

Г. И. ДИСТЛЕР

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 I 1971)

Важнейшие свойства полупроводниковых материалов и приборов в значительной степени определяются поверхностными процессами, существованием поверхностных состояний. На реальной поверхности полупроводников имеются два типа локальных поверхностных состояний: «быстрые» и «медленные», которые отличаются друг от друга временем перехода зарядов в равновесное состояние в результате резкого изменения таких параметров, как внешнее электрическое поле, интенсивность освещения, температура, газовая среда и т. п. Быстрые и медленные состояния обладают характерными физическими и химическими свойствами (¹⁻³), а именно:

1. Поверхность полупроводников можно описать некоторым спектром дискретных уровней. Так, например, на поверхности кристаллов кремния и германия принимается существование нескольких типов быстрых и медленных состояний.

2. Количество быстрых состояний составляет $10^{10} - 10^{12} / \text{см}^2$, а количество медленных состояний $10^{12} - 10^{13} / \text{см}^2$, т. е. число медленных, как правило, превышает число быстрых состояний.

3. Медленные состояния очень чувствительны к температуре и к изменению состава газовой среды. При химической адсорбции полярных молекул, например, воды, плотность медленных состояний увеличивается, а время релаксации уменьшается; при десорбции происходят обратные явления.

4. Свойства медленных состояний в значительной степени зависят от условий образования граничных (окисных) слоев. Время релаксации медленных состояний очень быстро возрастает с увеличением толщины окисных слоев и при толщине слоев более 500 — 1000 Å медленные состояния практически исчезают.

В настоящее время считается общепринятым, что быстрые состояния представляют собой структурные дефекты на границе полупроводник — окисел. Природа медленных состояний и особенно механизм их релаксации во многом остаются еще дискуссионными. Обычно принимается, что медленные состояния локализованы внутри окисных (и других диэлектрических) слоев или расположены преимущественно на их внешней поверхности, а взаимодействие быстрых и медленных состояний осуществляется благодаря диффузии различных ионов через эти слои. Однако до последнего времени не установлена корреляция специфических поверхностных состояний с реальной структурой кристаллов. Для изучения реальной структуры весьма перспективно применение различных методов декорирования на электронономикроскопическом уровне, в основе которых лежат избирательные реакции кристаллизации.

Экспериментально установлено, что зародышеобразование происходит избирательно на активных центрах — точечных дефектах поверхности кристаллов, причем плотность дефектов, выявляемая при декорировании

поверхности диэлектрических и полупроводниковых кристаллов, как правило, составляет $10^{10} - 10^{11} / \text{см}^2$. Активные центры, как и быстрые состояния, характеризуются своей дискретностью и отличаются друг от друга по своей электрической структуре. Химическая адсорбция полярных молекул воды приводит, как правило, к увеличению плотности декорирующих кристаллов и изменению их ориентации, что указывает на изменение при адсорбции электрической структуры центров. На стадии коалесценции

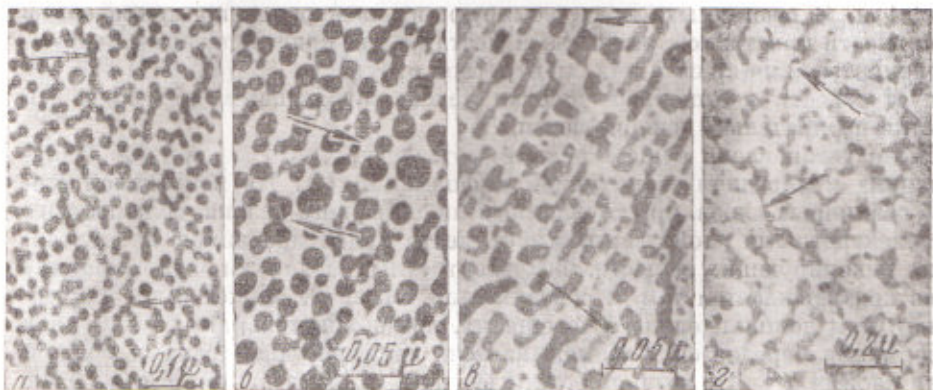


Рис. 1. Выявление поляризационных структур на поверхности кристаллов, а — золото на поверхности скола кристалла NaCl; б — золото на внешней стороне граничного слоя из углерода толщиной $\sim 50 \text{ \AA}$, нанесенного на поверхность кристалла NaCl; в — сернистый свинец на внешней стороне слоя SiO толщиной 70 \AA , нанесенного на поверхность кристалла NaCl; г — хлористое серебро на контактной стороне пленки поливинилхлорида, обладающей термоэлектрическими свойствами и копирующей электрические свойства поверхности кристалла NaCl.

между ранее образовавшимися зародышами образуются мостики из декорирующих веществ (рис. 1а). Возникновение мостиков может быть объяснено тем, что на поверхности (и, соответственно, в объеме) кристаллов между противоположно заряженными точечными дефектами, где интенсивность электрического поля имеет максимальное значение, образуются линейные поляризационные структуры (*). Эти структуры являются электрически более активными, чем соседние участки поверхности кристаллов, но электрически менее активны, чем сами точечные дефекты, поскольку линейные участки декорируются на более поздней стадии кристаллизации. По-видимому, существование линейных поляризационных структур, возникающих в объеме и на поверхности кристаллов между разноименно заряженными точечными дефектами, является характерной особенностью реальных кристаллов и определяет их многие свойства.

Электрический рельеф поверхности кристаллов, элементами которого являются преимущественно электрически активные точечные дефекты и их скопления, а также линейные поляризационные микро- и макроструктуры, обуславливает возникновение особых свойств у граничных слоев, примером которых могут служить окисные пленки на поверхности кристаллов кремния и германия. Действительно, при декорировании внешней стороны граничных слоев плотность зародышей увеличивается почти на порядок по сравнению с плотностью зародышей непосредственно на поверхности кристаллов, и достигает $10^{12} - 5 \cdot 10^{12} / \text{см}^2$ (*). Это можно объяснить тем, что часть активных центров поверхности кристаллов обладает большей энергией активации зародышеобразования, чем другие центры, так что зародышеобразования на них не происходит. Однако эти центры являются электрически активными и обладают поляризующим влиянием,

сравнимым с влиянием тех центров, которые являются местами образования зародышей. В результате на внешней стороне граничных слоев образуются «активные места», отражающие существование на границе кристалл — граничный слой обоих типов электрически активных точечных дефектов. Затем на внешней стороне слоев между некоторыми декорирующими частицами образуются, как и непосредственно на поверхности кристаллов, линейные мостики⁽⁸⁾ (рис. 1 б, в). Увеличение плотности зародышей и образование мостиков происходит также и на контактной стороне граничных слоев, обладающих термоэлектрическими свойствами⁽⁵⁾ (рис. 1 г). В граничных слоях, копирующих электрический микрорельеф поверхности кристаллов, активными местами для кристаллизации являются элементы возникшей в них электретной структуры. К таким элементам следует отнести и линейные участки между зародышами, поскольку эти участки избирательно декорируются.

Было установлено существование фотоэлектрического механизма «запоминания» и передачи структурной информации⁽⁹⁾. На контактной стороне граничных слоев, приготовленных из аморфного селена, обладающего фотоэлектрическими свойствами, имеет место ориентированная кристаллизация декорирующих веществ. Фотоэлектрический механизм «запоминания» слоев подтверждается тем, что возникшая «память» может быть уничтожена путем дополнительного освещения. «Монокристалльная» структурная информация передается и «запоминается» поликристаллическими граничными слоями^(10, 11), например, окисью цинка, обладающей, как и селен, фотоэлектрическими свойствами. Из беспорядочного расположения микрокристаллов граничного слоя относительно поверхности подложки следует, что индуцированная поляризационная структура возникает независимо от кристаллографических направлений этих микрокристаллов. Поликристаллические граничные слои ZnO не только передают «монокристалльную» информацию, но и «запоминают» ее после отделения этих слоев от поверхности кристаллов-подложек. Память в этих слоях весьма устойчива и уничтожается только после длительного освещения.

Поляризационные структуры электретного типа, копирующие и «запоминающие» электрическую структуру кристаллов-подложек, были получены не только в поликристаллических, но и в высокой степени текстурованных (монокристалльных) пленках^(10, 12). Таким образом, хранение «чужой» электрической информации может осуществляться и монокристалльными граничными слоями, причем электрическое строение контактной стороны этих слоев будет в значительной степени определяться электрической структурой поверхности кристаллов-подложек.

Возникновение в граничных слоях (как и вообще в кристаллах) линейных поляризационных структур может, на наш взгляд, по-новому объяснить возникновение и свойства поверхностных состояний, а именно:

1. Плотность декорирующих кристаллов непосредственно на поверхности кристаллов-подложек (без наличия граничных слоев) составляет $10^{10} - 10^{11} / \text{см}^2$, что соответствует количеству быстрых состояний. (Быстрые состояния, связанные с точечными дефектами, очевидно, следует отличать от быстрых состояний, обусловленных разорванными связями основной структуры кристаллов, которые нестабильны и были изучены только в сверхвысоком вакууме⁽¹³⁾.) При декорировании поверхности кристаллов через граничные слои плотность зародышей, как правило, увеличивается на один — два порядка и может достигать $10^{12} - 10^{13} / \text{см}^2$, что соответствует плотности медленных состояний. Надо полагать, что медленные состояния представляют собой активные места граничных слоев, возникшие в результате поляризующего действия электрически активных точечных дефектов поверхности кристаллов и связанные с ними линейными поляризационными мостиками. На местах выхода поляризационных мостиков на поверхности граничных слоев преимущественно адсорбируются полярные газовые молекулы, увеличивая электрическую активность

этих мест. Возможно, что адсорбция полярных газовых молекул является необходимым условием возникновения медленных состояний.

2. При декорировании как поверхности кристаллов, так и внешней и контактной стороны граничных слоев выявляются различные типы активных центров, представляющие собой соответственно различные точечные дефекты и их «электрические копии». Среднее количество типов быстрых и медленных состояний коррелируется со средним количеством выявляемых на картинах декорирования типов активных центров.

3. Толщина граничных (например, окисных) слоев, когда еще наблюдаются медленные состояния, соответствует порядку толщины граничных слоев, через которые проявляется дальнедействующее (поляризующее) влияние дефектов поверхности кристаллов, в частности, при реакциях декорирования. Аналогично, медленные состояния исчезают при тех толщинах граничных слоев, когда исчезают и дальнедействующие эффекты. Это, как нам кажется, указывает на тесную связь медленных состояний и индуцированной поляризационной структуры граничных слоев. Поскольку образование поляризационной структуры в граничных слоях под влиянием заряженных элементов поверхности кристаллов является кинетическим процессом и весьма чувствительно к условиям образования слоев, вполне естественно, что свойства медленных состояний существенно зависят от условий получения граничных слоев.

4. Изменение электрической структуры точечных дефектов — быстрых состояний приводит к изменению связанных с ними линейных поляризационных структур в граничных слоях, которое происходит достаточно медленно. Изменение поляризационных структур, в свою очередь, приводит к изменению проницаемости граничных слоев, которая регулирует диффузионные процессы, и, следовательно, электрическая структура граничных слоев, а не только их толщина, является ответственной за медленность релаксации зарядов. Следует добавить, что линейные поляризационные мостики являются своеобразными «проводами», по которым может предпочтительно происходить миграция зарядов и энергии.

Таким образом, граничные слои, изготовленные из самых различных материалов и обладающие различной электрической структурой, представляют собой информационные среды, и поэтому свойства граничных слоев следует рассматривать на основе существующей в них индуцированной поляризационной структуры.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Поверхностные свойства полупроводников, Изд. АН СССР, 1962. ² A. Manu, Y. Goldstein, N. B. Grover, *Semiconductor Surfaces*, Amsterdam, 1965. ³ Г. П. Пека, *Физика поверхности полупроводников*, Киев, 1967. ⁴ D. R. Frankl, *Electrical Properties of Semiconductor Surfaces*, 1967. ⁵ Электронные явления на поверхности полупроводников, ред. В. И. Ляшенко, Киев, 1968. ⁶ G. I. Distler, E. I. Tokmakova, *Thin Solid Films*, 6, 203 (1970). ⁷ Ю. М. Герасимов, Г. И. Дистлер, *Кристаллография*, 14, 1101 (1969). ⁸ Г. И. Дистлер, Е. И. Токмакова, *Кристаллография*, 16, 212 (1971). ⁹ Г. И. Дистлер, В. Г. Обронов, *ДАН*, 191, 584 (1970). ¹⁰ Г. И. Дистлер, В. Г. Обронов, *ДАН*, 197, № 819 (1971). ¹¹ G. I. Distler, V. G. Obroнов, *Nature*, 229, 242 (1971). ¹² G. I. Distler, V. G. Obroнов, *Naturwiss.*, 57, 495 (1970). ¹³ M. J. Turner, E. H. Rhoderick, *Solid State Electron*, 11, 291 (1968).