнів N(E) (кількість рівнів на одиницю площі поверхні в одиничному інтервалі енергій) описується деякою неперервною функцією правило, має мінімум біля середини забороненої яка. ЯК зони напівпровідника (рис.2а).

Поверхні, близькі до атомарно чистих, можна одержати за допомогою спеціальних методів, наприклад, сколюванням кристалів по площинам спайності у глибокому вакуумі або очищенням поверхні за допомогою бомбардування її прискореними іонами інертних газів, які не вступають в хімічну реакцію з атомами напівпровідника. Будь-яка механічна обробка поверхні — різання, шліфування, тощо веде до сильного руйнування приповерхневого шару, часто у такому випадку, з метою наближення поверхні до атомарно чистої, зруйнований приповерхневий шар стравлюють за допомогою спеціальних хімічних травників, склад яких інколи дуже важко підібрати для конкретних напівпровідників.

Навіть для атомарно чистої поверхні внаслідок послаблення хімічних зв'язків приповерхневий шар знаходиться в стані механічної напруги. Такий стан сприяє дифузії багатьох дефектів з об'єму до поверхні кристала. Говорять, що поверхня є добрим стоком для власних дефектів кристалічної структури (вакансій, міжвузлових атомів та їх комплексів), а також різних сторонніх атомів, якими леговані кристали. Структурні дефекти. дифундуючи до поверхні, створюють на поверхні кристала додаткові дискретні енергетичні стани. В багатьох випадках для добре оброблених поверхонь нехтують рівнями Тамма. В такому наближенні обмежуються лише дискретними поверхневими станами зумовленими структурними дефектами, які збагатили поверхню кристала (рис. 2.б). У реальних умовах поверхня кристала завжди знаходиться в контакті з атмосферою, рідкою фазою, а інколи є межею між двома різними твердими фазами, в тому числі кристалічними тілами різної структури або орієнтації. Розглядатимемо випадок, який часто реалізується на практиці – контакт поверхні з атмосферою. В таких умовах поверхня завжди покрита шаром оксиду. Крім того, на поверхні оксиду можуть знаходитися різні адсорбовані атоми, які також створюють поверхневі енергетичні стани. Ці атоми можуть обмінюватись електронами з об'ємом напівпровідника.

Залежно від того, що є енергетично вигідним, адсорбовані атоми, або інші дефекти на поверхні кристала віддають електрони напівпровіднику (перетворюючись у позитивні іони), тобто діють як донори, або приєднують до себе електрони з об'єму напівпровідника (заряджаються негативно), тобто виконують роль акцепторів. Електронний обмін між поверхневими дефектами і об'ємом відіграє важливу роль у функціонуванні сучасної електронної техніки, хімічної адсорбції і гетерогенного каталізу.

Енергетична діаграма реальної поверхні представлена на рис.3.

Для простоти показано лише дві системи рівнів Тамма і поверхневих дефектів ( $E_{s1}$  і  $E_{s2}$ ), а також один рівень адсорбованого на поверхню плівки атома акцепторного типу (який захопив електрон). Внаслідок заряду поверхні (створеного поверхневими рівнями всіх типів, які захопили носії зарядів) електричний потенціал  $\varphi$  у приповерхневому шарі напівпровідника (товщина якого порядку довжини екранування Дебая) змінюється, що веде до викривлення енергетичних зон (рисунок відповідає від'ємному заряду поверхні). Різницю потенціалів  $\varphi_s$  між поверхнею напівпровідника і його об'ємом (де зони горизонтальні) називають поверхневим потенціалом. Прийнято поверхневий потенціал виражати в безрозмірних одиницях:

$$Y_s = \frac{e\varphi_s}{kT}.$$
 (1)

8



# Рис.3. Енергетична діаграма реальної поверхні кристала. d – товщина оксидної плівки. Е<sub>g</sub> – ширина забороненої зони.

Розглянута вище діаграма приповерхневої області кристала спрощена. При великому числі адсорбованих атомів і поверхневих дефектів, поверхню необхідно розглядати як невпорядковану систему і враховувати при розгляді приповерхневих явищ теорію невпорядкованих напівпровідників.

# §3. Приповерхневий шар просторового заряду

Наявність заряду на поверхні кристала (який зумовлений електронами і дірками, що заповнюють поверхневі рівні) веде до виникнення в приповерхневій області напівпровідника просторового заряду і електричного поля, напрямленого нормально до поверхні. Поява електричного поля спричинює зміну електричного потенціалу  $\varphi(x)$  в області існування просторового заряду і, відповідно, зміну енергії електронів у зонах і на локальних рівнях  $\Delta E(x) = -e\varphi(x)$  (тобто відбувається викривлення зон у приповерхневій області кристала). При цьому розподіл електронів у зонах і на енергетичних рівнях визначається відстанню до рівноважного положення рівня Фермі, яке однакове в різних частинах кристала (і відраховується, в нашому випадку, від дна зони провідності).

Розглянемо декілька прикладів викривлення енергетичних зон в приповерхневій області кристала.

1)Напівпровідник n - типу провідності ( $E_F < \frac{E_g}{2}$ ) і поверхня несе негативний заряд.

Такий заряд поверхні можуть створити рівні Тамма і поверхневі дефекти, або адсорбовані атоми, які захоплюють електрони з об'єму кристала (тобто діють як акцептори). При цьому в приповерхневій області індукується позитивний заряд, який створює область просторового заряду. До адсорбованих з атмосфери атомів акцепторного типу належать, наприклад, атоми кисню, фтору, хлору. При наближенні до негативно зарядженої поверхні електрона (що несе негативний заряд), зростає його енергія, що зображається на діаграмі викривленням зон вгору (рис.4). При цьому збільшується відстань від дна зони провідності до  $E_F$ , що зумовлює зменшення концентрації електронів у зоні провідності і, відповідно, зростання опору приповерхневого шару (рис.4.а).



Рис.4. Викривлення енергетичних зон у напівпровіднику n - типу провідності при умові негативного заряду поверхні,

d – товщина приповерхневого шару; а – при відсутності інверсного шару; б – при утворенні інверсного шару.

На рис. 4а додатково зображено розподіл електричного заряду в приповерхневій області.

У випадку значного від'ємного заряду на поверхні кристала викривлення зон може досягти такої величини, при якій приповерхневе положення  $E_F > \frac{E_g}{2}$ , при цьому приповерхнева область набуває р-типу провідності. На межі між частинами напівпровідника з різними типами провідності утворюється інверсний приповерхневий шар (p-n - перехід) (рис.4.б)

2) Напівпровідник *n*-типу провідності  $(E_F < \frac{E_g}{2})$  і поверхня несе позитивний заряд.



Рис.5. Викривлення енергетичних зон у напівпровіднику п-типу провідності при умові позитивного заряду поверхні;

а – при відсутності виродженого приповерхневого шару ( $E_F < \frac{E_g}{2}$ ),

# б – при наявності виродженого приповерхневого шару (*E<sub>F</sub>* попадає в зону провідності).

Такий заряд можуть зумовлювати рівні Тамма і поверхневі дефекти або адсорбовані атоми металів. При цьому приповерхневий шар (який утворює область негативного просторового заряду) збагачується електронами і зменшує свій опір.

При наближенні до поверхні енергія електрона зменшується, що зображається на рисунку викривлення зон вниз (рис.5а).

При значному викривлення зон *E<sub>F</sub>* може зайняти місце в зоні провідності. Це стає причиною утворення приповерхневого низькоомного шару виродженого напівпровідника (рис.5б).

3) Напівпровідник *p*-типу провідності  $(E_F > \frac{E_g}{2})$  і поверхня несе негативний заряд. Утворюється приповерхневий позитивно заряджений, збагачений дірками просторовий об'ємний заряд, який створює приповерхневий (із зниженим опором) шар (рис.6а).

У випадку значного викривлення зон утворюється приповерхневий шар виродженого напівпровідника (рис.6б).



Рис.6. Викривлення енергетичних зон у напівпровіднику р-типу провідності при умові негативного заряду поверхні

а – при відсутності виродженого приповерхневого шару  $E_F > \frac{E_g}{2}$ ;

б – при наявності виродженого приповерхневого шару (*E<sub>F</sub>* попадає в валентну зону ).

4) Напівпровідник р – типу провідності і поверхня несе позитивний заряд. Утворюється збіднений дірками (з підвищеним опором) приповерхневий шар просторового заряду (рис.7а). У випадку значного викривлення зон у



провідності при умові позитивного заряду поверхні; а – при відсутності інверсного шару;

б – при утворенні інверсного шару.

приповерхневому шарі  $E_F$  може зайняти положення у верхній половині забороненої зони ( $E_F < \frac{E_g}{2}$ ), що зумовить n – тип провідності цього шару. Із

зростанням глибини проникнення в об'єм напівпровідника положення  $E_F$  змінюється ( $E_F > \frac{E_g}{2}$ ). При цьому утворюється інверсний шар. (рис.76).

Слід відмітити, що загальний опір зразка складається з опору приповерхневого шару ( $R_n$ ) і центральної частини ( $R_0$ ), які з'єднані між собою паралельно (рис.8а).



Рис.8 Схема включення напівпровідника з врахуванням опору приповерхневого шару;

а — паралельне з'єднання приповерхневого шару з опором  $R_n$  і центральної частини об'єму кристала з опором  $R_0$ , К — контакти,

 б – схема нанесення контактів на торець зразка для зменшення впливу поверхні на провідність кристала.

При цьому опір визначається формулою:

$$R = \frac{R_n R_0}{R_n + R_0} \tag{1}$$

В умовах збіднення вільними носіями заряду приповерхневого шару, (які реалізуються в прикладах 1 і 4) і у випадку товстих зразків може виявитися, що  $R_n >> R_0$ . Тоді, нехтуючи значенням  $R_0$  у знаменнику формули (1), одержимо:

$$R \cong R_0 \tag{2}$$

Розглянутий вище приклад відповідає тим вимогам, при яких вплив поверхні на провідність напівпровідників мінімальний. Інколи, для зменшення ролі поверхні, струмові контакти наносять лише на частину торця зразка (рис.8б). Існують інші, складніші методи врахування поверхневої провідності зразків, яка у високоомних кристалах може бути навіть більша об'ємної провідності.

Важливою проблемою напівпровідникової техніки є створення омічних (антизапірних) контактів між металом та поверхнею напівпровідника. У

випадку електронного напівпровідника (n-типу) омічні контакти виникають, коли робота виходу електронів із металу менша, ніж робота виходу електронів із напівпровідника ( $A_M < A_H$ ). При цьому електрони переходять із металу в напівпровідник, внаслідок чого на поверхні металу виникає позитивний заряд, а збоку напівпровідника утворюється приповерхневий, збагачений електронами шар просторового заряду з малим опором (аналогічно до розглянутого вище прикладу 2, рис.9).



Рис.9. Антизапірний шар на межі електронного напівпровідника і метала.

Для напівпровідника з дірковою провідністю омічний контакт створюється при умові, коли робота виходу електрона з металу більша, ніж з напівпровідника (A<sub>м</sub>>A<sub>н</sub>). При цьому поверхня металу набуває негативного заряду, а приповерхневий шар просторового заряду збагачується дірками (аналогічно до прикладу 3). Розглянуті вище приклади одержання омічних контактів не враховують ряд факторів. На провідність контакту можуть впливати різні структурні поверхневі дефекти (включаючи легуючі домішки), вакуумні прошарки, оксидні плівки, які інколи утворюються на контактуючих поверхнях та інше.

# §4. Товщина приповерхневого шару просторового заряду напівпровідника. Довжина екранування Дебая

Розглянемо, наприклад, електронний напівпровідник. У реальному напівпровіднику завжди існують як контрольовані так і не контрольовані атоми різних домішок донорного і акцепторного типів. Для простоти аналізу будемо вважати, що кристал легований мілкими домішками, які повністю іонізовані незалежно від того, в якій частині зразка вони знаходяться. Концентрації донорних і акцепторних домішок позначатимемо відповідно через  $N_d$  і  $N_a$ . Як відомо, іонізований донор, тобто донор, який втратив електрон, набуває позитивного заряду, а акцептор, який втратив дірку (або ж

те саме захопив електрон) перетворюється в негативний іон. При умові повної іонізації домішок, очевидно будуть мати місце такі рівності:

$$N_d^+ = N_d$$
, (1)  
 $N_a^- = N_a$ , (2)

де N<sub>d</sub><sup>+</sup> і N<sub>a</sub><sup>-</sup> концентрації іонізованих донорів і акцепторів відповідно. У рівноважних умовах електрони, які покидають донори займають нижні енергетичні рівні, що зв'язані з акцепторами, перетворюючи їх в негативні іони. Оскільки в напівпровіднику *n*-типу провідності  $N_d > N_a$ , то частина електронів, які за рахунок термоіонізації покинули донори  $(n_0)$  розмістяться в зоні провідності. Обмежимося випадком широкозонного напівпровідника, для якого  $n_0 >> n_i = p_i$ , де  $n_i$  і  $p_i$  власні концентрації носіїв заряду в зонах, які виникають за рахунок термозбудження електронів із валентної зони в зону провідності. такому наближенні, очевидно, В виконується таке співвідношення, яке виражає умову електронейтральності напівпровідника:

$$N_d^+ = N_a^- + n_0 (3)$$

Де  $n_0$  – рівноважна концентрація електронів у зоні провідності електронного напівпровідника. В рівноважних умовах згідно з принципом електронейтральності, повна об'ємна густина заряду  $\rho_0$  в напівпровіднику завжди дорівнює нулю.

$$\rho_0 = 0 = eN_d^+ - eN_a^- - en_0.$$
(4)

Для скінченого напівпровідника (обмеженого поверхнею) рівняння (4) справедливе у випадку, коли можна знехтувати впливом поверхневого заряду, тобто в глибині напівпровідника (де відсутні викривлення енергетичних зон і просторовий об'ємний заряд зв'язаний з цим викривленням). При наближенні до поверхні, внаслідок викривлення енергетичних зон, рівноважна концентрація електронів змінюється і набуває деякого значення *n*, при цьому виникає просторовий об'ємний заряд приповерхневого шару:

$$\rho = eN_d^+ - eN_a^- - en \tag{5}$$

У рівнянні (5) згідно з висловленим раніше припущенням, вважається, що концентрації іонізованих донорів і акцепторів при наближенні до поверхні не змінюються (тобто енергетичні рівні донорів і акцепторів не перетинаються із рівнем Фермі). Враховуючи (4), рівнянню (5) можна надати вигляду:

$$\rho = e(n_0 - n) \quad . \tag{6}$$

Розглядатимемо випадок, при якому поверхня несе позитивний заряд (рис.10). При цьому  $n > n_0$  і, як випливає з рівняння (6), просторовий заряд має негативне значення.

Розглядатимемо випадок напівскінченного напівпровідника, тобто обмеженого лише поверхнею з однієї сторони. При цьому задача розподілу

параметрів напівпровідника набуває одномірного вигляду, при якому  $n = n(x), E = E(x), \varphi = \varphi(x), де x$  координата, яка дорівнює відстані від поверхні напівпровідника. Повний електронний струм у такому напівпровіднику в напрямку осі x визначається рівнянням:

$$J = en\mu_n \varepsilon + eD_n \frac{dn}{dx} , \qquad (7)$$

де J – густина електронного струму,  $\mu_n$  – рухливість електронів,  $\vec{\mathcal{E}} = -grad\varphi$ – напруженість електричного поля,  $D_n$  – коефіцієнт дифузії електронів.



Рис.10. Викривлення енергетичних зон (а) і розподіл потенціалу (б) електронного напівпровідника у випадку позитивно зарядженої поверхні.

 $\varphi_s, n_s$  - поверхневий потенціал і поверхнева концентрація електронів відповідно.

В одномірному випадку 
$$\varepsilon = -\frac{d\varphi}{dx}$$
 (8),

$$D_n = \frac{kT}{e}\mu_n \tag{9}$$

Враховуючи формули (8) і (9) рівняння (7) набуде вигляду:

$$J = -en\mu_n \frac{d\varphi}{dx} + kT\mu_n \frac{dn}{dx}$$
(10)

При відсутності прикладеної до зразка зовнішньої напруги (J = 0), рівняння (10) набуде такого вигляду:

$$nd\varphi = kTdn \tag{11}$$

Розв'яжемо диференціальне рівняння (11), врахувавши межі інтегрування:  $\varphi_s$  і  $n_s$  - поверхневі потенціал і концентрація електронів відповідно,  $\varphi$  і n – потенціал і концентрація електронів на деякій відстані x від поверхні (рис.10).

$$\frac{dn}{n} = \frac{e}{kT} d\varphi \quad ; \tag{12}$$

$$\int_{n_s}^{n} \frac{dn}{n} = \frac{e}{kT} \int_{\varphi_s}^{\varphi} d\varphi ; \qquad (13)$$

$$\ln \frac{n}{n_s} = \frac{e}{kT} (\varphi - \varphi_s) \quad ; \tag{14}$$

$$n = n_s \exp\left(\frac{e}{kT}(\varphi - \varphi_s)\right) \,. \tag{15}$$

На великій відстані від поверхні, коли можна знехтувати викривленням зон (як відмічалося вище);  $n = n_0$ ,  $\varphi = \varphi_0 = 0$  (16)

Враховуючи умови (16), формула (15) в глибині напівпровідника набуває вигляду:

$$n_0 = n_s \exp\left(-\frac{e\varphi_s}{kT}\right) \tag{17}$$

або

$$n_s = n_0 \exp\left(\frac{e\varphi_s}{kT}\right) \,. \tag{18}$$

Перепишемо рівняння (15), врахувавши значення *n<sub>s</sub>* із рівняння (18):

$$n = n_0 \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) \tag{19}$$

Останнє рівняння визначає залежність концентрації вільних носіїв заряду (в зоні провідності) в електронному напівпровіднику від значення потенціалу, яке, в свою чергу, визначається відстанню x від поверхні кристала (рис.10).

Для визначення залежності  $\varphi$ , як функції від *x*, розв'яжемо рівняння Пуассона, яке в одномірному випадку має вигляд:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon^*\varepsilon_0^*} \quad , \tag{20}$$

де  $\varepsilon_0^*$  – електрична стала ( $\varepsilon_0^* = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\phi}{M}$ ),  $\varepsilon^*$  – діелектрична проникність.

Підставляючи у формулу (20) значення  $\rho$  із формули (6), одержимо:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e(n-n_0)}{\varepsilon^*\varepsilon_0^*}$$
(21)

або враховуючи формулу (19):

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon^*\varepsilon_0^*} \left( n_0 \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) - n_0 \right) = \frac{en_0}{\varepsilon^*\varepsilon_0^*} \left( \exp\frac{e\varphi}{kT} - 1 \right) \,. \tag{22}$$

Будемо вважати, що поверхневий потенціал набуває невеликих значеннь (§2 формула (1))

$$Y_s = \frac{e\varphi_s}{kT} <<1$$
(23),

тобто, буде мати місце така нерівність  $\frac{e\varphi}{kT} <<1$  (24) на будь-якій відстані *x* від поверхні.

Як відомо з математики, функцію *е<sup>а</sup>* можна розкласти в ряд:

$$e^{a} = 1 + \frac{a}{1!} + \frac{a^{2}}{2!} + \dots$$
(25)

При малому значенні *a* (*a* << 1) з достатньою степеню точності функцію  $e^a$  можна наближено представити першими двома членами ряду (25). Скористаємося висловленим вище твердженням для наближеного представлення функції ехр  $\frac{e\varphi}{kT}$  в рівнянні (22):

$$\exp\frac{e\varphi}{kT} \approx 1 + \frac{e\varphi}{kT} \quad . \tag{26}$$

Враховуючи формулу (26), рівняння (22) набуде вигляду:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{e^2 n_0}{\varepsilon^* \varepsilon_0^* kT} \varphi \tag{27}$$

Введемо таке позначення:

$$L_D^2 = \frac{\varepsilon^* \varepsilon_0^* kT}{e^2 n_0} , \qquad (28)$$

тоді формулу (27) можна представити диференціальним рівнянням:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} - \frac{1}{L_D^2}\varphi = 0 \ . (29)$$

Для розв'язку рівняння (29) складемо характеристичне рівняння і визначимо його корені:

$$y^{2} - \frac{1}{L_{D}^{2}} = 0, (30)$$
  
 $y_{1,2} = \pm \frac{1}{L_{D}}.$  (31)

Загальний розв'язок рівняння (29) можна подати у вигляді:

$$\varphi = Ae^{\frac{1}{L_D}x} + Be^{-\frac{1}{L_D}x}$$
(32)

Очевидно, перший член у рівнянні (32) не має фізичного змісту, оскільки при збільшенні x він зростає, що суперечить розглянутому нами випадку, а саме, при переміщенні вглиб кристала  $\varphi$  зменшується (рис.10б). Тому слід покласти A = 0.

$$\varphi = Be^{-\frac{1}{L_D}x} \tag{33}$$

18

Для визначення коефіцієнта В скористаємось граничними умовами:

$$x = 0, \ \varphi = \varphi_s;$$

Тоді:

$$B = \varphi_s \quad \mathbf{i} \quad \varphi = \varphi_s e^{-\frac{x}{L_D}}. \tag{34}$$

Як слідує із формули (34), залежність потенціалу, зумовленого зарядом на поверхні, від відстані до поверхні носить експоненціальний характер. При умові, коли відстань від поверхні  $x = L_D$  величина потенціалу становить  $\varphi = \frac{\varphi_s}{r}$ , тобто зменшується в *е* разів.

Із формули (28) випливає:

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon^* \varepsilon_0^* kT}{e^2 n_0}} \,. \tag{35}$$

*L*<sub>D</sub> дістала назву довжини екранування Дебая. Ця величина визначає товщину приповерхневого шару просторового заряду напівпровідника.

У дірковому напівпровіднику екранування заряду на поверхні відбувається вільними дірками і у формулі (35)  $n_0$  необхідно замінити на  $p_0$ . Таким чином, чим більша концентрація вільних носіїв заряду в тілі, тим менше значення  $L_D$ , тобто швидше змінюється з відстанню потенціал зарядженої поверхні (зменшується товщина шару просторового приповерхневого заряду).

У напівпровідникових матеріалах (Ge aбo Si), які використовуються в електронній техніці,  $n_0 \approx 10^{15} cm^{-3}$ ,  $\varepsilon^* \approx 10$ ,  $L_D \approx 10^{-5} cm$ . У випадку вироджених напівпровідників із великою концентрацією вільних носіїв заряду, або металів  $L_D$  дуже мале, тому електричне поле, яке виникає на зарядженій поверхні, таких матеріалів проникає в об'єм на дуже малу глибину, чим пояснюється добра екрануюча дія металів.

Формула (35) носить більш загальний характер і справедлива не тільки для потенціалу, зумовленого зарядженою поверхнею, але і для будь-якого кулонівського потенціалу, створеного будь-яким зарядом, який знаходиться в середовищі, де можуть існувати інші заряди.

Слід відмітити, що при малій концентрації вільних носіїв заряду, екранування може здійснюватися зарядженими домішками, які існують у напівпровіднику. Тому при зменшенні  $n_0$  довжина екранування Дебая  $L_D$ спочатку, згідно формули (35), зростає, а потім, коли домінуючу роль в екрануванні потенціалу відіграватимуть заряджені домішки  $L_D$ , стає практично сталою величиною. Причому заряд домішок залежить від викривлення зон, яке збумовлене зарядом поверхні напівпровідника

#### §5. Поверхнева провідність

При зміні приповерхневого потенціалу змінюється концентрація електронів і дірок у приповерхневому шарі напівпровідника і, відповідно, його електропровідність, що впливає на електропровідність всього напівпровідника, особливо, коли він тонкий. Таким чином, вплив поверхні на провідність напівпровідника визначається зміною провідності, яка зумовлена приповерхневим викривленням зон. Розглядатимемо випадок плоскопаралельної квадратної пластинки при умові, що струм протікає паралельно до площини пластинки в напрямку одного з її ребер (рис.11).





На деякій відстані (y) від поверхні умовно виріжемо паралельно до поверхні шар матеріалу товщиною dy і площею поперечного перерізу dS. Внаслідок малої товщини dy, його можна вважати однорідним напівпровідником, опір якого визначається відомою формулою:

$$dR = \rho \frac{l}{dS} \tag{1};$$

$$dS = ady \tag{2}$$

$$dR = \rho \frac{l}{ady} \tag{3}.$$

Оскільки l = a (пластина квадратна), одержимо:

6

$$dR = \rho \frac{1}{dy} . \tag{4}$$

Визначимо провідність шару:

$$d\lambda = \frac{1}{dR} = \sigma dy \quad , \tag{5}$$

де  $\sigma = \frac{1}{\rho}$  – питома електропровідність напівпровідника в області шару товщиною *dy* на відстані *y* від поверхні. При цьому

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p ,$$

де n, p – концентрації електронів і дірок відповідно;  $\mu_n$  і  $\mu_p$  – їх рухливості. В останній формулі враховано той факт, що концентрації електронів і дірок у напівпровіднику є функції відстані від поверхні зразка:

$$n = n(y), \ p = p(y). \tag{7}$$

Підставляючи формулу (6) в (5), одержимо:

$$d\lambda = e(n\mu_n + p\mu_p)dy.$$
(8)

У глибині напівпровідника, де впливом поверхні можна знехтувати (Y<sub>s</sub> = 0), що практично реалізується на відстані декількох довжин екранування Дебая від поверхні, рівняння (8) набуде вигляду:

$$d\lambda_0 = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p)dy , \qquad (9)$$

де  $n_0 = const$ ,  $p_0 = const$  — рівноважні концентрації електронів і дірок в об'ємі кристала. Визначимо різницю електропровідностей шарів однієї і тієї ж самої товщини dy, які знаходяться в об'ємі і приповерхневій області зразка:

$$d\lambda - d\lambda_0 = d\Delta\lambda = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p)dy, \qquad (10)$$

де  $\Delta n = n - n_0$ ,  $\Delta p = p - p_0$ . В останній формулі вважається, що рухливість вільних носіїв заряду не залежить від місця знаходження їх у зразку. В дійсності рухливість біля поверхні може дещо відрізнятися від рухливості вільних носіїв в об'ємі, оскільки внаслідок викривлення зон можлива зміна заряду різних домішок, на яких розсіюються електрони і дірки.

Визначимо зміну електропровідності усієї пластини зумовлену впливом поверхні, для якої *y* = 0:

$$\Delta \lambda = e\mu_n \int_0^\infty \Delta n dy + e\mu_p \int_0^\infty \Delta p dy = e\mu_p \left(\frac{\mu_n}{\mu_p} \int_0^\infty (n - n_0) dy + \int_0^\infty (p - p_0) dy\right).$$
(11)

Введемо позначення:

 $b=\frac{\mu_n}{\mu_p} (12),$ 

$$\Gamma_n = \int_0^\infty (n - n_0) dy \tag{13},$$

$$\Gamma_p = \int_0^\infty (p - p_0) dy \tag{14}$$

Врахувавши (12), (13) i (14), рівняння (11) набуде вигляду:

 $\Delta \lambda = e \mu_p \left( b \Gamma_n + \Gamma_p \right). \tag{15}$ 

(6)

Слід зауважити, що другу межу інтегрування у формулах (13) і (14), яка взята в нескінченності, можна замінити декількома довжинами екранування Дебая. Практично на такій відстані від поверхні  $\Delta n = n - n_0 \approx 0$  і  $\Delta p = p - p_0 \approx 0$ .

Величину  $\Delta \lambda$  часто називають поверхневою провідністю. Таким чином, розрахунок впливу поверхневого потенціалу на електропровідність зразка зводиться до розрахунку функцій  $\Gamma_n$  і  $\Gamma_p$ , які визначаються розподілом n(y) і p(y) у приповерхневому шарі об'ємного заряду. Як правило, в реальних випадках, при складному розподілі n(y) і p(y), розрахунок функцій  $\Gamma_n$  і  $\Gamma_p$  перетворюється в складну задачу. Тому часто користуються наближеними методами аналізу впливу поверхневого потенціалу  $Y_s$  на  $\Delta \lambda$ .

Розглянемо. приклад. як вплив поверхні на провідність *п*-типу. (приклади 1,2 §3). У випадку позитивного напівпровідника потенціалу поверхні ( $\varphi_s > 0$ ) зони викривляються вниз і край зони провідності  $E_c$  наближається до рівня  $E_F$  (рис.5). При цьому біля поверхні утворюється шар, збагачений електронами, і  $\Delta \lambda$  буде неперервно збільшуватись при зростанні величини  $\varphi_s$  або  $Y_s = \frac{e\varphi_s}{kT}$ . У випадку  $\varphi_s < 0$  ( $Y_s < 0$ ) зони викривляються вгору (рис.4а) і, відповідно, приповерхневий шар збіднюється електронами. Доки  $(E_c - E_F)$  в приповерхневому шарі буде меншим  $(E_F - E_V)$ концентрація дірок  $p \ll n$  і  $\Delta \lambda$  буде зменшуватися ( за рахунок зменшення n ) зростанням негативного заряду поверхні, або |Y<sub>s</sub>|. Однак, коли i3 викривлення зон досягне такої величини, при якій Е<sub>г</sub> розміщується ближче до Е, (рис.4б), концентрація дірок біля поверхні стає більшою концентрації електронів, тобто утворюється інверсний шар. При подальшому збільшенні  $|Y_s|$  провідність  $\Delta \lambda$  проходить через мінімум і знову збільшується тепер уже за рахунок збільшення концентрації дірок в інверсному шарі (рис.12).



Рис.12. Залежність поверхневої провідності  $\Delta \lambda$  від величини поверхневого потенціалу  $Y_s = \frac{e\varphi_s}{kT}$ .

Аналогічні міркування можна провести для визначення впливу потенціалу поверхні на провідність напівпровідників *p*-типу.

Для наближеного визначення поверхневого потенціалу Y<sub>s min</sub>, при якому поверхнева провідність  $\Delta \lambda$  набуває мінімального значення (рис.12), скористаємося такими міркуваннями: Δλ набув мінімального значення при умові, що середні вклади в провідність електронів і дірок в приповерхневому анологією власною провідністю будуть однаковими (3a 3 шарі напівпровідника). Оскільки приповерхневі концентрації електронів і дірок залежать від відстані до поверхні, то  $\Delta\lambda$  буде мінімальна, коли половина приповерхневого шару, що лежить ближче до поверхні від p-n-переходу буде створювати діркову провідність, яка дорівнює електронній провідності другої половини шару справа від переходу (рис.4б). Тобто, складний хід потенціалу в приповерхневій області модулюється лінійною функцією. При цьому можна стверджувати, що мінімальному значенню  $\Delta \lambda$ , яке реалізується коли поверхневий потенціал стає рівним  $Y_{s \min}$  відповідає p-n перехід (на відстані  $y = \frac{d}{2}$  від поверхні, де d – товщина приповерхневого шару) з потенціалом  $Y_s = \frac{Y_{s \min}}{2}$ . В області p - n - переходу  $E_F$  лежить посередині забороненої зони (як у власному напівпровіднику). За умови близьких значень рухливостей електронів і дірок в області переходу маємо рівність:

$$\mu_n n\left(\frac{d}{2}\right) \cong \mu_p p\left(\frac{d}{2}\right). \tag{1}$$

У випадку невиродженого напівпровідника концентрацію вільних носіїв заряду можна визначити скориставшись законом Больцмана:

$$n = n_0 e^{-\frac{\Delta U}{kT}} , \qquad (2)$$

де  $\Delta U = -e\varphi$  — зміна потенціальної енергії електрона при переході з глибини кристала (де їх концентрація дорівнює  $n_0$  і  $\varphi_0 = 0$ ) в приповерхневу область із потенціалом  $\varphi$  і концентрацією n. В області p-n-переходу формула (2) набуде вигляду:

$$n\left(\frac{d}{2}\right) = n_0 e^{\frac{e\varphi_s}{kT}} = n_0 e^{\frac{Y_{s\min}}{2}},$$
(3)

де  $\varphi_s$  – потенціал в області p-n - переходу, при цьому  $Y_s = \frac{e\varphi_s}{kT} = \frac{Y_{s\min}}{2}$ .

Відповідно для дірок, врахувавши, що їх заряд позитивний:

$$p\left(\frac{d}{2}\right) = p_0 e^{-\frac{Y_{s\min}}{2}}.$$
(4)

Підставляючи значення *n* і *p* з формул (3) і (4) у формулу (1), одержимо:

$$\mu_n n_0 e^{\frac{Y_{smin}}{2}} \approx \mu_p p_0 e^{-\frac{Y_{smin}}{2}}.$$
(5)

З останнього рівняння можна визначити значення  $Y_{s \min}$ .

$$e^{Y_{smin}} \approx \frac{\mu_p}{\mu_n} \frac{p_0}{n_0}, \qquad (6)$$

$$Y_{s\min} \approx \ln \frac{p_0}{n_0} \frac{\mu_p}{\mu_n}.$$
(7)

Прийнято позначати  $\eta^2 = \frac{p_0}{n_0}, \ b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ . Тоді рівнянню (7) можна надати

вигляду:  $Y_{s \min} \approx \ln \frac{\eta^2}{b}$ , (8)

b > 1, оскільки рухливість електронів (внаслідок меншої ефективності маси) завжди, як правило, більша рухливості дірок. Для напівпровідника *n*-типу провідність  $\eta^2 < 1$ . Тому, як слідує з формули (8),  $Y_{s \min}$  набуває від'ємних значеннь. Його абсолютна величина тим більша, чим менше  $\eta$  (рис.13).



Рис.13. Залежність поверхневої провідності ∆ від величини поверхневого потенціалу для напівпровідників *n*-типу провідності з різним значенням відношення рівноважних носіїв заряду

$$\eta = \left(\frac{p_0}{n_0}\right)^{\overline{2}}, \left(\eta_3 < \eta_2 < \eta_1\right).$$

Для напівпровідників p-типу провідності  $\eta^2 > 1$  і  $Y_{s_{min}}$  набув позитивних значеннь.

### §6. Поверхнева рекомбінація

Крім рекомбінації електронно-діркових пар в об'ємі напівпровідника, носії заряду дифундують до поверхні й інтенсивно рекомбінують на локальних приповерхневих станах. Тому однією з важливих особливостей напівпровідників є залежність їх електричних і оптичних властивостей від стану поверхні, який визначається способом обробки (шліфування, травлення та інше), й хімічним складом оточуючого середовища, яке контактує з поверхнею. Особливо це стосується тонких зразків, де товщина приповерхневого шару мало відрізняється від товщини всього кристала. Поверхневі рівні можуть суттєво змінити кінетику електронних процесів, оскільки вони створюють додаткові центри рекомбінації і генерації вільних носіїв заряду.

Якщо поверхню зразків спеціально не обробляти, то в багатьох випадках темп поверхневої рекомбінації може виявитися в багато разів більшим від темпу рекомбінації в об'ємі кристала. Поверхневі ефекти відіграють особливо важливу роль у тонких плівках, які знайшли широке використання в сучасній електроніці.

У звичайних умовах на поверхні всіх напівпровідників утворюється оксидна плівка товщиною *d* (рис.14). При цьому, крім станів, розміщених на поверхні самого напівпровідника (внутрішні або швидкі стани), є і інші стани – на зовнішній стороні оксидної плівки (зовнішні або повільні стани, рис.14).



Рис.14. Зонна діаграма електронних станів біля поверхні напівпровідника.

Терміни швидкі і повільні зв'язані з тим, що часи переходу електронів із об'ємних енергетичних рівнів на поверхневі стани, локалізовані на внутрішній і зовнішній сторонах оксидної плівки різко відрізняються між собою. Час переходу електрона із об'єму на внутрішні (швидкі) стани ~10<sup>-7</sup>с і менше. Для переходу електрона із об'єму на зовнішні дорівнює (повільні) стани необхідно подолати оксидну плівку товщиною *d*. При цьому механізм переходу може бути класичним (надбар'єрним) і квантовим (тунельним). Час переходу електрона в даному випадку становить ~10<sup>-2</sup> с і більше. Енергія і концентрація повільних станів змінюються в широких межах при зміні хімічного складу газового середовища, температури і тиску. У випадку, коли поверхня контактує з атмосферою при умовах близьких до нормальних, концентрація повільних поверхневих центрів не менша 10<sup>13</sup> на см<sup>2</sup> поверхні. Концентрація швидких центрів значно менша. Для *Ge* і *Si* вона,  $\sim 10^{11}$ см<sup>-2</sup>. правило. дорівнює Поверхнева електрично-діркова ЯК рекомбінація, в основному, визначається швидкими центрами рекомбінації.

Тому в подальшому під поверхневими центрами рекомбінації ми будемо розуміти швидкі (внутрішні) локалізовані електронні стани.

Для означеності розглянемо спочатку особливості поверхневої рекомбінації вільних носіїв заряду в напівпровідниках *n*-типу провідності.

В умовах термодинамічної рівноваги, коли концентрації носіїв заряду і змінюються з часом, потік дірок до поверхні (які є їх розподіл не носіями неосновними заряду В напівпровідниках *п* -типу) повинен дорівнювати потокові дірок, які рухаються в протилежному напрямку. Причому, потік дірок від поверхні в об'єм кристала включає в себе дірки, які відбиваються від поверхні, і дірки, які утворюються на поверхні (наприклад, за рахунок термічного звільнення з поверхневих центрів). Позначимо рівноважну концентрацію дірок і їх теплову швидкість відповідно через  $p_0$  і Э. При хаотичному русі внаслідок рівноймовірності переміщення дірок у різних напрямках до поверхні буде рухатися  $\frac{1}{6}p_0$  дірок, що знаходяться в одиниці об'єму кристала (як для молекул ідеального газу). Число дірок, які падають за одиницю часу на одиницю площі поверхні (густина потоку), буде дорівнювати:

$$N_{\Pi} = \frac{1}{6} p_0 \mathcal{G} \,. \tag{1}$$

Частина дірок, які підходять до поверхні, захоплюється центрами на поверхні, інша частина відбивається від поверхні. Позначимо через  $N_b$  кількість дірок, які відбиваються від одиниці площі поверхні за одиницю часу. Під коефіцієнтом відбивання дірок r розуміють відношення потоку відбитих дірок до потоку падаючих на поверхню дірок :

$$r = \frac{N_b}{N_{\Pi}},\tag{2}$$

де r < 1. 3 формули (1) і (2) випливає:

$$N_b = rN_{\Pi} = \frac{1}{6}rp_0\mathcal{G}.$$
 (3)

Темп поверхневої генерації дірок (кількість дірок, які утворюються внаслідок термічної іонізації центрів на одиниці площі поверхні за одиницю часу) позначимо через  $S_0$ . Всі ці дірки переміщуються в об'єм кристала. Тому результуючий потік дірок від поверхні зразка в його об'єм визначатиметься формулою:

$$N_0 = N_b + S_0, (4)$$

або враховуючи (3) отримаємо:

$$N_0 = \frac{1}{6} r p_0 \mathcal{9} + S_0.$$
 (5)

При термодинамічній рівновазі виконується умова:

$$N_{\Pi} = N_0. \tag{6}$$

З останньої рівності, враховуючи формули (1) і (5), одержимо:

$$\frac{1}{6}p_0\mathcal{G} = \frac{1}{6}rp_0\mathcal{G} + S_0.$$
 (7)

Визначимо з останнього рівняння темп поверхневої генерації дірок у рівноважних умовах:

$$S_0 = \frac{1}{6} (1 - r) p_0 \mathcal{G} \,. \tag{8}$$

Розглянемо нерівноважний випадок, обмежимось слабким збудженням нерівноважних носіїв заряду (наприклад, світлом). При умові слабкого збудження додаткова концентрація дірок ( $\Delta p$ ) повинна задовольняти нерівності  $\Delta p < p_0 \ll n_0$  (для напівпровідника *n*-типу провідності). При цьому можна вважати, що розподіл електронів на різних центрах у напівпровіднику буде практично таким самим, як і в рівноважних умовах. Тому темп генерації дірок на поверхні (*S*) в нерівноважному випадку, який залежить від розподілу як вільних, так і захоплених носіїв заряду, буде наближено визначатися такою самою формулою, як і в рівноважних умовах:

$$S = \frac{1}{6}(1-r)p\vartheta, \qquad (9)$$

де  $p = p_0 + \Delta p$  — нерівноважна концентрація дірок.

Визначимо темп поверхневої генерації дірок  $(S_a)$  (збуджених на одиниці площі за одиницю часу за рахунок світла або інших зовнішніх факторів). Формула (9) визначає утворення дірок за рахунок термічної іонізації і світла, формула (8) – лише за рахунок термічної іонізації. Очевидно, темп поверхневої генерації дірок за рахунок світла визначатиметься:

$$S_a = S - S_0, \tag{10}$$

або врахувавши значення S<sub>0</sub> i S з формул (8) i (9) одержимо:

$$S_a = \frac{1}{6} \mathscr{G}(1-r)(p-p_0), \quad S_a = \frac{1}{6} \mathscr{G}(1-r)\Delta p.$$
(11)

У стаціонарному випадку (яким ми обмежуємось) темп поверхневої генерації дірок за рахунок зовнішніх факторів повинен дорівнювати темпу поверхневої рекомбінації дірок, тобто кількості дірок, які рекомбінують на одиниці площі поверхні за одиницю часу (через поверхневі рівні) з електронами. Тому формула (11) визначає також темп поверхневої рекомбінації неосновних носіїв заряду (в нашому випадку дірок).

Прийнято позначати вираз  $\frac{1}{6}g(1-r)$  через *s*. Тоді формула (11) набуде вигляду:

$$S_a = s\Delta p \,. \tag{12}$$

Розмірність *s* визначається розмірністю швидкості *9* (оскільки *r* безрозмірна величина). Тому часто *s* називають швидкістю поверхневої рекомбінації. Значення *s* залежить від набору і природи центрів рекомбінації, які знаходяться на поверхні.

Поверхнева рекомбінація через поверхневі стани описується статистикою, подібною до статистики об'ємної рекомбінації через домішкові центри. Час життя нерівноважного носія заряду при рекомбінації через деякий домішковий центр визначається відомою формулою (яка слідує із теорії Шоклі і Ріда):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{n_0 + p_0 + \Delta p}{\tau_{p_0} (n_0 + n_1 + \Delta p) + \tau_{n_0} (p_0 + p_1 + \Delta p)}.$$
(13)

Формула (13) записана для випадку, коли вважається, що додаткові концентрації електронів і дірок у зонах, створені збудженням рівні ( $\Delta n = \Delta p$ ). При цьому час життя нерівноважних електронів дорівнює часу життя нерівноважних дірок  $\tau_n = \tau_p = \tau$ ;  $\tau_{p_0}$  – час життя неосновних носіїв заряду (дірок) у напівпровіднику *n*-типу провідності (легованого мілкими донорами),  $\tau_{n_0}$  час життя неосновних носіїв заряду (електронів) в тому ж самому напівпровіднику *p* - типу провідності (легованому мілкими акцепторами). *n*<sub>1</sub> і *p*<sub>1</sub> - рівноважні концентрації електронів і дірок у зонах, коли рівень Фермі співпадає з енергетичним положенням центра рекомбінації в забороненій зоні.

У випадку, коли центри рекомбінації лежать у верхній половині забороненої зони близько до дна зони провідності так, що виконується нерівність  $n_1 >> p_1$ , можна знехтувати другим членом у знаменнику рівняння (13) (особливо для напівпровідника *n*-типу провідності, коли рівноважна концентрація електронів більша рівноважної концентрації дірок  $n_0 >> p_0$ ):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{n_0 + p_0 + \Delta p}{\tau_{p_0} (n_0 + n_1 + \Delta p)}.$$
(14)

Як відомо, темп рекомбінації нерівноважних носіїв заряду визначається формулою:

$$R = \frac{\Delta p}{\tau} \,. \tag{15}$$

Врахувавши (14), останній формулі можна надати вигляду:

$$R = \frac{(n_0 + p_0 + \Delta p)\Delta p}{\tau_{p_0}(n_0 + n_1 + \Delta p)}.$$
 (16)

Перепишемо формулу (16) в дещо іншому вигляді:

$$R = \frac{n_0 + p_0 + \Delta p}{\tau_{p_0} \left(\frac{n_0 + n_1}{\Delta p} + 1\right)}.$$
 (17)

У випадку слабкого збудження  $\Delta p << (n_0 + n_1)$  можна знехтувати одиницею в знаменнику формули (17), при цьому отримаємо:

$$R \approx \left(n_0 + p_0 + \Delta p\right) \frac{\Delta p}{\tau_{p_0} \left(n_0 + n_1\right)}$$
(18)

Оскільки  $\tau_{p_0}(n_0 + n_1) = const$ , то можна записати, що:

$$R \sim (n_0 + p_0 + \Delta p) \Delta p \,. \tag{19}$$

Подібний результат буде й у випадку напівпровідника *p*-типу провідності і розміщення центрів рекомбінації в нижній половині забороненої зони.

Аналогом темпу об'ємної рекомбінації (R) є темп поверхневої рекомбінації ( $S_a$ ). Внаслідок подібності статистик процентів для рекомбінації через домішкові центри в об'ємі і на поверхні напівпровідника можна покласти, що для поверхневої рекомбінації має місце залежність, яка виражена формулою подібною до формули (19)

$$S_a \sim (n_0 + p_0 + \Delta p) \Delta p \,. \tag{20}$$

Врахувавши (12), отримаємо, що швидкість поверхневої рекомбінації визначається виразом:

$$s \sim \left( n_0 + p_0 + \Delta p \right), \tag{21}$$

або вводячи деякий коефіцієнт пропорційності В, одержимо:

$$s \sim B_s (n_0 + p_0 + \Delta p). \tag{22}$$

таку ж саму формулу на основі більш строгого виведення одержали Браттейн і Бардін.

Залежність швидкості поверхневої рекомбінації від значень  $n_0$  і  $p_0$  експериментально в напівпровіднику германію дослідив Шульц. Він одержав добре узгодження експериментальних даних із формулою (21). Оскільки коефіцієнт  $B_s$  у формулі (22) залежить від багатьох факторів, зокрема, від концентрації, положення центрів рекомбінації в приповерхневому шарі, його визначення є складною задачею і в більшості випадків розв'язується лише експериментально.

### §7. Вплив поверхні на розподіл нерівноважних носіїв заряду в збудженому напівпровіднику

Розглянемо напівскінченний напівпровідник, тобто напівпровідник, обмежений поверхнею тільки з однієї сторони. Покладемо координату поверхні x = 0. В такому випадку концентрації електронів і дірок будуть лише функцією однієї координати x (на координатній осі, яка нормальна до поверхні). Вважатимемо також, що нерівноважні носії заряду генеруються рівномірно по всьому об'єму з темпом  $R_e$  (кількість нерівноважних носіїв, які виникають під впливом зовнішніх факторів в одиниці об'єму за одиницю часу). Такий тип генерації дістав назву однорідної генерації.

Запишемо для розглянутого вище випадку рівняння неперервності для дірок (неосновних носіїв заряду в напівпровіднику *n* - типу провідності). Воно буде мати вигляд:

$$\frac{d\Delta p}{dt} = -\frac{\Delta p}{\tau_p} - p\mu_p \frac{d\varepsilon}{dx} - \varepsilon \mu_p \frac{d\Delta p}{dx} + D_p \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} , \qquad (1)$$

де  $D_p = \frac{kT}{e} \mu_p$  — коефіцієнт дифузії дірок,  $\mu_p$  — рухливість дірок,  $\varepsilon$  — напруженість електричного поля.

За відсутності електричного поля ( $\varepsilon = 0$ ), рівняння (1) набуде вигляду:

$$\frac{d\Delta p}{dt} = -\frac{\Delta p}{\tau_p} + D_p \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} \,. \tag{2}$$

У стаціонарних умовах кількість дірок, які зникають в одиниці об'єму напівпровідника за одиницю часу  $\frac{d\Delta p}{dt}$  повинна дорівнювати темпові її генерації  $R_e$ . Перепишемо рівняння (2) для стаціонарного випадку:

$$D_p \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = R_e \,. \tag{3}$$

Для знаходження розподілу нерівноважної концентрації дірок у напівпровіднику  $\Delta p = \Delta p(x)$  необхідно розв'язати лінійне диференціальне рівняння другого порядку з правою частиною (3). Для цього введемо граничні умови. Очевидно, кількість дірок (у стаціонарних умовах), які підходять внаслідок дифузії з об'єму до одиниці площі поверхні за одиницю часу буде дорівнювати темпові поверхневої рекомбінації  $S_a$ . Позначимо нерівноважну концентрацію дірок на поверхні зразка через  $\Delta p_0$ . Кількість дірок, які дифундують до одиниці площі поверхні за одиницю часу можна визначити із закону Фіка:

$$N = \mp D_p \frac{d\Delta p}{dx}, \qquad (4)$$

Знак "–" відповідає переміщенню в додатному напрямку осі *x*, знак "+" – від'ємному напрямку осі *x*.

Тоді перша гранична умова запишеться такому вигляді:

$$D_p \frac{d\Delta p}{dx} \Big|_{x=0} = S_a,$$
(5)

або, врахувавши (12) попереднього параграфа, одержимо:

$$D_p \frac{d\Delta p}{dx} \Big|_{x=0} = s\Delta p_0.$$
(6)

Для встановлення другої граничної умови розглянемо розподіл нерівноважних носіїв заряду в глибині напівпровідника  $(x \to \infty)$ . На значній відстані від поверхні кристала можна знехтувати впливом поверхневих станів на рекомбінацію неосновних носіїв заряду. При умові однорідної генерації (випадок, яким ми обмежуємося) об'ємна концентрація дірок визначатиметься формулою:

$$\Delta p = R_e \tau_p = const \quad , \tag{7}$$

де  $\tau_p$  – час життя дірок у глибині кристала (на великій відстані від поверхні), його часто називають об'ємним часом життя.

Розв'яжемо диференціальне рівняння (3). Для цього знайдемо спочатку розв'язок рівняння без правої частини:

$$D_p \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = 0.$$
(8)

Перепишемо рівняння (8) у дещо іншому вигляді:

$$\frac{d^2\Delta p}{dx^2} - \frac{1}{D_p \tau_p} \Delta p = 0.$$
<sup>(9)</sup>

Введемо позначення :

$$L_p^2 = D_p \tau_p \,. \tag{10}$$

Враховуючи (10), рівняння (9) набуде вигляду:

$$\frac{d^2\Delta p}{dx^2} - \frac{1}{L_p^2}\Delta p = 0.$$
(11)

Складемо характеристичне рівняння і знайдемо його корені:

$$r^2 - \frac{1}{L_p^2} = 0, \qquad r_{12} = \pm \frac{1}{L_p}.$$
 (12)

Загальним розв'язком рівняння (11) буде:

$$\Delta p_3 = \Delta p_1 e^{-\frac{\lambda}{L_p}} + \Delta p_2 e^{\frac{\lambda}{L_p}}.$$
(13)

Частинним розв'язком рівняння (3) є розв'язок, який відповідає другій граничній умові, а саме, в глибині напівпровідника

$$\Delta p = R_e \tau_p = const.$$

Повний розв'язок диференціального рівняння (3) визначається такою залежністю  $\Delta p$  від координати *x*:

$$\Delta p = \Delta p_1 e^{-\frac{x}{L_p}} + \Delta p_2 e^{\frac{x}{L_p}} + R_e \tau_p \tag{14}$$

Із другої граничної умови випливає, що при  $x \to \infty$ ,  $\Delta p \to R_e \tau_p$ . Це буде мати місце тільки в тому випадку, коли коефіцієнт  $\Delta p_2 = 0$ .

Остаточно розв'язок диференціального рівняння (3) визначатиметься такою формулою:

$$\Delta p = \Delta p_1 e^{-\frac{\chi}{L_p}} + R_e \tau_p \tag{15}$$

Використовуючи першу граничну умову, визначимо значення коефіцієнта  $\Delta p_1$ . Для цього рівняння (15) підставимо в рівняння (6):

$$D_p \frac{d}{dx} \left( \Delta p_1 e^{-\frac{x}{L_p}} + R_e \tau_p \right) \bigg|_{x=0} = s \Delta p_0.$$
 (16)

Визначимо значення лівої і правої частини рівняння (16) при x = 0:

$$\frac{d}{dx}\left(\Delta p_1 e^{-\frac{x}{L_p}} + R_e \tau_p\right) = -\Delta p_1 \frac{1}{L_p} e^{-\frac{x}{L_p}}; \qquad (17)$$

$$D_p \frac{d}{dx} \left( \Delta p_1 e^{-\frac{x}{L_p}} + R_e \tau_p \right) \bigg|_{x=0} = -D_p \frac{\Delta p_1}{L_p}.$$
(18)

31

Використовуючи рівняння (15), встановимо значення  $\Delta p_0$ , яке відповідає x = 0:

$$\Delta p_0 = \Delta p_1 + R_e \tau_p \,. \tag{19}$$

Підставимо значення (18) і (19) в умову (16):

$$-D_p \frac{\Delta p_1}{L_p} = s \left( \Delta p_1 + R_e \tau_p \right).$$
<sup>(20)</sup>

Визначимо із рівняння (20) значення  $\Delta p_1$ :

$$-D_p\Delta p_1 = sL_p\Delta p_1 + sR_e\tau_pL_p; \qquad (21)$$

$$\Delta p_{1} = -\frac{sR_{e}L_{p}\tau_{p}}{sL_{p} + D_{p}} = -\frac{R_{e}\tau_{p}}{1 + \frac{D_{p}}{sL_{p}}}.$$
(22)

Використовуючи (10), відношення  $\frac{D_p}{L_p}$  можна записати в дещо іншому вигляді:

 $\frac{D_p}{L_p} = \frac{L_p^2}{L_p \tau_p} = \frac{L_p}{\tau_p}.$ (23)

Введемо позначення:

$$\mathcal{G}_{\Pi} = \frac{L_p}{\tau_p},\tag{24}$$

*9*<sub>п</sub> – параметр, який має розмірність швидкості.

Враховуючи формули (23) і (24), рівняння (22)набуде вигляду:

$$\Delta p_1 = -\frac{R_e \tau_p}{1 + \frac{\mathcal{G}_{\Pi}}{s}} \tag{25}$$

Підставимо значення  $\Delta p_1$ , яке визначається (25), в рівняння (15):

$$\Delta p = R_e \tau_p - \frac{1}{1 + \frac{\vartheta_{\Pi}}{\varsigma}} R_e \tau_p e^{-\frac{\chi}{L_p}},$$

або

$$\Delta p = R_e \tau_p \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{\mathcal{G}_{\Pi}}{s}} e^{-\frac{x}{L_p}} \right).$$
(26)

Рівняння (26) є розв'язком диференціального рівняння (3).

Графік залежності нерівноважної концентрації дірок від відстані до поверхні кристала представлено на рис.15.



Рис.15. Графік залежності нерівноважної концентрації дірок від відстані до поверхні напівпровідника.

Як слідує із формули (26), при x, що дорівнює декільком  $L_p$ , другий член у рівнянні (26) набуває значень у багато разів менших за одиницю і ним можна знехтувати. В такому випадку:

$$\Delta p = R_e \tau_p \,. \tag{27}$$

Коефіцієнт  $L_p$  дістав назву довжини дифузії неосновних носіїв заряду в напівпровідниках.  $L_p$  залежить від рухливості носіїв заряду і їх часу життя (формула (10)):

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} = \sqrt{\frac{kT}{e} \mu_p \tau_p} \,. \tag{28}$$

Таким чином, вплив поверхневої рекомбінації на нерівноважну концентрацію носіїв заряду в напівпровідниках поширюється на відстань від поверхні, яка дорівнює декільком значенням  $L_p$ . Причому, чим більша якість напівпровідника (менше дефектів і центрів рекомбінації), тим більші рухливості носіїв заряду  $\mu_p$ , їх час життя  $\tau_p$  і, відповідно,  $L_p$ . Цим пояснюється значний вплив поверхні на об'ємні рекомбінаційні процеси в тонких високоякісних напівпровідниках, якими є, як правило, германій і кремній.

Визначимо значення нерівноважної концентрації носіїв заряду на поверхні (x = 0). З формули (26) одержимо:

$$\Delta p_0 = R_e \tau_p \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{g_{\Pi}}{s}} \right).$$
<sup>(29)</sup>

Розглянемо два випадки:

1) Добре оброблена поверхня (мала швидкість поверхневої рекомбінації *s*) і дефектний напівпровідник – мале значення  $\tau_p$  і, відповідно, велике значення  $\mathcal{P}_{\Pi}$  (формула (24)). В такому випадку може виявитися, що безрозмірне відношення  $\frac{\mathcal{P}_{\Pi}}{s} >> 1$ . При цьому, нехтуючи другим членом в рівнянні (29), одержимо:

 $\Delta p_0 \approx R_e \tau_p$ 

Тобто, за даних умов, вплив поверхневої рекомбінації на нерівноважну концентрацію носіїв заряду мінімальний. Приповерхневе значення  $\Delta p$  мало відрізняється від його об'ємного значення. Випадок (1) є характерним для аморфних і багатокомпонентних напівпровідникових сполук, які внаслідок недосконалості технології одержання та інших факторів, мають більшу концентрацію дефектів, ніж *Si* і *Ge*.

2) Погано оброблена поверхня (велике значення *s*) і малодефектний напівпровідник (велике значення  $\tau_p$  і, відповідно, мале значення  $\mathcal{P}_{\Pi}$ ). При умові  $\frac{\mathcal{P}_{\Pi}}{s} <<1$ ,  $\Delta p_0 \rightarrow 0$ . У даному випадку, як відмічалось раніше, вплив поверхні на обє'мні рекомбінаційні процеси стає помітним. Наведемо приклади значень деяких параметрів, які визначають рекомбінаційні процеси в промисловому напівпровідниковому матеріалі – германії:

$$\tau_{_{p}}\approx 10^{^{-4}}c, \ \ \mathcal{G}_{_{\Pi}}\approx 500 \ \ \frac{cm}{c}, \ L_{_{p}}\approx 0,05 \ \ cm \,. \label{eq:eq:expansion}$$

# §8. Вплив поверхневої рекомбінації на стаціонарну фотопровідність зразків

a) Стаціонарна фотопровідність при об'ємній однорідній генерації. Розглянемо зразок, який має форму прямокутної пластинки з ребрами 2A, 2B і 2C (Рис. 16).

Для зручності систему координат розмістимо так, щоб її початок знаходився в центрі пластинки а осі були напрямлені нормально до граней прямокутної пластинки, при цьому координати широких граней будуть дорівнювати  $x = \pm A$  (рис.16). У випадку, коли 2A << 2B, 2A << 2C можна вважати, що концентрації нерівноважних електронів і дірок залежать, в основному, тільки від однієї координати x. Розглядатимемо випадок засвічення пластинки з боку широкої грані світлом із коефіцієнтом поглинання  $\alpha$ . Інтенсивність світла, яке проходить через пластинку, визначається відомою формулою (при нехтуванні відбитим світлом):



Рис.16. До розрахунку фотопровідності в тонких пластинках.

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \tag{1}$$

де *d* = 2*A* – товщина пластинки. Обмежимося пластинкою такої тивщини, для якої виконується нерівність:

$$\alpha 2A \ll 1, \tag{2}$$

тоді  $I \approx I_0$  (3), тобто інтенсивність світла однакова по всій товщині кристала. Реалізується випадок, коли темп генерації електронно-діркових пар  $R_e$  однаковий у всіх частинах об'єму (об'ємна однорідна генерація).

Найкраще нерівність (2) виконується для домішкової фотопровідності, коли енергія квантів падаючого світла менша ширини забороненої зони напівпровідника  $\hbar \omega < E_s$ , при цьому  $\alpha$  набуває малих значеннь.

Як і раніше, розглядатимемо випадок напівпровідника n-типу провідності. Визначимо розподіл нерівноважної концентрації дірок  $\Delta p$  (неосновних носіїв заряду) по товщині пластинки. Для цього розв'яжемо рівняння неперервності (яке представлене формулою (3) попереднього параграфа):

$$D_p \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} - \frac{\Delta p}{\tau_p} = R_e \,. \tag{4}$$

Розв'язком рівняння буде така залежність  $\Delta p$  від координати *х* (формула (14), §7):

$$\Delta p = \Delta p_1 e^{-\frac{x}{L_p}} + \Delta p_2 e^{\frac{x}{L_p}} + R_e \tau_p, \qquad (5)$$

де *L<sub>p</sub>* – довжина дифузії неосновних носіїв заряду.

Введемо граничні умови. Як і в попередньому параграфі, перша гранична умова визначається нерівноважною концентрацією дірок у глибині

кристала, коли можна знехтувати впливом поверхні на рекомбінаційні процеси в об'ємі зразка:

$$\Delta p = R_e \tau_p = const , \qquad (6)$$

де  $\tau_p$  – об'ємний час життя дірок.

Друга гранична умова визначається рекомбінаційними процесами на поверхні зразка і виражається таким же самим рівнянням, як і в попередньому параграфі (рівняння(6) §7):

$$\mp D_p \frac{d\Delta p}{dx} \Big|_{x=\pm A} = s\Delta p \Big|_{x=\pm A} = s\Delta p_0, \qquad (7)$$

де знак "—" перед коефіцієнтом дифузії відповідає додатному напряму осі x і поверхні з додатною координатою (x = A), а знак "+" — навпаки,  $\Delta p_0$  – нерівноважна концентрація дірок на широкій поверхні зразка ( $x = \pm A$ ). Будемо вважати, що швидкість поверхневої рекомбінації на двох широких поверхнях із координатами  $x = \pm A$  однакова. В такому випадку однаковими на поверхнях будуть нерівноважні концентрації дірок  $\Delta p_0$ . Для того, щоб друга вимога реалізувалася, необхідно, щоб у рівнянні (5)  $\Delta p_1 = \Delta p_2$ . В такому випадку рівняння (5) набуде вигляду:

$$\Delta p = \Delta p_{\mathrm{l}} \left( e^{\frac{x}{L_p}} + e^{-\frac{x}{L_p}} \right) + R_e \tau_p,$$

або

$$\Delta p = 2\Delta p_1 ch \frac{x}{L_p} + R_e \tau_p.$$
(8)

Визначимо значення лівої частини рівняння (7), підставивши замість  $\Delta p$  його значення з рівняння (8). Обмежимося додатним напрямком осі x і поверхні з координатою x = A:

$$-D_{p}\frac{d\Delta p}{dx}\Big|_{x=A} = -D_{p}\frac{d}{dx}\left(\Delta p_{1}\left(e^{\frac{x}{L_{p}}} + e^{-\frac{x}{L_{p}}}\right) + R_{e}\tau_{p}\right)\Big|_{x=A}.$$
(9)

Визначимо похідну:

$$\frac{d}{dx}\left(\Delta p_{1}\left(e^{\frac{x}{L_{p}}}+e^{-\frac{x}{L_{p}}}\right)+R_{e}\tau_{p}\right)=\Delta p_{1}\left(\frac{1}{L_{p}}e^{\frac{x}{L_{p}}}-\frac{1}{L_{p}}e^{-\frac{x}{L_{p}}}\right)=\frac{2\Delta p_{1}}{L_{p}}sh\frac{x}{L_{p}}.$$
(10)

Підставляючи (10) в (9), отримаємо:

$$-D_{p}\frac{d\Delta p}{dx}\Big|_{x=A} = -2D_{p}\frac{\Delta p_{1}}{L_{p}}sh\frac{A}{L_{p}}.$$
(11)

Значення правої частини рівняння (7) визначатиметься формулою:

$$s\Delta p\Big|_{x=A} = s\left[\Delta p_1\left(e^{\frac{x}{L_p}} + e^{-\frac{x}{L_p}}\right) + R_e\tau_p\right]\Big|_{x=A} = s\left[\Delta p_1\left(e^{\frac{A}{L_p}} + e^{-\frac{A}{L_p}}\right) + R_e\tau_p\right] = (12)$$
$$= 2s\Delta p_1ch\frac{A}{L_p} + sR_e\tau_p.$$
Підставляючи формули (11) і (12) в умову (9), визначимо значення коефіцієнта  $\Delta p_1$ .

$$-2D_p \frac{\Delta p_1}{L_p} sh \frac{A}{L_p} = 2s\Delta p_1 ch \frac{A}{L_p} + sR_e \tau_p, \qquad (13)$$

$$2s\Delta p_{1}ch\frac{A}{L_{p}}+2D_{p}\frac{\Delta p_{1}}{L_{p}}sh\frac{A}{L_{p}}=-sR_{e}\tau_{p},$$

$$\Delta p_{1}=-\frac{sR_{e}\tau_{p}}{2sch\frac{A}{L_{p}}+2\frac{D_{p}}{L_{p}}sh\frac{A}{L_{p}}}=-\frac{R_{e}\tau_{p}}{2\left(ch\frac{A}{L_{p}}+\frac{D_{p}}{L_{p}s}sh\frac{A}{L_{p}}\right)}.$$
(14)

як і в §7 (формули (23) і (24)) позначимо через  $\mathcal{P}_{\Pi} = \frac{D_p}{L_p}$ ,(15)

де  $\mathcal{G}_{\Pi}$  – параметр, який має розмірність швидкості. Рівняння (14) набуде вигляду:

$$\Delta p_1 = -\frac{R_e \tau_p}{2\left(ch\frac{A}{L_p} + \frac{\vartheta_{\Pi}}{s}sh\frac{A}{L_p}\right)}.$$
(16)

Підставляючи рівняння (16) у формулу (8), одержимо:

$$\Delta p = R_e \tau_p \left( 1 - \frac{1}{ch \frac{A}{L_p} + \frac{g_{\Pi}}{s} sh \frac{A}{L_p}} ch \frac{x}{L_p} \right).$$
(17)

часто використовують позначення:

$$S_{\Pi} = \frac{s}{g_{\Pi}}.$$
 (18)

Безрозмірну величину *S*<sub>п</sub> називають безрозмірною швидкістю поверхневої рекомбінації, при цьому рівняння (17) набуде вигляду:

$$\Delta p = R_e \tau_p \left( 1 - \frac{S_{\Pi}}{S_{\Pi} ch \frac{A}{L_p} + sh \frac{A}{L_p}} ch \frac{x}{L_p} \right).$$
(19)

Формула (19) визначає розподіл нерівноважної концентрації дірок (які генеруються світлом) по товщині пластинки. В ідеальному випадку, коли поверхнева рекомбінація незначна і нею можна знехтувати  $(S_{\Pi} \approx 0) \Delta p \approx R_e \tau_p$ , то концентрація нерівноважних дірок по всій товщині пластинки однакова і визначається об'ємним часом життя  $\tau_p$ . При  $S_{\Pi} \neq 0$  нерівноважна концентрація дірок різна в різних точках об'ємної пластинки (рис.17).

Визначимо нерівноважну концентрацію дірок біля середини пластинки *x* ≈ 0. Як випливає з рівняння (19):

$$\Delta p = R_e \tau_p \left( 1 - \frac{S_{\Pi}}{S_{\Pi} ch \frac{A}{L_p} + sh \frac{A}{L_p}} \right) = R_e \tau_p \left( 1 - \frac{1}{ch \frac{A}{L_p} + \frac{1}{S_{\Pi}} sh \frac{A}{L_p}} \right).$$
(20)

Рис 17. Стаціонарний розподіл фотодірок у тонких пластинках із різною швидкістю поверхневої рекомбінації ( $S_{\Pi_2} > S_{\Pi_1}$ ), при однорідній генерації електронно-діркових пар в об'ємі.

Розглянемо випадок товстої пластинки  $\left(\frac{A}{L_p} >> 1\right)$ . Враховуючи, що в даному випадку  $ch\frac{A}{L_p} \approx sh\frac{A}{L_p} >> 1$ , можна знехтувати другим членом (у дужках) у рівнянні (20), одержимо:

$$\Delta p \approx R_e \tau_p \,. \tag{21}$$

Тобто у випадку, коли поверхня знаходиться на великій відстані від центра пластинки  $|A| >> L_p$ , впливом її на рекомбінаційні процеси в об'ємі біля середньої частини пластини можна знехтувати (що узгоджується з висновком зробленим в §7).

Визначимо середнє значення концентрації нерівноважних дірок у пластинці  $\overline{\Delta p}$ .

Для цього спочатку визначимо:

$$\int_{-A}^{A} ch \frac{x}{L_{p}} dx = \frac{1}{2} \int_{-A}^{A} \left( e^{\frac{x}{L_{p}}} + e^{-\frac{x}{L_{p}}} \right) dx = 2L_{p} sh \frac{A}{L_{p}},$$
(22)

$$\Delta \overline{p} = \frac{1}{2A} \int_{-A}^{A} \Delta p dx = \frac{R_e \tau_p}{2A} \int_{-A}^{A} \left( 1 - \frac{S_{\Pi}}{S_{\Pi} ch \frac{A}{L_p} + sh \frac{A}{L_p}} \cdot ch \frac{x}{L_p} \right) dx,$$
  
$$\Delta \overline{p} = R_e \tau_p \left( 1 - \frac{S_{\Pi} \frac{L_p}{A} sh \frac{A}{L_p}}{S_{\Pi} ch \frac{A}{L_p} + sh \frac{A}{L_p}} \right).$$
 (23)

Розглядатимемо фотопровідник із малою концентрацією пасток для електронів і дірок. У такому випадку  $\Delta p \approx \Delta n$ . Покладемо, що  $L_p \approx L_n = L$ ,  $\tau_p \approx \tau_n = \tau$ . Фотопровідність пластинки такого напівпровідника визначатиметься формулою:

$$\Delta \sigma = e\mu_n \Delta \bar{n} + e\mu_p \Delta \bar{p} = e(\mu_n + \mu_p) \Delta \bar{p}, \qquad (24)$$

Якщо до торців пластинки, заштрихованих на рис.16, прикласти електричне поле, напруженість якого  $\vec{\varepsilon}$  буде напрямлена вздовж осі z, то густина фотоструму через пластинку буде визначатись формулою:

$$\Delta j = \Delta \sigma \varepsilon = e \left( \mu_n + \mu_p \right) \Delta \overline{\rho} \varepsilon \,. \tag{25}$$

Як випливає з формул (23), (24) і (25), фотопровідність і фотострум пластинки зменшуються із зменшенням товщини пластинки (внаслідок збільшення впливу поверхневої рекомбінації на рекомбінаційні процеси в пластинці). Розглянемо дуже тонку пластинку  $\left(\frac{A}{L} << 1\right)$  для якої можна вважати, що

$$ch\frac{A}{L} \approx 1, sh\frac{A}{L} \approx \frac{A}{L}.$$
 (26)

Враховуючи (26), формула (23) набуде вигляду:

$$\Delta \overline{p} = \Delta \overline{n} = R_e \tau \frac{\frac{A}{L}}{S_{\Pi} + \frac{A}{L}}.$$
(27)

Фотопровідність дуже тонкої пластинки визначатиметься рівнянням:

$$\Delta \sigma = e \left( \mu_n + \mu_p \right) R_e \tau \frac{\frac{A}{L}}{S_{\Pi} + \frac{A}{L}}.$$
(28)

Для реальної поверхні і дуже тонкої пластинки часто виконується нерівність  $S_{\Pi} >> \frac{A}{L}$ . У такому випадку рівняння (28) виражатиметься наближеною формулою:

$$\Delta \sigma = e \left( \mu_n + \mu_p \right) \frac{R_e \tau}{S_{\Pi} L} A \tag{29}$$

З формули (29) випливає, що фотопровідність пластинки зменшується із зменшенням її товщини майже за лінійним законом (внаслідок зростання

впливу поверхні при зменшенні товщини зразка). Значення фотоструму, який протікає в напрямку осі *z* визначатиметься:

$$\Delta I = \Delta j S = \Delta \sigma \varepsilon \left( 4AB \right) = 4e \left( \mu_n + \mu_p \right) \frac{BA^2}{L} \frac{R_e \tau}{S_{\Pi}} \varepsilon , \qquad (30)$$

де  $S = 2A \cdot 2B$  — площа перерізу тонкої пластинки (заштрихована на рис.16).

б) Стаціонарна фотопровідність при поверхневій генерації.

Засвітимо зразок збоку широкої грані з координатою x = A світлом, яке сильно поглинається (з великим значенням коефіцієнта поглинання а). Як слідує з формули (1) на відстані від поверхні  $\Delta x = \frac{1}{\alpha}$  інтенсивність світла зменшується в е разів. Тому прийнято вважати, що основна частка світла поглинається в приповерхневому шарі  $\Delta x \cong \frac{1}{\alpha}$ . В цьому шарі генеруються електронно-діркові пари. На більшу глибину світло практично не проникає, і об'ємна генерація електронно-діркових пар відсутня  $\Delta p = 0$  (темп об'ємної генерації  $R_{e} = 0$ ). Така генерація електронно-діркових пар називається неоднорідною поверхневою генерацією. Позначимо через  $R_{\rm s}$ темп поверхневої генерації (кількість електронно-діркових пар, які генеруються за одиницю часу на одиниці площі приповерхневого шару). Випадок (б) має місце для фотопровідників у спектральній області, яка відповідає смузі власного поглинання світла ( $\hbar \omega \ge E_{e}$ ). В області власного поглинання світла більшості напівпровідників набуває значення  $\alpha = 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Слід α відмітити, що у випадку об'ємної однорідної генерації значення темпу поверхневої генерації R<sub>s</sub> = 0 (випадок а). Дійсно, у випадку світла, яке слабо поглинається, тобто у випадку об'ємної однорідної генерації ( $R_e = const$ ) кількість пар, які генеруються за одиницю часу в приповерхневому об'ємі  $\Delta V = S \Delta X$  буде такою:

$$\Delta R = R_{\rho} \Delta V = R_{\rho} S \Delta X ,$$

де S – площа поверхні,  $\Delta X$  – товщина приповерхневого шару. Кількість пар, які генеруються на одиниці площі поверхні (S = 1) за одиницю часу – темп поверхневої генерації визначатиметься:

$$R_{S} = \lim_{\Delta x \to 0} R_{e} \Delta X = 0.$$

Вернемося до випадку (б) (світло, яке сильно поглинається,  $A \gg \frac{1}{\alpha}$ ) для якого (як відмічалося вище)  $R_e = 0, R_s \neq 0$ . Вважатимемо напівпровідникову пластинку товстою  $\frac{A}{L_p} >> 1$ . При цьому в об'ємі (на відстані від поверхні більшій від  $\frac{1}{\alpha}$ ), в тому числі і на грані протилежній до освітленої (x = -A), нерівноважна концентрація дірок  $\Delta p \approx 0$ , що вважатимемо першою граничною умовою. Розв'язком рівняння неперервності для пластинки є рівняння (5). Врахуємо, що у випадку світла, яке сильно поглинається,  $R_e = 0$ , тоді рівняння (5) набуде вигляду:

$$\Delta p = \Delta p_1 e^{-\frac{x}{L_p}} + \Delta p_2 e^{\frac{x}{L_p}}.$$
(31)

Запишемо рівняння (31) для неосвітленої грані (x = -A), для якої, згідно першої граничної умови,  $\Delta p = 0$ .

$$0 = \Delta p_1 e^{\frac{A}{L_p}} + \Delta p_2 e^{-\frac{A}{L_p}}.$$
(32)

Щоб виконувалась рівність (32), необхідно вважати  $\Delta p_1 = 0$  ( $e^{-\frac{\alpha}{L_p}} \approx 0$ , оскільки  $\frac{A}{L_p} >> 1$ ). Розв'язком рівняння неперервності для товстої пластинки при освітленні світлом, яке сильно поглинається, як слідує з формули (31)

(для  $\Delta p_1 = 0$ ) можна вважати рівняння:

$$\Delta p = \Delta p_2 e^{\frac{\lambda}{L_p}} \,. \tag{33}$$

Аналогічно до попереднього випадку, розглянемо розподіл неосновних носіїв заряду (дірок) у напівпровіднику *n*-типу провідності.

Визначимо нерівноважну концентрацію дірок на освітленій поверхні (x = A):

$$\Delta p_0 = \Delta p_2 e^{\frac{A}{L_p}}.$$
(34)

Встановимо другу граничну умову. Вона, як і для випадку (а), визначається рекомбінаційними процесами на поверхні (для світла, яке сильно поглинається на освітленій поверхні, x = A).

У стаціонарних умовах кількість дірок, які виникають за одиницю часу на одиниці площі поверхні (за рахунок генерації  $R_s$  і дифузії із об'єму) повинна дорівнювати кількості дірок, які рекомбінують за одиницю часу на цій же одиниці площі поверхні, тобто:

$$-D_{p}\frac{d\Delta p}{dx}\Big|_{x=A} + R_{s} = s\Delta p\Big|_{x=A} = s\Delta p_{0}.$$
(35)

Визначимо значення похідної в лівій частині рівняння (35):

$$\frac{d\Delta p}{dx} = \frac{d}{dx} \left( \Delta p_2 e^{\frac{x}{L_p}} \right) = \frac{\Delta p_2}{L_p} e^{\frac{x}{L_p}}.$$
(36)

Підставляючи (36) і (34) в рівняння (35), одержимо:

$$-D_p \frac{\Delta p_2}{L_p} e^{\frac{A}{L_p}} + R_s = s \Delta p_2 e^{\frac{A}{L_p}}.$$
(37)

Визначимо із рівняння (37) значення  $\Delta p_2$ :

$$s\Delta p_2 e^{\frac{A}{L_p}} + D_p \frac{\Delta p_2}{L_p} e^{\frac{A}{L_p}} = R_s,$$

$$\Delta p_2 = \frac{R_s}{\left(s + \frac{D_p}{L_p}\right)e^{\frac{A}{L_p}}},\tag{38}$$

або

$$\Delta p_{2} = \frac{L_{p}}{D_{p}} \frac{R_{s}}{(1+S_{\Pi})e^{\frac{A}{L_{p}}}} , \qquad (39)$$

де (згідно з позначенням приведеним вище):

$$S_{\Pi} = \frac{s}{\frac{D_p}{L_p}} = \frac{s}{\mathcal{G}_{\Pi}} \,.$$

Підставляючи значення  $\Delta p_2$  в рівняння (33), одержимо розподіл фотодірок у пластині:

$$\Delta p = \frac{L_p}{D_p} \frac{R_s}{(1 + S_{\Pi})e^{\frac{A}{L_p}}} e^{\frac{x}{L_p}}.$$
(40)

При цьому на освітленій поверхні (x = A)

$$\Delta p_0 = \frac{L_p}{D_p} \frac{R_s}{(1+S_{\Pi})}.$$
(41)

Розподіл фотопровідності визначається формулою:

$$\Delta \sigma = e\mu_p \Delta p = e\mu_p \frac{L_p}{D_p} \frac{R_s}{(1+S_{\Pi})e^{\frac{A}{L_p}}} e^{\frac{x}{L_p}}.$$
(42)

Розглянемо напівпровідник із малою концентрацією пасток для електронів і дірок ( $\Delta p \approx \Delta n$ ). При цьому  $L_p \approx L_n = L$ ,  $\tau_p \approx \tau_n = \tau$ .

Для такого напівпровідника:

$$\Delta \sigma = e(\mu_n + \mu_p) \Delta p = e(\mu_n + \mu_p) \frac{L}{D} \frac{R_s}{(1 + S_{\Pi})e^{\frac{A}{L}}} e^{\frac{X}{L}}$$
(43)

Визначимо значення фотоструму.  $\Delta \sigma$  і, відповідно, фотострум залежать від відстані до освітленої грані. Розіб'ємо пластинку на тонкі шари (товщиною dx) паралельні великій грані. Фотострум у такому шарі визначатиметься:

$$dI = \Delta \sigma \varepsilon dS = \Delta \sigma \varepsilon 2Bdx = e\left(\mu_n + \mu_p\right) \frac{L}{D} \frac{2R_s B\varepsilon}{\left(1 + S_{\Pi}\right)e^{\frac{X}{L}}} e^{\frac{X}{L}} dx, \qquad (44)$$

dS = 2Bdx — площа поперечного перерізу тонкого шару. Оскільки шари можна вважати як паралельне з'єднання напівпровідників, то повний фотострум через пластинку буде визначатися сумуванням фотострумів тонких шарів по всій пластинці, тобто:

$$\Delta I = e(\mu_{n} + \mu_{p}) \frac{L}{D} \frac{2R_{s}B\varepsilon}{(1+S_{\Pi})e^{\frac{A}{L}}} \int_{-A}^{+A} e^{\frac{x}{L}} dx = e(\mu_{n} + \mu_{p}) \frac{L}{D} \frac{2R_{s}B\varepsilon}{(1+S_{\Pi})e^{\frac{A}{L}}} Le^{\frac{x}{L}} \bigg|_{-A}^{+A} = e(\mu_{n} + \mu_{p}) \frac{L^{2}}{D} \frac{2R_{s}B\varepsilon}{(1+S_{\Pi})e^{\frac{A}{L}}} \left(e^{\frac{A}{L}} - e^{-\frac{A}{L}}\right).$$

$$(45)$$

У рівнянні (45)  $e^{-\frac{A}{L}} \approx 0 \left(\frac{A}{L} >> 1\right)$ . Враховуючи останнє, одержимо:

$$\Delta I = 2e(\mu_n + \mu_p) B \frac{R_s \tau}{(1 + S_{\Pi})} \varepsilon.$$
(46)

У рівнянні (46) враховано, що  $L^2 = D\tau$ .

Значення фотоструму в пластинці у випадку сильного поглинання світла залежить від  $R_s$ ,  $\tau$  і безрозмірної швидкості поверхневої рекомбінації  $S_{\Pi}$ , яка визначається якістю обробки поверхні. При зростанні коефіцієнта поглинання світла  $\alpha$  (тобто, при наближенні енергії квантів світла до ширини забороненої зони напівпровідника) зростає темп генерації електронно-діркових пар  $R_s$  і, відповідно, величина фотоструму  $\Delta I$ . При великому значенні  $\alpha$  світло поглинається в дуже тонкому ( $\Delta x \approx \frac{1}{\alpha}$ ) приповерхневому шарі, збагаченому, в порівнянні з об'ємом, різними дефектами які, як правило, відіграють роль центрів рекомбінації, що веде до зменшення часу життя  $\tau$  нерівноважних носіїв заряду. Внаслідок цього, для світла, яке сильно поглинається, фотострум, що протікає в приповерхневій області, зменшується. Чим гіршої якості поверхня ( $S_{\Pi}$  велике), тим менше значення фотоструму (рис.18).



Рис.18. Залежність коефіцієнта поглинання світла (α) і фотоструму (Δ*I*) від енергії падаючих квантів світла.

I – область домішкового поглинання (об'ємна однорідна генерація); II – область сильного (власного) поглинання світла (поверхнева генерація).

#### §9. Затухання фотопровідності в пластинках

Як і в §8 (рис.16) розглядатимемо зразок, який має форму прямокутної пластинки з ребрами 2A, 2B, 2C, вважатимемо пластинку тонкою 2A << 2B, 2A << 2C. Поверхнева рекомбінація впливає не тільки на стаціонарну фотопровідність але і на її кінетику. Виключимо в момент часу t = 0 об'ємну генерацію нерівноважних носіїв заряду ( $R_e = 0$ ). Знайдемо закон зменшення з часом концентрації нерівноважних неосновних носіїв заряду (дірок у напівпровіднику *n*-типу провідності). Для цього розв'яжемо рівняння неперервності, яке при відсутності електричних полів має вигляд, рівняння (2) §7:

$$\frac{d\Delta p}{dt} = -\frac{\Delta p}{\tau_p} + D_p \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} , \qquad (1)$$

де  $\tau_p$  – стаціонарний час життя нерівноважних дірок і при об'ємній однорідній генерації визначається формулою (6) §8:

$$\Delta p = R_e \tau_p \,. \tag{2}$$

Рівняння типу (1) добре відомі в математиці, їх загальний розв'язок можна подати у вигляді:

$$\Delta p(t,x) = \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cos max \quad , \tag{3}$$

де m – цілі числа, а  $\alpha_m$ ,  $\tau_m$  і a – деякі сталі величини.

Записуючи рівняння (3) для початкових умов (t = 0), одержимо:

$$\Delta p(0, x) = \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m \cos m a x.$$
(4)

Останнє рівняння виражає розклад у ряд Фур'є початкового розподілу нерівноважних дірок. При цьому  $\alpha_m$  є коефіцієнтами цього ряду. Для встановлення зв'язку між сталими *m*,  $\alpha_m$ ,  $\tau_p$ ,  $\tau_m$  і *a* підставимо рівняння (3) в рівняння (1).

$$-\sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m e^{-\frac{t}{\tau_m}} \frac{1}{\tau_m} \cos m \ a \ x = -\frac{1}{\tau_p} \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cos m \ a \ x - D_p \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cos m \ a \ x \cdot m^2 \ a^2.$$
(5)

Для деякого фіксованого значення *m* рівняння (5) набуде вигляду:

$$-\frac{1}{\tau_m}(\alpha_m e^{-\frac{1}{\tau_m}}\cos m \ a \ x) = -\frac{1}{\tau_p}(\alpha_m e^{-\frac{1}{\tau_m}}\cos m \ a \ x) - D_p m^2 a^2(\alpha_m e^{-\frac{1}{\tau_m}}\cos m \ a \ x).$$
(6)

Після відповідного скорочення одержимо:

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau_p} + D_p m^2 a^2 .$$
 (7)

Із формули (3) випливає, що затухання фотопровідності описується сумою експонент із різними характеристичними часами  $\tau_m$ . Причому загальний закон затухання не є експоненціальним. Як випливає із формули (7), із збільшенням числа *m* зменшується характеристичний час затухання

(релаксації) фотопровідності. Тому, після деякого проміжку часу, після припинення дії генерації, практично затухнуть фотопровідності, яким відповідають експоненти з великим значенням m. Найповільніше буде затухати фотопровідність з m=1. Тому, якщо виключити з розгляду початковий період затухання, то наближено формулу (3) можна подати у вигляді такого розв'язку рівняння (1):

$$\Delta p \approx \alpha e^{-\frac{i}{\tau}} \cos a x , \qquad (8)$$

$$\operatorname{Ae} \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_p} + D_p \ a^2 \quad , \tag{9}$$

$$a \overline{50} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_s}, \tag{10}$$

де 
$$\frac{1}{\tau_s} = D_p a^2$$
 (11)

Додатковий доданок  $\frac{1}{\tau_s}$  у рівнянні (10) виражає вплив поверхневої рекомбінації на сталу часу затухання фотопровідності  $\tau$ . Величину  $\tau_s$  часто називають поверхневим часом життя неосновних носіїв заряду.

Для визначення сталої *а* можна скористатися граничними умовами для великих граней пластинки  $x = \pm A$  (рис.16).

Ці умови записані у вигляді рівняння (7) §8:

$$-D_{p}\frac{d\Delta p}{dx}\Big|_{x=A} = s\Delta p\Big|_{x=A} = s\Delta p_{0} .$$
(12)

Визначимо ліву і праву частину рівняння (12), скориставшись значенням  $\Delta p$ , яке виражене формулою (8).

$$D_{p}\alpha e^{-\frac{t}{\tau}}a\sin ax\Big|_{x=A} = D_{p}\alpha a e^{-\frac{t}{\tau}}\sin(Aa), \qquad (13)$$

$$s\Delta p\Big|_{x=A} = s\Delta p_0 = s\alpha e^{-\frac{t}{\tau}}\cos{(\mathbf{A}a)}.$$
 (14)

Підставляючи рівняння (13) і (14), в (12) одержимо:

$$D_{p}\alpha a e^{-\frac{t}{\tau}} \sin(Aa) = s \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} \cos(Aa)$$
(15)

або

$$tg (Aa) = \frac{s}{aD_p}.$$
 (16)

Визначення *a* із трансцендентного рівняння (16) не завжди буває легкою задачею. Тому розглянемо два граничні випадки, які спрощують розрахунки:

а) швидкість поверхневої рекомбінації *s* дуже велика (погано оброблена поверхня), так що виконується нерівність:

$$\frac{s}{sD_p} >> 1. \tag{17}$$

У такому випадку tg(Aa) >> 1, при цьому  $aA \approx \frac{\pi}{2}$  і  $a = \frac{\pi}{2A}$  (18) Підставляючи рівняння (18) у формулу (11), одержимо:

$$\frac{1}{\tau_s} \approx \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \frac{D_p}{A^2}.$$
(19)

З останнього рівняння випливає, що  $\tau_s$  не залежить від швидкості поверхневої рекомбінації. Фізично цей результат означає, що нерівноважні носії заряду (в нашому випадку дірки) практично миттєво рекомбінують на поверхні (поверхнева концентрація нерівноважних дірок  $\Delta p_0$  мало відрізняється від нуля, §7 випадок б).

Процес релаксації фотопровідності визначається не тільки  $\tau_p$ , але й потоком дірок до поверхні, тобто коефіцієнтом дифузії  $D_p$ , і товщиною зразка 2*A* від яких залежить  $\tau_s$ .

б) швидкість поверхневої рекомбінації *s* мала (добре оброблена поверхня), так що виконується умова :

$$\frac{s}{aD_p} \ll 1.$$
(20)

При цьому наближено можна вважати:

$$tg(aA) \approx aA$$
. (21)

Враховуючи формулу (16), одержимо:

$$a^2 = \frac{s}{AD_p} \tag{22}$$

або (формула (11)):

$$\frac{1}{\tau_s} \approx \frac{s}{A} \tag{23}$$

З останньої формули випливає, що  $\tau_s^{-1}$  пропорційне швидкості поверхневої рекомбінації *s* і не залежить від коефіцієнта дифузії носіїв заряду.

Формули (10), (19) і (23) використовуються для експериментального визначення швидкості поверхневої рекомбінації *s*.

Для добре обробленої поверхні (*s* близька до 0), або для товстої пластинки (А велике) вплив поверхні на релаксаційні процеси незначний і як випливає із формули (23)  $\frac{1}{\tau_s} \approx 0$ . У цьому випадку (формула (10)) експериментально визначений характеристичний час зменшення фотопровідності або концентрації нерівноважних носіїв  $\tau$  буде практично дорівнювати об'ємному часові  $\tau_p$ . Вимірюючи  $\tau$  для тонкої пластинки із формули (10), можна визначити  $\frac{1}{\tau_s}$  і у випадку (б) (формула (23)) – значення

*s* .

На рис 19 представлено залежність  $\frac{1}{\tau}$  у напівпровіднику (при умові об'ємного часу життя  $\tau_p = const$ ) від швидкості поверхневої рекомбінації *s*.



# Рис.19. Залежність величини оберненої до характеристичного часу затухання фотопровідності в напівпровіднику від швидкості поверхневої рекомбінації.

На основі міркувань, подібних до розглянутих вище, можна знайти сталу затухання для "ниткоподібних" зразків ( $2A \sim 2B$ , 2C >> 2A, 2C >> 2B, puc.16). Для випадків *a* і *b* одержимо такі формули:

$$\frac{1}{\tau_s} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 D\left(\frac{1}{A^2} + \frac{1}{B^2}\right),\tag{19a}$$

$$\frac{1}{\tau_s} = s \left( \frac{1}{A} + \frac{1}{B} \right) \,. \tag{23a}$$

## §10. Залежність поверхневої рекомбінації від поверхневого потенціалу

Як відмічалося вище, швидкість поверхневої рекомбінації *s* дуже сильно залежить від якості обробки поверхні. Так, наприклад, для добре відшліфованої поверхні германія, яка потім протравлювалася (для зняття дефектного напруженого шару) у водному розчині  $H_2O_2$  або в спеціальних сумішах кислот (оцтовій, азотній і фтористоводневій),  $s \approx 1-10\frac{cM}{c}$ . Після грубої шліфовки поверхні *s* зростає до величини  $10^4 - 10^5 \frac{cM}{c}$ .

Часи життя нерівноважних носіїв у тонких пластинках і в масивних зразках того ж самого матеріалу (де роль поверхні незначна) сильно відрізняються.

Швидкість поверхневої рекомбінації *s* можна визначити в дослідах у яких засвічують поверхню кристала світлом, яке сильно поглинається, (випадок б, §8). Як і раніше, позначимо через R, темп поверхневої генерації. Обмежимося розглядом стаціонарного стану. Будемо вважати. шо напівпровідник не вироджений і розподіл концентрацій нерівноважних дірок підпорядковується i електронів закону Больцмана. Розглядатимемо спрощений випадок, коли в приповерхневому шарі існують центри рекомбінації лише одного типу з поверхневою густиною N<sub>s</sub> (число поверхневих рекомбінаційних рівнів на 1 см<sup>2</sup> поверхні). Знехтуємо центрами прилипання для електронів і дірок, тоді можна вважати, що:

$$\Delta n_s \approx \Delta p_s \,, \tag{1}$$

де  $\Delta n_s$ ,  $\Delta p_s$  – додаткові концентрації електронів і дірок відповідно, які генеруються світлом у приповерхневому шарі. При цьому повна поверхнева концентрація електронів і дірок визначатиметься формулами:

$$n_s = n_{s_0} + \Delta n_s \tag{2}$$

$$p_s = p_{s_0} + \Delta p_s, \tag{3}$$

де n<sub>s0</sub> і p<sub>s0</sub> – рівноважні приповерхневі концентрації електронів і дірок.

Оскільки у стаціонарних умовах темп поверхневої генерації електронно-діркових пар дорівнює темпові їх рекомбінації, то можна записати:

$$R_s = \frac{\Delta n_s}{\tau_{n_s}} = \frac{\Delta p_s}{\tau_{ps}} , \qquad (4)$$

де  $\tau_{n_s}$  і  $\tau_{p_s}$  – відповідно поверхневий час життя електронів і дірок. Внаслідок виконання рівності (1)

$$\tau_{n_s} = \tau_{p_s} = \tau_s \quad , \tag{5}$$

де  $\tau_s$  – поверхневий час життя нерівноважних носіїв заряду, при цьому:

$$R_s = \frac{\Delta p_s}{\tau_s} \ . \tag{6}$$

Як відомо (§6, формула(12)), темп поверхневої рекомбінації *S<sub>a</sub>* можна представити формулою:

$$S_a = s \Delta p_s \ . \tag{7}$$

У стаціонарних умовах:  $R_s = S_a$  (8)

Підставляючи у (8) значення  $R_s$  і  $S_a$  з формул (6) і (7), одержимо:

$$s = \frac{1}{\tau_s} \,. \tag{9}$$

Поверхнева рекомбінація через домішкові або дефектні стани описується такою ж статистикою, як і об'ємна рекомбінація через центри, що знаходяться в забороненій зоні (§6):

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{n_{s0} + p_{s0}}{\tau_{p0} (n_{s0} + n_1 + \Delta p_s) + \tau_{n0} (p_{s0} + p_1 + \Delta p_s)} .$$
(10)

У формулі (10) замість об'ємних параметрів записані поверхневі параметри. Часи життя дірок  $(\tau_{p_0})$  і електронів  $(\tau_{n_0})$  у напівпровідниках *n*- і *p*-типів провідностей (коли рівень Фермі знаходиться біля країв відповідних зон) можна подати через коефіцієнти захоплення носіїв заряду:

$$\tau_{p_0} = \frac{1}{\alpha_p N_s},\tag{11}$$

$$\tau_{n_0} = \frac{1}{\alpha_n N_s},\tag{12}$$

де  $\alpha_p$  – коефіцієнт захоплення дірок поверхневим центром рекомбінації,  $\alpha_n$  – коефіцієнт захоплення електронів.

Розглядатимемо випадок слабкого збудження, при якому можна знехтувати  $\Delta p_s$  у знаменнику формули (10) в порівнянні із іншими величинами. Враховуючи сказане і формули (9), (11) і (12), рівнянню (10) можна надати такого вигляду:

$$s = \frac{n_{s_0} + p_{s_0}}{\frac{1}{\alpha_p N_s} (n_{s_0} + n_1) + \frac{1}{\alpha_n N_s} (p_{s_0} + p_1)},$$
(13)

або

$$s = N_{s} \alpha_{n} \alpha_{p} \frac{n_{s_{0}} + p_{s_{0}}}{\alpha_{n} (n_{s_{0}} + n_{1}) + \alpha_{p} (p_{s_{0}} + p_{1})} .$$
(14)

Знайдемо взаємозв'язок між рівноважними концентраціями електронів  $(n_0)$  і дірок  $(p_0)$  у глибині кристала (коли можна знехтувати впливом поверхні) і на поверхні  $(n_{s_0} \ i \ p_{s_0})$ . Як і раніше (§2 формула (1)), поверхневий потенціал будемо позначати безрозмірною величиною (рис.20):

$$Y_s = \frac{e\varphi_s}{kT}.$$
(15)

Енергія електрона на поверхні в порівнянні з об'ємом, зростає на величину  $\Delta E_n = -e\varphi_s$  (для дірки зменшується на таку ж саму величину, оскільки її заряд протилежний заряду електрона, рис.20).

Згідно розподілу Больцмана, концентрація електронів на поверхні визначається формулою:

$$n_{s_0} = n_0 e^{-\frac{\Delta E_n}{kT}} = n_0 e^{Y_s} . aga{16}$$

Аналогічну формулу можна записати для поверхневої концентрації дірок:

$$p_{s_0} = p_0 e^{-Y_s} \tag{17}$$

Підставляючи (16) і (17) у рівняння (14), одержимо:

$$s = N_{s} \alpha_{n} \alpha_{p} \frac{n_{0} e^{Y_{s}} + p_{0} e^{-Y_{s}}}{\alpha_{n} (n_{0} e^{Y_{s}} + n_{1}) + \alpha_{p} (p_{0} e^{-Y_{s}} + p_{1})} .$$
(18)

49



#### Рис.20. До пояснення рекомбінації через поверхневі рівні.

 $E_{s}$  — енергетичне положення центра поверхневої рекомбінації. Рисунок відповідає напівпровіднику n- типу провідності з негативним поверхневим потенціалом —  $\varphi_{s}$ .

Розглядатимемо спрощений випадок, коли інверсний шар розміщується близько біля поверхні (§3), тобто, коли рівень Фермі знаходиться посередині забороненої зони в приповерхневій області (рис.20). При цьому поверхневі рівноважні концентрації електронів і дірок будуть дорівнювати власним концентраціям носіїв заряду:

$$n_{s_0} \approx p_{s_0} \approx n_i$$
 (19)

Враховуючи співвідношення (19), рівняння (18) набуде вигляду:

$$s = 2N_{s}\alpha_{n}\alpha_{p}n_{i}\frac{1}{\alpha_{n}(n_{0}e^{Y_{s}}+n_{1})+\alpha_{p}(p_{0}e^{-Y_{s}}+p_{1})}.$$
 (20)

Формули (18), (20) задовільно описують загальний характер залежності *s* від  $Y_s$ . Для випадку власної провідності на поверхні напівпровідника визначимо  $Y_s = Y_{sm}$  при якому швидкість поверхневої рекомбінації *s* набуває максимального значення. Для цього дослідимо функцію (20) на екстремум:

$$\frac{d}{dY_{s}}\left(\frac{1}{\alpha_{n}(n_{0}e^{Y_{s}}+n_{1})+\alpha_{p}(p_{0}e^{-Y_{s}}+p_{1})}\right) = -\frac{\alpha_{n}n_{0}e^{Y_{s}}-\alpha_{p}p_{0}e^{-Y_{s}}}{(\alpha_{n}(n_{0}e^{Y_{s}}+n_{1})+\alpha_{p}(p_{0}e^{-Y_{s}}+p_{1}))^{2}}$$
(21)

Для визначення екстремального значення *s* підберемо таке значення Y<sub>s</sub> = Y<sub>sm</sub> при якому вираз (21) (тобто його чисельник) перетвориться в 0:

Значення  $Y_{sm}$  можна визначити експериментально в дослідах із ефектом поля. Враховуючи, що для рівноважних концентрацій носіїв заряду має місце рівність  $p_0 n_0 = n_i^2$ , відношення  $\frac{p_0}{r}$  можна подати так:

а) для напівпровідників *n*-типу провідності:

$$\frac{p_0}{n_0} = \frac{p_0 n_0}{n_0^2} = \frac{n_i^2}{n_0^2};$$
(24)

б) для напівпровідників *р*-типу провідності:

$$\frac{p_0}{n_0} = \frac{p_0^2}{n_0 p_0} = \frac{p_0^2}{n_i^2}.$$
(25)

У рівняннях (24) і (25)  $n_0$  і  $p_0$  – основні носії зарядів, концентрацію яких можна визначити на основі вимірювання ефекту Холла.

Використовуючи значення  $Y_{sm}$  і  $\frac{p_0}{n_0}$ , можна, на основі формули (23), визначити відношення коефіцієнтів захоплення  $\frac{\alpha_p}{\alpha_n}$  і, відповідно, одержати інформацію про природу поверхневого центра рекомбінації. Якщо  $\frac{\alpha_p}{\alpha_n} >> 1$ слід сподіватися, що захоплення дірки відбувається в притягуючому кулонівському полі, а електрона – на нейтральний центр. При цьому центр рекомбінації перед захопленням дірки повинен мати від'ємний заряд, тобто бути акцептором. І навпаки, якщо значення  $\frac{\alpha_p}{\alpha_n} << 1$ , то спочатку йде захоплення електрона на позитивно заряджений центр рекомбінації, а потім дірки на нейтральний центр. У даному випадку роль центрів рекомбінації відіграють донори.

Як відомо, коефіцієнти захоплення вільних носіїв заряду зв'язані з ефективними перерізами захоплення такими формулами:

$$\alpha_n = S_n \mathcal{P}_t \,, \tag{26}$$

$$\alpha_p = S_p \mathcal{G}_t. \tag{27}$$

Якщо вважати, що теплові швидкості вільних електронів і дірок  $\mathcal{G}_{t}$ мало відрізняються, то відношення  $\frac{\alpha_{p}}{\alpha_{n}} \approx \frac{S_{p}}{S_{n}}$ . (28)

Ефективний переріз захоплення однозарядним кулонівським центром рекомбінації вільного носія становить наближено  $10^{-12}cm^2$ . Ефективний переріз нейтрального центра визначається його геометричними розмірами і, як правило, близький до величини  $10^{-15} - 10^{-16}cm^2$ . Тому, якщо рекомбінація електронно - діркових пар йде за схемою захоплення одного із носіїв на притягуючий кулонівський центр (який стає після захоплення носія нейтральним), а потім іншого – на цей же нейтральний центр (рис.21), то

відношення  $\frac{\alpha_p}{\alpha_n}$  для донорного центра становить наближено  $10^{-3} - 10^{-4}$ , і для акцепторного відповідно  $10^3 - 10^4$ .



Рис.21. До пояснення рекомбінації через домішкові поверхневі центри.

а) центр рекомбінації донорного типу;
б) центр рекомбінації акцепторного типу.
Числа 1 і 2 визначають порядок захоплення вільних носіїв заряду.

На закінчення слід відмітити, що не всі дефектні поверхневі стани є центрами рекомбінації. Як показали дослідження, частина поверхневих станів може виконувати роль центрів прилипання для електронів або дірок. При цьому перехід центрів прилипання в центри рекомбінації і навпаки залежить від положення квазірівня Фермі на поверхні, яке, в свою чергу, визначається темпом генерації електронно-діркових пар і поверхневим потенціалом  $Y_s$ .

#### §11. Ефект поля

Величину поверхневого потенціалу можна змінювати не тільки змінюючи якість обробки поверхні і характер оточуючого середовища, але і за рахунок створення біля поверхні напівпровідника поперечного електричного поля, напруженість якого нормальна до поверхні тіла. Вплив зовнішнього електричного поля на електропровідність напівпровідника дістав назву ефекту поля.

Існує багато експериментальних методів (як стаціонарних, так і нестаціонарних) вивчення ефекту поля. Всі вони ґрунтуються на зміні поверхневого заряду  $\Delta Q$  плоского конденсатора, одну із пластинок якого



Рис.22. До пояснення ефекту поля.

Зв'язаний з поверхневими рівнями заряд позначимо через *Q<sub>s</sub>* (для означеності будемо вважати його позитивним, як на рис.22).

 $Q_{\nu}$  – компенсуючий поверхневі заряди об'ємний заряд, який локалізований у приповерхневому шарі. Як відомо (§5), концентрація додаткових електронів  $\Gamma_n$  і дірок  $\Gamma_p$  у приповерхневому шарі (зумовлена викривленням зон) визначається рівняннями:

$$\Gamma_n = \int_0^\infty (n - n_0) dy, \qquad (1)$$
  
$$\Gamma_p = \int_0^\infty (p - p_0) dy, \qquad (2)$$

i

де у – координата нормальна до поверхні.

Повний приповерхневий об'ємний заряд визначатиметься за формулою:

$$Q_{\nu} = e \left( \Gamma_{p} - \Gamma_{n} \right). \tag{3}$$

Повний заряд Q, який визначає заряд поверхні і приповерхневого шару, очевидно, буде дорівнювати (заряд однієї із пластинок конденсатора): Q = Q + Q (4)

$$Q - Q_s + Q_v$$
(4)

Слід відмітити, що крім розглянутих вище зарядів, існують ще заряди зв'язані з іонами в об'ємі напівпровідника (зарядженими донорами і акцепторами) і іонами, які адсорбовані на зовнішній поверхні оксиду (§2). Внаслідок принципу електронейтральності, при відсутності зовнішнього

електричного поля, тобто напруга (U = 0), заряд іонів  $(Q_i)$  рівний по величині і протилежний за знаком заряду Q.

У багатьох випадках можна вважати, що в ефекті поля іонний заряд не змінюється. Це справедливо, коли донори і акцептори в об'ємі напівпровідника повністю іонізовані (створюють мілкі енергетичні рівні, які не перетинаються рівнем Фермі, рис.22). Адсорбовані іони обмінюються електронами (через оксидну плівку) з об'ємом напівпровідника дуже повільно (§6) і за час зміни напруги U їх заряд практично залишається сталим. Тому індукований заряд (який виникає при зміні напруги U на конденсаторі) визначається тільки зміною поверхневих  $Q_s$  і об'ємних  $Q_y$  зарядів:

$$\Delta Q = \Delta Q_s + \Delta Q_v \,, \tag{5}$$

З іншого боку  $\Delta Q$  можна визначити, знаючи ємність поверхневого конденсатора:

$$\Delta Q = CU \,. \tag{6}$$

Із формул (3), (5) і (6) випливає:

$$CU = \Delta Q_s + e \left( \Delta \Gamma_p - \Delta \Gamma_n \right) = \Delta Q_s + \Delta Q_v \,. \tag{7}$$

Як правило, ємність *C* і величину зарядів розраховують на одиницю площі поверхні (як і функцій  $\Gamma_n$  і  $\Gamma_p$ , §5).

Установка із вивчення ефекту поля в стаціонарному режимі представлена на рис.23.

У стаціонарному режимі до конденсатора прикладається постійна напруга величину і знак якої можна змінювати потенціометром R і комутатором  $K_1$ . Кінці пластинки 1 мають низькоомні контакти, за допомогою яких вона включається в коло напруги, яка вимірюється вольтметром  $V_1$ . Вимірюючи величину струму через пластинку, можна визначити її електропровідність.

Як відомо (§5, формула (15)), поверхнева електропровідність напівпровідника, зумовлена приповерхневим викривленням зон при відсутності зовнішньої напруги (*U* = 0), визначається формулою:

$$\Delta \lambda = e \mu_p \left( e \Gamma_p + \Gamma_n \right) \,, \tag{8}$$

де  $e = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ ,  $\mu_n$  і  $\mu_p$  – рухливості вільних електронів і дірок відповідно.



# Рис. 23. Схема установки для спостереження стаціонарного ефекту поля.

1 — пластинка напівпровідника, яка виконує роль однієї із пластинок конденсатора; 2 — тонкий шар ізолятора; 3 — металева пластинка, яка відіграє роль другої пластинки конденсатора.

Повну кількість надлишкових електронів  $\Gamma_n$  та дірок  $\Gamma_p$  у приповерхневому шарі можна розрахувати за допомогою відповідних табличних інтегралів, знаючи при цьому залежність концентрацій електронів і дірок від відстані до поверхні (формули (1) і (2)), яка визначається поверхневим потенціалом  $Y_s$ .

Прикладаючи до поверхні деяку різницю потенціалів U, яку визначають за допомогою вольтметра  $V_2$ , можна змінити поверхневий заряд  $\Delta Q$  (формули (5) і (6)) і, відповідно, поверхневу провідність  $\Delta(\Delta \lambda)$ :

$$\Delta(\Delta\lambda) = e\Delta(\mu_p(\Gamma_p + \kappa\Gamma_n)).$$
(9)

У випадку, коли концентрація розсіюючи центрів (заряджених донорів і акцепторів) не змінюється при зміні поверхневого потенціалу, тобто прикладені напруги U, то  $\mu_n \cong const$  і формула (9) набуде вигляду:

$$\Delta(\Delta\lambda) = e\mu_p \Delta(\Gamma_p + \kappa_n)$$
(10)

Формули (9) і (10) виражають ефект поля, тобто зміну поверхневої провідності залежно від прикладеної напруги *U* зовнішнього поля.

Результати вимірювання ефекту поля інколи описують за допомогою ефективної рухливості. Під ефективною рухливістю розуміють відношення зміни поверхневої провідності  $\Delta(\Delta\lambda)$ , яка виникає внаслідок прикладання до поверхні зовнішнього поля, до зміни величини поверхневого заряду  $\Delta Q$ :

$$\mu_e = \frac{\Delta(\Delta\lambda)}{\Delta Q} \tag{11}$$

Врахувавши формули (10) і (5), формулу (11) можна навести в такому вигляді:

$$\mu_e = \frac{e\mu_p \Delta \left(\Gamma_p + s\Gamma_n\right)}{\Delta Q_s + Q_v} . \tag{12}$$

Остання формула набуває простий фізичний зміст, якщо приповерхневе викривлення зон (при прикладанні зовнішнього поля) невелике і провідність залишається монополярною. Запишемо формулу (12) для діркового напівпровідника ( $\Gamma_n >> \Gamma_n$ ).

$$\mu_e = \frac{e\mu_p \Delta \Gamma_p}{\Delta Q_s + \Delta Q_v} \tag{13}$$

Врахуємо, що  $\Delta Q_{\nu} = e \Delta \Gamma_{p}$ , тоді:

$$\frac{\mu_e}{\mu_p} = \frac{\Delta Q_v}{\Delta Q_s + \Delta Q_v} \tag{14}$$

Визначаючи  $\Gamma_p$ , можна знайти  $\Delta Q_v$  – зміну об'ємного заряду в приповерхневому шарі. Використовуючи формулу (7), можна визначити заряд  $\Delta Q_s$ , який знаходиться на поверхневих станах (рівнях Тамма і на інших поверхневих дефектах), що дозволяє встановити щільність поверхневих станів.

Формула (14) дає можливість також визначити частку заряду приповерхневого шару  $\Delta Q_{\nu}$  до повного заряду, тобто заряду на поверхні  $\Delta Q_{s}$  і заряду приповерхневого шару  $\Delta Q_{\nu}$  (рис.22).

Таким чином, змінюючи напругу *U*, яка визначає Y<sub>s</sub>, можна змінювати приповерхневе викривлення зон і, відповідно, положення рівня Фермі відносно країв зон.

При цьому, визначаючи залежність  $Q_s$  від  $Y_s$  можна встановити енергетичне положення поверхневих рівнів і розподіл їх концентрацій (в залежності від енергії іонізації). При проходженні  $E_F$  через енергетичне положення деякого дискретного поверхневого дефектного центра  $E_s$  (рис.20)

змінюється зарядовий стан центра і на кривій залежності  $Q_s$  від  $Y_s$  виникає сходинка.

Експериментальні дослідження показали, що енергетичний спектр поверхневих станів є квазінеперервним (енергетичні рівні знаходяться близько один біля одного і сходинки не помітні), крім того, концентрація поверхневих станів (для більшості напівпровідників) мінімальна біля середини забороненої зони і зростає при наближенні енергетичних рівнів поверхневих дефектів до країв зон (рис.2а). На рис. 24 зображені експериментальні залежності  $Q_s$  від  $Y_s$  для поверхні пластинки германія при різних температурах зразка, який знаходиться в атмосфері.



Рис.24. Експериментальна залежність величини поверхневого заряду від поверхневого потенціалу для поверхні зразка германія при різних температурах.

1–328 K; 2–300 K; 3–274 K; 4–249 K.

Як випливає із рисунка, експериментальні залежності  $Q_s(Y_s)$  підтверджують зроблені вище висновки про квазінеперервний розподіл приповерхневих станів і зростання їх щільності при наближенні до країв зон (зростанні  $|Y_s|$ , що зумовлює викривлення зон).

Важливі дані про природу поверхневих станів можна одержати, досліджуючи кінетику наростання або спаду поверхневої провідності при включенні або виключенні напруги U на поверхневому конденсаторі. Для цього досліджують ефект поля на змінному сигналі, який передбачає подачу на металеву пластинку 3 і напівпровідник 1 (рис.23), що створюють поверхневий конденсатор, прямокутних імпульсів напруги. Спад поверхневої провідності (яка пропорційна струмові в колі напруги  $V_1$ ) після припинення дії імпульсу спостерігають на осцилографі.

Як правило, кінетика спаду носить складний характер і має дві ділянки швидку *I* і повільну *II* (рис.25).



# Рис.25. Залежність поверхневої провідності від часу припинення дії прямокутного імпульсу напруги, яка подається на поверхневий конденсатор.

Такий характер кінетики свідчить, що поверхневі рівні можна розділити на дві групи: "швидкі" і "повільні". Більш детально природа таких центрів розглядалася в §6.

При сильному приповерхневому викривленні зон можуть виникати поверхневі стани особливого типу, зв'язані з квантовою природою електрона. Наприклад, якщо  $Y_s > 0$ , що спричинює викривлення зон вниз, то біля поверхні напівпровідника може утворитися потенціальна яма для електрона (рис.26).

Як відомо з квантової механіки, при потраплянні електрона в потенціальну яму достатньої глибини і ширини, енергетичний спектр його набуває дискретного характеру. Електрони, які знаходяться в такій ямі, локалізовані біля поверхні напівпровідника. Заповнення електронами локальних рівнів  $E_s$  в ямі залежить від положення  $E_F$ . Таке явище дістало назву поверхневого квантування. В одномірній ямі електронам відповідають дискретні квантові стани (енергетичні рівні). У випадку тримірної ями, обмеженої з однієї сторони поверхнею (реальний випадок), дискретні квантові стани розпадаються в приповерхневі енергетичні зони. Електрони, які заповнюють ці зони, можуть вільно рухатись вздовж поверхні. Реальна поверхня напівпровідника неоднорідна, що зумовлює різний розподіл



**Рис.26.** Потенціальна яма для електрона при Y<sub>s</sub> > 0.

Пунктиром позначений один із квантових енергетичних рівнів для електрона.

потенціалу на поверхні і ускладнює картину розподілу квантових поверхневих електронних станів.

Очевидно, сказане вище справедливе і для дірок, з тією лише різницею, що для них потенціальна яма виникає при викривленні зон вгору  $(Y_s < 0)$ .

#### §12. Вплив поверхневих станів на ефекти, зв'язані з носіями заряду в приповерхневій області напівпровідника

Викривлення енергетичних зон біля поверхні напівпровідника впливає на всі явища, зв'язані з потенціальними бар'єрами, для електронів у приповерхневій області зразка.

1.Вплив поверхневих станів на термоелектронну роботу виходу електронів з напівпровідника.

Розглянемо спочатку випадок відсутності поверхневого потенціалу  $(Y_s = 0)$  і, відповідно, викривлення зон (рис.27). Позначимо через  $E_0$  енергію електрона, який знаходиться у стані спокою у вакуумі (рівень енергії у вакуумі).

Різницю спорідненістю  $E_0 - E_c = \chi$ електронною називають напівпровідника. Вона чисельно дорівнює тій роботі, яку необхідно виконати, щоб вирвати електрон, який знаходиться на дні зони провідності, у вакуум. залежить тільки від природи напівпровідника. Піл χ термоелектронною роботою виходу А, розуміють таку роботу, яку необхідно було б виконати, щоб вирвати електрон, який би знаходився на рівні, Фермі у вакуум. Очевидно, вона визначається формулою (рис.27):



### Рис.27. Енергетична діаграма електронних станів у напівпровіднику при відсутності приповерхневого викривлення зон.

Під оптичною роботою виходу розуміють величину:

$$A_0 = E_0 - E_v \,. \tag{2}$$

У реальному випадку, при наявності поверхневих електронних станів відбувається приповерхневе викривлення  $(\mathbf{Y}_{s} \neq \mathbf{0}),$ 30H, ЩО змінює термоелектронну роботу виходу із напівпровідника. На рис.28 зображено енергетичну діаграму напівпровідника випадку для позитивного поверхневого потенціалу  $\varphi_s$ , що зумовлює викривлення зон вниз на величину  $-e\varphi_s$ .

Відкладаючи від дна зони провідності біля поверхні напівпровідника електронну спорідненість (яка не залежить від викривлення зон), одержимо положення рівня енергії у вакуумі *E*<sub>ов</sub> біля поверхні з викривленими зонами.



Рис.28. Вплив викривлення зон біля поверхні напівпровідника на електронну емісію.

A<sub>ee</sub> — термоелектронна робота виходу, A<sub>0e</sub> — оптична робота виходу, χ — електронна спорідненість напівпровідника, χ<sub>eφ</sub> — ефективна електронна спорідненість.

Очевидно:

$$E_{oe} = E_c + \chi - \Delta E = E_c + \chi_{e\phi}, \qquad (3)$$

де  $\chi_{e\phi} = \chi - \Delta E$ ,  $E_c$  — положення дна зони провідності в глибині напівпровідника при відсутності викривлення зон. Врахувавши, що положення рівня енергії у вакуумі в попередньому випадку (рис.27) визначається

$$E_0 = E_c + \chi \,, \tag{4}$$

Одержимо:

$$E_{os} = E_0 - \Delta E \,. \tag{5}$$

Термоелектронна робота виходу електрона із поверхні напівпровідника у вакуум у випадку викривлення зони (рис.28):

$$A_{ee} = E_{oe} - E_F \quad . \tag{6}$$

При записі формули (6) враховувалося, що положення рівня Фермі  $E_F$ в рівноважних умовах однакове в усіх частинах напівпровідника. Підставляючи у формулу (6) значення  $E_{os}$  з формули (5), одержимо:

$$A_{ee} = E_0 - E_F - \Delta E \quad . \tag{7}$$

Враховуючи, що термоелектронна робота виходу при відсутності викривлення зон визначається формулою (1), рівнянню (6) можна надати вигляду:

$$A_{ee} = A_e - \Delta E \tag{8}$$

Таким чином, викривлення зон вниз біля поверхні з позитивним потенціалом веде до зменшення термоелектронної роботи виходу на величину  $\Delta E = -e\varphi_s$ . Очевидно, у випадку негативно зарядженої поверхні (при викривленні зон вгору), термоелектронна робота виходу зростає на величину  $\Delta E$ .

Зміна термоелектронної роботи виходу зв'язана з зміною поверхневої провідності  $\Delta \lambda$ . Для напівпровідника *p*-типу і позитивного поверхневого потенціалу  $\varphi_s > 0$  (як зображено на рис.28) з збільшенням викривлення зон, тобто із зростанням  $\Delta E$  і зменшенням термоелектронної роботи виходу на таку ж саму величину, поверхнева провідність  $\Delta \lambda$  зменшується, при цьому зміни  $A_{ee}$  і  $\Delta \lambda$  мають однаковий знак. Для такого ж самого напівпровідника, але у випадку негативно зарядженої поверхні  $\varphi_s < 0$ , знаки зміни  $A_{ee}$  і  $\Delta \lambda$  різні.

Подібні висновки можна зробити для напівпровідника *n*-типу провідності.

Розглянуті вище особливості зміни термоелектронної роботи виходу в напівпровідниках різних типів провідності і різного знаку поверхневого потенціалу добре підтверджуються експериментально.

2.Вплив поверхневого викривлення зон на оптичну роботу виходу електронів.

Якщо електрон, який знаходиться в зоні провідності (біля поверхні) і має, відповідно, енергію  $E_c$ , додатково одержує енергію рівну  $\chi$ , то він може покинути напівпровідник і вийти у вакуум (рис.27). Розглядатимемо, як і в попередньому випадку, дірковий напівпровідник із позитивним поверхневим потенціалом.

Засвітимо поверхню напівпровідника світловим потоком Ф. Для того, щоб електрон, який знаходиться на поверхні, перевести із валентної зони у вакуум, йому необхідно надати енергію

$$A_0 = hv_0 = E_g + \chi \tag{9},$$

яка не залежить від викривлення зон і визначається лише природою напівпровідника, тобто значеннями  $E_g$  і  $\chi$ . При цьому зовнішній фотоефект буде спостерігатися для квантів світла з енергіями  $hv \ge hv_0$ .

Енергія  $hv_0$  визначає червону межу фотоефекту:

$$\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0} = c \frac{h}{E_g + \chi}.$$
(10)



### Рис.29. До пояснення оптичної роботи виходу електрона із напівпровідника.

По-іншому відбувається процес, коли світло проходить у глибину напівпровідника на відстань  $l \ge d$ . У глибині для переведення електрона із Vзони у вакуум, йому необхідно надати енергію  $E_g + \chi_{e\phi}$  (рис. 28 і 29). Але для того, щоб покинути напівпровідник, він повинен підійти до поверхні не втративши своєї енергії (тобто, не стикаючись з іншими електронами). Отже, щоб зменшити оптичну роботу виходу електрона з напівпровідника необхідно, щоб середній шлях вільного пробігу електрона в напівпровіднику l був більшим або рівним товщині d просторового об'ємного заряду:

$$l \ge d . \tag{11}$$

У даному випадку оптична робота виходу електрона визначається формулою:

$$A_{o_{\theta}} = hv = E_g + \chi_{e\phi} \,. \tag{12}$$

Враховуючи значення  $\chi_{e\phi}$  (формула (3)), одержимо:

$$A_{o_g} = E_g + \chi - \Delta E \tag{13}$$

або

$$A_{o_{\theta}} = A_0 - \Delta E \,. \tag{14}$$

При цьому червона межа фотоефекту зросте до величини  $\lambda_{os}$ :

$$\lambda_{os} = \frac{c}{v} = c \frac{h}{E_g + \chi_{e\phi}} = c \frac{h}{E_g + \chi - \Delta E}$$
(15)

Таким чином, для того, щоб зменшити оптичну роботу виходу електронів (і, відповідно, збільшити червону межу зовнішнього фотоефекту) необхідно використовувати напівпровідники з тонким приповерхневим шаром об'ємного просторового заряду. Дана умова реалізується для сильно легованих напівпровідників. Аналогічні висновки можна зробити і для випадку напівпровідника *n*-типу провідності.

3.Поверхнева фото-ЕРС і фотопровідність.

Наявність приповерхневого викривлення зон і, відповідно, існування електричного поля в області просторового об'ємного заряду приводить до того, що нерівноважні електронно - діркові пари, які генеруються світлом в області приповерхневого заряду, під дією цього поля розділяються (носії одного знаку зміщуються ближче до поверхні, іншого – в глибину напівпровідника, рис.30). При цьому на поверхні і в об'ємі накопичуються заряди різних знаків, внаслідок чого змінюється поверхневий потенціал напівпровідника по відношенню до об'єму. Такий ефект дістав назву поверхнево-бар'єрної фото-ЕРС (рис.30).

Як відомо, коефіцієнти дифузії вільних електронів і дірок визначаються формулами:

$$D_n = \frac{kT}{e}\mu_n, \qquad (16)$$

$$D_p = \frac{kT}{e}\mu_p, \qquad (17)$$

де  $\mu_n$  і  $\mu_p$  – рухливості носіїв зарядів.

Слід відмітити, що навіть у випадку відсутності викривлення зон  $(Y_s = 0)$ , до поверхні напівпровідника будуть швидше дифундувати ті носії заряду (фотогенеровані в об'ємі), які мають більшу рухливість (як правило електрони) і поверхня набуватиме заряд зв'язаний з цими носіями. Тому при визначенні поверхнево-бар'єрної фото-ЕРС необхідно, крім приповерхневого викривлення зон, врахувати рухливість фотогенерованих вільних носіїв заряду.

Величина і знак сигналу поверхневої фото-ЕРС залежать від інтенсивності і довжини світлової хвилі, а також величини і знаку приповерхневого викривлення зон, яким можна керувати, прикладаючи зовнішнє електричне поле до приповерхневого шару напівпровідника. Для цього на поверхню наносять дуже тонкий прозорий шар металу, який відіграє роль одного із електродів. Роль іншого електрода відіграє об'єм напівпровідника.

Явище поверхневої фото-ЕРС знайшло широке використання в створенні фотоприймачів різного типу з регульованою чутливістю.



Рис.30. Розділення електронно-діркових пар у приповерхневій області напівпровідника.

*є* - напруженість приповерхневого електричного поля.

Типова спектральна характеристика поверхневої фото-ЕРС для монокристалів кремнію зображена на рис.31.



### Рис.31. Спектральна залежність поверхневої фото-ЕРС на зразку кремнію з різним викривленням приповерхневих зон.

1 – збагачений основними носіями заряду приповерхневий шар, 2 – збіднений,  $U_{\phi}$  – поверхнева фото-*EPC*.

Фотогенеровані носії, які дифундують В електричному полі приповерхневого заряду до поверхні, можуть захоплюватись поверхневими станами, які відіграють роль центрів прилипання, або рекомбінувати через центри рекомбінації з носіями протилежного знаку. Внаслідок цього змінюється (при освітленні) приповерхнева концентрація вільних носіїв приповерхнева провідність. відповідно, Приповерхневою заряду i.

провідністю називають зміну провідності приповерхневої області напівпровідника при освітленні (§5):

$$\Delta\lambda_{\phi} = \Delta\lambda_c - \Delta\lambda \,, \tag{18}$$

де  $\Delta \lambda_c$ ,  $\Delta \lambda$  – приповерхневі провідності на світлі і в темноті відповідно.

Приповерхнева фотопровідність може бути як меншою так і більшою об'ємної фотопровідності. Якщо об'ємний час життя нерівноважних носіїв заряду  $\tau$  більший поверхневого часу  $\tau_s$ , то поверхнева фотопровідність менша об'ємної, що найчастіше реалізується, оскільки поверхня збагачена дефектами різного типу, які можуть відігравати роль ефективних центрів рекомбінації (більш детально дане питання розглянуто в §8). У деяких напівпровідниках для добре оброблених поверхонь із малою концентрацією дефектних станів роль приповерхневих центрів рекомбінації відіграють дефекти з асиметричними перерізами захоплення дірок і електронів. При цьому поверхнева фотопровідність набуває монополярного характеру з основними носіями заряду, для яких ефективний переріз захоплення центром рекомбінації менший. Може виявитися, що їх час життя більший, ніж для об'ємної.

Поверхнева фотопровідність залежить від тих самих факторів, що і явище поверхневої фото-ЕРС.

Поверхневою фотопровідністю можна керувати за рахунок зовнішнього електричного поля, прикладеного до зразка, що використовується для створення фотоприймачів різного типу.

На рис.32 показана спектральна залежність фотопровідності типового кремнієвого зразка з різним приповерхневим викривленням зон.

Як відомо, ширина забороненої зони кремнію становить  $E_g \approx 1,1 \ eB$ .

Червону межу внутрішнього фотоефекту, яка відповідає власній фотопровідності, можна встановити, використовуючи таку формулу:

$$hv_{g} = h\frac{c}{\lambda_{g}} \approx E_{g} \,. \tag{19}$$

Розрахунки показують, що для *Si*  $\lambda_{e} \approx 1,1 \text{ мкм}$ . При освітленні зразка кремнію світлом із  $\lambda \geq \lambda_{e}$  (тобто з енергією квантів  $hv \leq E_{g}$ ) коефіцієнт поглинання світла  $\alpha$  невеликий (випадок об'ємної генерації електроннодіркових пар більш детально розглянуто в §8). Звідси слідує, що поглинання світла в зразку слабке і практично рівномірне по всій товщині кристала. При цьому роль поверхневої фотопровідності незначна, що добре підтверджується експериментально. В області *I* (рис.32) фотопровідність всіх зразків практично однакова і не залежить від приповерхневого викривлення зон.

Для світла з  $\lambda < \lambda_{e}$  (енергія квантів  $hv > E_{g}$ )  $\alpha$  зростає і може досягати значень до 10<sup>5</sup> см<sup>-1</sup>. У даному випадку світло практично повністю поглинається в тонкому приповерхневому шарі товщиною  $\sim \frac{1}{\alpha}$  (випадок

поверхневої генерації електронно-діркових пар більш детально розглянуто в §8). При цьому роль поверхневої фотопровідності стає домінуючою і вона залежить від приповерхневого викривлення зон, область *II* (рис.32).



Рис.32. Спектральний розподіл фотопровідності кремнієвих зразків із різним приповерхневим викривленням зон.

1 — збагачений основними носіями приповерхневий шар, 2 — збіднений, 3 — Y<sub>s</sub> = 0 (викривлення відсутнє).

Часто, залежно від знаку поверхневого потенціалу  $\varphi_{s}$  і типу провідності напівпровідника, приповерхневий об'ємного шар приповерхневого заряду збіднений основними носіями заряду і має великий опір (§3, приклади 1 і 4). У такому випадку він відіграє роль ізолятора товшиною d між пластинками плоского конденсатора, створеного поверхнею і об'ємом напівпровідника. Ємність С такого приповерхневого конденсатора залежить від товщини *d* приповерхневого об'ємного заряду, яка, в свою чергу, наближено дорівнює довжині екранування Дебая (§4, формула (35)):

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0^* kT}{n_0}} \,. \tag{20}$$

При освітленні поверхні зразка внаслідок зростання концентрації вільних носіїв заряду зменшується довжина екранування (формула (20)) і відповідно *d*, що веде до збільшення ємності приповерхневого конденсатора. Цей ефект дістав назву фотоємності. На даному принципі працюють фотодатчики, що складаються із шарів метал – діелектрик – напівпровідник (МДП - структури). Як правило, діелектриком у таких структурах є тонкий оксидний шар. Для кремнію роль такого шару відіграє плівка *SiO*<sub>2</sub>.

## §13. Багатошарові системи – базова структура сучасної електроніки

Розглянемо деякі приклади використання багатошарових систем у сучасній електроніці. Перші промислові МДП - структури були виготовлені на основі кремнію. Вони складалися з шарів метал – SiO<sub>2</sub> – Si.

1. Датчики високоенергетичного випромінювання.

Виявляється, що при термічному окисленні кремнію, в плівці *SiO*<sub>2</sub> виникають стійкі позитивні заряди, які створюють позитивний поверхневий потенціал і викривляють зони в приповерхневому шарі вниз. Ці заряди слабо змінюються під дією зовнішніх факторів і практично не залежать від температури зразка.

Як відмічалося,  $E_g$  в *Si* становить 1,1 *eB*. Ширина забороненої зони плівки *SiO*<sub>2</sub> (діелектрика)  $E_{g_{11}} = 8,9 \ eB$ . При контакті цих двох матеріалів утворюється стрибок потенціалу, (який визначається через енергію) сумарної величини  $\Delta E_1 + \Delta E_2 = 7,8 \ eB$ ;  $\Delta E_1 = e\varphi_1$ ;  $\Delta E_2 = e\Delta \varphi_2$  (рис.33).



**Рис.33. Енергетична система поверхні кристала і оксидної плівки.**  $E_g - ширина забороненої зони напівпровідника, <math>E_{g_{\Pi}} - ширина забороненої зони оксидної плівки.$ 

Щоб перевести електрон або дірку, які знаходяться біля поверхні напівпровідника, в оксидну плівку, їм необхідно надати енергію, достатню для подолання потенціального бар'єру  $\Delta E_1$  або  $\Delta E_2$  відповідно. Таку енергію вони можуть одержати, поглинаючи, наприклад, квант електромагнітного випромінювання. Для системи Si-SiO<sub>2</sub> висота потенціальних бар'єрів приблизно дорівнює 4 еВ, що відповідає довжині хвилі кванта світла (з даною енергією)  $\lambda_0 \approx 0.3 \text{ MKM}$ . Тому такі системи чутливі ДО ультрафіолетового випромінювання 3 довжинами хвиль  $\lambda \leq \lambda_0 = 0,3$  мкм. Електрони і дірки, які попадають із напівпровідника в оксидну плівку, захоплюються пастками (центрами прилипання) і змінюють загальний заряд плівки, що веде до зміни  $\varphi_s$  і викривлення зон. При цьому, як відмічалося приповерхнева провідність, ємність више. змінюються та інші характеристики системи.

Енергії  $\Delta E_1$  і  $\Delta E_2$  носії зарядів у напівпровіднику можуть одержати за рахунок поглинання деякої частки енергії високоенергетичної частинки, яка проходить через систему. Тому структура  $M - SiO_2 - Si$  і подібні їй використовуються як датчики іонізуючого випромінювання, включаючи датчики високоенергетичних ядерних частинок.

2. Елементи пам'яті.

Електрони і дірки, які попадають у діелектричну плівку, втрачають свою енергію (при зіткненні з атомами плівки), захоплюються пастками і втримуються в такому стані досить тривалий час. Тому МДП-структури використовуються як елементи пам'яті. Для стирання інформації, тобто переведення електронів або дірок із діелектричної плівки назад у напівпровідник, їм необхідно надати енергію, достатню для звільнення з пасток. Таку енергію надають за допомогою імпульса електричного поля, або додаткового освітлення системи квантами відповідної енергії. В останній час використовують більш ефективні елементи пам'яті, в склад яких входять двохшарові діелектричні плівки. Найбільш поширеними структурами даного типу є системи: метал -  $Si_3N_4 - SiO_2 - Si$ , які показані на рис.34.



## Рис.34. Схематичне зображення структури "метал – діелектрик – напівпровідник" із двохшаровим діелектриком.

Al - алюмінієвий або інший металевий електрод (як правило, напівпрозорий). Особливістю таких структур, які мають довготривалу пам'ять, є

оссоливістю таких структур, які мають довготривалу пам ять, є наявність плівки з нітриду кремнію  $(Si_3N_4)$ , яка має велику концентрацію пасток  $10^{18} - 10^{20} cm^{-3}$  (для зарядів обох знаків), що значно більше, ніж в  $SiO_2$ .

У структурах "метал –  $Si_3N_4 - SiO_2 - Si$ ," плівка  $SiO_2$  створює додатковий бар'єр для носіїв заряду, тобто перешкоджає стіканню зарядів з плівки  $Si_3N_4$  назад у напівпровідник. Плівка нітриду кремнію (яка захоплює на пастки носії зарядів) відіграє роль основного запам'ятовуючого середовища.

3. Джерела світла і різні випромінювальні пристрої.

Багатошарові плівки знайшли використання в створенні електролюмінесцентних джерел світла. Як приклад розглянемо джерела світла, які працюють на основі МДП-структур. Найбільшого поширення в оптоелектроніці, в якості електролюмінесцентного джерела світла знайшла тришарова структура *Au – SiO<sub>2</sub> – GaAs* з напівпрозорим шаром золота товщиною декілька десятків нанометрів (рис.35).



Рис.35. Тришарова електролюмінесцентна структура на основі Au-SiO<sub>2</sub>-GaAs.

До системи прикладається синусоїдальна напруга з амплітудою 20–60В і частотою 9–12 МГц. При цьому виникає люмінесценція з максимумом випромінювання в ближній інфрачервоній області 0,9 мкм.

Механізм виникнення електролюмінесценції такий: – у системі використовують арсенід галію *p*-типу провідності. В перший півперіод дії напруги *U* (будемо його називати позитивним) до межі плівка  $SiO_2$  – напівпровідник *GaAs* прикладається позитивний потенціал  $\varphi_s$ , який спричинює приповерхневе викривлення зон вниз (рис.36,а). При цьому в області просторового об'ємного заряду виникає мінімум енергії для неосновних носіїв заряду (електронів у зоні провідності), який заповнюється електронами.

Дірки, що покидають область просторового заряду і зміщуються в об'єм, захоплюються (як правило, безвипромінювально) центрами рекомбінації  $E_r$ . Підчас від'ємного півперіоду на поверхню подається негативний потенціал -  $\varphi_s$  (рис.36,б), який спричинює викривлення зон вгору і заміну мінімума (для електронів у зоні провідності) на максимум.



Рис.36. До пояснення електролюмінесценції в системах Au – SiO<sub>2</sub> – GaAs.

 $E_r$  – центри рекомбінації з асиметричними перерізами захоплення дірок і електронів.  $\frac{S_p}{S_n} > 1$ , де  $S_p$  і  $S_n$  – ефективні перерізи захоплення дірок і електронів відповідно. **a** – в перший півперіод дії змінної напруги, коли на поверхню подається позитивний потенціал  $\varphi_s$ , **б** – у другий півперіод, коли на поверхню подається негативний потенціал –  $\varphi_s$ .

При цьому електрони викидаються з області просторового об'ємного заряду і переміщуються в об'єм напівпровідника (інжектують), захоплюються центрами рекомбінації (які заповнені дірками) і рекомбінують із ними. Рекомбінація носить випромінювальний характер (зменшення енергії електрона при переході на центр  $E_r$  відбувається за рахунок випромінювання кванта світла).

Для збільшення потужності випромінювання необхідно створити велику концентрацію електронів на межі *GaAs* за час дії позитивного півперіоду прикладеної напруги. Для цього інколи використовують явище міжзонного тунелювання при великих значеннях приповерхневого викривлення зон (рис.37).



Рис.37. До пояснення міжзонного тунелювання електронів із валентної зони в зону провідності при великому приповерхневому викривленні зон.

1 – тунельний перехід.

Для генерації випромінювання у видимій області спектра використовують тришарові структури на основі фосфіду галію *GaP*. Максимум випромінювання в таких структурах знаходиться в червоній області 0,65 мкм.

Випромінювальна потужність тришарових систем (МДП - структур) лінійно зростає при збільшенні величини прикладеної напруги, що відкриває зручні можливості модуляції випромінювання світла (при використанні тришарових систем) в оптоелектроніці.

Слід відмітити, що тришарові структури, в порівнянні з світлодіодами (які працюють на основі p-n-переходів), дуже економічні, оскільки внаслідок великого опору шарів струм, який протікає через такі випромінювальні системи, дуже малий.

Важливою особливістю розглянутих вище прикладів є те, що для їх створення можна використовувати такі напівпровідникові матеріали, в яких неможливо виготовити якісні об'ємні p-n-переходи, що є базою функціонування світлодіодів (наприклад, сполуки  $A^{II}B^{VI}$ ).

Існують реальні перспективи створення на основі тришарових систем лазерів. Розрахунки показують, що в таких лазерах за час висвічування  $10^{-10}c$ , можна одержати потужність пучка ~ $10^{23} - 10^{24}$  квантів/с.

Як приклад плівкових приладів приведемо схему тонкоплівкового фототранзистора (рис.38).


#### Рис.38. Тонкоплівковий фототранзистор.

1 — контакти, за допомогою яких транзистор вмикають в схему, 2,7 — провідні контакти до тонкої пластинки напівпровідника 4. 3 — захисне покриття, 5 — напівпрозорий металевий електрод, 6 — діелектрик.

Подача зміщення (напруги) на електрод 5 веде до приповерхневого викривлення зон на межі напівпровідник – діелектрик. При освітленні межі виникає приповерхнева фотопровідність, внаслідок чого змінюється опір напівпровідникової пластинки 4 і, відповідно, струм між контактами 2,7. Змінюючи зміщення на електроді 5, можна змінювати викривлення приповерхневих зон і, відповідно, приповерхневу фотопровідність, тобто здійснювати модуляцію фотоструму в напівпровідниковій пластинці.

Знайшли використання плівкові поверхнево-бар'єрні фотодіоди і фотоперетворювачі, в яких використовується ефект виникнення поверхневої фото-ЕРС при розділенні нерівноважних носіїв електричним полем в області приповерхневого просторового заряду. Приповерхнево - бар'єрні плівкові фотоперетворювачі є перспективними елементами сонячної енергетики. Плівкові фотоперетворювачі, в порівнянні із сонячними елементами, які працюють на основі p-n-переходів, мають цілий ряд переваг: високу фоточутливість у короткохвильовій області сонячного спектра, високу однорідність параметрів на великій площі поверхні, простоту конструкцій, технологічність та інші.

У таких елементах замість дорогих напівпровідникових пластин товщиною до 1 мм використовуються тонкі напівпровідникові плівки товщиною близько 1 мкм, нанесені на різні недорогі підкладки (метал, скло, полімери). У таких приладах можуть використовуватись плівки аморфного кремнію, леговані атомами водню. Такі аморфні плівки набагато дешевші монокристалічних зразків.

#### §14. Вплив поверхні на роботу напівпровідникових приладів

Характеристики напівпровідникових приладів значною мірою залежать від властивостей поверхні кристала. Як приклад розглянемо вплив

поверхневих станів на величину зворотної напруги пробою *p*-*n*-переходу. Схематично будову площинного діода зображено на рис.39.

У монокристал кремнію n-типу вплавляють індієвий контакт. За рахунок дифузії атомів *In* (які є акцепторами) в об'єм *Si* біля індієвого контакту утворюється область кристала з p-типом провідності, яка створює на контакті з базовим матеріалом p-n-перехід.



## **Рис.39. Схематична будова площинного діода.** 1,2 – підвідні контакти, 3 – оксидна поверхнева плівка.

p-n-перехід є збіднений основними носіями шар об'ємного заряду, товщина якого наближено визначається довжиною екранування Дебая  $L_{p}$ (§4, формула 35). Внаслідок існування поверхневої оксидної плівки SiO<sub>2</sub> (яка створює позитивний поверхневий потенціал §13), відбувається  $\varphi_{\rm s}$ , приповерхневих енергетичних викривлення ВНИЗ 30H, ЩО збагачує електронами приповерхневий шар кристала. При цьому зменшується L<sub>D</sub> (принаймні в базовому матеріалі) в приповерхневій області діода. Із сказаного слідує, що товщина p-n-переходу (від якої залежить зворотна пробивна напруга) зменшується при наближенні переходу до поверхні кристала (рис.39). Внаслідок цього зменшується пробивна напруга діода, що є недоліком при його використанні. У деяких випадках можуть утворюватися в приповерхневій області кристала провідні канали, які шунтують струм через p-n-перехід.

Негативний роботу елементів вплив поверхневих явищ на напівпровідникової електроніки зв'язаний також 3 поверхневою рекомбінацією. Вона знижує коефіцієнт корисної дії сонячних фотоелементів та інших фотоперетворювачів, зменшує коефіцієнт підсилення транзистора, збільшує зворотний струм p - n-переходу.

Із поверхневими станами зв'язані низькочастотні шуми транзисторів, які дістали назву  $\frac{1}{f}$  - шумів (від 10<sup>4</sup> до 10<sup>-4</sup> Гц). Природа  $\frac{1}{f}$  -шумів остаточно не з'ясована. Їх пов'язують із флуктуаційними процесами, які супроводжують перехід носіїв між поверхневими рівнями і між поверхнею та об'ємом кристала.  $\frac{1}{f}$ -шуми залежать від стану поверхні кристала, від оточуючого середовища, температури тощо, наприклад, вони зростають при збільшенні вологості атмосфери. Особливо велике значення  $\frac{1}{f}$ -шуму було помічено при утворенні на поверхні напівпровідникового кристалу інверсного шару.

Зміна температури транзистора або іншого електронного приладу завжди веде до зміни інтенсивності протікання процесів адсорбції і десорбції молекул водяної пари на поверхню напівпровідника, що спричинює значне плавання параметрів електронних приладів.

Знання природи поверхневих рівнів, їх параметрів і вміння управляти процесами зв'язаними з поверхневими станами, дозволяє стабілізувати властивості поверхні кристала при зміні дії різних зовнішніх факторів і, таким чином, стабілізувати параметри напівпровідникових приладів. Нажаль, ця складна задача до кінця не розв'язана навіть для "класичних" широко використовуваних систем, таких, як наприклад,  $Si - SiO_2$ . Деякі позитивні результати дає захист відкритих поверхонь електронних приладів від впливу оточуючої атмосфери і парів різних хімічних елементів, сполук, які можуть існувати в ній.

## §15. Методи захисту поверхні напівпровідників

Сучасна технологія мікроелектронних систем включає в себе розробку захисних покриттів відкритих поверхонь напівпровідників та інтегральних схем (пасивація поверхні). Найкраще ця проблема розроблена для найбільш часто використовуваних в електроніці матеріалів кремнію і германію. Для кремнію найбільш надійними покриттями виявилися діелектричні плівки оксиду кремнію  $SiO_2$  (додатково леговані атомами бору, фосфору і свинцю), завтовшки від 0,1 до 1 мкм. Висока температура плавлення, хімічна інертність, добре зчеплення склоподібного оксиду з поверхнею сприяли інтенсивному дослідженню цього методу пасивації поверхні кремнію. Як з'ясувалось, наявність тонкої оксидної плівки на поверхні *Si* приводить до повного зникнення повільних поверхневих станів і різко зменшує кількість швидких станів (§6). Якість покриття залежить від його технології.

1. Пасивація поверхні кремнію окисленням.

У даний час розроблено багато методів створення пасивуючих оксидних плівок. Основні з них такі:

a) окислення поверхні кремнію відбувається в атмосфері водяної пари при нормальному або високому (до 500 ат) тиску і температурі 500–1100 °C;

б) окислення в сухому і вологому кисні при температурі 850–1000 °С. Коли процес відбувається в сухому кисні, можна регулювати швидкість окислення за допомогою електричного поля;

в) прискорення окислення кремнію на повітрі при нанесенні на його поверхню монооксиду свинцю у вигляді пасти. Інтенсифікація процесу і зниження його температури (до 700–750 °C) досягається внаслідок того, що введення в скло, яке утворюється на поверхні, великих за розміром катіонів свинцю збільшує коефіцієнт дифузії кисню і полегшує його проникнення через скло до межі кремній – скло;

г) анодне окислення в рідких електролітах – розчинах лугів, фосфорної кислоти або деяких солей в органічних розчинниках – етиленгліколі, н - метилацетаміді та органічних спиртах. Процес проводять спочатку в режимі постійного струму густиною ~10 мА/см<sup>2</sup>, а потім – у режимі сталої напруги, поступово збільшуючи її до 500 В. Одержані таким способом плівки не поступаються перед плівками, добутими з використанням високотемпературних технологій;

д) осадження оксиду кремнію на поверхні монокристалу випаровуванням у вакуумі або реакцією в газовій фазі. Прикладом такої хімічної реакції є слідуюча реакція:

 $SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$ .

2. Захист поверхні лаками.

Історично склалось так, що покриття поверхонь різними лаками для їх захисту від впливу зовнішнього середовища почалося раніше від впровадження в практику окислення поверхні.

Перші лаки, які використовувалися для ізоляції поверхні від атмосфери виготовлялись на основі низькомолекулярних кремнійорганічних сполук. Але ці лаки виявилися нетривкими до частих змін температур. Внаслідок різних коефіцієнтів розширення лакових плівок і монокристалу кремнію, вони при зміні температури тріскалися і руйнувались.

Пізніше були розроблені лаки на основі високомолекулярних сполук, так званих силіконів або поліорганосилоксанів, хімічною формулою яких є складна ланцюговоподібна молекула:



де *R* – органічні радикали (наприклад, *CH*<sub>3</sub>).

Лаки, які складаються з подібних молекул, дістали назву силіконових лаків і пластмас. Силіконові лаки мають яскраво виражені властивості гідрофобності, тобто вони не змочуються водою і утворюють із поверхнею кремнію або його поверхневими оксидами міцний зв'язок. Розглянуті вище лаки використовують також і для покриття поверхні германію.

Недоліком лакового покриття поверхонь є те, що на поверхні під захисною плівкою залишається велика кількість атомів різних домішок, які з часом можуть дифундувати з поверхні в кристал, крім того, плівки пропускають деякі іони, що знаходяться в газовому середовищі. Слід відмітити, що навіть покриті силіконовою плівкою транзистори вимагають герметизації і додержання певного газового складу всередині герметичного корпусу.

3. Захист поверхні легкоплавким склом.

До легкоплавкого скла належить боросилікатне скло, яке плавиться при температурі близькій до 800 <sup>о</sup>С. Як приклад розглянемо одну із поширених технологій виготовлення (на основі кремнієвого матеріалу) діодів або транзисторів.

На кремнієвій пластинці в певних місцях за допомогою дифузії атомів *Ш* або *V* груп формують транзистори або діоди. Кількість таких транзисторів, в окремих випадках, досягає 600, а діодів 1200. Потім таку пластинку піддають дії водяної пари при високій температурі для того, щоб на поверхні пластинки утворилась захисна плівка оксиду кремнію. У місцях, де необхідно виготовити омічні контакти, плівку оксиду витравлюють і на пластинку наносять контактний досить тугоплавкий сплав (наприклад, сплав хрому із сріблом). За допомогою фотолітографічного методу знімають зайвий метал, а потім на пластинку через спеціальний пульверизатор набризкують розплавлене скло. Після нагрівання пластинки до температури близько 800 <sup>0</sup>C скло розтікається по поверхні, утворюючи суцільну плівку завтовшки приблизно 3 мкм. Отвори у склі для припаювання виводів знову протравлюють із застосуванням фотолітографії. Потім за допомогою ультразвуку пластинку розрізають на окремі транзистори.

Виготовлені таким способом транзистори з подвійним шаром покриття не потребують герметизації в металевому корпусі.

## §16. Очищення поверхні кристалів германію і кремнію

Для проведення багатьох технологічних операцій необхідно мати дуже чисті поверхні кристалів. На повітрі поверхні дуже швидко покриваються тонким шаром оксиду (до декількох десятків ангстрем). Як відмічалося вище, це кардинально змінює властивості поверхонь і приповерхневих шарів. Оксидні плівки, в більшості випадків, є діелектрики, але для деяких металевих поверхонь вони набувають напівпровідникових властивостей. Швидкість забруднення поверхні залежить від швидкості підходу до поверхні молекул газу із оточуючої атмосфери. Цю швидкість легко оцінити із кінетичної теорії газів. Вона дорівнює:

$$N = 3.51 \cdot 10^{22} \, p \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

де N – густина потоку молекул, тобто кількість молекул, які попадають на 1 см<sup>2</sup> поверхні за одну секунду, p – тиск виражений в мм ртутного стовпчика, T – температура в кельвінах, M – молекулярна маса.

Якщо поверхня знаходиться в повітрі, то для адсорбції одного моношару газу (приблизно  $10^{15}$  атом/см<sup>2</sup>) у випадку, коли всі молекули (що попали на поверхню) прилипають до поверхні, становить приблизно 3 с при  $p = 10^{-6}$  мм рт.ст. і майже годину при  $p = 10^{-9}$ мм рт.ст. Таким чином, у надвисокому вакуумі ( $p \approx 10^{-9} - 10^{-10}$ мм.рт.ст) для забруднення поверхні необхідний час близько однієї години.

Для одержання поверхні, яка близька до атомарно чистої, використовують методику сколювання кристала у надвисокому вакуумі за допомогою спеціального пристрою, який управляється електромагнітом або магнітним полем. Але така методика малопридатна для технологічних операцій на поверхнях великих розмірів. Наприклад, для виготовлення p-nпереходів великої площі, які використовуються в сонячних батареях.

Для одержання домішкової провідності напівпровідники легують атомами різних хімічних елементів. Легування, як правило, здійснюється дифузією атомів легуючої домішки з поверхні в об'єм кристала. Для цього на поверхню напівпровідника напиляють металеву плівку і піддають дану систему відповідній термічній обробці. Експериментальні дослідження показали, що у випадку, коли на поверхні є хоча б тонкий шар оксиду, він утруднює дифузію атомів, робить її нерівномірною, що знижує якість приладів. Очистити великі площі поверхні хімічним травленням у різних травниках виявляється неможливим, тому в сучасній технології з цією метою використовують більш ефективні методи – високотемпературне прогрівання поверхні у високому вакуумі.

Для розігрівання поверхні використовують бомбардування її електронами або іонами інертних газів. Існують деякі інші, менш використовувані методи. Очистивши поверхню одним з цих методів і не виносячи кристал на повітря, проводять подальші технологічні операції – напилення металу і дифузію.

Очищення поверхні прогріванням у високому вакуумі базується на тому, що адсорбовані на поверхні іони і оксиди випаровуються швидше, ніж атоми кристала напівпровідника. Таким чином, очищають наприклад, поверхню кремнію, прогріваючи її до температури 1200 °C – 1300 °C. Аналогічно очищають поверхні деяких тугоплавких металів (вольфрам, молібден, залізо та інші).

Розглянутий вище метод малопридатний для германію, оскільки температура плавлення германію (937,5 °С) не дозволяє прогрівати його до вищої температури, необхідної для звільнення від деяких іонів і оксидної плівки. Як показують дослідження (методом дифракції електронів), на поверхні германію, навіть після довгочасового прогрівання залишаються окремі острівці оксидної плівки.

Електрони, розігнані до високої енергії електричним полем, ефективно взаємодіють із поверхнею і проникають у приповерхневий шар, нагріваючи його до високих температур. При цьому деформується кристалічна структура поверхні, що є недоліком даного методу очищення поверхні. Після бомбардування електронами для відновлення структури приповерхневої області кристала, його необхідно додатково (без опромінення) прогріти при високій температурі.

Найбільш ефективним методом очищення поверхні кристалів германію і кремнію виявився метод іонного бомбардування. Іони аргону, розігнані електричним полем до енергії в кілька сотень електронвольт, не проникаючи вглиб кристала, віддають практично всю енергію шару поверхневих атомів (товщиною декілька ангстрем). Регулюючи режим бомбардування, можна видалити будь-який шар оксиду, а також проводити травлення кристала (видалення атомних шарів поверхні).

На жаль, після бомбардування іонами на поверхні утворюються структурні дефекти наприклад, вакансії, їх скупчення, а також деяка частка адсорбованих атомів аргону. Для усунення структурних дефектів і десорбції аргону кристал відпалюють при високій температурі (500 – 550 °C для германію, 900 – 950 °C для кремнію) протягом 15 – 30 хв. У процесі відпалювання можливе забруднення очищеної поверхні молекулами, що депортують із нагрітих деталей установки. Тому цикл іонне бомбардування – відпалювання повторюють кілька разів, поступово зменшуючи час відпалювання і енергію бомбардуючих іонів. Поверхня очищена іонами інертного газу дуже близька до атомарно чистих поверхонь.

## §17. Методи обробки поверхні напівпровідників

1. Хімічне травлення.

Травлення напівпровідникових матеріалів є однією з найважливіших операцій у технології виготовлення напівпровідникових приладів. Без травлення неможливо також проводити електрофізичні, структурні, та інші дослідження напівпровідникових матеріалів. За допомогою травлення розв'язується широке коло технологічних і фізичних завдань, зокрема такі:

1) очищення поверхні напівпровідників від забруднення і оксидів;

2) видалення з поверхні кристалів шару з порушеною кристалічною структурою, що залишається після механічної обробки;

3) контрольоване видалення матеріалу з поверхні пластин, доведення товщини пластинок до заданих розмірів;

4) регулювання поверхневих властивостей кристалів напівпровідників – швидкості поверхневої рекомбінації і поверхневої провідності;

5) вибіркове травлення поверхні пластин – від виготовлення лунок для сплавних і поверхнево-бар'єрних транзисторів до виготовлення цілих радіотехнічних систем у межах одного кристала (в останньому випадку травлення застосовується в комбінації з методами фотолітографії, обробки

електронним променем та іншими сучасними методами напівпровідникової технології);

6) виявлення структурних дефектів – дислокацій, блочної структури, меж зерен;

7) виявлення нерівномірного розподілу легуючих домішок та ін.

Отже, метод хімічного травлення універсальний. У деяких випадках застосовується й метод електрохімічного травлення. При електрохімічному травленні до напівпровідника і електроліта прикладається певна різниця потенціалів. Для кожного напівпровідникового матеріалу підібрана своя система травників.

Широкого розповсюдження в технології виготовлення елементів напівпровідникової електроніки набуло електролітичне різання монокристалів. механічного розрізування Істотним недоліком напівпровідникових матеріалів на пластини, призначені для виробництва різних приладів, є механічні пошкодження значного шару кристала і виникнення в ньому механічних напружень і дислокацій. Після механічного розрізування поверхні пластин потребують шліфування, знежирювання, промивання, травлення. Bci ці процеси виявляються зайвими при застосуванні електролітичного різання. У приладі для електролітичного різання електроліт стікає по натягнутій дротині, яка одночасно є катодом. Роль анода відіграє кристал. Потік електроліту змочує кристал вздовж дротинки в місці, де повинно відбуватися електролітичне травлення. Напівпровідник травиться переважно з того боку дротинки, де відстань між кристалом найменша. травлення катод рівномірно нею і В міру переміщується вглиб кристала.

2. Поверхнева іонна імплантація і лазерний відпал.

Планарна (площинна) інтегральна техніка базується на елементах, сформованих у приповерхневій області напівпровідника. Тому дуже розробка актуальною € методу керованого впливу на властивості приповерхневих областей напівпровідників. Найбільш перспективною технологією цього спрямування є іонна імплантація різних домішкових атомів у кристали напівпровідників і вплив лазерного опромінювання на структурні особливості приповерхневих областей.

При іонній імплантації напівпровідникову мішень бомбардують іонами домішкових атомів, прискорених в електричному полі до енергії в декілька десятків і сотень кіло електрон-вольт. Іонна імплантація дозволяє легко керувати концентрацією і розподілом (по товщині і площині підкладки) прониклих в кристал атомів домішки, причому в таких широких межах, які не досяжні для традиційних технологій, що ґрунтуються на дифузії атомів. Крім того, за допомогою іонної імплантації можна впроваджувати в приповерхневу область твердих тіл практично будь-які домішки і при низьких температурах, що неможливо здійснити за рахунок інших процесів. Все це зумовлює широке використання іонної імплантації або іонно променевого легування (як інколи її називають) у технології інтегральної електроніки. Особливістю методу іонної імплантації є те, що він дозволяє вводити домішки в приповерхневу область напівпровідника через нанесені раніше діелектричні і металеві покриття, що широко використовується на практиці. Концентрація введеної домішки не обмежується межею розчинності при даній температурі (як в операції дифузії). Це дає можливість створювати на певній відстані від поверхні пересичені розчини домішок.

Прискорені іони домішок, проникаючи через поверхню в об'єм напівпровідника, взаємодіють із його атомами, передаючи їм частинку своєї енергії. При цьому утворюються структурні дефекти – вакансії, міжвузлові атоми, їх скупчення, дислокації тощо. У випадку, коли атому мішені передається значна енергія виникає (в даному місці) велике руйнування решітки, яке дістало назву кластера дефектів. Розміри кластерів дефектів можуть досягати десятків нанометрів. При великій густині потоку імплантованих іонів кластери зливаються, утворюючи суцільний аморфний шар. Таким чином, проникнення іонів домішки в об'єм напівпровідника при іонній імплантації завжди супроводжується утворенням структурних дефектів.

Виявляється, що нагрівання напівпровідника веде до заліковування структурних пошкоджень (відпал дефектів) і відновлення структури кристала.

Глибина проникнення іонів легуючих атомів, їх розподіл в об'ємі напівпровідника залежать від енергії прискорених іонів, їх маси, природи і структури напівпровідникової мішені та інше.

Розподіл прониклих в об'єм атомів легуючої домішки в багатьох випадках наближено можна описати формулою Гаусса:

$$n(x) \sim \exp\left(-(x-b)^2 \cdot 2a^2\right),$$
 (1)

де n(x) – концентрація атомів домішки на відстані x від поверхні, b – середній проекційний пробіг іонів (проекція середнього шляху вільного пробігу іона на нормаль до поверхні), a – середньоквадратичний розкид проекційних пробігів (дисперсія пробігу).

На рис.40 зображено типовий профіль розподілу впроваджених легуючих домішок і дефектів, які виникають при іонній імплантації. Для порівняння приводиться крива розподілу концентрації легуючих домішок у випадку їх термодифузії з поверхні.



Рис.40. Типовий профіль розподілу введених за допомогою іонної імплантації легуючих домішок (крива 1), утворених структурних дефектів (крива 2) і розподіл концентрації легуючих домішок у випадку термодифузії (крива 3).

Дефекти, які виникають у процесі опромінення поверхні кристала іонами, негативно впливають на параметри напівпровідникових приладів, виготовлених з використанням іонно-променевого легування. Для зменшення концентрації радіаційних дефектів кристал (після імплантації) відпалюють при підвищених температурах. У цьому процесі існують деякі негативні аспекти, зв'язані з термодифузією імплантованих домішок. При цьому спотворюється і розширюється їх максимум розподілу (рис.40, крива 1).

Більш перспективним, без спотворення профілю розподілу домішок, є лазерний відпал. Від звичайного термічного відпалу цей спосіб відрізняється перш за все тим, що впливові лазерного випромінювання піддаються тільки тонкі приповерхневі шари, в яких залягають імплантовані домішки, і радіаційні дефекти. Для цього підбирають лазери з енергією квантів світла  $hv > E_g$ . Світло таких лазерів з великим коефіцієнтом поглинання  $\alpha$  поглинається в тонкому приповерхневому шарі  $x_{\Pi} \approx \frac{1}{\alpha}$ , де знаходяться дефекти.

Друга особливість лазерного опромінення – його короткодія (від одиниць до 10<sup>-7</sup> – 10<sup>-8</sup> с). За такий короткий час лазерного імпульсу не відбувається помітна дифузія домішок. Розглянуті вище особливості лазерного відпалу з використанням іонно-променевого легування використовуються при виготовленні інтегральних електронних схем із

мікронними і субмікронними розмірами елементів, для яких особливо важливо точно контролювати профіль залягання домішок.

Глибина залягання максимуму розподілу домішок x<sub>м</sub> (дом) при іонній імплантації залежить від енергії і маси іонів (мал.40). Опромінюючи поверхню кристала іонами різних енергій або мас, можна одержати багатошарові сполуки з шарами легуючих домішок, які знаходяться на різній поверхні. при проектуванні і Це особливо актуально відстані від об'ємних інтегральних схем майбутнього виготовленні 3 більшою концентрацією активних елементів, ніж в сучасних планарних системах.

При великій концентрації легуючої домішки в шарі атоми домішки можуть вступати в хімічну реакцію з атомами напівпровідникової мішені і утворювати шари нових сполук, які за фізичними властивостями (наприклад, ширині забороненої зони тощо) відрізняються від об'єму напівпровідникової матриці. Це дає можливість створювати шаруваті системи, що, за прогнозами вчених, мають широку перспективу використання в електроніці і оптоелектронних системах.

3. Гетерування в мікроелектроніці.

Під гетеруванням у твердих тілах розуміють явище очищення від домішок і структурних дефектів окремих областей твердого тіла за рахунок витягування сторонніх атомів і дефектів на межу або в об'єм нової фази (гетер), на стоки – ділянки межі між зразками і вакуумом (іншою твердою фазою).

Потенціальна енергія атома домішки або найпростіших дефектів (наприклад, вакансій, міжвузлових атомів) у кристалі носить періодичний характер (рис.41).

У приповерхневій області внаслідок механічних напруг і інших факторів, змінюється потенціал взаємодії між атомами, що може привести до зниження величини потенціальної енергії домішкових атомів і дефектів у порівнянні з об'ємом (рис.41, області ІІ і ІІІ). У такому випадку, надаючи атомові домішки (який у рівноважних умовах знаходиться на лні потенціальної ями) додаткову енергію активації U<sub>4</sub> (рис.41), можна перевести його в стан, при якому він буде переважно дифундувати до поверхні (біля якої потенціальна енергія атома менша, рис.41). Виходячи на поверхню або в приповерхневу область, домішкові атоми осідають і насичують дану ділянку кристала. При цьому змінюються механічні напруги, електричний потенціал і, відповідно, потенціальна енергія взаємодії між (в нашому випадку вона зростає). Це веде до втрати здатності атомами переміщення домішок із об'єму до поверхні зразка. В такому випадку говорять, що стоки для дефектів насичуються дефектами. Для того, щоб збільшити кількість атомів домішок, які виходять на поверхню і, таким чином, глибше очистити об'єм кристала від сторонніх домішок, поверхню покривають плівкою (гетером, I, рис.41), яка за рахунок хімічних реакцій зв'язує атоми домішок із атомами плівки (тобто має великий коефіцієнт розчинності домішок).



Рис.41. До пояснення механізму гетеровання в напівпровіднику.

I — поверхнева плівка, II — приповерхнева область, III — об'єм кристала.

За типом активації домішок гетерування в твердому тілі поділяють, в основному, на термічне і радіаційне.

При термічному гетеруванні додаткову енергію активізації  $U_A$  домішковий атом одержує за рахунок теплової енергії решітки кристала. При цьому зразок твердого тіла необхідно нагрівати. Слід відмітити, що деякі домішки мають дуже низьке значення  $U_A$  і знаходяться в рухомому стані (дифундують по решітці кристала) при кімнатній і нижчих температурах. Експериментально було показано, що міжвузлові атоми кремнію в кремнієвому зразку знаходяться в рухомому стані навіть при  $T \approx 4,2 K$ .

При радіаційному гетеруванні енергію активації U<sub>A</sub> домішкові атоми квантів рахунок електромагнітного випромінювання одержують за (наприклад у-квантів) або інших високоенергетичних частинок. Дифузія атомів у радіаційному полі дістала назву радіаційно-стимульованої дифузії. Радіаційне гетерування може відбуватися при низькій температурі. Стоками для дефектів є не тільки поверхня кристала, але і внутрішні поверхні, тобто, границі між різними монокристалами (зернами) в полікристалічному тілі, поверхні між кристалічними блоками в твердих тілах, границі між різними фазами твердого тіла, крупні структурні дефекти (дислокації, кластери дефектів, скупчення дефектів – преципітата). У випадку заряджених атомів домішки для прискорення процесу напрямленої дифузії прикладають відповідну різницю потенціалів (з метою проведення дифузії атомів домішки в електричному полі).

До складу гетерів входять хімічно активні речовини, такі як, наприклад, Ba, Ti, Ta, Zr, Cr, La, Nb, Pb та інші. Широкого використання одержали гетеруючі фази типу  $SiO_2$ , SiC,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_xP_{1-x}$ .

Використання гетерування в мікроелектроніці дозволяє виготовляти інтегральні схеми високої якості із значним ступенем інтеграції (10<sup>6</sup> – 10<sup>8</sup>) активних елементів в схемі.

# §18 Епітаксіальні плівки та інші поверхневі структури, зв'язані з поверхневими явищами

1. Епітаксіальні структури.

Під епітаксією розуміють процес одержання впорядкованої (монокристалічної) плівки на підкладці, яка є поверхнею монокристалічних твердих тіл. Матеріал підкладки в процесі вирощування епітаксіальної плівки грає роль затравки (забезпечує орієнтацію атомів плівки, яка росте, тобто її монокристалічність).

Матеріали плівки і підкладки можуть бути ідентичними або відрізнятися між собою хімічним складом. У першому випадку плівки називають гомоепітаксіальними або автоепітаксіальними. Прикладом таких плівок є кремнієві плівки на кремнієвій підкладці. В другому випадку плівки дістали назву гетероепітаксіальних або гетероструктур (ширина забороненої зони плівки і підкладки різна). Прикладом гетероструктур є плівки потрійної сполуки  $Ga_{1-x}Al_xAs$  на підкладці арсеніду галію GaAs.

Фізичні властивості епітаксіальних плівок можуть суттєво відрізнятися від властивостей матеріалу підкладки. Наприклад, епітаксіальні плівки кремнію майже не мають домішок кисню і вуглецю, чого не можна добитися для монокристалічної кремнієвої підкладки.

Більшість методів епітаксії ґрунтується на технології вирощування плівок із газового середовища в спеціальних камерах або реакторах. При цьому осідання атомів із газової атмосфери відбувається, як правило, на нагріту поверхню підкладки. В результаті протікання хімічних реакцій, які задаються складом газової атмосфери, температурним режимом на поверхні підкладки, виростає монокристалічна плівка. Для легування епітаксіальних плівок у газове середовище додають атоми відповідної легуючої домішки. Як приклад розглянемо процес епітаксії кремнієвої плівки, який відбувається, внаслідок протікання на поверхні підкладки таких хімічних реакцій:

a)  $SiCl_4 + H_2 \iff SiCl_2 + 2HCl$  при  $T \ge 800 - 1100 {}^{0}C$ ,

 $2SiCl_2 \rightarrow Si + SiCl_4$ , або

б)  $SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$  при  $T \ge 1000 \ ^0C$ .

Якість одержаних плівок дуже залежить від якості поверхні підкладок. Існування в приповерхневій області підкладки і на поверхні структурних дефектів, скупчень домішок, залишків оксидної плівки тощо різко змінює фізичні властивості епітаксіальної плівки над даними областями.

Змінюючи час осадження плівки, можна змінювати її товщину.

Епітаксіальні плівки і гетероструктури на їх основі знайшли дуже широке використання в сучасній електроніці, оптоелектроніці як фоточутливі

датчики, електронно-оптичні перетворювачі, сонячні батареї, елементи напівпровідникової лазерної техніки та інше.

2. Надрешітки.

На чистій поверхні напівпровідника часто відбувається зміна взаємодії між атомами внаслідок чого приповерхнева область напівпровідника набуває нову періодичність у розміщенні атомів. На поверхні утворюється так звана надрешітка. Сам факт виникнення надрешітки свідчить про існування на поверхні розривів атомних зв'язків і про перебудову приповерхневої області в напрямку зменшення вільної енергії.

Виникнення надрешітки суттєво змінює фізичні властивості поверхні і зв'язані з нею електронні явища і процеси. Ці властивості поверхневих надрешіток бути використані можуть для розробки нових напівпровідникових приладів: підсилювачів електричних сигналів. фотоприймачів, твердотільних лазерів та інше. Однак, для реалізації надрешітки напівпровідник властивостей повинен знахолитися В У протилежному надвисокому вакуумі (§15). випадку на поверхні утворюються адсорбовані домішки різних атомів, перемикають які поверхневі атомні зв'язки і руйнують надрешітку.

Іншим, більш складнішим видом надструктури є "технологічні" надструктури. Такі структури створюють із використанням спеціальних технологій. Для цього на поверхні кристала з певною періодичністю розміщують атомні області з параметрами, відмінними від параметрів підкладки. При цьому важливо, щоб період таких неоднорідностей за порядком величини мало відрізнявся від періоду кристалічної решітки підкладки. Вказані вище неоднорідності можуть бути сформовані в певних напрямках на поверхні кристала (наприклад, методом іонної імплантації з використанням субмікронної фотолітографії). В останній час розробляються методи створення шарових надструктур, в яких неоднорідності шарами розміщуються паралельно поверхні кристала. Перспективним в цьому відношенні є метод молекулярно-променевої епітаксії.

Спеціальна установка з комп'ютерним керуванням вводить (за рахунок опромінення поверхні) на певну глибину відповідні атоми, утворюючи в монокристалічній матриці шари паралельні поверхні з періодом, який мало відрізняється від періоду кристалічної решітки матриці.

Створення багатошарових епітаксіальних структур з наперед прогнозованими параметрами кожного шару і границь між шарами виявилося дуже перспективним напрямком сучасної електроніки. Таким шляхом вдалося створити напівпровідникові лазери і фотоперетворювачі з властивостями, які недосяжні в планарній технології.

3. Тунелювання і гарячі електрони.

Явище тунелювання є суто квантовий ефект і проявляється в здатності електрона проходити через перешкоду (потенціальний бар'єр) навіть тоді, коли його повна енергія *E* менша висоти потенціального бар'єра *U* (рис.42).



# Рис.42. Схематичне зображення процесу тунелювання електрона з енергією *E* через потенціальний бар'єр висотою *U*, *U* > *E*.

Хвильову функцію електрона і, відповідно, ймовірність тунелювання можна розрахувати із рівняння Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{d^2\psi}{dx^2} = (E-U)\psi(x) \tag{1}$$

Відповідні розрахунки показують, що ймовірність тунелювання тим більша, чим тонший бар'єр d і менша різниця між енергією падаючого електрона E і висотою бар'єра U.

У шарових структурах легко виготовити плівки товщиною 10-50 нм. Сучасні нанотехнології дозволяють зменшити товщину плівок до декількох нанометрів.

У шарових структурах "метал – діелектрик – напівпровідник", в яких використовуються квантові ефекти, товщина діелектричного шару така, що він тунельно прозорий для електронів. Прикладаючи зовнішню напругу, можна змінювати висоту, форму потенціального бар'єра, енергію і концентрацію електронів на межі між діелектриком і напівпровідником. Все це дає можливість використовувати тунельний ефект у МДП-структурах для створення елементів пам'яті з електричним (польовим) механізмом запису і стирання. Близько розміщенні, тунельно прозорі діелектричні шари лежать в основі функціонування резонансних тунельних діодів і транзисторів нового покоління, які, очевидно, будуть базовою основою інтегральних схем майбутнього з використанням нанотехнологій.

Вільні носії зарядів у дозволених зонах під впливом великих електричних полів можуть набувати енергій, які істотно перевищують їх в рівноважному стані (остання залежить від температури і при енергію кімнатній температурі приблизно дорівнює 0,025 eB). Цей ефект дістав назву ефекту розігрівання носіїв заряду, який знайшов широке використання для розробки нових напівпровідникових приладів, наприклад, транзисторів, які працюють на надвисоких частотах (100-200 ГГц). У таких приладах гарячі електрони пролітають активну область транзистора практично без розсіювання своєї енергії. При цьому розміри активної області повинні бути малими (на практиці вони досягають значень 0,3 – 0,5 мкм).

### §19. Надпровідні плівки

надпровідності був відкритий y 1911 Ефект i широко p. використовується в сучасній техніці, наприклад, для створення надпотужних електромагнітів. До останніх років (до 1986р.) надпровідні матеріали могли при температурах, яка не перевищувала 20 К (така працювати лише надпровідність дістала назву низькотемпературної надпровідності). На основі надшвидкодіючі надпровідних явищ були створені тонкоплівкові перемикаючі елементи, датчики дуже малих струмів і магнітних полів (так звані сквіди – надпровідні квантові інтерферометри).

Більшість надпровідних електронних приладів належить до шарових структур із товщиною металевих, діелектричних і надпровідникових шарів до 5 Нм (тунельно прозорих, §17). На основі таких структур були створені крім перемикачів, генератори електричних коливань надвисоких частот, елементи пам'яті та інше. Ведеться розробка супер–ЕОМ на надпровідних інтегральних схемах.

Як приклад розглянемо принцип дії надшвидких перемикачів і логічних елементів, які працюють на використанні так званого ефекта Джозефсона. Перемикаюча система, в якій використовується даний ефект складається із двох надпровідних плівок розділених тунельно прозорим бар'єром. Джозефсоновський перехід може знаходитись у двох станах: надпровідному (при якому спад напруги на шаровій системі дорівнює нулю) і нормальному. Для перемикання елемента використовують імпульс струму величиною, яка перевищує критичний струм руйнування надпровідності.

Надпровідні плівкові електронні прилади, які знайшли використання в сучасній техніці, відносяться до дуже дорогих виробів, оскільки вони вимагають охолодження до температур рідкого водню і нижче.

До останнього часу найвищу температуру надпровідного преходу (23,2 К) мала сполука *Nb*<sub>3</sub>*Ge*.

В 1986 р. у сполуці *ВаLaCuO* була виявлена надпровідність при температурі 35 К, а в 1987р. на кераміці У*ВаCuO* було досягнуто температуру надпровідного переходу 92 К. Є літературні повідомлення про одержання сполук з температурою надпровідного стану ~150 К. Така надпровідність дістала назву високотемпературної. На жаль, до останнього часу не створено надійної теорії, яка б пояснювала високотемпературний надпровідний стан твердотільних сполук.

Відкриття високотемпературної надпровідності може надати потужний поштовх до розробки нового покоління надпровідних дискретних елементів і інтегральних схем для використання в мікроелектроніці і зв'язаних з нею областях техніки.

У даний час дуже актуальною є розробка технології одержання високотемпературних надпровідних плівок. При цьому зустрічається цілий ряд труднощів, зв'язаних із впливом на параметри плівки (і, відповідно, на температуру надпровідного переходу) підкладки і стану оточуючої атмосфери. Природа матеріалу підкладки, легуючих домішок, якості обробки, чистоти і однорідності поверхні впливають на приповерхневе викривлення зон на межі плівки і поверхні підкладки, що в свою чергу впливає на параметри плівки.

Вважається перспективним виготовлення плівок з високотемпературною надпровідністю на кремнієвих підкладках. Кремній належить до матеріалу, для якого добре розроблена технологія одержання високоякісних монокристалів, обробки поверхні тощо.

Крім того, кремній є основним матеріалом сучасної інтегральної електроніки з добре розробленою елементною базою. Вже виготовлені шарові структури з надпровідною плівкою на кремнієвій підкладці. Однак, виникло ряд проблем хімічного характеру. Високотемпературну надпровідність проявляють оксидні сполуки, в яких роль кисню у визначені надпровідного стану домінуюча. Кремній належить до хімічного елемента, який активно взаємодіє з киснем, що входить у склад плівки. При цьому змінюється вміст кисню в плівці, що негативно впливає на її параметри (в тому числі на температуру надпровідного переходу). Для зменшення активності хімічної реакції даного типу на поверхню кремнієвої підкладки наносять буферні діелектричні або металеві шари.

У даний час йде розробка технології одержання надпровідних шарових систем з найбільш оптимальними параметрами.

Друга особливість використання кремнієвих підкладок полягає в можливості виготовлення на основі кремнію місцевих охолоджуючих елементів. Такі елементи працюють на основі ефекту Пельтьє. Таким чином, відпадає необхідність використання масивних і складних охолоджуючих пристроїв в інтегральній техніці.

Охолодженню (вище розглянутим методом) будуть підлягати окремі елементи інтегральної схеми, які знаходяться в термоізольованих корпусах. Вся інтегральна техніка може працювати при кімнатних температурах. Подібні охолоджуючі системи знаходяться в завершальній стадії розробки. В останні роки активно розробляються елементи запису інформації за допомогою принципу самоорганізації великих органічних молекул із незаповненими активними хімічними зв'язками. На поверхні підкладки молекули, об'єднуючись, утворюють деякий порядок, який залежить від властивостей поверхні та її стану. По суті, це є моделлю квазідвомірного органічного кристала.

Керування інформацією, яка записана у вигляді певного порядку в розміщенні молекул в органічній плівці на підкладці, можна здійснювати зміною поверхневого потенціалу на межі плівка – напівпровідник.

Побудова приладів на основі молекулярної мікроелектроніки вимагає нетрадиційних мікротехнологій, розробка яких в даний час знаходиться в початковій фазі. Проводяться експерименти з використанням тонкоплівкових структур, виготовлених методом Ленгмюра – Блоджета. При цьому методі молекулярну плівку одержують на поверхні води, а потім переносять на поверхню твердого тіла. Густина розміщення молекулярних елементів у таких структурах досягає  $10^{10} - 10^{12}$  см<sup>-2</sup> при високій (~ $10^{-10}$  с) швидкодії, тоді як в серійних інтегральних схемах інтеграція наближається до ~ $10^7 - 10^8$  елементів на 1 см<sup>2</sup>.

## §20. Методи дослідження поверхні твердих тіл. Загальна характеристика

Важливість фізики поверхні для вирішення проблем сучасної науки і техніки спонукало вчених зайнятися створенням способів дослідження поверхні на атомному рівні. У методах дослідження поверхні для її зондування використовуються такі частинки, як фотони, електрони, атоми, молекули і іони. Найбільш повну інформацію отримують при комплексному застосуванні декількох методів.

Електрони, як носії інформації про будову і склад поверхні знайшли одне з найширших застосувань за цілою низкою причин:

- повільні електрони мають непружний пробіг порядку декількох Å, тому їх енергія є визначальним параметром для елементарного збудження поблизу поверхні;

- електрони легко фокусувати в пучки і прискорювати;

- електрони легко реєструвати;

- використовуючи лінзи і відхилячі, можна отримувати кутовий і енергетичний розподіл електронів.

У той же час для електронного зондування є ряд обмежень:

- необхідність високого вакууму;

- таке зондування не є неруйнівним методом дослідження внаслідок електронно-стимульованої десорбції і збудження хімічних реакцій і висуває певні вимоги до товщини аналізованого поверхневого шару.

В повний енергетичний спектр електронів, які випускаються твердим тілом при опроміненні електронним пучком з енергією в декілька кеВ, вносять вклад:

• вторинні електрони, породжені в основному каскадними процесами;

- непружновідбиті електрони, обомовлені електронним збудженням і іонізацією;
- пружно відбиті електрони, які несуть інформацію про структуру поверхні.

Крім того, розроблені структурні методи, засновані на використанні електронних пучків, наприклад, дифракція повільних електронів для вивчення будови поверхні напівпровідникових матеріалів, електронографічний метод (електронограми дають рефлекси, лінії Кікучі, дифузійні кільця і т.д.) і дозволяють якісно судити про поверхню зразка.

Необхідно відмітити, що вибір того чи іншого методу дослідження залежить від постановки задачі. Парактично ж за допомогою одного методу неможливо визначити всі важливі характеристики зразка.

Нижче наводиться таблиця для порівняння методів дослідження поверхні зразка.

spushu.					
Метод	Регистри- руемые час- тицы	Процесс	Инфор- мация	Чувстви- тель- ность в долях атомного монослоя	Эффективная глубина ана- лиза
Оже – спек- троско- пия	Оже - элек- троны	e e	Элемен- ты Li – U	10-1	20Å
РСМА	Рентгенов- ские лучи	e e	Элемен- ты Na – U	-	10 <sup>4</sup> Å
ВИМС	Распылённые ионы		Элемен- ты Н – U	10 <sup>-5</sup>	10Å
RBS	Рассеянные Ионы (H <sup>+</sup> , He <sup>+</sup> )	He <sup>+</sup> He <sup>+</sup>	Элементы Ве – U	10 – 10 <sup>-4</sup>	100Å
PIXE	Рентгенов- ские лучи		Элементы Na – U	-	$10^{3}$ Å – $10^{4}$ Å
Ядер- ные реак- ции	Продукты ре- акции ядер с лёгкими ио- нами		Лёгкие эле- менты (H, Be, B, C, O, F)	10-1	$100\text{\AA} - 10^4\text{\AA}$

1) Електронно-зондові методи дослідження

• Растрова електронна мікроскопія

Растрова електронна мікроскопія - це метод дослідження поверхні зразка, який використовує енергетичний і просторовий розподіл електронів,

емітованих з приповерхневого шару зразка під впливом гостро сфокусованого променя (зонда).

Робота РЕМ ґрунтується на скануванні поверхні твердого тіла електронним зондом та детектуванні виникаючого при цьому широкого спектру частинок і випромінювань. Основними компонентами для отримання зображення в РЕМ є вторинні, відбиті та поглинені електрони. Інші складові спектру використовуються для отримання додаткової інформації.

Принцип дії растрового електронного мікроскопа грунтується на використанні деяких ефектів, що виникають при опроміненні поверхні об'єктів тонкосфокусованим пучком електронів — зондом. Внаслідок взаємодії електронів із зразком (речовиною) генерується низка сигналів. Основними з них є потік електронів: відбитих, вторинних, Оже-електронів, поглинених, та тих, що пройшли через зразок

Для отримання зображення поверхні зразка використовуються вторинні, відбиті та поглинені електрони. Решта компонентів віддачі застосовується в РЕМ як додаткові джерела інформації.

Коли первинні електрони пучка співударяються з поверхнею зразка, в енергетичному спектрі випромінюваних з поверхні електронів виділяються три зони: 1 – істинно вторинні електрони; 2 – непружно-відбиті електрони; пружно-відбиті електрони (рис 43).



Рис.43. Енергетичний спектр вторинних електронів . Е<sub>0</sub> – енергія зондую чого пучка.

Істинно – вторинні електрони мають енергію не більше 50 eB, найбільш ймовірна енергія 3 – 5 eB. Це електрони аналізованого об'єкта, які подолали потенціальний бар'єр на границі напівпровідник-вакуум. Необхідну енергію вони отримали в результаті зіткнень з електронами пучка. Істинно вторинні електрони мають різну природу в залежності від типу мішені. У металах вони визначаються емісією електронів із зони провідності, яким

повинна бути надана енергія більша, ніж робота виходу. У цьому випадку робота виходу відраховується від рівня Фермі.

В напівпровідниках (крім вироджених n-типу) і діелектриках вторинні електрони емітуються з валентної зони. Середня енергія для подолання барєру поверхня-вакуум, буде рівна сумі енергій значень забороненої зони і енергії, що відповідає ширині зони провідності. Якщо на поверхні зразка є дефекти, то вторинні електрони можуть з'явитися за рахунок розсіювання первинних електронів на цих областях.

Непружно відбиті електрони складають групу вторинних електронів, куди входять електрони первинного пучка, що вийшли з зразка в результаті розсіювання на великі кути, а також електрони, які генеруються в обємі за рахунок оже - переходів і збудження електронної плазми.

Пружно відбиті електрони виходять з глибини, яка не перевищує одиниць сталих решітки, тобто з при поверхневого шару.

Поглинені електрони. Частина електронів зонда залишається в об'ємі зразка. Так, за енергії первинного пучка 10–20 кеВ приблизно 50% від загального числа вторинних і відбитих електронів, що утворюються, досягають поверхні зразка та покидають її. Електрони, які залишилися, утворюють струм поглинених електронів. Його величина дорівнює різниці між струмом зонда та струмами відбитих і вторинних електронів. Ця різниця є сигналом для отримання зображення. Через малу роздільнну здатність даний метод отримання зображень використовується рідко.

В практичній растровій мікроскопії зображення поверхні зразка спостерігається як в потоках істинно вторинних електронів, так і в пружно відбитих.

Ми вже говорили, що енергія воринних електронів не велика, тому витягуюче поле колектора (пристрою для реєстрації електронів) може сильно змінити траєкторію цих електронів в порівнянні з траєкторією пружновідбитих електронів. Це означає, що колектор для реєстрації лише вторинних електронів можна розмістити збоку від зразка, поза прямим рухом електронів; для збору відбитих електронів на колектор, розміщений в напрямку їх прямого руху, подають невеликий відємний потенціал, який запобігає потраплянню вторинних електронів на колектор.

В растровій електронній мікроскопії розрізняють два види контрасту зображення: топографічний і композиційний.

Топографічний контраст зображення визначається зміною інтенсивності вторинної електронної емісії в залежності від положення елемента поверхні по відношенню до пучка електронів. Так як траєкторії пружновідбитих електронів практично не спотворюються полем колектора, то вони, рухаючись по прямолінійних траєкторіях, не потрапляють на колектор, якщо на їхньому шляху трапляються перешкоди, наприклад, виступ на поверхні. У відбитих електронах спостерігається характерне тіньове зображення рельєфу поверхні.

Якщо для отримання топографічного контрасту використовуються вторинні електрони, то за рахунок викривлення траєкторії їх руху

витягуючим полем колектора ефект затемнення виражений значно слабше. В цьому випадку зображення сприймається як обємне, що дозволяє спостерігати структуру тріщин, впадин на поверхні зразка.

Композиційний контраст зображення зразків складного фазового складу обумовлений різними значеннями коефіцієнта вторинної електронної емісії. Важливою особливістю емісії відбитих електронів є її залежність від атомного номера елементів. Якщо атомний номер атомів матеріалу в точці падіння первинного пучка електронів малий (легкі атоми), то утворюється менша кількість відбитих електронів із малим запасом енергії. В областях зразка, що мають високу концентрацію атомів із великим атомним номером (важкі атоми), більше число електронів відбивається від цих атомів і на меншій глибині в зразку, тому втрати енергії при їх русі до поверхні менші. Ці закономірності використовуються при отриманні зображень у відбитих електронах. Наприклад, на плоскій поверхні зразка ділянка матеріалу з вищим середнім порядковим номером атомів відбиває більшу кількість електронів. Внаслідок вона виглядає на екрані світлішою за інші ділянки зразка. Одержаний контраст називають композиційним.

Будова та принцип роботи растрового електронного мікроскопа. Електронні мікроскопи діляться на три типи: емісійні, просвітлю вальні і дзеркальні. В кожному з них може бути реалізовано два режими роботи: проекційний і растровий. Вторинний сигнал, який несе інформацію про об'єкт, після детектування повинен бути підсилений і використаний для модуляції сили струму променя в відео контрольному пристрої (ВКП).

Розглянемо принцип дії растрового електронного мікроскопа.



Зразок закріплюється на предметному столику, який може рухатися в трьох взаємно перпендикулярних напрямах, допускає нахил зразка до 90° щодо електронно-оптичної осі й обертання навколо неї від 0 до 360°. Електронний пучок, сфокусований на поверхню зразка, викликає появу відбитих, вторинних і поглинених електронів, які використовуються для формування зображення поверхні зразка. Ці сигнали вловлюються детекторами.

Електронна гармата мікроскопа служить для створення пучка електронів з певною енергією. За нею по ходу руху електронного потоку знаходиться лінзова система. Вона складається з фокусуючих магнітних котушок для формування найменшого поперечного перерізу зонда.

У вузлах реєстрації вторинних електронів можуть бути реалізовані різні способи їх детектування, але найбільш поширеною є схема, представлена на рис. 44.



### Рис.44. Схема детектування вторинних електронів. 1 – зразок, 2 – електрони зонда; 3 – вторинні електрони, 4 – колектор, 5 – сцинтилятор, 6 – ізолятор, 7 – світловод, 8 – ФЕП, 9 –високовольтний вивід.

Зазвичай для реєстрації вторинних електронів використовується детектор Еверхарта-Торнлі. Його принцип дії наступний: колектор має позитивний потенціал, приблизно +250 В (4), завдяки чому траєкторії вторинних електронів викривляються, і вони потрапляють у колектор. На первинні та відбиті електрони, що мають високі значення енергії, цей потенціал істотного впливу не має. Усередині колектора електрони прискорюються. Для цього на сцинтилятор (5) подається висока напруга близько 12 кВ. Її вплив на електронний зонд екранується корпусом Якщо колектор розміщений поза прямим шляхом руху колектора. електронів, по відношенню до нього, то можна забезпечити збір істинно вторинних електронів. Внаслідок прискорення вторинні електрони одержують достатню енергію, щоб викликати світлові спалахи. Світлові кванти через світловод передаються на ФЕП, який їх перетворює в електричні сигнали і підсилює останні.

Потужність сигналу, а отже, яскравість відповідної точки на екрані, за вторинних електронів визначається топографічним контрастом. Характерна особливість топографічного контрасту в РЕМ – підвищена яскравість

зображення гострих вершин і виступів рельєфу поверхні зразка, обумовлена збільшенням виходу електронів із цих ділянок.

Висока роздільна здатність РЕМ під час роботи в режимі реєстрації вторинних електронів є причиною того, що саме він використовується при вивченні топографії поверхні (поверхні зламу, протравленого шліфа й ін.).

Для реєстрації відбитих електронів можуть використовуватися різні типи детекторів, у тому числі й розглянутий (рис.44), проте з деякими змінами. Це обумовлено тим, що відбиті електрони мають високу енергію, рухаються прямолінійно, не відхиляються слабким електричним полем як вторинні електрони. Тому немає необхідності використовувати в детекторі високу напругу й, отже, колектор. Ефективність збору відбитих електронів залежить від кута нахилу детектора до поверхні генерації електронів і відстані між ними.

Сигнали, перетворені детектором на електричний струм, після посилення служать для модуляції яскравості точок на екрані. Формування зображення поверхні об'єкту на екрані відбувається таким чином. За допомогою відхиляючих котушок сканують тонко сфокусованим зондом поверхню зразка. Сканування здійснюється уздовж лінії. Сукупність паралельних ліній (растр) дає уявлення про площу об'єкту. Генератор розгортки, сполучений із відхиляючими котушками та монітором, забезпечує синхронність пересування електронного зонда по поверхні зразка й електронного променя по екрану. Завдяки цьому, кожна точка на зразку відповідає певній точці на екрані. У свою чергу, яскравість точки на екрані визначається інтенсивністю сигналу, що поступає від відповідної точки зразка. Сукупність сигналів різної інтенсивності утворює контраст яскравості (зображе<u>ння) на екрані</u>.



Просвічуючі растрові електронні мікроскопи дозволяють вивчати плівкові об'єкти, формуючи на екрані відеоконтрольного пристрою їх фазовоконтрастні зображення на атомному рівні. При енергії електронів в зонді близько 10 кеВ вдається дослідити плівки товщиною 0,01–0,2 мкм з роздільною здатністю 0,2 нм; при збільшенні прискорювальної напруги до 1 МеВ товщина об'єктів зростає до 1–15 мкм, а дозвіл складе ≈0,1 нм, що близько до теоретичного.

Найважливішою характеристикою будь-якого мікроскопа є його роздільна здатність. Вона визначається: 1) площею перетину (діаметром) зонда на поверхні; 2) контрастом, який утворюється зразком і детекторною системою.

Діаметр зонда переважно залежить від конструктивних особливостей і якості вузлів мікроскопа та, перш за все, електронної оптики. У сучасних РЕМ досягнуто високої досконалості компонентів конструкції, що дозволило зменшити діаметр зонда до 5–10 нм.

Вплив контрасту на роздільну здатність полягає в такому. Формування контрасту в РЕМ визначається різницею інтенсивностей детектованих сигналів від сусідніх ділянок зразка; чим вона більша, тим вищий контраст зображення. Ця різниця залежить від кількох чинників: топографії поверхні, хімічного складу об'єкту, поверхневих локальних магнітних та електричних полів і кристалографічної орієнтації елементів структури. Найважливішим із них є топографічний, який залежить від нерівностей поверхні зразка, а також композиційний. залежний від хімічного складу. Рівень контрасту визначається також ефективністю перетворення випромінювання, що падає на детектор і створює сигнал на його виході. Якщо контраст недостатній, то його можна підвищити збільшенням струму зонда. Проте великий потік електронів через особливості електронної оптики не може бути добре сфокусованим, тобто це призведе до збільшення діаметра зонда та, відповідно, зниження роздільної здатності.

За допомогою растрової електронної мікроскопії застосовуючи ЕОМ можна здійснювати кількісний аналіз мікроструктур, фіксувати зміну поверхневих потенціалів і т. д. Висока інформативність, простота виготовлення об'єктів дослідження, висока ступінь автоматизації кількісного аналізу зображення й обробки результатів вимірювань роблять РЕМ найуніверсальнішим приладом для дослідження структури матеріалів і морфології поверхні.

## • Скануюча тунельна мікроскопія

Сканирующая зондовая мікроскопія (СЗМ) – один з найбільш сучасних методів дослідження мікротопографії і локальних властивостей поверхні твердого тіла з високим просторовим дозволом. В даний час практично жодне дослідження в галузі фізики поверхні та тонкоплівкових технологій не обходиться без застосування методів СЗМ. В результаті значного прогресу в розробці та вдосконаленні чутливих елементів скануючих мікроскопів постійно з'являються принципово нові датчики і прилади. Так, в останні роки були створені іонний скануючий мікроскоп, скануючий мікроскоп на поверхневих плазмонах, фотонний тунельний мікроскоп і ін. Розвиток скануючої зондової мікроскопії послужило також основою для розвитку нанотехнології-технології нових метолів В створення структур 3 нанометровими розмірами.

мікроскоп (CTM) був винайдений 1981 Тунельний В році швейцарськими вченими Гердом Бінніг і Генріхом Рорером. У своїх роботах вони показали, що це досить простий і дуже ефективний спосіб дослідження поверхні з просторовим дозволом аж до атомарного. Справжнє визнання дана методика отримала після візуалізації атомарної структури поверхні ряду матеріалів і, зокрема, реконструйованої поверхні кремнію. В 1986 році за створення тунельного мікроскопа Г. Біннігу і Г. Рорер було присуджено Нобелівську премію з фізики. Слідом за тунельним мікроскопом протягом короткого часу були створені атомно-силовий мікроскоп (АСМ), магнітносиловий мікроскоп (ЧСЧ), електросилової мікроскоп (ЕСМ), бліжнепольний оптичний мікроскоп (БОМ) і багато інших прилади, що мають сходні принципи роботи і звані сканирующими зОНДОВОГО мікроскопами. В даний час зондовая мікроскопія – це бурхливо розвивається область техніки і прикладних наукових досліджень.

• Тунелювання електронів через потенціальний бар'єр

Принцип роботи СТМ заснований на явищі тунелювання електронів через вузький потенціальний барєр в вигляді безпровідного вакуумного зазору між металічним зондом і провідним зразком в зовнішньому електричному полі.



Рис.45. Схема тунелювання електронів через потенціальний барєр в тунельному мікроскопі

При підведенні зонда до поверхні зразка на відстані в кілька ангстрем утворюється тунельно-прозорий потенційний бар'єр, величина якого визначається, в основному, значеннями роботи виходу електронів з матеріалу зонда  $\phi_p$  і зразка  $\phi_s$ . При якісному розгляді бар'єр можна вважати прямокутним з ефективною висотою, яка дорівнює середньому значенню роботі виходу матеріалів:

$$\phi^* = 0.5(\phi_p + \phi_s)$$
 (1)

Як відомо з квантової механіки ймовірність тунелювання електрона (коефіцієнт проходження) через одновимірний бар'єр прямокутної форми дорівнює:

$$W = |A_1|^2 / |A_0|^2 \cong exp (- k\Delta Z),$$

де A<sub>0</sub> – амплітуда хвильової функції електрона, що рухається до бар'єра; A<sub>1</sub> – амплітуда хвильової функції електрона, що пройшов крізь

бар'єр; k – стала загасання хвильової функції в області, яка відповідає потенціальному бар'єру;  $\Delta Z$ - ширина барєра.

Для тунельного контакту двох металів, розділених потенціальним барєром шириною ΔZ, стала затухання має вид:

 $k = (4\pi/h) (2m \phi^*) 1/2, (2)$ 

де m – маса електрона, φ\* – середня робота виходу електрона, h – стала Планка.

Таким чином, знаючи ймовірність тунелювання електрона через даний потенціальний барєр можна визначити кількість електронів N1, що тунелювали через барєр від електрода 1 до електрода 2.

В умовах динамічної рівноваги число тунельованих електронів через бар'єр від електрода 1 до електрода 2 (N1) і назад (N2), рівне один одному (N1 = N2) (рис.46 а).

При накладанні до тунельного контакту різниці потенціалів V між зондом і зразком з'являється тунельний струм J який визначається різницею числа електронів, що тунелювали через бар'єр від електрода1 до електроду 2 (N1) і від електрода 2 до електроду 1 (N2) (рис.46 б).



Рис.46. Прямокутний потенціальний барєр в ізолюючому проміжку між металевими електродами: а)V= 0, б) eV< φ\*.

При умові малої напруги зміщення на другому електроді (eV<  $\phi^*$ ), вираз для струму можна представити в вигляді:

$$J = J_1 (V) exp(-k\Delta Z).$$

В останньому виразі величина J1 (V) не залежить від зміни відстані зонд-зразок. Для типових значень роботи виходу( $\varphi \sim 4 \text{ eB}$ ) значення константи затухання k = 2 Å<sup>-1</sup>, так що при зміні  $\Delta Z$  на  $\sim 1$  Å величина струму змінюється на порядок. Реальний тунельний контакт в СТМ не є одномірним і має більш складну геометрію, проте експоненційна залежність струму від відстані зонд-зразок, зберігається також і в більш складних моделях, що підтверджується експериментально.



Експоненційна залежність тунельного струму від відстані дозволяє здійснювати регулювання відстані між зондом і зразком в тунельному мікроскопі з дуже високою точністю. На цьому заснований принцип роботи СТМ, який являє собою електромеханічну систему з негативним зворотним зв'язком.

Система зворотного зв'язку підтримує величину тунельного струму між зондом і зразком на заданому рівні ( $I_0$ ), який обирається оператором. Підтримка заданої величини тунельного струму здійснюється за рахунок зміни розміру п'єзокераміки у вертикальному напрямку (а, отже, переміщення зонда мікроскопа вздовж осі Z), у відповідність з рельєфом поверхні (рис. 47).



#### Рис.47. Схема організації оборотного зв'язку по тунельному струму

Зондом служить тонке металеве вістря, змонтоване на електромеханічному приводі (X, Y, Z – позиціонері). Коли таке вістря підводиться до ділянки досліджуваної поверхні на відстань ≤10 Å, то при прикладанні між вістрям і зразком невеликої (від 0,01 до 10 В) напруги зміщення Vs через вакуумний проміжок ΔZ починає протікати тунельний струм I<sub>0</sub> порядку10<sup>-9</sup> А. Вважаючи, що електронні стани (орбіталі) локалізовані на кожній атомній ділянці при скануванні поверхні зразка в напрямку Х і/або Ү з одночасним вимірюванням вихідного сигналу в ланцюзі Z можна отримати картину поверхневої структури на атомному рівні. Ця структура може бути відображена в двох режимах. У режимі постійного

тунельного струму (рис. 48 а) зонд переміщується уздовж поверхні, здійснюючи растровое сканування; при цьому зміна напруги на Z – електроді пьезоелемента в колі зворотного звязку (з великою точністю повторює рельєф поверхні зразка) записується в пам'ять комп'ютера у вигляді функції Z = F (x, y) а потім відтворюється засобами комп'ютерної графіки.

При дослідженні атомарно гладких поверхонь часто більш ефективним виявляється отримання СТМ зображення поверхні в режимі постійної висоти Z = Const. B цьому випадку зонд переміщається над поверхнею на відстані декількох ангстрем, при цьому зміна тунельного струму реєструється в якості СТМ зображення поверхні (рис. 48 б).



Рис. 48. Формування СТМ зображень поверхні за методом постійного тунельного струму (а) і постійної середньої відстані (б)

Роздільна здатність СТМ по нормалі до поверхні досягає доль ангстрема. Роздільна здатність залежить від якості зонда і визначається, в основному, не макроскопічними радіусом кривизни кінчика вістря, а його атомарною структурою. При правильній підготовці зонда на його кінчику знаходиться або одиночний виступаючий атом, або невеликий кластер атомів, який дозволяє локалізувати тунельний струм з розмірів поверхонь, багато менших, ніж характерний радіус кривизни вістря (рис. 49). Розмір такого виступу над поверхнею зонда становить величину порядку періоду кристалічної решітки. Оскільки залежність тунельного струму від відстані експоненціальна, то струм в цьому випадку тече, в основному, між поверхнею зразка і виступаючим атомом на кінчику зонда.



Рис.49. Реалізація атомарної роздільної здатності в сканую чому тунельному мікроскопі.

За допомогою таких зондів отримано просторову роздільну здатність аж до атомарного рівня, що продемонстровано на зразках з різних матеріалів.



Істотний внесок в тунельний струм дають також поверхневі стани і рівні енергії, пов'язані з адсорбованими на поверхні чужорідними атомами. Неконтрольована присутність на поверхні адсорбованих атомів сильно ускладнює інтерпретацію одержуваних в експерименті тунельних спектрів. Крім того, теплові збудження призводять до значного розширення дискретних рівнів енергії, а також сильно розмивають положення країв зони провідності і валентної зони. Тому дослідження локальних тунельних спектрів напівпровідникових матеріалів проводять в умовах високого вакууму і при низьких температурах.

### 2. Атомний-силовий мікроскоп. Принцип роботи

Наприкінці 1986 року Бінніг запропонував конструкцію приладу нового покоління, який дозволяє досліджувати поверхні з безпрецедентною детальністю, але вже зовсім не обов'язково електропровідні. Новий прилад був названий атомним силовим мікроскопом, і сьогодні саме він представляє найбільший інтерес для дослідників.



Рис. 50. Принцип дії атомного силового мікроскопа (АСМ).

Принцип дії атомно-силового мікроскопа заснований на використанні сил атомних зв'язків, які діють між атомами речовини.

На малих відстанях між двома атомами (близько одного ангстрема) діють сили відштовхування, а на великих – сили притягання. Абсолютно аналогічні сили діють і між будь-якими тілами, що зближуються. У скануючому атомному силовому мікроскопі такими тілами служать досліджувана поверхня і вістря, що ковзає над нею. Зазвичай в приладі використовується алмазна голка, яка плавно ковзає над поверхнею зразка (сканує поверхню). При зміні сили F, що діє між поверхнею і вістрям, пружинка П, на якій воно закріплене, відхиляється, і таке відхилення реєструється датчиком D. B якості латчика ACM В можуть використовуватися будь-які особливо точні і чутливі-прецизійні-вимірювачі переміщень, наприклад оптичні, ємнісні або тунельні датчики. На рис. 51 показаний саме останній тип датчика – фактично це така ж голка, яка застосовується в скануючому тунельному мікроскопі.

Величина відхилення пружного елемента (пружини) несе інформацію про висоту рельєфу (топографія поверхні), крім того, про особливості міжатомних взаємодій.

Можна сказати, що в атомному силовому мікроскопі сканування досліджуваного зразка відбувається по «поверхні сталої сили», тоді як в сканую чому тунельному мікроскопі (СТМ) – по поверхні сталого тунельного струму. Принципи ж прецезійного керування, засновані на зворотньому зв'язку і вловлючі самі малі зміни рельєфу поверхні, в СТМ і АСМ однакові.







Рис. 52. Скануючий атомний силовий мікроскоп з оптичним датчиком деформації (кантилевер).

На рис. 52 зображена схема АСМ де О – вістря (голка), П – пружина, на якій воно закріплене; Р, Рх, Ру, Рz – п'єзоелектричні перетворювачі. При цьому Рх і Ру слугують для сканування зразка під голкою, а Рz керує відстанню від вістря до поверхні, D – тунельний датчик, який реєструє відхилення пружини з вістрям.

Атомний силовий мікроскоп може використовуватися для визначення мікрорельєфу поверхні будь-яких речовин, як провідних, так і непровідних, з його допомогою можна спостерігати всілякі недосконалості структури, локалізовані на досліджуваних поверхнях, наприклад, дислокації або заряджені дефекти, а також всілякі домішки. Крім того, АСМ дозволяє виявити межі різних блоків в кристалі, зокрема доменів. Останнім часом за допомогою атомного силового мікроскопа фізики стали інтенсивно вивчати біологічні об'єкти, наприклад молекули ДНК і інші макромолекули.

Атомно-силова мікроскопія дозволяє вирішувати не тільки прикладні завдання, а й глобальні проблеми фундаментальної фізики. Зокрема, визначивши з її допомогою поведінку міжатомних сил і константи взаємодій між атомами поверхні і вістря, можна зробити досить точні висновки про існування або відсутність нових фундаментальних взаємодій і навіть про структуру фізичного вакууму.

Просторова роздільна здатність атомно-силового мікроскопа залежить від радіуса кривизни кінчика зонда. Роздільна здатність досягає атомарного рівня по вертикалі і суттєво перевищує його по горизонталі.

Основні технічні складності побудови АСМ:

• створення голки, загостреної до атомних розмірів;

• Забезпечення механічної (в тому числі теплової і вібраційної) стабільності на рівні краще 0,1ангстрема;

• створення детектора, який може надійно фіксувати настільки малі зміщення;

• забезпечення плавного зближення голки з поверхнею.

У порівнянні з растровим електронним мікроскопом (РЕМ) атомносиловий мікроскоп має низку переваг. Так, на відміну від РЕМ, який дає псевдо трьох вимірний опис об'єкта зображення поверхні зразка, АСМ дозволяє отримати істинно тривимірний рельєф поверхні. Крім того, непровідна поверхня, розглянута за допомогою АСМ, не вимагає нанесення провідного металевого покриття, яке часто призводить до помітної деформації поверхні. Для нормальної роботи РЕМ потрібно вакуум, в той час як більшість режимів АСМ можуть бути реалізовані на повітрі або навіть в рідини. Дана обставина відкриває можливість вивчення біомакромолекул і живих клітин. В принципі, АСМ здатний дати більш високу роздільну здатність ніж РЕМ.

До недоліку АСМ при його порівнянні з РЕМ слід віднести невеликий розмір поля сканування. РЕМ в стані просканувати область поверхні розміром в кілька міліметрів з перепадом висот в декілька міліметрів у вертикальній площині. У АСМ максимальний перепад висот становить кілька мікрон, а максимальне поле сканування в кращому випадку близько 150 × 150 мікрон<sup>2</sup>.

Разом з тим звичайний ACM не здатен сканувати поверхню так швидко як це робить PEM. Для отримання ACM-зображення, як правило потрібно декілька хвилин, в той час як PEM після вакуумування здатен працювати в реальному часі.

Через низьку швидкість розгортки ACM зображення можуть бути спотворені тепловим дрейфом, що зменшує точність вимірювання елементів рельєфу. Для збільшення швидкодії в ACM було запропоноване використання зондового мікроскопа, який називається відео-ACM. Відео-ACM забезпечує отримання задовільної якості зображення поверхні з частотою телевізійної розгортки, що навіть швидше ніж на звичайному PEM.

# §21. Проблеми і завдання фізики і технології поверхні в мікроелектроніці

Мікроелектроніка в своєму розвитку швидкими темпами пройшла шлях від створення декількох напівпровідникових структур, розміщених в одному корпусі, до надвеликих інтегральних схем, які об'єднують десятки тисяч активних елементів на поверхні одного напівпровідникового кристала площею меншою 1 см<sup>2</sup>. В основі сучасної інтегральної електроніки лежить ідея виготовлення на єдиній підкладці великої кількості напівпровідникових приладів (діодів, транзисторів та інше), які розміщені в тонкому приповерхневому шарі монокристала товщиною меншою десятої частини в інтегральній електронній міліметра. Причому техніці широкого використання набули плівки діелектриків і металів, які наносяться на поверхню по певному рисунку. Така технологія створення інтегральної електроніки називається планарною (від латинського кореня, який означає площину). Із розглянутого вище слідує, що планарна технологія нерозривно зв'язана з фізикою поверхні і границями розділу твердих фаз.

Основними факторами, які стимулюють розвиток сучасної інтегральної електроніки є:

1. Низька вартість її елементів, що робить доступним для широкого кола споживачів користування електронно-обчислювальною технікою (EOM), різними багатофункціональними інформаційними системами, комп'ютерами, приладами зв'язку та інше.

2. Дуже малі габарити інтегральних схем із великою густиною їх розміщення на поверхні монокристалічних підкладок і дуже низьке енергоспоживання.

Розміри типових елементів інтегральної схеми складають одиниці мікрометра, а товщина діелектричних плівок сотні нанометрів. Такі схеми живляться джерелами струму з напругою декілька вольт і споживають потужність, яка не перевищує 10<sup>-6</sup> Вт.

Сучасні планарні технології дозволяють, в окремих випадках, зменшувати розміри активних областей напівпровідникових приладів (які входять в склад мікросхеми) до часток мікрометра, а товщину діелектричних плівок до 10–20 нм і менше. Це відкриває шлях до подальшого підвищення ступеня інтеграції напівпровідникових елементів, зниження їх робочих напруг і енергоспоживання.

Разом з тим, перехід на більшу інтеграцію супроводжується цілим рядом труднощів як технологічного, так і фізичного характерів. Наприклад, чим менша товщина діелектричної плівки, тим вищі вимоги до їх

однорідності та товщини по всій поверхні. При цьому значно зростає вплив на роботу напівпровідникового елемента поверхні розділу плівки і напівпровідникової підкладки. Розробки технології виготовлення систем із великою інтеграцією елементів передбачають використання дуже точних методів контролю параметрів, з використанням надчистих вихідних кристалів і реагентів. При цьому зростає необхідність обладнання технологічного процесу дорогою апаратурою, яка, як правило, функціонує на основі ЕОМ і різноманітних мікропроцесорів. Провідну роль у виготовленні інтегральних схем із великою густиною напівпровідникових елементів відіграють такі технології, як іонна імплантація, гетерування та інші, які були розглянуті в попередніх параграфах.

Важливою, до кінця не розробленою технологією виготовлення електронних систем є ізоляція окремих елементів інтегральної схеми. Один із розв'язків цієї проблеми ґрунтується на використанні діелектричних підкладок, на яких вирощується тонка (до одного мікрометра) напівпровідникова плівка, що є основою створення інтегральної схеми.

Ізоляція окремих елементів досягається витравленням плівки на відповідних ділянках схеми. На даний час за такою технологією виготовлені структури, які складаються з діелектричної плівки  $Al_2O_3$ , на якій вирощена плівка кремнію.

Другим шляхом розв'язку вище розглянутої проблеми є створення діелектричного шару безпосередньо поверхнею під пластинки якій напівпровідника. на формуються напівпровідникові елементи інтегральної схеми. Для цього пластинку кремнію бомбардують іонами кисню з енергією декілька сотень кілоелектрон-вольт (іонна імплантація §16). Після опромінення зразок прогрівають при температурі 800-900 °С (для відпалу дефектів). Під поверхнею пластинки на глибині 0,5мкм виникає фаза *SiO*<sub>2</sub>, яка є добрим ізолятором.

Така технологія дозволяє створювати декілька прихованих діелектричних шарів, розміщених паралельно один під одним. Дійсно, якщо опромінювати послідовно поверхню кремнію пучком іонів  $O^+$  з різною енергією, то можна імплантувати іони кисню на різну глибину від поверхні кристала і одержати багатошарову систему, яка складається з паралельних шарів діелектриків  $SiO_2$ , розділених шарами кремнію. В кожному із напівпровідникових шарів (плівок) можна створити планарні інтегральні схеми або їх елементи.

Для функціонального об'єднання таких інтегральних схем, виготовлених на різних напівпровідникових шарах в діелектричних плівках, в певних місцях можна створити відповідні провідні канали. Така багатошарова інтегральна система є, по суті, вже не планарною, а об'ємною, з великим ступенем інтеграції напівпровідникових мікроелементів.

Розглянута вище технологія виготовлення багатошарових інтегральних систем вважається особливо перспективним напрямом підвищення інтеграції елементів напівпровідникової електроніки.

Дуже перспективним напрямком технології інтегральної електроніки є створення структур із гетерними областями різних типів. Такі області, включені в структуру, будуть поглинати і зв'язувати небажані дефекти і домішки, які виникають не тільки в процесі виготовлення мікросхеми, але і в процесі її експлуатації в екстремальних умовах (наприклад перевантаження, перегрівання, поява іонізуючого випромінювання, ядерної радіації тощо). Заліковування за допомогою гетера утворених дефектів, очищення об'єму від небажаних домішок значно продовжить термін дії схем. Створення таких "імунних систем" інтегральних схем вже розпочато, однак їх практична реалізація зустрічає цілий ряд проблем, особливо для напівпровідникового матеріалу, який є сполукою декількох елементів.

Велике значення для успішного розв'язання даної проблеми є розуміння механізмів утворення і взаємодії дефектів між собою і різними домішками, які вивчаються методами радіаційної фізики. Особливо це важливо для приладів інтегральної електроніки, які працюють у полях підвищеної радіації (наприклад космос, ядерна енергетика і ядерні технології тощо). Створення радіаційно стійких схем дало б можливість виготовляти довгодіючі датчики параметрів радіаційних полів, елементів космічної техніки тощо.

Виникає питання – до яких меж можна мікромініатюризувати інтегральну електроніку.

У будь-якому кристалічному тілі атоми знаходяться у вузлах кристалічної решітки на певних відстанях один від одного. Створити елементи розмірами меншими, ніж відстань між атомами в решітці неможливо. Для кремнію вона рівна 5,43 · 10<sup>-4</sup> мкм і це, очевидно, абсолютна межа мініатюризації елементів інтегральної техніки.

Робочими ділянками напівпровідника є області кристала леговані різними домішками акцепторного або донорного типів, атоми яких включені в решітку основного напівпровідника. Очевидно, що мінімальні розміри одного елемента повинні бути такі, щоб крім основних атомів, які знаходяться у вузлах кристалічної решітки, в елемент попав принаймні один атом домішки. При типовій концентрації легуючих домішок  $N \approx 10^{15} cm^{-3}$  середня відстань між її атомами дорівнює  $a = \sqrt[3]{1/N} \cong 10^{-5} cm = 0,1 m km$ . Таким чином, граничні розміри робочих областей напівпровідникових приладів не можуть бути менші цієї величини.

Якщо врахувати деякі фактори, зокрема, природну радіацію, то умови мініатюризації стануть дещо іншими. Під дією кванта радіоактивного поля може збудитися принаймні один атом домішки в робочому елементі, що викличе, збій у роботі інтегральної схеми при умові, коли на робочий об'єм припадає одна домішка. Тому для надійності роботи елементів схеми необхідно, щоб на одну робочу область напівпровідникового кристала припадало принаймні декілька атомів легуючої домішки. Такі вимоги обмежують розміри елементів інтегральних схем до 0,2–0,4 мкм. В особливо відповідальних випадках матеріал, з якого виготовляють інтегральні схеми,
очищують від природніх радіоактивних ізотопів, які в малій кількості завжди присутні в будь-яких речовинах.

Крім того, на мінімальні розміри елементів впливає дефектність вихідного напівпровідникового матеріалу. Сучасна технологія вирощування монокристалів кремнію (як правило, методом Чохральського) досягнула такої досконалості, що вирощені злитки діаметром більше десятка сантиметрів практично без дислокацій.

Чим більший ступінь інтеграції, тим більше тепла виділяється в робочому об'ємі схеми. Тому при збільшенні інтеграції виникає проблема удосконалення системи охолодження інтегральної схеми. Деякою мірою цю проблему розв'язують, зменшуючи потужність елементів схеми. Крім того, із збільшенням ступеня інтеграції зростає вартість схем. Було помічено, що кількість відбракованих при виготовленні інтегральних схем пропорційна ступеню інтеграції елементів у схемі.

Сучасна технологія дозволяє виготовляти інтегральні схеми з мінімальними розмірами елементів 0,2 – 0,4 мкм, тобто, практично досягнута максимальна межа інтеграції планарної електроніки. Інтегральні схеми з мінімальними розмірами елементів дуже дорогі і, на даний час ще ненадійні в роботі. Тому на практиці, при виготовленні інтегральних схем обмежуються розмірами елементів більшими в ~10 разів від мінімальних. У даний час серійні інтегральні схеми мають ступінь інтеграції, який приблизно становить 10<sup>7</sup> елементів на один монокристал.

## контрольні питання

1. Що визначає фізичні властивості необмеженого кристалічного тіла?

- 2. Від чого залежить кількість квантових енергетичних рівнів на поверхні?
- 3. Причини виникнення поверхневих станів?
- 4. Що собою являє квазінеперервний розподіл поверхневих рівнів?
- 5. Що таке дискретні поверхневі рівні?
- 6. Енергетична діаграма реальної поверхні кристала це?
- 7. Напівпровідник п типу провідності?
- 8. Напівпровідник р типу провідності?
- 9. Як відбувається викривлення енергетичних зон напівпровідника у випадку позитивно зарядженої поверхні?

10. Як відбувається розподіл потенціалу електронного напівпровідника у випадку позитивно зарядженої поверхні?

11. Чому рівна концентрація вільних носіїв заряду в електронному напівпровіднику?

12. Яка залежність поверхневої провідності *∆λ* від величини поверхневого потенціалу?

13. Що таке електрично-діркова рекомбінація?

- 14. Чому рівний темп рекомбінації нерівноважних носіїв заряду?
- 15. Який вплив поверхні на розподіл нерівноважних носіїв заряду в збудженому напівпровіднику?

16. Який вплив поверхневої рекомбінації на стаціонарну фотопровідність зразків?

17. Чому рівна концентрація дірок на освітленій поверхні?

18. Яка залежність коефіцієнта поглинання світла і фотоструму від енергії падаючих квантів світла?

19. Чим описується затухання фотопровідності?

20. Чому рівна концентрація електронів на поверхні?

21. Яка залежність поверхневої рекомбінації від поверхневого потенціалу?

- 22. Що таке центр рекомбінації донорного типу?
- 23. Що таке центр рекомбінації акцепторного типу?
- 24. Що таке ефект поля?
- 25. Принцип роботи датчиків високоенергетичного випромінювання.

26. Як можна спостерігати кінетику наростання та спаду поверхневої провідності?

27. Що таке електронна емісія?

28. Який вплив викривлення зон біля поверхні напівпровідника на електронну емісію?

### 29. Явище поверхневої фото-ЕРС – це?

30. Що таке електролюмінесценції?

31. Як трактувати явище міжзонного тунелювання електронів із валентної зони в зону провідності?

32. Який вплив поверхні на роботу напівпровідникових приладів?

- 33. Які існують методи обробки поверхні напівпровідників?
- 34. Що таке метод іонного бомбардування?
- 35. Що таке структурні дефекти?

36. Що таке гетеровання в напівпровідниках?

- 37. Радіаційно-стимульована дифузія це?
- 38. Описати процес тунелювання електрона через потенціальний бар'єр.
- 39. Який принцип дії надшвидких перемикачів і логічних елементів, які працюють на використанні ефекта Джозефсона?
- 40. Що собою являє метод оже-спектроскопії?
- 41. Принцип роботи надвисоковакуумних камер
- 42. Що є наслідком порушень періодичності усередині кристалу?
- 43. Що відбувається при товщинах робочої області кристалу, близьких до довжини дифузійного зміщення? Поясніть явище.
- 44. Сканувальна тунельна мікроскопія це?
- 45. Атомна силова мікроскопія це?
- 46. Що є предметом вивчення фізики поверхні напівпровідників?
- 47. Що сильно ускладнює інтерпретацію одержуваних в експерименті тунельних спектрів тунельного мікроскопа?
- 48. Растрова електронна мікроскопія це?
- 49. Композиційний контраст це?
- 50. Топографічний контраст це?

#### ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

Задача 1. Для напівпровідника, що містить в об'ємі повністю іонізовані домішки, знайти зв'язок між зарядом на поверхні й поверхневим потенціалом. Вважати  $\varphi/x = \varphi_s > 0$ .

Маємо рівняння Пуассона:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon_0}$$

$$\rho = e \left[ N_d - N_a + p(x) - n(x) \right]$$

Граничні умови:

$$\varphi = \varphi_s > 0$$
 при  $x = 0$ ;  
 $\varphi \to 0, \ d\varphi/dx \to 0$  при  $x \to \infty$ .

В об'ємі напівпровідника:

$$N_d - N_a = n - p$$

де *n*, *p* - концентрація електронів і дірок в об'ємі

$$n(x) = n \exp(e\varphi/kT);$$
$$p(x) = p \exp(e\varphi/kT).$$

Звідси об'ємна щільність заряду

$$\rho = [n - p - n \exp(e\varphi/kT) + p \exp(-e\varphi/kT)] = en[1 - \exp(e\varphi/kT)] + ep[\exp(-e\varphi/kT) - 1]$$

Так як  $np = n_i^2$ , тобто  $n/n_i = n_i / p = \gamma$ , тоді

$$\rho = en_i \gamma \left[ 1 - \exp(e\varphi/kT) \right] + n_i \gamma^{-1} \left[ \exp(-e\varphi/kT) - 1 \right] =$$
$$= en_i \left[ \gamma \left[ 1 - \exp(e\gamma/kT) \right] + \gamma^{-1} \left[ \exp(-e\varphi/kT) - 1 \right] \right]$$

Введемо позначення  $\varphi = e\varphi/kT$ , тоді рівняння Пуассона набуває вигляду:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{e}{kT} - \frac{4\pi\rho}{\varepsilon_0} \cdot en_i \Big[ \gamma (1 - \exp\varphi) + \gamma^{-1} (\exp(-\varphi) - 1 \Big] =$$
$$= -\frac{4\pi e^2 n_i}{\varepsilon_0 kT} \Big[ \gamma (1 - \exp\varphi) + \gamma^{-1} (-\varphi) - 1 \Big]$$

Проінтегруємо обидві частини рівняння по  $\varphi$ :

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = -L_d^{-2} \cdot (\gamma\varphi - \gamma \exp(\varphi) - \gamma^{-1}\exp(-\varphi) - \gamma^{-1}\varphi)$$

де  $L_d^{-2} = 8\pi e^2 n_i / \varepsilon_0 kT$ 

*L*<sub>*d*</sub> – довжина Дебая.

Константу C визначимо з граничної умови  $\phi \to \infty$  та  $d\phi/dx \to 0$  при  $x \to \infty$ . Для константи отримуємо значення:

$$C = -L_d^{-2}(\gamma + \gamma^{-1})$$

Отже

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = L_d^{-2} \cdot \left[\gamma(\exp\varphi - 1) + \gamma^{-1}(\exp(-\varphi) - 1) + \varphi(\gamma^{-1} - \gamma)\right]$$

Звідти

$$\frac{d\varphi}{dx} = \pm \left(\frac{kT}{eL_d}\right) \cdot \left[\gamma(\exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) - 1) + \gamma^{-1}(\exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right)) + \frac{e\varphi}{kT}(\gamma^{-1} - \gamma)\right]^{1/2}$$

3 ростом x потенціал зменшується, тобто  $d\varphi/dx < 0$ , тоді знак «+» треба відобразити.

При x = 0 гранична умова має вигляд:  $\mathcal{E}E|_{x=0} = 4\pi Q_s$ 

де 
$$E\Big|_{x=0} = -d\varphi/dx\Big|_{x=0}$$

*Q*<sub>s</sub> – густина заряду на поверхні.

$$E \bigg|_{x=0} = \frac{kT}{eL_d} \bigg[ \gamma \left( \exp\left(\frac{e\varphi_s}{kT}\right) - 1 \right) + \gamma^{-1} \left( \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) - 1 \right) + \frac{e\varphi_s}{kT} \left(\gamma^{-1} - \gamma\right) \bigg]^{1/2}$$
$$Q_s = \frac{\varepsilon_0 E}{4\pi} = 2en_i L_d \bigg[ \gamma \left( \exp\left(\frac{e\varphi_s}{kT}\right) - 1 \right) + \gamma^{-1} \left( \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) - 1 \right) + \frac{e\varphi_s}{kT} \left(\gamma^{-1} - \gamma\right) \bigg]^{1/2}$$

Задача 2. Розрахувати поверхневий потенціал для кремнію *n*-типу, якщо на поверхні адсорбовані донори, концентрація яких  $N = 10^{11} cm^{-3}$ . Вважати усі донори повністю іонізованими, при цьому  $e\varphi_s/kT >>1$ ;  $n = 10^{12} cm^{-3}$ ;  $\varepsilon = 12$ ; T = 300K.

3 попередньої задачі:

$$Q_{s} = \frac{\mathscr{E}_{0}E}{4\pi} = 2en_{i}L_{d}\left[\gamma(\exp\left(\frac{e\varphi_{s}}{kT}\right) - 1) + \gamma^{-1}(\exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) - 1) + \frac{e\varphi_{s}}{kT}(\gamma^{-1} - \gamma)\right]^{1/2}$$
$$L_{d}^{-2} = 8\pi e^{2}n_{i}/\varepsilon kT$$

 $\gamma = n/n_i$ 

За умовою  $n/n_i >>1$  та  $e\varphi_s/kT >>kT$ 

Тоді  $\gamma^{-1} \rightarrow 0$ 

$$Q_{s} = 2en_{i}L_{d}\left[\gamma \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right)\right]^{1/2} = \left(\frac{\varepsilon kTn}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{e\varphi_{s}}{2kT}\right)$$

Оскільки  $Q_s = eN$ , маємо

$$\frac{e\varphi_s}{2kT} = \ln\left[eN\left(\frac{2\pi}{\varepsilon kTn}\right)^{1/2}\right] = 5.14$$

 $e\varphi_s = 0,27B$ 

Задача 3. Розрахувати дебаєвську довжину при T = 300K:

а) у власному германії ( є = 16 )

б) у власному кремнії ( $\varepsilon = 12$ )

в) в германії n – типу з концентрацією електронів  $10^{15} cm^{-3}$ 

г) оцінити дебаєвську довжину у металі, якщо  $\varepsilon = 1$ ,  $\rho(F) = 10^{22} c_M^{-3} eB^{-1}$ .

Задача 4. Визначити хід потенціалу в збагаченому при поверхневому шарі напівпровідника *n* – типу. Оцінити товщину збагаченого слою, якщо усі донори в об'ємі повністю іонізовані.

Задача 5. Напівпровідник, легований алюмінієм має на поверхні донорні рівні. Оцінити як зміниться хід потенціалу в ОПЗ в цьому випадку.

Задача 6. Германій легований фосфором має на поверхні акцепторні рівні. Оцінити Оцінити як зміниться хід потенціалу в ОПЗ в цьому випадку.

Задача 7. Показати який вигляд має енергетична діаграма напівпровідника у випадку виродження при інверсії.

Задача 8. На поверхні кремнію p – типу існує збіднений шар, причому концентрація електронів вважається малою. Знайти товщину області об'ємного заряду при 300*K*, якщо  $\varphi_a = 0.25B$ , а концентрація повністю іонізованих акцепторів в об'ємі  $N_a = 10^{15} cm^{-3}$ .

Задача 9. Перпендикулярно до поверхні діркового напівпровідника з повністю іонізованою акцепторною домішкою в об'ємі прикладене слабке електричне поле  $e\varphi/kT \ll 1$ . Визначити хід потенціалу в при поверхневій області та поверхневий потенціал, якщо  $E = 2 \cdot 10^3 B \cdot cm^{-1}$ ,  $p = 10^{15} cm^{-3}$ ,  $\varepsilon = 16$ , T = 300K.

Задача 10. Чому дорівнює висота потенційного бар'єра  $\varphi_{\kappa}$  в діоді Шотки електронний германій – золото. Зобразити зонну діаграму контакту при термодинамічній рівновазі. Питомий опір напівпровідника  $\rho = 10 M \cdot c M$ . Задача 11. На поверхні зразка кремнію n – типу існує сильний вигин зон вгору, який відповідає утворенню збідненого шару. При якому значенні потенціалу в приповерхневій області концетріція дірок зрівняється з концентрацією електронів? Оцінити товщину приповерхневому шару, в якому p(x) > n(x), якщо  $e\varphi_a = 0.5eB$ , концентрація електронів об'ємі  $n = 10^{15} cm^{-3}$ , T = 300K,  $b = \mu_n / \mu_p = 2.9$ .

Задача 12. Обчислити щільність заряду на поверхні германію n – типу (донори в обсязі повністю іонізовані), якщо вигін зон на поверхні становить  $e\varphi_a = 10kT$ ; T = 300K,  $n = 10^{16} cm^{-3}$ ,  $\varepsilon = 16$ . Визначити концентрацію акцепторних рівнів, що створюють цей заряд, вважаючи акцептори повністю іонізованими.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

 Давидюк Г.Є. Нерівноважні процеси в напівпровідниках: Навч. посібник. Луцьк : Ред.-вид. «Вежа» Волин. Держ. Ун-ту ім. Лесі Українки, 2000. 151 с.

2. Коперльос Б. М., Студеняк І. П., Сусліков Л. М. Напівпровідникова і фізична електроніка. Лабораторний практикум: навчальний посібник. Ужгород. Видавництво УжНУ «Говерла», 2019. 136 с.

3. Пека Г. П., Стріха В. І. Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках. К. : Либідь, 2002. 240 с.

4. Побєдаш К. К., Святненко В. А. Силові напівпровідникові прилади і перетворювачі електричної енергії: навч. посіб. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. 244 с.

5. Прокопів В. В., Прокопів В. В. (мол). Напівпровідникові матеріали функціональної електроніки. Навчальний посібник. Івано-Франківськ: Видавництво «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2009. 216 с.

6. Третяк О. В., Лозовський В. З. Основи фізики напівпровідників: Підручник: У 2 т. К. : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2007. Т. 1. 338 с.

7. Фреїк Д. М., Чобанюк В. М., Готра З. Ю. та ін. Фізика процесів у напівпровідниках та елементах електроніки : курс лекцій. Івано-Франківськ : Видавництво Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. 263 с

8. Червоний І. Ф., Єгоров С. Г., Воляр Р. М. Виробництво напівпровідникових матеріалів. Конспект лекцій. Запоріжжя: Видавництво ЗДІА, 2006. 100 с.

117

Навчально-методичне видання

Мирончук Галина Леонідівна Кевшин Андрій Григорович Галян Володимир Володимирович

# Фізика поверхневих явищ у напівпровідниках

конспект лекцій

Друкується в авторській редакції