

**József Attila Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézete**

**A FELÜLETI REKOMBINÁCIÓS SEBESSÉG MÉRÉSE KÜLÖNBÖZŐ  
MÓDON ELŐKEZELT GERMANIUM KRISZTÁLYOKON**

**Doktori disszertáció**

**Michailovits Lehel**

**tanársegéd**

**SZEGED**

**1968**



Diss. B 368





## Tartalomjegyzék

|                                                                                             | Oldal |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I. BEVEZETÉS .....                                                                          | 1     |
| 1.5. A félvezető felületek rövid fizikai jellem-<br>zése .....                              | 4     |
| 1.1. A felület valencia-modellje .....                                                      | 4     |
| 1.2. Ideális és reális felületek .....                                                      | 9     |
| 2.5. A felületi állapotok .....                                                             | 12    |
| 2.1. Gyors állapotok .....                                                                  | 17    |
| 2.2. Lassu állapotok .....                                                                  | 18    |
| II. A FELÜLETI REKOMBINÁCIÓ .....                                                           | 22    |
| 3.5. Néhány általános fogalom bevezetése .....                                              | 22    |
| 3.1. A térfogati rekombináció Shockley-Read-<br>-elmélete .....                             | 25    |
| 3.2. A töltéshordozók drift mozgása és dif-<br>fúziója .....                                | 28    |
| 4.5. A felületi rekombinációs sebesség .....                                                | 31    |
| 4.1. A felületi rekombinációs sebesség né-<br>hány mérési módszere .....                    | 38    |
| 4.2. A felületi rekombinációs sebesség mé-<br>rése mozgó fényfolt módszerrel .....          | 46    |
| 4.3. Impulzus üzemi (Many)-hid módszer ....                                                 | 55    |
| 5.5. A germánium felületi rekombinációs sebessé-<br>gére vonatkozó mérések eredményei ..... | 59    |
| 5.1. A maratási eljárásra és a maratott fe-<br>lületre vonatkozó megállapítások .....       | 60    |



|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2. Maratott és különböző gázkörnyezetek<br>hatásának kitett felületek viselkedése                                                   | 65  |
| 5.3. Egyéb eredmények .....                                                                                                           | 70  |
| III. KISÉRLETI VIZSGÁLATOK, MÉRÉSI EREDMÉNYEK .....                                                                                   | 73  |
| 6.3. A minták előkészítése .....                                                                                                      | 73  |
| 6.1. A mechanikai megmunkálás .....                                                                                                   | 73  |
| 6.2. Kontaktus-készítés .....                                                                                                         | 75  |
| 6.3. Kémiai és elektrokémiai maratás .....                                                                                            | 77  |
| 7.3. A mérőberendezés leírása .....                                                                                                   | 84  |
| 7.1. A mozgó fényfolt módszerhez használt<br>kísérleti berendezés .....                                                               | 84  |
| 7.2. Az impulzus üzemű (Many)-híd módszer-<br>hez használt kísérleti berendezés ....                                                  | 86  |
| 7.3. Kiegészítő mérések .....                                                                                                         | 89  |
| 8.3. Kísérleti eredmények és azok értelmezése ..                                                                                      | 92  |
| 8.1. Különböző maratók polírozott felületek-<br>re való hatása .....                                                                  | 96  |
| 8.2. A felületi rekombinációs sebesség mara-<br>tás utáni reprodukálhatóságával kapcso-<br>latos eredmények .....                     | 100 |
| 8.3. Különböző maratók egymás utáni alkalma-<br>zása .....                                                                            | 102 |
| 8.4. Különböző kémiai maratószerrek által lét-<br>rehozott felület vezetési típusának viss-<br>gálata a gáz-ciklusos módszerrel ..... | 105 |



|                                              |     |
|----------------------------------------------|-----|
| 8.5. Néhány további marató által létreho-    |     |
| zott felület vezetési típusának vizs-        |     |
| gálata .....                                 | 110 |
| 8.6. Mérési eredményeinkből levonható továb- |     |
| bi következtetések .....                     | 112 |
| IV. ÖSSZEFOGLALÁS .....                      | 118 |
| Irodalom .....                               | 122 |
| Függelék .....                               | 127 |



## I. BEVEZETÉS

Az utolsó két évtized technikai felfedezései közül az elektronikában a legforradalmibb változásokat a félvezetők kiterjedt alkalmazása jelentette. A félvezetők régóta ismeretesek, több jellegzetes tulajdonságukat már egy évszázaddal ezelőtt is ismerték. A második világháború idején már jelentősen megnövekedett a félvezetők felhasználási területe is, főleg a germánium és szilícium kristálydiódák kifejlesztésével. 1948-ban a tranzisztor-hatás felfedezése és a tranzisztor folyamatos technikai fejlesztése, valamint a tudományos vizsgálati módszerek kellő fejlettsége hatalmas lendületet adott a félvezető eszközök kutatási és alkalmazási területének kiterjesztéséhez.

Már az 1940-es években kiderült azonban, hogy a félvezető kapcsolási elemek tulajdonságai nem minden esetben reprodukálhatók kielégítő mértékben. Időrendben először az un. felületi effektusokat diódákon figyelték meg: a felületi kezelés, amelyen általában mechanikai, kémiai vagy termikus folyamatokat kell értenünk, a diódák teljesítőképességét erősen befolyásolta.



A különböző félvezető rétegeken végzett kísérletekről BARDEEN /1/, a kontakt potenciálról BRATTAIN és SHOCKLEY /2/, a félvezető minta felületére merőlegesen alkalmazott elektromos tér (tér-effektus) hatására bekövetkező vezetőképesség változásról SHOCKLEY és PEARSON /3/ számolt be először.

Ezen kísérletek, valamint a téreffektus tranzisztor elméleti elképzelése és annak idején sikertelen megvalósítása kapcsán gondoltak arra, hogy a félvezető felülete, pl. az azon rendszerint kialakuló elektromos kétsrétég árnyékoló hatása révén, lényeges befolyást gyakorol a kristály tulajdonságaira. Brattain, Bardeen és Shockley az ezzel foglalkozó munkájukban fel is hívták a figyelmet a felületi kutatások vizsgálatának fontosságára, és egyben útmutatást is adtak a vizsgálatok lehetőségeire.

Előzőleg ugyanis az volt az elképzelés, hogy a félvezető felülete nem gyakorol jelentős befolyást az elektromos tulajdonságokra, miután legfeljebb  $10^{15}$  felületi állapot van  $\text{cm}^2$ -enként jelen (pl. csapdák) a kristályrács szabályos periodicitásának megszakadása következtében, és ezek az ún. Tamm-, ill. Shockley-állapotok legfeljebb  $10^{15}$  elektront foghatnak be  $\text{cm}^2$ -enként. A fémekben az említett nagyságrendű felületi állapotsűrűség a meglévő  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  szabad töltéshordozó koncentráció mellett elhanyagolható, a félvezetőkben azonban a



viszonylag alacsony (pl. közepes mennyiségű donor szennyezet tartalmazó n-típusú germánium  $1\text{ cm}^3$ -ében szobahőmérsékleten kb.  $10^{16}$  szabad elektron) töltéshordozó koncentráció miatt feltétlenül szükséges a felületi állapotok figyelembevétele. Erre BRATTAIN és BARDEEN /4/ 1953-ban megjelent dolgozata hívta fel a figyelmet, és ettől kezdve indult meg a félvezető felületek tüzetesebb vizsgálata.

A felületi kutatások általában két irányban folynak. Ezek közül az első az ún. ideális felületek tulajdonságainak felderítését célozza (ez az elnevezés olyan felületre utal, amelynél a felület egyszerűen ideális fázishatár), míg a másik, a gyakorlat igényeihez jobban kapcsolódó irány, az ún. reális felületek vizsgálata. Ez utóbbi fizikailag egy, a felület közelében tersülő, sőt különböző atomi rétegekkel bevont kristályfelület vizsgálatát jelenti.

A reális felületek az ún. felületi kezelések révén állnak elő. Illetőleg megfordítva, a felületi kezelések célja bizonyos kedvező felületi tulajdonságok beállítása. A felület a fizikai tulajdonságainak jellemzésére elsősorban a következő paraméterek használatosak: a felületi rekombinációs sebesség, a felületi állapotok sűrűsége, azok energetikai helyzete, az elektronokra és lyukakra vonatkozó befogási hatás-keresztmetszete. A gyakorlati követelmények ezen paramétereknek a környezeti behatásokkal szemben való stabilizálását és bizonyos



optimális értékek beállítását kívánják meg.

Jelen disszertáció célja néhány (kémiai és elektrolitikus maratást, továbbá különböző gáz-ciklusokat magában foglaló) felületi kezelésmód vizsgálata abból a szempontból, hogy ezek a kezelésmódok milyen hatást gyakorolnak a felületi potenciálra, ill. a felületi rekombinációs sebesség nagyságára.

### 1.3. A félvezető felületek rövid fizikai jellemzése

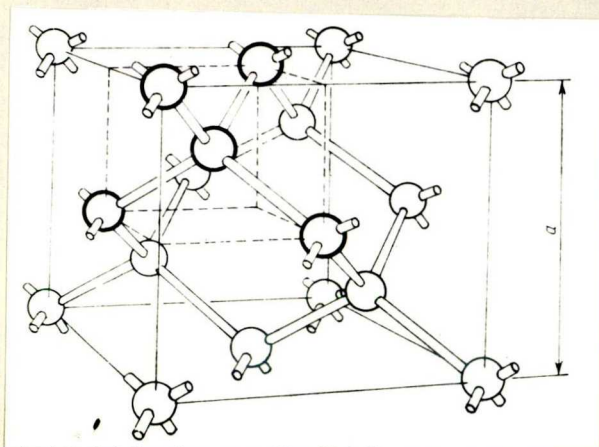
Ebben a fejezetben röviden (általában adatközlési jelleggel) azokat a legfontosabb (reális és ideális felületekre; a felületi állapotokra és orientációs viszonyokra vonatkozó) ismereteket kívánjuk összefoglalni, amelyekből kiindulva meg lehet határozni, ill. lehet írni a félvezetők felületén lejátszódó fizikai jelenségeket.

#### 1.1. A felület valencia-modellje

Minden kristályos anyag közös alapvető tulajdonsága, hogy bennük az atomok meghatározott rendben helyezkednek el, más szóval tércsoportot alkotnak. A gyémánt szerkezetű kristályok (szén, szilícium, germánium,



szürke ón) térrácsa lapcentrált köbös. A gyémántszerkezet tetraéderez kötését az 1. ábra mutatja (Ge és Si esetében az  $a$ -val jelölt rácsállandó értéke  $5,62 \text{ \AA}$  és



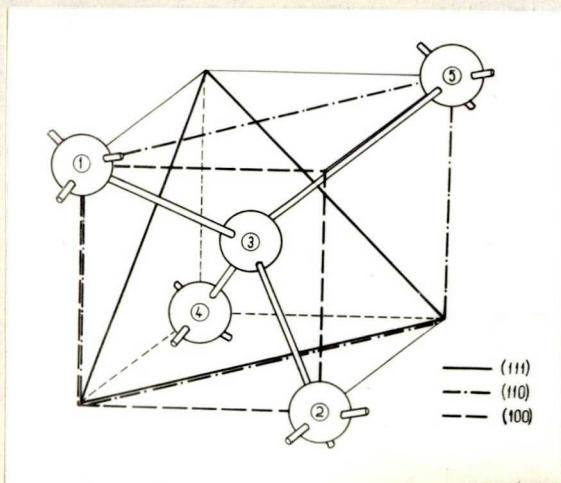
1. ábra

$5,42 \text{ \AA}$ ). Amint ez az ábrán látható, a gyémántszerkezet két egymásba tolt lapcentrált köbös rácsból áll, amelyek egymáshoz képest egynegyed testátlóval vannak eltolva. Minden atomnak négy közvetlen

és tizenkét további közeli szomszédja van (a közvetlenül szomszédos atomok számát koordinációs számnak nevezik; ez a szám itt 4). A felületi atomok abban térnek el a térfogatban elhelyezkedőktől, hogy nincs meg a szabályos térfogati környezetük. Ennek következtében egy kristály felületét a felület orientációja, a fellépő kristályhibák, valamint a felülettel szomszédos fázis jellege határozza meg. A továbbiakban tárgyalásunkat germániumra konkretizáljuk.

Egyszerű, a gyakorlatban leggyakrabban előforduló felületi orientációs viszonyokat, mint az  $(111)$ -,  $(110)$ - és  $(100)$ -felületeket, szemléletesen a 2. ábrán mutatjuk be, amelyen a térfogat az olvasó felé, a felület a lap síkjában van. Ezt összehasonlítva az 1. ábrával a következő-





2. ábra

ket állapíthatjuk meg:

a) az (111)-sík

3-jelzett felületi atomjai (az ábrán csak egy látható) három vegyértékkel vannak az alatta lévő atomi réteghez kötve, és így egy erre merőleges, a felületből ki-

felé irányuló szabad vegyértékkel rendelkeznek;

b) az (110)-síokban a felületi atomokat (1, 5) két vegyérték köti az alatta lévő réteghez, egy vegyérték a felületi rétegben fekszik, míg a fennmaradó ferdén kifelé irányul;

c) az (100)-síkoknál a felületi atomok (1, 2) két vegyértékkel kapcsolódnak a következő atomi réteghez, két vegyértékük pedig ferdén kifelé mutat.

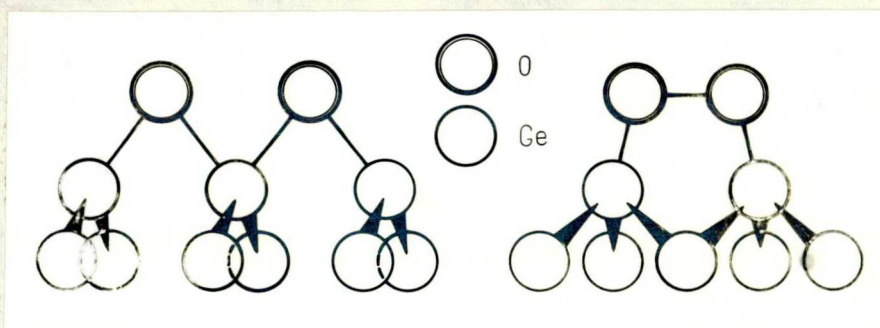
Látható tehát, hogy az egyes felületi síkoknál nagyon különböző kötési viszonyok léphetnek fel, amelyek hatásai elsősorban a kémiai és elektrokémiai viselkedésben, ill. ezzel kapcsolatosan a felület elektromos tulajdonságaiban jelentkeznek. A felület elektromos viselkedésének és az orientációnak kapcsolata azonban egyéb, az összefüggést elfedő hatások következtében még nincs egyértelműen tisztázva.

A félvezetők felületi atomjaiból kiinduló kötések



- a fémekkel ellentétben - messzemenően megtartják irányított jellegüket, ennek következtében a különböző orientációjú felületek tulajdonságai (pl. azok kemiszorpció viselkedése, fizikai paraméterei) várhatóan eltérnek egymástól. Az (111)-síkok felületi atomjainál a tetraédres kötési állapot jó közelítéssel betöltött, mivel négy vegyértékből három a térfogatbeli viszonyokhoz hasonlóan helyezkedik el. Az (110)-sík felületi atomjainál ugyanez már csak két vegyértékről mondható el, az (100)-sík felületi atomjainál pedig már más vegyérték-állapot valósul meg. Erre abból is lehet következtetni, hogy ezen felület - a felületi atomok két szabad vegyértéke miatt - viszonylag nagy felületi energiával rendelkezik és ebből kifolyólag rendkívül instabilis /5/.

Természetesen a felületi atomok szabad kötési rendszerint már minimális oxigén hatására is telítődnek, kemiszorpció és fizikai adszorpció lép fel. GREEN és LIEBERMAN /6/ megállapítása szerint, mivel az (100) felületen minden felületi Ge atomnak két szabad vegyértéke van, ehhez két oxigén atom kapcsolódik oly módon, hogy minden oxigén atom két szomszédos Ge atomhoz van kötve (l. 3.a ábra). Az (111) felületeken (és



3.a ábra

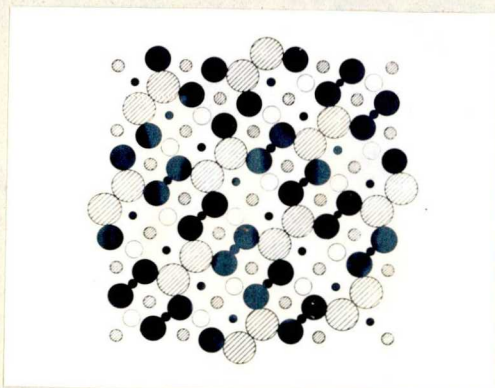
3.b ábra



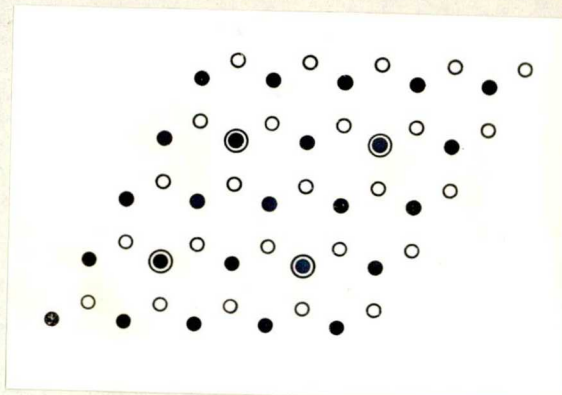
az itt be nem mutatott (110)-on is), ahol csupán egy szabad vegyérték van, két szomszédos oxigén atom párosodik a felületen (l. 3.b ábra). Ez utóbbi esetben csak egy monoréteges fedés jöhetne létre. Kb. 70 % fedés után azonban a további oxigén atomok számára energetikusan kedvezőbb, ha a feszített Ge-Ge kötésekkel lépnek kölcsönhatásba. Ennek következtében e kötések egy része felszakad, és a Ge atomok helyet cserélnek az adszorbeált oxigén atomokkal, így eléri a külső felületet, ahol további oxigén adszorpció jöhet létre /6/, /7/. Mint látható, a gázadszorpció folyamatai rendkívül komplikáltak. Magasabb Miller-indexű felületeken a helyzet még bonyolultabbá válik.

A tiszta félvezető felületek strukturájára vonatkozó kísérleti eredmények elsősorban a felületi atomok elrendezésére és azoknak a különböző gázokkal való kölcsönhatásának vizsgálatával kapcsolatosak. A rács-strukturát különböző orientációju germánium és szilícium felületeken alacsony energiájú elektronok diffrakciójával tanulmányozták /7/, és a kapott eredmények alapján az egyes szerzők olyan felületi modelleket javasoltak, amelyek indokolták a megfigyelt fél- és negyed-, ill. általában a tört-rendű diffrakciós maximumokat. A 4. ábrán LANDER és MORRISON /8/ által egy gondosan hőkezelt (100) felület modelljét mutatjuk be, amelynek alapján megmagyarázható mind a fél-, mind a negyedrendű maximumok fellépte.





4. ábra



5. ábra

Az első öt rétegben lévő atomok elrendeződését különböző méretű körök jelzik. A 3, 4, 5-tel jelzett rétegek a térfogat atomos elrendeződését mutatják, a 2-es réteg a felületi elrendeződést, az 1-es pedig a járulékos atompárokat ábrázolja. Ez utóbbiak csak hosszas hőkezelés után jelentek meg. Az 5-ös ábrán egy (111) felület HANEMAN /9/ által javasolt modelljét mutatjuk be. A felületi rétegben lévő atomokat fekete körök, a második rétegben lévőket üres körök jelölik, míg a  $\odot$ -gal jelölt atomok - Haneman feltételezése szerint - kiemelkednek a felületből. Az (110) felületre vonatkozóan modell-javaslatról nincs tudomásunk.

#### 1.2. Ideális és reális felületek

Mint a bevezetésben már röviden megemlítettük, kétféle típusu felületet különböztetünk meg, úgy mint ideálisan tiszta és reális felületet.



Az ideálisan tiszta (sokszor "atomosan" tisztának nevezett), tökéletes felület úgy képzelhető el, mint egy hibátlan félvezető kristály külső kristallográfiai felülete, amely nem tartalmaz adszorbeált anyagokat, szennyezéseket, helyi rácshibákat, amely azonban nem szükséghéppen azonos szerkezettel a belső párhuzamos kristallográfiai síkokkal. Ideálisan tiszta felületek jó megközelítéssel a következő - itt csak felsorolás jelleggel közölt - módszerekkel állíthatók elő /7/:

- a) Törés ultranagyvakuumban,
- b) zuzás ultranagyvakuumban,
- c) hidrogénnel történő redukció,
- d) nagy vakuumban történő hevítés,
- e) ultranagyvakuumban történő hevítés és ionbombázás (Farnsworth-féle technika).

A "tisztá" felületek tanulmányozása során a leggyakrabban alkalmazott módszerek a következők: az alacsony energiájú elektronokkal történő diffrakciós mérések, a fotoelektromos emisszió és kontaktpotenciál mérése, a téremisszió és térion-mikroszkópos mérések, továbbá adszorpció és adszorpcióshő mérések. Az ideálisan tiszta felületek előállításának és fizikai vizsgálatának kísérleti nehézségei miatt a reális felületek kutatásához viszonyítva kevesebb konkrét eredmény született.

A reális felületeken végzett kutatások viszont igen



bőséges információt adtak a felületek fizikai szerkezetéről (a felületi állapotok sűrűsége, energetikai helyzete, befogási keresztmetszete, felületi rekombinációs sebesség, stb.). A legáltalánosabban tanulmányozott reális felületeket mechanikai megmunkálással és polírozással, majd ezt követő - a megsérült felületi réteg eltávolítása céljából - kémiai maratással vagy más egyéb felületi kezeléssel (elektrolitikus-, termikus maratás, stb.) állítják elő. Az ilyen módon előállt felület fizikai és kémiai állapota természetesen mind az illető kristálytól, mind pedig az alkalmazott felületi kezeléstől függ.

A reális felületek vizsgálatánál - különösen a germánium és szilícium felületeknél - igen fontos az oxigén hatása. A frissen maratott Ge és Si felületeken az atomos oxigén kemisorpcióját egy további oxidáció követi, míg a felületet egy összefüggő oxidréteg nem borítja, amely vastagsága 10-100 Å között van /5/, /7/. (Nitrogén, szénmonoxid, széndioxid, molekuláris hidrogén és szerves oldószerek germániumon és szilíciumon nem adszorbeálódnak.) A félvezető-oxid, ill. az oxid-gáz határfelületén eddig még nem említett kötések léphetnek fel, amelyek vázlatosan a következő okokra vezethetők vissza:

a) a félvezető felületi rétegébe diffundált szennyező atomok, rácshibák, geometriai szabálytalanságok;



b) az oxid-félvezető határfelületeken rosszul illeszkedő vagy nem teljes kémiai kötés;

c) a félvezető felületén lévő oxid-gáz köztülfelületen fellépő rácsfolytonossági hiány, és

d) az oxidréteg felületén adszorbeált szennyező atomok.

Ezek a meglehetősen komplikált felületi kötési viszonyok a térfogat megengedett energiaállapotaitól eltérő lokalizált nivók létrejöttét okozzák, amelyeket reprezentáló energiaszintek általában a félvezető tilos sávján belül helyezkednek el. Ezeket nevezzük összefoglalóan felületi állapotoknak, és ezeket részletesebben a következő fejezetben tárgyaljuk.

## 2.3. A felületi állapotok

A felületi állapotok fogalmát TAMM /10/ vezette be. Tamm az egydimenziós KRONIG-PENNEY-modellre /11/ vonatkozó kvantummechanikai megfontolásai alapján arra a következtetésre jutott, hogy (véges hosszúságú ideális kristály esetén a kristály belsejében lokalizált nivók fellépésével nem kell számolnunk) a felületen lokalizált állapotok jelennek meg. Ez azt jelenti, hogy a felületen belüli atomok valenciaselektronjai a kristályhoz mint egészhez, a felületi réteg valenciaselektronjai pedig csak a felületi réteghez tartoznak. Tamm-féle modellről beszé-



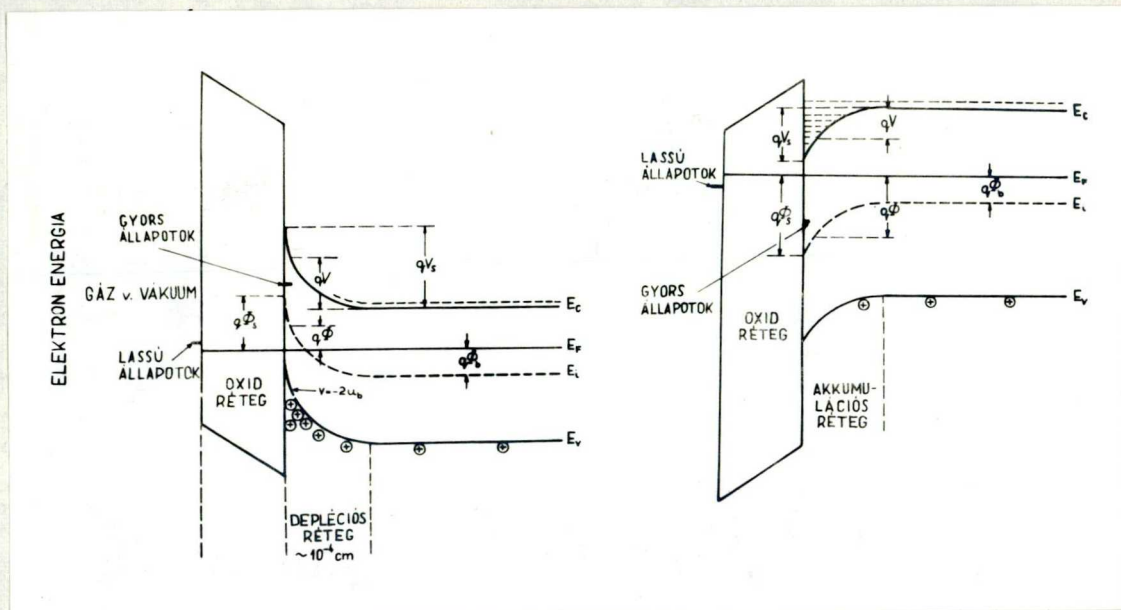
lünk akkor, ha a potenciál-függvényeknek a kristály felületén aszimmetrikus folytatást tulajdonítunk, s az atomok egymástól való távolságát nagyinak (ennek megfelelően kölcsönhatásukat kicsinek) vesszük. A modell alapján kapott felületi állapotokat Tamm-féle állapotoknak nevezzük. A potenciál-függvények szimmetrikus folytatásának és a rácstatomok szorosabb kölcsönhatásának feltételezése esetén SHOCKLEY-féle /12/ állapotokról van szó. Ezen munkák mindegyike tökéletesen ideális felületeket tárgyal (azaz olyan felületeket, amelyek rácsszerkezete azonos a térfogatban lévő párhuzamos kristallográfiai síkok szerkesztével). A felületi torzulások és az adszorbeált idegen anyagok szerepének figyelembevétele ugyanis az egyébként is bonyolult matematikai megfontolásokat szinte megoldhatatlanná teszi /7/.

Az előző paragrafusban kitértünk arra, hogy a valóságban igen sok tényező eredményez a kristály felületén lokalizált állapotokat. A jelen pontban elmondottakat is figyelembe véve, a továbbiakban általában feltételezzük a lokalizált állapotok létezését a felületen anélkül, hogy azok eredetére nézve konkrét feltevésekkel élnénk. Lehetnek tehát Tamm- vagy Shockley-típusú felületi állapotok, vagy pedig származhatnak defektusoktól, ill. szennyezésektől. Kvalitatív tárgyalások során a felületi állapotok a lokalizált térfogati állapotokhoz hasonló módon vehetők számításba.

A felületi állapotokról és azok jellegéről a rajtuk



bekövetkező töltéshordozó befogás, ill. rekombináció tanulmányozása útján szerezhethetünk tudomást. A kísérletek tanúsága szerint a felületen két, feltűnően különböző relaxációs idejű állapot-csoport van jelen. Mivel a relaxációs idők nagyságrendekkel térnek el egymástól, kétféle, egymástól jól elkülöníthető felületi állapotról szokás beszélni: gyors, ill. lassu állapotokról. A felületi állapotok jelenléte azt eredményezi, hogy a felületen egyensúlyi állapotban elektromos kettősréteg alakul ki, amely egy igen vékony töltött rétegből és egy vastagabb ( $\sim 10^{-4}$  cm) un. tértöltési tartományból áll. A kettősréteg következtében, n-típusú félvezető felületére vo-



6.a ábra

6.b ábra

natkozóan /13/, /7/ kialakuló energiaviszonyokat a 6. ábrán mutatjuk be, az un. depléciós réteg (akceptor típusú lassu felületi állapotok, 6.a ábra) és az un. akkumulációs réteg (donor típusú lassu felületi állapotok, 6.b áb-



ra) esetén.<sup>1</sup> (A gyors és a lassu felületi állapotok sematikusan egy-egy diszkrét nívórendszerrel vannak fel-tüntetve a félvezető-oxid, ill. az oxidréteg külső fe-

<sup>1</sup> Célszerű itt azon paraméterek közül néhányat definiálni, amelyek a felület közelében fekvő tértöltési tartományra jellemzőek (l. 6. ábra).  $E_c$  és  $E_v$  jelöli a vezetési sáv alsó, ill. a valenciasáv felső szélének megfelelő energiaértéket,  $E_F$  a Fermi-nívót,  $E_i$  pedig az un. intrinszik Fermi-nívót. Ha  $q$  az elemi töltést jelöli, a

$$q\phi \equiv E_F - E_i$$

elektrosztatikus potenciál fogalmának bevezetésével a  $V$  potenciálját a következőképpen definiáljuk:

$$V \equiv \phi - \phi_b$$

Speciálisan

$$V_s \equiv \phi_s - \phi_b$$

itt és a továbbiakban az "s" index általában egy kérdéses paraméter felületen felvett értékét, a "b" index annak a térfogati értékét jelöli. Definíció szerint a felületi potenciált negatívnak választjuk, hogyha az  $E_F$  az  $E_i$  alatt van (l. 6.a ábra), és pozitívnak, ha felette van (l. 6.b ábra). Célszerű bevezetni a

$$u \equiv q\phi/kT$$

$$v \equiv qV/kT$$

dimenzió nélküli potenciálokat is. Így az  $n_i$  intrinszik töltéshordozó koncentrációval az  $n$  elektron- és a  $p$  lyuk-sűrűség egy nem-degenerált félvezető bármely pontjában a következőképpen adható meg:

$$n = n_i \exp u = n_b \exp v,$$

$$p = n_i \exp(-u) = p_b \exp(-v).$$



lületén<sup>2</sup>.)

Ha a többségi töltéshordozók az n-típusú félvezető vezetési sávjából a felületi állapotokba lépnek, s ezek így negatív töltésűek lesznek (pl. oxigén, ózon hatására), akkor a kisebbségi töltéshordozó sűrűség a tértöltési tartományban nagyobb, mint a térfogatban. Ekkor, az elektromos neutralitás követelményének megfelelően a félvezető felülete alatt közvetlenül pozitív töltésű réteg (p-típusú felület) jön létre, következésképpen az elektrostatikus potenciál a felületen eltolódik és az energiasáv felfelé hajlik a térfogat energiasávjához viszonyítva (l. 6. ábra). Pontosabban, a tértöltési tartományt (a térfogat felől haladva) addig a pontig, ahol a kisebbségi töltéshordozók sűrűsége egyenlő a többségi töltéshordozók térfogati sűrűségével ( $n = -n_p$ ), depléciós tartománynak nevezzük. E pont és a felület között a kisebbségi töltéshordozó sűrűség nagyobb a többségi töltéshordozók térfogati sűrűségénél, ezt a tartományt nevezük inverziós rétegeknek.

Ha viszont a felületi állapotok kiürülnének, s így pozitív töltésűekké válnak (pl. vízgőz, ammónia hatására), akkor a többségi töltéshordozó sűrűség a tértöltési tartományban nagyobb, mint a térfogatban, tehát a félvezető felülete alatt közvetlenül negatív töltésű réteg (n-típusú felület) jön létre, az energiasáv a felületen

---

<sup>2</sup> Ez az általában elfogadott elképzelés összhangban van a megfelelő centrumokhoz tartozó relaxációs időkkel.



lefelé hajlik. Ekkor a tértöltési tartományt akkumulációs rétegnek nevezik (1. 6.b ábra). Speciálisan  $u_g = 0$  esetben intrinszik felületről, és  $v_g = 0$  esetben (az energiasávok egyenesen folytatódnak a térfogathól a felület felé) "siksáv" (flat-band) állapotról beszélünk.

A továbbiakban kissé részletesebben foglalkozunk a gyors és a lassu állapotok kvalitatív tárgyalásával.

### 2.1. Gyors állapotok

A félvezető-oxid köztetes felülethez rendelhető,  $\sim 10^{-8}$  sec relaxációs idejű (többnyire  $\sim 10^{11}$  cm<sup>-2</sup> felületi sűrűségű) állapotcsoportot gyors állapotoknak<sup>3</sup> nevezzük. Ezeket - mint várható - a külső atmoszféra, energetikailag és az állapotsűrűség szempontjából egyaránt, csak viszonylag kis mértékben befolyásolja, de alapvetően nem változtatja meg.

A gyors állapotokra vonatkozó ismereteink nagy része a téreffektus és az ezt kiegészítő felületi rekombinációs sebesség mérésekből ered, ui. ezek a mérések lehetővé teszik a gyors állapotok sűrűségének, energetikai helyzetének, hatáskeresztmetszetének meghatározását

---

<sup>3</sup> A gyors állapotoknak a Tamm-, ill. Shockley-féle állapotokkal való kapcsolatára vonatkozóan feltételezések vannak, de ezek kísérleti alátámasztása - tudomásunk szerint - ezideig nem történt meg.



/5/, /7/. Ezen paraméterek befolyásolhatók az oxidréteg megváltoztatásával. A kívánt megváltoztatás különböző módon érhető el: a felületi réteg kémiai (elektrokémiai) maratása (a maratószer tartalmazhat pl. jód, bróm, réz, ezüst, stb. ionokat, amelyek zavaró centrumként épülhetnek be), és az ezt követő esetleges utóoxidáció, továbbá a környező gázatmoszféra megválasztása útján, amely ugyan nem hat közvetlenül a gyors állapotok paramétereire, de befolyásolja azokat a felületi dipól-struktúra kialakításán keresztül.

A gyors állapotok paramétereivel kapcsolatos kísérleti eredmények arra engednek következtetni, hogy a különböző felületi kezelésekkel előidézett változások jellegét nemcsak az alkalmazott kezelések, hanem a felület kezdeti és a kezelés után kialakult állapota is befolyásolja. Erre a kérdésre részletesebben az 5.§-ban térünk ki. Jelenleg a gyors állapotoknak meglehetősen teljes leírása áll rendelkezésünkre germánium felületeken, ezideig azonban keveset tudunk azok eredetéről nézve. Ennek a kérdésnek leginkább célravezető megközelítése - a nagy kísérleti nehézségek ellenére is - az ideálisan tiszta felületek tanulmányozása útján látszik legvalószínűbbnek.

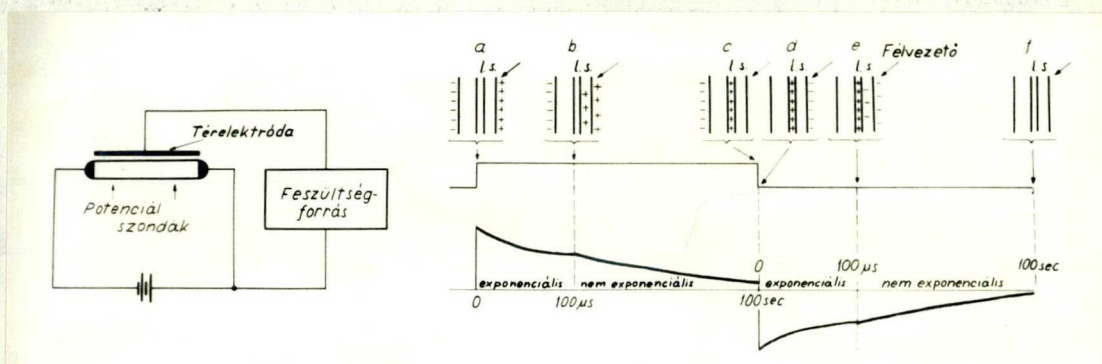
## 2.2. Lasu állapotok

Ezt az állapot-típust feltételezhetően az oxidréteg,



és annak külső felületén adszorbeált atomok hozzák létre. Az állapotok relaxációs ideje néhány sec-tól több óráig terjedhet, gyorsan nő a hőmérséklet csökkenésével, valamint az oxidréteg vastagságának növekedésével és nagy mértékben befolyásolható a környező gázatmoszféra megváltoztatásával /5/, /7/, /14/. A nivók sűrűsége germániumon nagyobb, mint  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , és ennek következtében árnyékoló hatásuk jelentős. A lassu állapotok jellemzőinek meghatározása többnyire egyenáramu téreffektus méréssel, kilépési munka és a kontakt potenciál változásának mérésével, stb. lehetséges.

A lassu állapotok paramétereire vonatkozó eredmények legnagyobb része relaxációs effektusok vizsgálatával kapcsolatos. A 7. ábrán szemléltetjük a felületi



7. ábra

vezetőképesség megváltozását, amely a felületen indukált töltésnek a felületi állapotokba (l - lassu állapotok, s - gyors állapotok) történő befogása révén áll elő. Az ábrán a folyamat különböző fázisai láthatók: a) közvetlenül az elektromos tér bekapcsolása után, b) a félvezető és a gyors állapotok egyensúlyban, c) a teljes felü-



let egyensúlyban, d) közvetlenül az elektromos tér ki-  
kapcsolása után, e) a félvezető és a gyors állapotok  
egyensúlyban, f) a teljes felület egyensúlyban.

Az állapotrendszer relaxációs folyamatait nem le-  
het egységes relaxációs idővel leírni, KINGSTON és  
McWHORTER /15/ szerint relaxációs-spektrumról van szó,  
amelyben a relaxációs idők 0,01-100 sec-ig terjedő tar-  
tományban oszlanak meg. Amint az várható is, a lassu ál-  
lapotok - helyzetüknél fogva - a környező gázatmoszféra  
megváltozására érzékenyen reagálnak. KINGSTON /16/ vizgá-  
latai arra mutatnak, hogy száraz oxigén atmoszférában a  
sáveltérhajlás következtében a Fermi-nívó a felületen a ger-  
mánium tilos sávjának a közepe alatt, nedves környezetben  
a tilos sáv felső felében, ózonnál ismét a tilos sáv al-  
só felében helyezkedik el. Így a tértöltési tartományban  
nedves környezet esetén n-vezetés, száraz oxigénben gyen-  
gén p-vezetés, ózon esetén erős p-vezetés jön létre. Te-  
hát az olyan félvezető felület, amelyen elsősorban a las-  
su állapotok hatása jelentős, nedves környezetben úgy vi-  
selkedik, mintha elektronokat venne fel a lassu állapotok-  
ból, száraz oxigén és ózon atmoszférában pedig elektrono-  
kat adna át a lassu állapotoknak. Ezeket a folyamatokat  
szokás donor-, ill. akceptor-hatásként leírni. Pontosan  
azonban csak annyit tudunk, hogy a környező gázatmoszfé-  
rával megváltozik a kémiai potenciál, és pedig a ciklusra  
vonatkoztatva nedves környezetben a legkisebb, ózonnál a  
legnagyobb.



A lassu állapotokhoz sorolhatjuk az ún. közbenső állapotokat, amelyek a növekvő oxidrétegbe beépülő szennyezésektől eredhetnek, és ennek megfelelően relaxációs idejük a lassu és a gyors állapotok relaxációs ideje között van. Ilyen jellegű (3-20 msec-ig terjedő relaxációs idővel rendelkező) állapotokat ATTALA /17/ szilíciumon kialakított vastag oxidréteg tanulmányozása közben figyelt meg, és hasonló eredményeket kapott BRAY /18/ germaniumra vonatkozó alacsony hőmérsékletű fotovezetés mérésekből.



## II. A FELÜLETI REKOMBINÁCIÓ

A félvezetőkben számos tényező bonthatja meg a termikus egyensúlyt. Pl. a tilos sáv szélességénél nagyobb energiájú fotonok (elektronok, rádióaktív bomlási termékek) valenciaelektronokat gerjeszthetnek, ezáltal nagy valószínűséggel elektron-lyuk párokat hozhatnak létre a kristályban. A p-n átmenetektől, vagy a fém-félvezető kontaktusokból pedig kisebbségi töltéshordozók injektálhatók a kristályba. Ezen folyamatok következtében általában megváltozik az elektronok és a lyukak sűrűsége nemcsak a vezetési-, ill. a valenciasávban, hanem a tilos sávon belül elhelyezkedő szennyezési szinteken is. A termikus egyensúlyból kimozdított rendszer igyekszik egyensúlyi helyzetébe visszajutni a többlet elektronok és lyukak rekombinációja révén.

### 3.3. Néhány általános fogalom bevezetése

A termikus egyensúlyt helyreállító folyamatok fenomenológiai leírása céljából tekintsünk egy olyan homogén félvezetőt, amelyben egy pillanatig ható egyenletes gerjesztés azonos számú többlet szabad elektront és lyukat hoz létre. Ezek a töltéshordozók általában páronként rekombinálnak a tilos sávban elhelyezkedő ún. rekombiná-

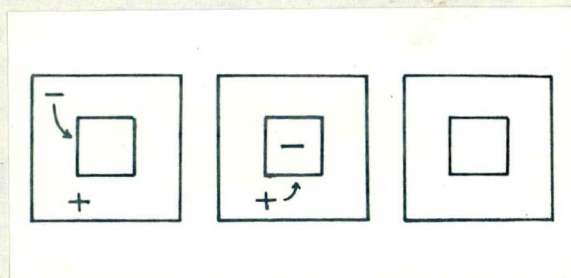


ciós centrumokon<sup>4</sup> történő szukcessziv befogódás révén. A neutralitási feltétel megköveteli, hogy a szabad és a kötött többlet elektron - és lyuksűrűségek egymással egyenlők legyenek. Ha a befogási valószínűség mindkét töltéshordozó típusra nézve azonos, akkor a nívók relatív betöltöttsége változatlan marad, és a többlet elektronok, ill. lyukak számának csökkenése ugyanazzal a sebességgel történik. Ilyen esetben a szabad töltéshordozók számának csökkenését egy olyan  $\tau_n = \tau_p = \tau$  élettartammal jellemezhetjük, amelyet a következő egyenlet definiál:

$$U = - \frac{d(\delta p_b)}{dt} = - \frac{d(\delta n_b)}{dt} = \frac{\delta p_b}{\tau} = \frac{\delta n_b}{\tau}, \quad (3,1)$$

ahol  $U$  az eredő (térfogategységre vonatkoztatott) rekombinációs sebesség és

<sup>4</sup> Rekombinációs centrumon a tilos sávban elhelyezkedő olyan szennyezésektől vagy rácshibáktól eredő lokalizált nívókat értünk, amelyek mindkét sávval töltéshordozó-cserében állnak. A rekombinációs centrum felváltva elektront és lyukat fog be, pl. a



a)

b)

c)

a mellékelt egyszerű séma szerint: a) kezdeti állapotban egy elektron és egy lyuk szabad; b) a rekombinációs centrum befogta az elektront; c) a lyukat a befogott elektrón elektrosztatikusan vonzza,

és így az elektron rekombinálódik a lyukkal, a rekombinációs centrumot olyan állapotban hagyva, hogy az később a következő elektron és lyuk rekombinációját közvetíteni.



$$\delta p_b \equiv p_b^* - p_b = \delta n_b \equiv n_b^* - n_b . \quad (3,2)$$

A  $p_b$ ,  $n_b$ , ill.  $p_b^*$ ,  $n_b^*$  a megfelelő töltéshordozók térfogati koncentrációja egyensúlyi, ill. a gerjesztés következtében fellépő nem egyensúlyi esetben.<sup>5</sup> A  $p_b$ -t és  $n_b$ -t a következőképpen adhatjuk meg /19/:

$$\begin{aligned} p_b &= N_v e^{-(E_F - E_v)/kT} & \text{ha } E_F - E_v \gg kT, \\ n_b &= N_c e^{-(E_c - E_F)/kT} & \text{ha } E_c - E_F \gg kT, \end{aligned} \quad (3,3)$$

ahol

$$\begin{aligned} N_v &\equiv 2 (2\pi m_p kT/h^2)^{3/2}, \\ N_c &= 2 (2\pi m_n kT/h^2)^{3/2} \end{aligned} \quad (3,4)$$

a lyukak, ill. elektronok (térfogat- és energiaegységre vonatkoztatott) állapotsűrűsége a megfelelő sávok széleinél  $m_p$  és  $m_n$  pedig a lyukak és elektronok effektív tömegét jelöli.

Ha  $\delta p_b (= \delta n_b)$  elég kicsi, akkor az élettartamot konstansnak tekinthetjük. Ebben az esetben a többlet töltéshordozók számának csökkenése, amely a külső gerjesztés megszűnését követi - (3,1) megoldásaként - egy  $\tau$  idő-

---

<sup>5</sup> A \* jelölést a későbbiekben is a nem-egyensúlyi körülmények jelölésére használjuk.



állandóju exponenciális függvénnyel írható le:

$$\delta p_b = \delta n_b = (\delta p_b)_0 e^{-t/\tau}.$$

Tartós, időben állandó külső gerjesztés esetén stationárius körülmények valósulnak meg, ha a térfogati gerjesztés  $\mathcal{L}$  eredő sebessége és az  $U$  rekombinációs sebesség egyenlő:

$$\delta p_b = \delta n_b = \mathcal{L} \tau \quad (\text{ha } \mathcal{L} = U). \quad (3,5)$$

### 3.1. A térfogati rekombináció Shockley-Read elmélete

Az indirekt - azaz a rekombinációs centrumokon történő - rekombináció statisztikai tárgyalását SHOCKLEY és READ /20/ adta meg, amelyet a következőkben röviden vázolunk.

A rekombinációs folyamatokat mikrofizikai szempontból egy, a rekombináció gyakoriságára jellemző  $A$  átlagos (térfogategységre vonatkoztatott) befogási hatáskeresztmetszettel lehet jellemezni. Ekkor annak az átlagos valószínűsége ( $K$ ), hogy időegység alatt egy szabad töltéshordozó rekombinálódjék

$$K = v_t A, \quad (3,6)$$

ahol  $v_t$  a kérdéses töltéshordozó átlagos termikus sebessége.



A továbbiakban tételezzük fel, hogy

- a) nem-degenerált homogén félvezetőben stacionárius és egyenletes térfogati gerjesztést biztosítunk;
- b) a rekombinációs centrumok azonos  $E_t$  diszkrét energiaszintben  $N_t$  sűrűséggel vannak jelen és

$$E_t^f = E_t + kT \ln (g_o / g_i)$$

effektív energiával rendelkeznek ( $g_i$  - az i-szeresen elfajult állapotok degenerációs foka);

- c) a centrumok elektromos töltés szempontjából egyszerűek;
- d) a lyukak, ill. elektronok átlagos termikus sebessége azonos, és ezekre vonatkozó befogási valószínűségek ((3,6) szerint)

$$K_p = v_t A_p \quad \text{ill.} \quad K_n = v_t A_n .$$

Ekkor a rekombinációs centrumok által (térfogategységben, időegység alatt) befogott szabad lyukak, ill. elektronok átlagos száma

$$\begin{aligned} R_{tv} &= K_p p_b^* n_t^* , \\ R_{ct} &= K_n n_b^* p_t^* , \end{aligned} \tag{3,7}$$

ahol  $n_t^*$  az elektronok által elfoglalt centrumok sűrűsége és  $p_t^* = N_t - n_t^*$ .



A töltéshordozók rekombinációs centrumokon történő befogásával egyidejűleg végbemehet az inverz folyamat is, amelynek a (idő- és térfogategységre vonatkoztatott) gyakorisága a

$$\begin{aligned} p_i &\equiv p_b n_t / p_t = N_v e^{-(E_t^f - E_v)/kT}, \\ n_i &\equiv n_b p_t / n_t = N_c e^{-(E_c - E_t^f)/kT} \end{aligned} \quad (3,8)$$

jelölések bevezetésével lyukakra, ill. elektronokra nézve a

$$\begin{aligned} G_{vt} &= K_p p_i p_t^* , \\ G_{tc} &= K_n n_i n_t^* \end{aligned} \quad (3,9)$$

alakban adható meg. Ekkor a gerjesztés által effektíve keltett töltéshordozó-párok befogási sebességei

$$\begin{aligned} U_p &= R_{tv} - G_{vt} = K_p (p_b^* n_t^* - p_i p_t^*), \\ U_n &= R_{ct} - G_{tc} = K_n (n_b^* p_t^* - n_i n_t^*) \end{aligned} \quad (3,10)$$

alakban vehetők fel. Stacionárius körülmények között  $U_p = U_n$ , így (3,9)-ből  $n_t^*$  eliminálásával az eredő  $U$  rekombinációs sebességet a következő kifejezés adja

$$U = U_p = U_n = K_p K_n N_t \frac{p_b^* n_b^* - p_b n_b}{K_p (p_b^* + p_i) + K_n (n_b^* + n_i)}. \quad (3,11)$$

Kis gerjesztést tételezve fel, azaz ha



$$\delta p_b = \delta n_b \ll n_b + p_b, \quad (3,12)$$

a közös töltéshordozó élettartam (3,2) és (3,5) szerint,  
a  $\delta p_b \cdot \delta n_b$  szorzat elhanyagolásával

$$\tau = \frac{\delta p_b}{U} \approx \frac{1}{K_p N_t} \frac{n_b + n_i}{n_b + p_b} + \frac{1}{K_n N_t} \frac{p_b + p_i}{n_b + p_b}. \quad (3,13)$$

Belátható, hogy az élettartam  $n$ -, ill.  $p$ -típusú kristályokban  $1/K_p N_t$ -vel, ill.  $1/K_n N_t$ -vel arányos. Mindkét esetben a sebesség-meghatározó folyamat a kisebbségi töltéshordozók befogása. A többségi töltéshordozók száma ui. elegendően nagy ahhoz, hogy azonnal rekombináldjanak a kisebbségi töltéshordozókkal, még mielőtt az utóbbiak újra emittálódhatnának a megfelelő sávba.

### 3.2. A töltéshordozók drift mozgása és diffúziója

Az eddigiekben csak azzal az egyszerű esettel foglalkoztunk, amikor egy homogén félvezetőt egyenletes térfogatí gerjesztésnek vetettünk alá, és eltekintettünk attól, hogy a töltéshordozó sűrűség általában a helynek is függvénye, pl. a kristály inhomogén volta, a nem-egyenletes gerjesztés, vagy a vizsgálatok folyamán alkalmazott külső elektromos tér hatása következtében. Ha a töltéshordozó sűrűségek nem egyenletesek a kristályban, akkor a töltéshordozók a nagyobb koncentrációjú helyekről a kisebb



koncentrációju helyek felé diffundálnak. Tehát a külső  $\mathcal{E}$  elektromos tér által előidézett ún. "drift" áramon kívül a diffúziós áram is jelentős szerepet játszik, amelyről feltételezzük, hogy ellentétben arányos a koncentráció gradiensevel. Az  $I_p$  lyuk-, ill. az  $I_n$  elektronáram-sűrűségeket akkor a

$$\begin{aligned} I_p &= q\mu_p p^* \mathcal{E} - qD_p \text{grad } p^*, \\ I_n &= q\mu_n n^* \mathcal{E} + qD_n \text{grad } n^* \end{aligned} \quad (I = I_p + I_n) \quad (3,14)$$

egyenletek adják. A (3,14) egyenletekben szereplő  $p^*$ , ill.  $n^*$  a helytől függő pillanatnyi lyuk-, ill. elektron-sűrűségeket,  $D_p$  és  $D_n$  a diffúziós állandókat,  $\mu_p$  és  $\mu_n$  a mozgékonyságokat jelöli. A mozgékonyságok és a diffúziós konstansok közötti kapcsolatot az Einstein-féle összefüggés írja le

$$D_p = (kT/q)\mu_p, \quad D_n = (kT/q)\mu_n. \quad (3,15)$$

A diffúzió és vezetés együttes hatását lyukak esetében előnyösen tárgyalhatjuk az  $E_{fp}$ , elektronok esetében pedig az  $E_{fn}$  kvázi-Fermi-nívók bevezetésével. Ezek definícióját  $p^*$  és  $n^*$  segítségével és a nem egyensúlyi helyzeteknek megfelelő  $V$  felületi gátmagassággal a következő egyenletek adják:

$$\begin{aligned} p^* &= n_i e^{-(qV + E_{fp})/kT} \\ E_{fp} &= -qV + kT \ln(p^*/n_i), \end{aligned} \quad (3,16)$$



$$n^* = n_i e^{(qV + E_{Fn})/kT}$$

$$E_{Fn} = qV + kT \ln(n^*/n_i),$$

(3,16)

ahol az elektrosztatikus potenciál zérus értékét a

$$-qV = E_i = \frac{1}{2} \left[ E_c + E_v - kT \ln(N_c/N_v) \right],$$

(3,17)

az intrinszik töltéshordozó sűrűséget pedig az

$$n_i^2 = n_b p_b = N_c N_v e^{-E_g/kT} \quad (E_g \equiv E_c - E_v)$$

(3,18)

egyenletekkel definiáljuk. Az  $E_{fp}$  és  $E_{fn}$  bevezetésével,  $D_p$ -t,  $D_n$ -t (3,15) segítségével kiküszöbölve, a teljes áramsűrűséget a következő egyszerű alakba írhatjuk /19/:

$$I_p = \mu_p p^* \text{grad } E_{fp},$$

és hasonlóan

$$I_n = \mu_n n^* \text{grad } E_{fn}.$$

A töltéshordozók sűrűségének időbeli változását a

$$\partial p^* / \partial t = \mathcal{L} - U_p - (1/q) \text{div } I_p,$$

$$\partial n^* / \partial t = \mathcal{L} - U_n + (1/q) \text{div } I_n$$

(3,19)

kontinuitási egyenlettel írhatjuk le általánosan, amely



figyelembe veszi a rekombinációt és a külső - nem szükségképpen egyenletes - gerjesztést is. A kontinuitási egyenlet néhány speciális megoldását az általunk alkalmazott mérési módszerek ismertetésénél tárgyaljuk.

#### 4.3. A felületi rekombinációs sebesség

Mint arra már a 3.3-ban utaltunk, a rekombináció főképp a rekombinációs centrumokon keresztül történik. A térfogati rekombináció elméletéhez /20/ hasonló megfontolásokat végzett BRATTAIN és BARDEEN /4/ a felületi állapotoknak mint rekombinációs centrumoknak a figyelembevételével. Ezeket az elméleti vizsgálatokat STEVENSON /21/, továbbá MANY és munkatársai /7/, /22/ egészítették ki, nevezetesen a felületi rekombinációt a felületi potenciállal és a felületi állapotok egyes paramétereivel hozták kapcsolatba. A feltételezésük, hogy a felületi állapotok egyszeres töltésű diszkrét energianívókkal rendelkező centrumokkal kapcsolatosak, a leghasználatosabb szennyezéseket tartalmazó germániumon és szilíciumon kapott kísérleti eredményekkel jó összhangban van /21/-/27/.

Tekintsünk egy homogén félvezetőt stacionárius és egyenletes gerjesztés mellett, tételezzük fel, hogy a térfogati és felületi csapdák<sup>6</sup> szerepe elhanyagolható. A

---

<sup>6</sup> Az elektron-, ill. lyuk-csapda (trap) olyan szeny-



térfogati rekombináció mellett jelenlévő felületi rekombináció - amelytől az alábbi tárgyalás során eltekintünk - a gerjesztett töltéshordozóknak a felület felé irányuló áramlását eredményezi. Hasonlóan, mint a 3.4.-ben, kapjuk

$$\begin{aligned} U_p^s &= K_p \left[ p_s^* n_t^* - p_i (N_t - n_t^*) \right], \\ U_n^s &= K_n \left[ n_s^* (N_t - n_t^*) - n_i n_t^* \right], \end{aligned} \quad (4,1)$$

ahol  $p_s^*$ ,  $n_s^*$  a mozgékony felületi lyuk- és elektronsűrűségek<sup>7</sup>,  $n_t^*$  pedig a betöltött felületi állapotok<sup>8</sup> sűrűsége.

nyező atom vagy rácshiba, amely elektront, ill. lyukat képes befogni. A befogott töltéshordozó külső (pl. hő-, ill. fény-) hatásra újból szabaddá válhat; a csapda - ellentétben a rekombinációs centrummal - csak az egyik sávval áll töltéshordozó-cserében.

<sup>7</sup> Részletesebb tárgyalás nélkül megjegyezzük, hogy a  $p_s^*$ ,  $n_s^*$  felületi lyuk-, ill. elektronsűrűségek a  $p_b^*$ ,  $n_b^*$ ,  $n_i$  mennyiségekkel a következő kapcsolatban állnak [7]:

$$\begin{aligned} p_s^* &= p_b^* \exp(-v_s^*) = n_i^* \exp(-u_s^*), \\ n_s^* &= n_b^* \exp(v_s^*) = n_i^* \exp(u_s^*), \end{aligned} \quad \left( u^* \equiv \frac{E_F^* - E_i}{kT} \right) \quad (4,4)$$

feltételezve, hogy a kvázi-Fermi-nívók konstansok az egész tér töltési tartományban. (Az s index a felületre utal.)

<sup>8</sup> Felületi állapotokon itt és a későbbiekben is a gyors felületi állapotokat értjük.



lanatnyi sűrűsége. Stacionárius körülmények között  $U_p^s = U_n^s$ , így (4,1)-ből

$$n_t^* = N_t \frac{K_n n_s^* + K_p p_i}{K_n (n_s^* + n_i) + K_p (p_s^* + p_i)} \quad (4,2)$$

adódik. A (4,2)-nek (4,1) egyenletekbe való behelyettesítésével, továbbá  $n_i p_i = n_b p_b$  felhasználásával (l. (3,8)):

$$U_p^s = U_n^s = U^s = \frac{K_n K_p N_t (n_s^* p_s^* - n_b p_b)}{K_n (n_s^* + n_i) + K_p (p_s^* + p_i)} \quad (4,3)$$

Ha a kvázi-Fermi-nívók konstansok és  $\delta p_b = \delta n_b$ , úgy

$$n_s^* p_s^* = n_b^* p_b^* = (n_b + \delta n_b)(p_b + \delta p_b), \quad (4,5)$$

továbbá kis gerjesztést tételezve fel, azaz

$$\delta n_b = \delta p_b \ll n_b + p_b, \quad (4,6)$$

akkor (3,8), (3,17), (3,18), (4,4), (4,5) és (4,6) figyelembevételével (4,3) a következő alakba írható:

$$U^s = \frac{K_n K_p N_t [(n_b + \delta p_b)(p_b + \delta p_b) - n_b p_b]}{K_n \{n_i^* \exp u_s^* + N_c \exp [(E_t^f - E_c)/kT]\} + K_p \{n_i^* \exp(-u_s^*) + N_v \exp [(E_v - E_t^f)/kT]\}} \\ = \frac{K_n K_p N_t \delta p_b (n_b + p_b)}{K_n N_c \exp [(E_t^f - E_c)/kT] + K_p N_v \exp [(E_v - E_t^f)/kT] + n_i^* [K_n \exp u_s^* + K_p \exp(-u_s^*)]} \quad (4,7)$$

(4,7)-ből kissé hosszadalmas átalakítással az s un. való-



di felületi rekombinációs sebességre a

$$s \equiv \frac{U^s}{\sigma p_b} = \frac{(K_n K_p)^{1/2} N_t (n_b + p_b)}{2 n_i^* \left\{ (n_i / n_i^*) \cosh \left[ (E_t^f - E_i) / kT - u_o \right] + \cosh (u_s^* - u_o) \right\}} \quad (4,8)$$

kifejezés adódik, ahol

$$u_o \equiv \frac{1}{2} \ln \left( \frac{K_p}{K_n} \right) . \quad (4,9)$$

Az  $s = U^s / \sigma p_b$  egyenletből, tehát  $s$  a felület- és időegységre eső rekombinációk számának és a felület közelében, de a tértöltési rétegen kívül eső többlet töltéshordozó koncentrációnak a hányadosa. A félvezető felületeken lejátszódó folyamatok leírásában az eddig ismertetett paraméterek mellett fontos szerep jut  $s$ -nek, mint fenomenológiai paraméternek, amely közvetlen kapcsolatban van a felületen bekövetkező többlet-rekombinációval. A folyamatot először a Shockley-Read rekombinációs elmélet írja le pontosan /20/.

Gyakorlati szempontból még két lehetséges esetet célszerű megkülönböztetni, nevezetesen:

a) ha  $\sigma p_b \ll p_b$ , azaz igen kis gerjesztések esete, akkor  $n_i^* \approx n_i$  és  $u_s^* \approx u_o$ , következésképpen

$$s = \frac{(K_n K_p)^{1/2} N_t (n_b + p_b)}{2 n_i \left\{ \cosh \left[ (E_t^f - E_i) / kT - u_o \right] + \cosh (u_s - u_o) \right\}} , \quad (4,10)$$

és ebből

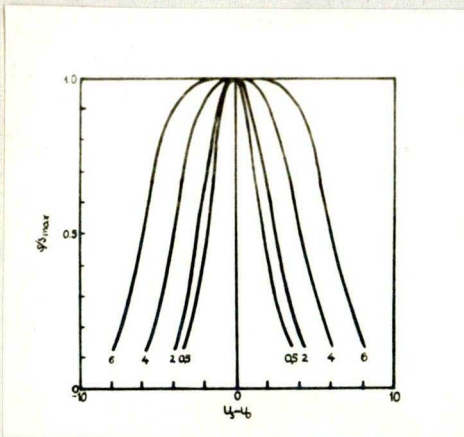


$$s_{\max} = \frac{(K_n K_p)^{1/2} N_t (n_b + p_b)}{2 n_i \left\{ \cosh \left[ (E_t^f - E_i) / kT - u_0 \right] + 1 \right\}} \quad (4,11)$$

Célszerű a felületi rekombinációs sebességet a maximális értékhez viszonyítva kifejezni:

$$\frac{s}{s_{\max}} = \frac{\cosh \left[ (E_t^f - E_i) / kT - u_0 \right] + 1}{\cosh \left[ (E_t^f - E_i) / kT - u_0 \right] + \cosh (u_s - u_0)} \quad (4,12)$$

amelyet a 8. ábrán az  $(u_s - u_0)$  függvényében rajzoltunk fel az  $|(E_t^f - E_i) / kT - u_0|$



8. ábra

fel az  $|(E_t^f - E_i) / kT - u_0|$  paraméter különböző (0,5; 2; 4; 6) értékeire. Amint az látható,  $s$  szimmetrikus az  $u_s = u_0$ -ra, és konstans  $u_0$  környezetében, de erősen csökken az  $|u_s - u_0|$  nagy értékeire annak megfelelően, hogy a (4,10)

egyenlet nevezőjében a második tag válik dominálónak. Fizikailag ez azt jelenti, hogy a felületi rekombinációs sebesség mind az elektronok, mind pedig a lyukak felületi állapotokon történő befogásának jellegétől függ. Amint az (4,10)-ből látható, az  $s$  felületi rekombinációs sebesség akkor maximális ( $s = s_{\max}$ ), ha  $u_s = u_0$ , ami a

$$K_n n_s = K_p p_s$$



teljesülését egyenértékű.<sup>9</sup>

b) Ha  $\delta p_D \approx p_D \ll n_D + p_D$ , azaz mérsékelten kis gerjesztések esete, akkor  $s$  viselkedésének vizsgálata céljából induljunk ki (4,8)-ből.  $s = s_{\max}$ , ha  $u_s^* = u_0$ , azaz a maximum

$$u_s = u_0 + (E_F - E_F^*)/kT - n \ln$$

lép fel<sup>10</sup>, ahol  $E_F^* \equiv \frac{1}{2} (E_{Fp} + E_{Fn})$ . Ekkor  $s_{\max}$  értéke

<sup>9</sup> Ugyanis a  $K_n n_s = K_p p_s$  az alábbi alakba írható (1. 7. lábjegyzet):

$$\frac{K_p}{K_n} = \frac{n_s}{p_s} = \frac{n_i \exp(u_s)}{n_i \exp(-u_s)} = \exp(2u_s),$$

amelyből

$$\frac{1}{2} \ln \left( \frac{K_p}{K_n} \right) = u_s = u_0.$$

<sup>10</sup> Ugyanis

$$u_s = \frac{q \phi_s}{kT} = \frac{E_F - E_i}{kT}, \quad u_s^* = \frac{q \phi_s^*}{kT} = \frac{E_F^* - E_i}{kT},$$

így

$$u_s - u_s^* = \frac{(E_F - E_i) - (E_F^* - E_i)}{kT} = \frac{E_F - E_F^*}{kT}.$$

Ebből

$$u_s^* = u_s - (u_s - u_s^*) = u_s - \frac{E_F - E_F^*}{kT} = u_0.$$

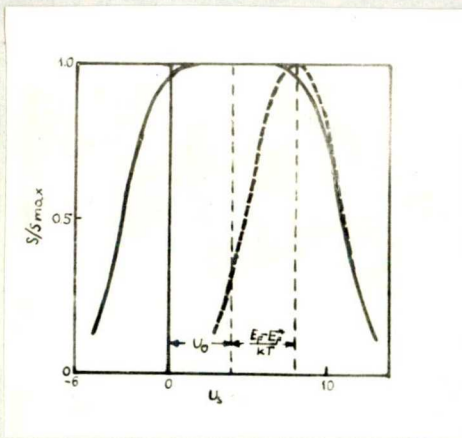


$$S_{\max} = \frac{(K_n K_p)^{1/2} N_t (n_b + p_b)}{2 n_i^* \left\{ (n_i / n_i^*) \cosh \left[ (E_t^f - E_i) / kT - u_0 \right] + 1 \right\}}, \quad (4,13)$$

és

$$\frac{s}{S_{\max}} = \frac{(n_i / n_i^*) \cosh \left[ (E_t^f - E_i) / kT - u_0 \right] + 1}{(n_i / n_i^*) \cosh \left[ (E_t^f - E_i) / kT - u_0 \right] + \cosh (u_s^* - u_0)}, \quad (4,14)$$

tehát a felületi rekombinációs sebesség ismét szimmetri-



9. ábra

kus az  $u_0$ -ra. A 9. ábrán a (4,12) és (4,14) egyenletek alapján szerkesztett  $\frac{s}{s_{\max}}(u_s)$  görbe menetét mutatjuk be n-típusú félvezetőre. (A kihuzott görbe az igen kis gerjesztések, a szaggatott görbe mérsékelt kis gerjesztések esetét mutat-

ja.)

Kísérletileg - téreffektussal - az  $s(u_s)$  függvény méréséből határozhatjuk meg a felületi állapotok azon paramétereit, amelyek a rekombinációs folyamat leírásában szerepelnek:  $u_0$  értékét az elektromos tér hatására bekövetkező felületi vezetőképesség megváltozásából [28],  $u_0$  értékét (ill.  $K_p/K_n$ -t)  $s_{\max}$  helyzetéből,  $|(E_t^f - E_i) / kT - u_0|$ -t vagy a kísérleti eredményeknek a 8. ábrán bemutatott típusú elméleti görbékhez való illesztéséből, vagy pedig itt



nem közölt közelítő kifejezésekből határozhatjuk meg. Az ilyen jellegű mérések egy adott hőmérsékleten azonban nem határozzák meg egyértelműen az  $(E_t^f - E_1)$ -t a (4,10)-ben szereplő cosh-függvények szimmetrikus volta miatt. A kétértelműség megszüntetéséhez egy újabb  $g$  görbére van szükség, amelyet más hőmérsékleten veszünk fel feltételezve, hogy  $u_0(T) = \text{konst.}$  Az  $(E_t^f - E_1)$  meghatározásának egy másik lehetősége  $s_{\max}(T)$  mérése /22/.

#### 4.1. A felületi rekombinációs sebesség néhány mérési módszere

E pontban foglalkozunk azokkal a módszerekkel, amelyek alkalmasak az  $g$  meghatározására. A vizsgálatok célja következtetések levonása a felületi rekombináció kinetikájára vonatkozóan az  $s = s(u_s)$  görbe kísérleti mérése révén. Erre azonban csak az  $u_s$  megváltozásával járó, vagy még kívánatosabb módon annak egyidejű kvantitatív mérésére alkalmas eljárásoknak az  $g$  mérésekkel való kombinációja ad lehetőséget.

Először a fotovezetésen alapuló  $g$  meghatározásokkal foglalkozunk, majd egyéb módszerek ismertetésére térünk ki.

$\alpha$ ) A felületi rekombinációs sebesség mérése stacionárius fotovezetés segítségével. HENISCH és munkatársai /29/ vették fel a felületi rekombinációs sebességnek a stacio-



nárius fotovezetés mérés útján történő meghatározásának lehetőségét. Később BATH és GUTLER /30/, valamint SZUBA-SIEV és munkatársai /30a/ részletesen is kidolgozták a kérdést, és több a kísérleti görbék egyszerű, geometriai analízisen alapuló módszert dolgoztak ki az élettartam ( $\tau$ ), a diffúziós hossz ( $L$ ), a diffúziós állandó ( $D$ ), a kvantumhatásfok ( $\chi$ ), az abszorpciók együttható ( $\kappa$ ) és a felületi rekombinációs sebesség ( $s$ ) mérésére.

A kontinuitási egyenletet integrálva a vastag minta ( $d \gg L$ ) közelítésben (a két szemből fekvő nagy felületen - amelyek közül az egyik van megvilágítva - egyenlő felületi rekombinációs sebességet tételezve fel) a fotovezetéskor fellépő vezetőképesség-változás ( $\delta G_{fv}$ ) a  $\lambda$  hullámhossza fényhez tartozó  $\kappa$  abszorpciók együttható függvénye. Erősen abszorbeálódó fény esetére ( $\kappa d \gg 1$ )

$$\delta G_{fv} = C_1 \left[ 1 + \frac{(s/D) L}{\kappa L + 1} \right],$$

és így  $\kappa L \gg 1$ -re

$$\delta G_{fv} = C_1 \left( 1 + \frac{s}{D} \frac{1}{\kappa} \right),$$

III.  $\kappa L \ll 1$ -re

$$\delta G_{fv} = C_1 \left( 1 + \frac{s}{D} L \right).$$

A  $\kappa L \gg 1$  esetben  $D$  és  $\kappa = \kappa(\lambda)$  ismeretében  $s$  meghatározható, ugyanis a  $\delta G_{fv} = \delta G_{fv}(1/\kappa)$  függvény az  $1/\kappa$ -



-tengelyt  $-a/D$  helyen metszi.

BODÓ /31/ az élettartam és a felületi rekombinációs sebesség mérésére alkalmas módszert ad meg. Az eljárás elméleti alapját a kontinuitási egyenlet alkalmas határfeltételek mellett történő megoldása adja, amely először - általánosan - egy félvezető fél-tér felületén tet-szőlegesen létrehozott stacionárius injekciót vesz figyelembe, majd konkretizálja ezt egy kör alakú fényfolt révén létrehozott töltéshordozó eloszlásra. A kísérletek során a fotofeszültség detektálása a fényfolt középpontjában elhelyezett tűkontaktussal történik. Ha az "igen nagy" sugarú fényfolt által létrehozott hatásra normálják a keletkezett fotofeszültséget, akkor a fellépő fotofeszültség változások - a megoldás-egyenletek, ill. az azok alapján számított elméleti görbék felhasználásával - kiadják  $\tau_p$ -t, ill.  $g$ -et. Ez a módszer nagy  $g$ -ek mérésére a fotojel erős csökkenése miatt nem alkalmas.

Megemlítjük még SEM /32/ eljárását, az un. Goucher-módszer általánosítását. E mérés az un. sötét-folt módszer: a detektáló tűkontaktus körül mérhető átmérőjű kör-árnyékot hoz létre. A felület egyébként egyenletesen van megvilágítva. A kontinuitási egyenlet megfelelő integrálja elsősorban  $D$ , de annak ismeretében  $g$  mérésére is alkalmas.

A stacionárius módszerek alkalmazásánál a kísérleti technika szempontjából hasznos ujtás volt, hogy kidolgoztak olyan eljárásokat, amelyek révén a mérések érzékenysége nagy mértékben fokozható. Az eljárás lényegét



a gerjesztő fény állandó frekvenciájú modulációja képezi (szinuszos vagy impulzusos moduláció) /33/. Ez különösen kis ellenállású minták esetében hasznos, ahol a  $\delta G_{rv}/G_0$  relatív vezetőképesség változás igen kicsi.

$\beta$ ) A felületi rekombinációs sebesség mérése nem stacionárius fotovezetés segítségével. E méréseknél a  $\tau_{eff}$  effektív élettartamnak a fotovezetés relaxációjából történő mérése a közvetlen cél, amelyből a minta geometriájának alkalmas megválasztása esetén egyszerűen lehet  $\mu$ -et számítani. Ha pillanatnyi generálás esetére oldjuk meg a kontinuitási egyenletet, a csapdák hatásától és minden, a differenciálegyenlet linearitását rontó tagtól eltekintve a megoldandó egyenlet /34/:

$$\frac{\partial (\delta n)}{\partial t} = D \operatorname{divgrad} (\delta n) - \frac{\delta n}{\tau} .$$

Ha egyetlen élettartammal ( $\tau_{eff}$ ) akarjuk a lecsengési folyamatot leírni, és elegendő egydimenziós esetre szorítkozni, úgy

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{s}{d} .$$

Két dimenziós esetben a helyzet kissé bonyolultabb /19/.

$\gamma$ ) A felületi rekombinációs sebesség meghatározása fotofeszültség segítségével. Ide sorolhatjuk azokat a mód-



szereket, amelyek a stacionárius térfogati fotoeffektusnak az  $g$  mérésére történő felhasználását teszik lehetővé. Hasonlóan, mint a 4.1. pontban,  $\kappa d \gg 1$  és  $\kappa L \gg 1$  esetén a

$$V_{ff} = C \left( 1 + \frac{s}{D} \frac{1}{\kappa} \right)$$

formula alkalmas  $g$ , ill.  $s/D$  mérésre.

Itt lehet megemlíteni HARTEN és SCHULTZ /35/ által kidolgozott, egy p-n átmeneten (az ellenelektrod egy ohmos kontaktus) történő  $g$  mérésre alkalmas módszert, amelyet egyszerűsített formában MERRING és NEUMAN /36/ alkalmazott. Számításaik szerint a mintán, egyenletes fénybesugárzás hatására átfolyó  $i_s$  rövidzárási áram és  $g$  között az alábbi egyszerű összefüggés adódik:

$$i_s \sim \frac{1}{s + D/L} ,$$

amelyből  $i_s$  mérésével  $g$  meghatározható.

Ehelyütt kellene foglalkozni a mozgó fényfolt módszerrel /37/, /38/, mint az  $g$  meghatározására is alkalmas eljárással, amely egyesíti magában a stacionárius és nem stacionárius módszerek jellemvonásait. Mivel azonban e módszert alkalmaztuk méréseink során, külön pontban ismertetjük azt.

#### 8) Egyéb módszerek a felületi rekombinációs sebesség



mérésére. Először azokkal a kombinált metodikákkal kívánunk foglalkozni, amelyek alkalmasak az  $s = s(u_g)$  meghatározására. A felületi gátmagasság megváltoztatására két eljárás szokásos. Az első lehetőség a környező gázatmoszféra változtatása révén a felületi dipól-réteg kialakításán keresztül eltolni  $u_g$ -t, ez a kvalitatív módszer (a változások érthetően csak kvalitatíve követhetők) /4/, kvantitatív módon egy külső elektromos térrel (téreffektus) lehet  $u_g$ -t megváltoztatni /7/, /22/. E célból a félvezetőt egy sík-kondenzátor egyik fegyverzetének képezik ki, s a felületi vezetőképeség mérési görbéinek az elméleti görbékkel való összehasonlításából  $u_g$  meghatározható /28/.

Az  $s = s(u_g)$  meghatározására a téreffektus valamilyen formáját kombinálják vagy a stacionárius fotovezetéssel (RZSANOV módszere), vagy a fotovezetés lecsengésével (pl. IDTOVCSENKO módszere), vagy az impulzusos injektálás módszerével (MANY módszere).

A legelőnyösebbnek RZSANOV /58/ módszere tűnik, legfőbb előnye ui. az, hogy egyetlen oszcilloszkóp-fotón megkapható a teljes  $s = s(u_g)$  görbe, így e módszer különböző folyamatok hatásának időbeli regisztrálására is alkalmas. A metodika lényege a következő: a téroelektrodák úgy vannak kiképezve, hogy a külső szinuszos feszültség rákapcsolása mellett (azzal egyidőben) - az  $s$  mérése céljából - négyeszőg fényimpulzus is juthat a mintára (pl. áttetsző elektróddal bepárologatott csillám-



lemez). Ennek megfelelően az oszcilloszkóp ernyőjén két, egymás felett elhelyezkedő görbe jelenik meg, a felületi vezetőképesség "világosban" és "sötétben". A külső elektromos tér hatására a vezetőképességváltozás

$$\delta G = I \frac{\ell}{2 d V^2} \delta \varepsilon ,$$

ahol  $I$  a mintán  $V$  feszültség hatására átfolyó áram. A két görbe különbsége (kis intenzitású generálásnál) arányos  $s/d$ -vel. Az arányossági tényező kalibráció útján való meghatározása után  $g$  értéke egyszerűen számítható.

A következő módszert, amelyre kitérünk LITOVCSENKO és SZNITKO /40/ írta le. A mérést Si-on végezték. A mintán két áramkontaktus és két szonda volt, a mérésekhez egy  $\sim 10^{-4}$  sec-os négyesűg fényimpulzusokat adó szektort használtak. A relaxáció (tér hatása esetén) három tartományra oszlott. Egy, a módszerrel nem követhető igen gyors szakasz, továbbá a gyors és lassu relaxáció tartományai. A vizsgálatok során mérték az élettartamot, mint  $u_g$  függvényét, az  $g$  méréséhez azonban bizonyos megkönnyítések voltak szükségesek. Nevezetesen, a térelektród felől  $s_1$ , a fény-oldalon  $s_2$  felületi rekombinációs sebességet tételezve fel, a közöttük lévő kapcsolatot az

$$s_1 = \frac{\frac{2D}{d} \eta \operatorname{tg} 2\eta - s_2}{1 + \frac{d s_2}{2D} \frac{\operatorname{tg} 2\eta}{\eta}} ,$$

összefüggés adja meg, ahol



$$\eta = \frac{d}{2\sqrt{D}} \left( \frac{1}{\tau_{\text{eff}}} - \frac{1}{\tau_b} \right) .$$

Az  $s_2$  értéke tér nélküli esetben meghatározható:  $s_2 = (2D/d) \eta^\circ \text{tg } \eta^\circ$ .

A harmadik módszert, Many eljárását szintén külön tárgyaljuk, ahol az általunk alkalmazott módszerekről szólnunk.

Csak röviden megemlítjük az élettartam mérési módszerek közül az un. Valdes-féle eljárást (amellyel tulajdonképpen a kisebbségi töltéshordozók diffúziós hosszát határozhatjuk meg:  $\tau = L^2/D$ ), és a kétimpulzusos élettartam mérő módszert (a vizsgálandó kristály felületére helyezett tűkontaktuson keresztül többlet kisebbségi töltéshordozókat injektálunk a mintába) /41/.

Röviden utalunk a mágneses ellenállásváltozásra, mint  $g$ -mérési módszerre, amelyet ZSUZE és munkatársai /42/ dolgoztak ki. HULMT /43/ és NILSSON /44/ - HARRICK /45/ javaslata alapján - a szabad töltéshordozók által eredményezett infravörös abszorpció-növekedést használja fel a felületi rekombinációs sebesség mérésére.

Az említett módszereken túlmenően számos eljárás használható még  $g$ -mérésére (pl. infravörös felületi fotovozetés,  $g$ -nek a felületi reflexiók együtthatójából való származtatása, stb.), amelyekre speciális jellegük miatt nem térünk ki.



#### 4.2. A felületi rekombinációs sebesség mérése mozzó fény- folt módszerrel

A mikrojellemzők fotoelektromos úton történő mérésénél a fényenergia révén szabaddá váló töltéshordozók transportja képezi a fellépő jelenség lényegét, és a probléma matematikai megközelítésére a kontinuitási egyenlet alkalmas határfeltételek melletti megoldása szolgál. E megoldás alapján - mivel az a töltéshordozók élettartamát, diffúziós együtthatóját és a felületi rekombinációs sebességet paraméterként tartalmazza - a töltéshordozók koncentrációjával arányos fotofeszültség idő- és hely-függésének mérésével az említett mikrojellemzők kiszámítása (természetesen csak néhány egyszerű, de fontos esetben) lehetségessé válik.

A stacionárius és nem stacionárius módszerek előnyeinek egyesítésére vonatkozó első kísérlet ADAM-tól /37/ származik. Eredményei azonban bizonyos korrekcióra szorúlnak, mert számításaiban figyelmen kívül hagyta a felületi rekombinációval kapcsolatos jelenségeket. A felületi hatásokat is figyelembe vevő első kísérleti módosítás SZOROKIN-tól /46/ származik, aki a diffúziós problémát már a felületi viszonyoknak megfelelő határfeltételek figyelembevételével oldotta meg. A megoldást Fourier-sor alakjában kapta, és az  $g$  mérésére ennek első tagját használta fel. Ily módon elvben számot tud adni a fellépő jelenségekről, de gyakorlatban az eljárása nehezen látszik kielégítőnek a nagymértékű elhanya-



golás miatt. Így indokoltnak látszott a probléma újabb vizsgálata.

$\alpha$ ) A kontinuitási egyenlet integrálja infinitezimálisan rövid ideig tartó generálás esetén /38/. Az említett vizsgálatok kiindulópontját képező kontinuitási egyenlet integráljának zárt alakban való felírása (amely  $c = 0$ -ra, ill.  $s = 0$ -ra a korábban ismert megoldásokba megy át), lehetővé teszi a megoldások  $g$ -függése révén a felületi rekombinációs sebesség mérését.

A (3,19) kontinuitási egyenlet általános alakja olyan félvezetőre, ahol a tilos sávban egyetlen típusú akceptor-nívó  $N_a$  sűrűséggel, egyetlen típusú donor-nívó  $N_d$  sűrűséggel és egyetlen csapdarendszer  $E_t$  mélységben ( $N_t$  sűrűséggel) van jelen a következő alakú:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p^*}{\partial t} &= - \frac{p^* - p_b}{\tau_p} + G_{vt} - R_{tv} + f - \frac{1}{q} \operatorname{div} I_p, \\ \frac{\partial n^*}{\partial t} &= - \frac{n^* - n_b}{\tau_n} + G_{ct} - R_{tc} + f - \frac{1}{q} \operatorname{div} I_n, \end{aligned} \quad (4,15)$$

ahol  $f$  a fény hatására időegység alatt keletkezett töltéshordozó-párok koncentrációja. Ha a rekombinációk mechanizmusát illetően feltételezzük, hogy

$$\tau_p = \tau_n = \tau,$$

továbbá

$$\delta n + \delta n_t = \delta p;$$

és  $\xi = 0$ , akkor (3,14) és (4,15)-ből



$$\frac{\partial(\delta p)}{\partial t} = - \frac{\delta p}{\tau} + f + D_0 \operatorname{divgrad}(\delta p) , \quad (4,16)$$

ahol

$$D_0 = \frac{n_b + p_b}{n_b/D_p + p_b/D_n} \quad (4,17)$$

az un. ambipoláris diffuzivitás. Mint látható  $D_0$  erősen p-típusú anyagra vonatkozóan  $D_n$ -nel, míg erősen n-típusú anyag esetében  $D_p$ -vel helyettesíthető. A (4,16) differenciálegyenlet megoldását n-típusú (csapdákat nem tartalmazó), a  $z \geq 0$  féltérre kitöltő félvezetőre rövid ideig ható kis intenzitású generálás esetén (ha a generáló fény egy infinitezimálisan keskeny, y irányú fénycsíkot létesít az  $x_0, z_0$  helyen) a

$$\begin{aligned} \delta P &\equiv \delta p / (n_b + p_b) , \quad L = (D_0 \tau)^{1/2} \\ X &= x/L , \quad Y = y/L , \quad Z = z/L , \quad \Theta = t/\tau , \\ S &= s/v_d (=s\beta) , \quad v_d = L/\tau , \quad X_s = x_s/L , \quad Z_s = z_s/L \end{aligned}$$

dimenzió nélküli paraméterek bevezetésével, és a

$$D_0 \frac{\partial(\delta p)}{\partial z} = s \delta p \quad \text{ha } z=0 \quad (4,18)$$

határfeltétel figyelembevételével a

$$\frac{\partial(\delta P)}{\partial \Theta} = \operatorname{divgrad}(\delta P) - \delta P , \quad (4,19)$$



$$\frac{\partial(\delta P)}{\partial Z} = S \delta P \quad \text{ha} \quad Z = 0 \quad (4,20)$$

differentiálegyenlet megoldásaként nyerhetjük.

A (4,19) differentiálegyenlet megoldását (amely egyben a (4,20) határfeltételt is kielégíti) a pillanatig tartó, normált erősségű generálás problémájához tartozó Green-függvény<sup>11</sup> szolgáltatja /47/:

$$G(X, Z, \Theta; X_s, Z_s) = (4\pi\Theta)^{-1} \exp \left[ -\Theta - (X - X_s)^2 / 4\Theta \right] \left\{ \exp \left[ -(Z - Z_s)^2 / 4\Theta \right] + \right. \\ \left. + \exp \left[ -(Z + Z_s)^2 / 4\Theta \right] - 2S \int_0^\infty \exp \left[ -S\xi - (Z - Z_s + \xi)^2 / 4\Theta \right] d\xi \right\}. \quad (4,21)$$

$\beta$ ) A kontinuitási egyenlet integrális mozgó fényfolttal történő generálás esetén. Ha a pillanatig ható generálás helyett a szabad töltéshordozókat egy állandó erősségű, az X-irányban egyenletes  $u$  sebességgel mozgó, infinitesimálisan keskeny fénysáv hozza létre, akkor egy, a fényfolthoz rögzített  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$  koordinátarendszerben az állapot stacionárius. A mozgó rendszerbeli stacionárius megoldás (4,21)-ből két lépésben állítha-

<sup>11</sup> Általában a  $G(x, z, t; \xi, \zeta)$  Green-függvény olyan függvény, amely egy  $(\xi, \zeta)$ -beli, pillanatig ható, normált forrás okozta perturbáció  $(x, z)$  pontban észlelt hatásának - a határfeltételt is kielégítő - időbeli lefolyását adja meg.





tó elő: egy koordináta transzformáció útján, és az így transzformált függvényben az időtől való függés kiküszöbölése révén.

Az új koordináta-rendszerben az

$$\bar{x} = x - ct, \quad \bar{y} = y, \quad \bar{z} = z \quad \text{és} \quad \bar{x}_s = \bar{z}_s = 0$$

alapján a dimenzió nélküli koordináták alakja a következő:

$$\bar{X} = X - \frac{c}{L} t = X - \frac{c\tau}{L} \Theta \equiv X - \alpha \Theta, \quad \bar{Y} = Y, \quad \bar{Z} = Z, \quad \bar{X}_s = \bar{Z}_s = 0.$$

Ekkor

$$\bar{G}(X, 0; 0, 0) = \frac{1}{\pi} \exp\left(-\frac{c\beta}{2} \bar{X}\right).$$

$$\int_0^\infty e^{-s\xi} K_1\left[(\bar{X}^2 + \xi^2)^{1/2} \left(1 + \frac{c^2\beta^2}{4}\right)^{1/2}\right] \frac{\xi}{(\bar{X}^2 + \xi^2)^{1/2}} d\xi, \quad (4,22)$$

amennyiben a töltéshordozó - koncentrációt detektáló túlkontaktus  $\bar{Z} = 0$  síkon érinti a félvezetőt. Ez az egyenlet fejezi ki a töltéshordozók eloszlását a mozgó koordináta-rendszerben, mozgó fényfolttal történő injiciálás esetében, és speciális esetként tartalmazza Adam eredményeit is ( $s = 0$ ). A  $\bar{U}(\bar{X}, 0; 0, 0)$  végleges alakja (nagy  $s$ ,  $\bar{X}$ -ok esetén), ha a Green-függvény reprezentációról visszatérünk az eredeti  $\delta p$ -re és  $\bar{x}$  nem nagyon változik, akkor egy arányossági tényező erejéig



$$\delta p \sim \exp \left\{ - \frac{c}{2 D_0} \bar{x} - |\bar{x}| \left[ \left( \frac{c}{2 D_0} \right)^2 + \frac{1}{D_0 \tau} \right]^{1/2} \right\}, \quad (4,23)$$

amely segítségével lehetségessé válik  $D_0$ ,  $\tau$ , ill.  $L$  és  $\mu$  meghatározása, amennyiben a  $\delta p$ -vel arányos fotofeszültség időbeli lefutását mérjük. A kiértékelési eljárás teljesen hasonló ahhoz, amit Adam az  $s = 0$  esetben javasolt. Nevezetesen, ábrázolva a (4,23)-nak megfelelő lefutásu "fotoválaszt"  $\bar{x} = x$ -ot függvényként féllogaritmikus koordinátarendszerben, két egyenes adódik: egy az eredeti görbe forrás előtti ( $1/L_1$ ) és egy a forrás utáni ( $1/L_2$ ) szakaszának megfelelő meredekséggel. Az  $L_1$  és  $L_2$  a  $D_0$ -t, valamint  $\tau$ -t paraméterként tartalmazza:

$$\text{ill.} \quad \frac{1}{L_1} \equiv \left| \frac{\partial \ln \delta p}{\partial \bar{x}} \right| = \frac{c}{2 D_0} + \left[ \left( \frac{c}{2 D_0} \right)^2 + \frac{1}{D_0 \tau} \right]^{1/2}, \quad (4,24)$$

$$\frac{1}{L_2} \equiv \left| \frac{\partial \ln \delta p}{\partial \bar{x}} \right| = - \frac{c}{2 D_0} + \left[ \left( \frac{c}{2 D_0} \right)^2 + \frac{1}{D_0 \tau} \right]^{1/2}.$$

Ezek alapján

$$\tau = \frac{L_2 - L_1}{c}, \quad D_0 = \frac{c}{1/L_1 - 1/L_2}. \quad (4,25)$$

Megjegyezzük, hogy a  $D_0$  meghatározása a

$$\frac{p(-\bar{x})}{p(\bar{x})} = \exp(\bar{x}c/D_0) \quad (4,26)$$

hányados képzése útján is lehetséges.



$\gamma$ ) A felületi rekombinációs sebesség meghatározása. A felületi rekombinációs sebesség méréséhez a pillanatnyi generálásra vonatkozó (4,21) megoldást az álló koordinátarendszerben kell felírni az idő ( $\Theta$ ) függvényében, célszerűen az  $(X_s, 0)$ -ban történő gerjesztésre és az origóban elhelyezett detektor esetére ( $X = Z = 0$ ).

A fényesik  $-\infty$ -től  $x_s = c\beta\Theta$  -ig terjedő mozgásából származó elemi gerjesztések  $\Theta' = \Theta - X_s/c\beta$  nértékű retardálással szuperponálódnak a detektornál /48/:

$$\begin{aligned} G^*(0,0;\Theta) &= \int_{-\infty}^{c\beta\Theta} G(0,0;\Theta - X_s/c\beta; X_s, 0) dX_s = \\ &= \int_0^{\Theta} G(0,0;\Theta'; c\beta(\Theta - \Theta'), 0) d\Theta'. \end{aligned} \quad (4,27)$$

A (4,27) logaritmikus meredeksége, felhasználva  $G(X,Z;\Theta; X_s, Z_s)$  korábban kiszámított (4,21) alakját:<sup>12</sup>

$$L_3(\Theta) = \left| \frac{d \ln G^*(0,0;\Theta)}{d\Theta} \right| = \frac{c^2\beta^2}{2} \left[ 1 - \Theta \frac{I_2(\Theta)}{I_1(\Theta)} \right], \quad (4,28)$$

<sup>12</sup> Megjegyezzük, hogy a (4,27)-ben szereplő integrálok  $s = 0$ -ra, ill.  $s = \infty$ -re zárt alakban megadható:

$$L_{3,0} = \left. \frac{d \ln G^*}{d\Theta} \right|_{s=0} = \frac{c^2\beta^2}{2} \left\{ 1 - \frac{2}{c\beta} \left( 1 + \frac{c^2\beta^2}{4} \right)^{1/2} \frac{K_0 \left[ c\beta\Theta \left( 1 + \frac{c^2\beta^2}{4} \right)^{1/2} \right]}{K_1 \left[ c\beta\Theta \left( 1 + \frac{c^2\beta^2}{4} \right)^{1/2} \right]} \right\}, \quad (4,29)$$

$$L_{3,\infty} = \left. \frac{d \ln G^*}{d\Theta} \right|_{s=\infty} = \frac{c^2\beta^2}{2} \left\{ 1 - \frac{2}{c\beta} \left( 1 + \frac{c^2\beta^2}{4} \right)^{1/2} \frac{K_0 \left[ c\beta\Theta \left( 1 + \frac{c^2\beta^2}{4} \right)^{1/2} \right]}{K_1 \left[ c\beta\Theta \left( 1 + \frac{c^2\beta^2}{4} \right)^{1/2} \right]} \right\} + \frac{2}{\Theta}.$$



ahol

$$I_1(\Theta) = \int_0^{\infty} \frac{1}{\Theta'} \exp \left[ - \left( 1 + \frac{c^2 \beta^2}{4} \right) \Theta' - \frac{c^2 \beta^2 \Theta'^2}{4 \Theta'} \right] \cdot \left\{ 1 - \sqrt{\pi} S \sqrt{\Theta'} e^{S^2 \Theta'} \left[ 1 - \operatorname{erf}(S \sqrt{\Theta'}) \right] \right\} d\Theta',$$

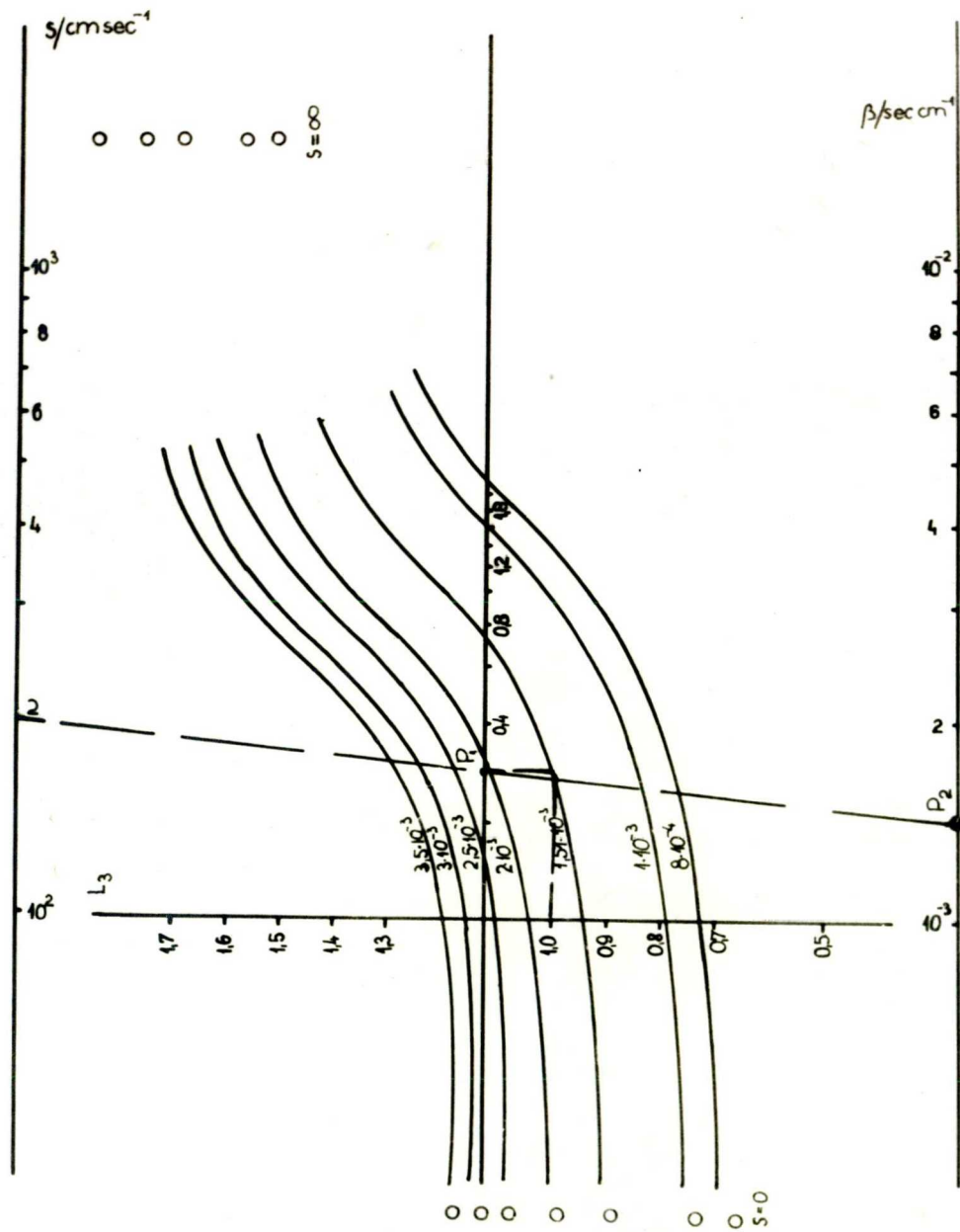
III.

$$I_2(\Theta) = \int_0^{\infty} \frac{1}{(\Theta')^2} \exp \left[ - \left( 1 + \frac{c^2 \beta^2}{4} \right) \Theta' - \frac{c^2 \beta^2 \Theta'^2}{4 \Theta'} \right] \cdot \left\{ 1 - \sqrt{\pi} S \sqrt{\Theta'} e^{S^2 \Theta'} \left[ 1 - \operatorname{erf}(S \sqrt{\Theta'}) \right] \right\} d\Theta'.$$

A (4,23)-ból látható, hogy a  $G^*$  időtől függő megoldás-függvény meredeksége az álló koordinátarendszerben - ellentétben az egyszerűsített (4,24) formulákkal - az  $g$  paramétert impliciten és nem egyszerű szorzótényezőként tartalmazza. Ennek következtében a formula lehetőséget nyújt a paraméter mérésére az elméleti és a kísérleti görbék megfelelő meredekségeinek összehasonlítása révén. Mivel az  $I_1$ ,  $I_2$  integrálok általában csak numerikusan számíthatók ki, célszerűnek látszott  $g$  mérésére egy olyan nomogram megszerkesztése (l. 10. ábra), amely megfelelően választott numerikus értékek figyelembevételével készült ( $\Theta = 1,5$ , azaz  $t = 1,5/\tau$ ;  $c = 600$  cm/sec;  $0 \leq S \leq 10$ , azaz  $0 \leq s \leq 10^4$  cm/sec; valamint  $10^{-4} < \beta < 10^{-1}$  sec/cm), és használatánál a közvetlenül mért  $L_3$ -ból lehet kiindulni.

A nomogram segítségével  $g$  meghatározása a következőképpen történik: a  $\Theta = 1,5$  helyen mért  $L_3$ -ból a  $\beta = (\tau/D_0)^{1/2}$  ismeretében (l. (4,25), (4,26)) a nomo-





10. ábra



gramon ki kell keresni az adott  $\beta$ -hoz tartozó  $L_3(s)$  görbén a kísérleti  $L_3$ -mal megegyező pontot (pl. legyen  $L_3 = 1,0$ ;  $\beta = 1,54 \cdot 10^{-3}$  sec/cm). Ezt a középső tengelyre vetítve kapunk a nomogramon egy  $P_1$  alappontot. A másik,  $P_2$  alappontot a  $\beta$  értéke adja a  $\beta$ -tengelyen. E két ponton átfektetett egyenes és az  $g$ -tengely metszéspontja szolgáltatja  $g$  keresett értékét közvetlenül cm/sec egységben.

A mérés pontosságát - technikailag - a meredekségek leolvasásának és a nomogram hibája határozza meg, a bizonytalanság  $\pm 30$  %-nak becsülhető.

#### 4.3. Impulzus üzemű (Mány) hid-módszer

E módszer a felületi rekombinációs sebesség meghatározását - indirekt uton - az élettartam mérésekből teszi lehetővé. Egy félvezető minta esetén ugyanis a térfogati és a felületi rekombináció együttes hatása következtében a mért effektív élettartam kisebb a térfogati élettartamnál (1. 4.1. pont). Ezt a tényt lehet felhasználni a felületi rekombinációs sebesség mérésére.

Tételezzük fel a következőket:

- a) vizsgáljuk az n-típusú homogén félvezetőben csak a kis (stacionárius és egyenletes) térfogati gerjesztések hatását;
- b) a rekombinációs folyamatot illetően tételezzük fel, hogy:  $\tau_p = \tau_n = \tau$ ;



c) legyen a minta a  $z = \pm d$  irányu vastagságához képest az  $x, y$  irányban végtelen nagy;

d) mindkét felületet jellemezze ugyanazon  $s$  érték.

Ekkor  $\mathcal{L} = \mathcal{L}(z)$ ,  $\delta p_b = \delta p_b(z)$ , következésképpen (3,19)-ből

$$\mathcal{L} - \frac{\delta p_b}{\tau} + D_p \frac{d^2(\delta p_b)}{dz^2} = 0, \quad (4,30)$$

amelynek a

$$-D_p \frac{d(\delta p_b)}{dz} \Big|_{z=\pm d} = \pm s \delta p_b(\pm d) \quad (4,31)$$

határfeltételek melletti megoldása, ha  $L_p = (D_p \tau)^{1/2}$ ,

$$\delta p_b = \mathcal{L} \tau \left[ 1 - \frac{(s/D_p) \cosh(z/L_p)}{(1/L_p) \sinh(d/L_p) + (s/D_p) \cosh(d/L_p)} \right]. \quad (4,32)$$

Ekkor (4,32)-ből

$$\overline{\delta p_b} = \frac{1}{2d} \int_{-d}^d \delta p_b dz \equiv \mathcal{L} \tau_{eff} \quad (4,33)$$

miatt

$$\tau_{eff} = \tau \left[ 1 - \frac{(s L_p / D_p d) \sinh(d/L_p)}{(1/L_p) \sinh(d/L_p) + (s/D_p) \cosh(d/L_p)} \right]. \quad (4,34)$$

A kísérleti munkában a (4,34) kifejezés ezen alakjának használata meglehetősen nehézkes, ezért célszerű az alábbi speciális eseteket vizsgálni:

a) Az  $s$  értéke nagyon nagy: ekkor (4,34) a



$$\tau_{eff} = \tau \left[ 1 - (L_p/d) \tanh(d/L_p) \right] \quad -re$$

egyszerűsödik, és az effektív élettartam  $s$ -től független.

b) Ha  $sL_p/D_p \ll \tanh(d/L_p)$ , akkor

$$\tau_{eff} = \tau \left[ 1 - (sL_p/D_p)(L_p/d) \right].$$

c) Egy további, számunkra fontos egyszerűítési lehetőségét jelent, ha  $d/L_p \ll 1$ , un. "vékony mintáról" van szó. Ekkor ugyanis  $\sinh(d/L_p) \approx d/L_p$ ,  $\cosh(d/L_p) \approx 1$  miatt

$$\tau_{eff} = \tau \left[ 1 - \frac{(sL_p/D_p d)(d/L_p)}{(1/L_p)(d/L_p) + (s/D_p)} \right],$$

és így

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau} + \frac{s}{d} \quad (4,35)$$

$\alpha)$  Az effektív élettartam mérése. Amint már említettük, az effektív élettartam meghatározása célszerűen nem-egyen-súlyi vezetőképesség változásának mérése útján történhet. Tekintsünk egy  $l$  hosszúságu,  $w$  szélességű és  $d$  vastag-ságu,  $l \gg w \gg d$ , mintát. Amennyiben a többlet kisebbségi töltéshordozók  $\overline{\delta p_p}$  átlagsűrűségét a  $\Delta w \cdot \Delta d$  kereszt-metszetben egyenletesnek tekinthetjük; a többlet kisebbségi töltéshordozók összes száma:



$$\delta P_{\text{tot}} = 4 w d \int_0^l \overline{\delta p_b} dx. \quad (4,36)$$

Végkontaktusok nélküli idealizált esetben

$$\delta P_{\text{tot}} = 4 l w d \overline{\delta p_b} \tau_{\text{eff}}, \quad (4,37)$$

amely azonban végkontaktusok esetében is jó közelítést jelent //, ha

$$(\overline{\delta p_b} \tau_{\text{eff}})^{1/2} \ll l, \quad \text{III.} \quad \mu_p \delta p_b \tau_{\text{eff}} \ll l. \quad (4,38)$$

A szál  $\delta G$  vezetőképesség változása  $\delta P_{\text{tot}}$ -tal arányos, ha a fenti feltételezéseken túlmenően fennáll, hogy

$\overline{\delta p_b}$  a szál két végén egyenlő ( $x = 0, x = l$ ), és a végkontaktusok nem egyenirányítók,

azaz ekkor

$$\delta G = q (\mu_n + \mu_p) \delta P_{\text{tot}} / l^2. \quad (4,39)$$

Ha a kisebbségi töltéshordozókat injektáló  $T \gg \tau_{\text{eff}}$  periódussal ismétlődő négyszögimpulzusok hatására létrejövő vezetőképesség-változást vizsgáljuk, és a szál geometriájának alkalmas megválasztásával biztosítjuk (4,38) teljesülését ( $G_0$  esetén  $l \geq 20 \text{ mm}$ ), akkor a vezetőképesség növekedését a

$$\delta G = \delta G_{\infty} (1 - e^{-t/\tau_{\text{eff}}}) , \quad (4,40)$$



csökkenését pedig a

$$\delta G = \delta G_{\infty} e^{-t/\tau_{eff}} \quad (4,41)$$

összefüggésekkel írhatjuk le, ahol  $\delta G_{\infty}$  a stationárius többletvezetőképesség (l. (4,37), (4,39)). A vezetőképesség időbeli változásának méréséből a  $\tau_{eff}$  élettartam a

$$\frac{\delta G(t)}{G_0} = \frac{(b+1)\gamma I \tau_{eff}}{q(n_b + p_b)l_w d} \left[ 1 - \exp(-t/\tau_{eff}) \right] \quad (4,42)$$

összefüggés alapján határozható meg /49/, ahol  $\gamma I/q$  az időegységre eső injektált kisebbségi töltéshordozók száma, és  $b = (\mu_n/\mu_p)$ . Ezek után a  $\tau_{eff}$  élettartam mérésével, továbbá a térfogati élettartam ismeretében s értéke a (4,35) alapján a

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau} + \frac{2s}{d} \quad \text{-ből}$$

egyszerűen számítható.

### 5.8. A germánium felületi rekombinációs sebességére vonatkozó mérések eredményei

Ebben az összefoglaló részben röviden azokról a kísérleti eredményekről kívánunk áttekintést adni, amelyekhez az általunk végzett mérések kapcsolódnak, ill. amelyekhez közel állnak, és elsősorban germánium felületekre vonatkoznak.



### 5.1. A maratási eljárásra és a maratott felületre vonatkozó megállapítások

Ismeretes, hogy a félvezető felületek előkészítésének egyik legfontosabb művelete a felület végső állapotát meghatározó maratási folyamat. Számos szerző foglalkozik e kérdéssel, a félvezető eszközök titkos gyártási technológiái miatt azonban nagyon valószínűnek látszik, hogy a legeredményesebb eljárások nem kerültek publikálásra.

McKELVEY és LONGINI /34/ 12 különböző maratónak a felületi rekombinációs sebességre gyakorolt hatását vizsgáلتa. Méréseiket  $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  méretű n- és p-típusú Ge szálakon végezték. Megállapításaik szerint a legalacsonyabb  $\bar{g}$  értéket a WAg marató eredményezi<sup>13</sup>, és egyben ez biztosítja a legjobb reprodukálhatóságot is ( $\pm 50\%$ -os szórás!) annak ellenére, hogy Ag lerakódást kell feltételezni a felületen. Ezen kívül szuperoxol és  $\text{CF}_4$  maratókkal kaptak még alacsony  $\bar{g}$  értéket. Mérési eredményeiket az I. táblázatban foglaltuk össze. Az n- és p-típusú mintákon azonos felületkezelések mellett sem tudtak közel egyenlő  $\bar{g}$  értékeket elérni. Vizsgálták néhány maratószernek a hatását különböző kristálysíkok ( (100), (110) és (111) ) esetén, kísérletileg azonban nem tudtak korrelációt kimutatni az így mért  $\bar{g}$  értékek és a kristálysíkok orientáció-

---

<sup>13</sup> A maratószernek elnevezését illetően lásd a III. fejezet 6.3. pontját.



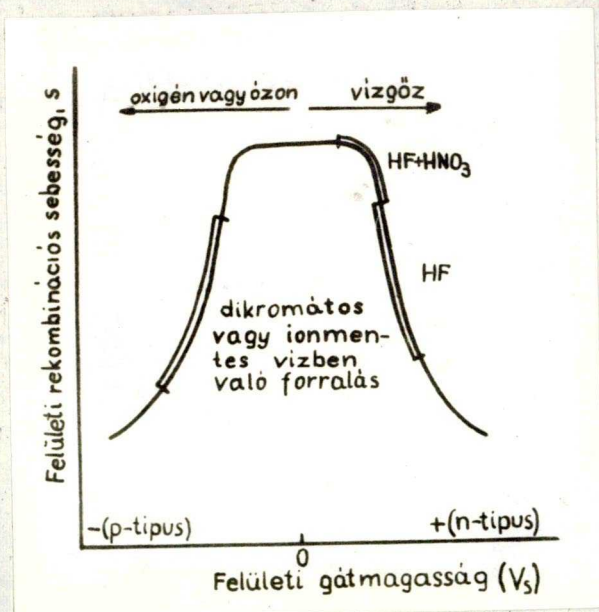
| Marató                 | Marató-<br>szám<br>(perc) | s (cm/sec) |          |
|------------------------|---------------------------|------------|----------|
|                        |                           | n-típus    | p-típus  |
| WAg                    | 2                         | 15-77      | 53-330   |
| CP4                    | 1                         | 50-220     | -        |
| CP4A                   | 2                         | 260-1240   | -        |
| Cu                     | 2                         | 210-1000   | 800-5000 |
| szuperoxol             | 2                         | 18-96      | -        |
| NaOH<br>elektrolitikus | 2                         | 120-960    | -        |

I. táblázat

ja között.

A tapasztalat szerint /23/, /50/ minden olyan felületi kezelés, amely kis felületi rekombinációs sebességet eredményez, a felületet erősen n- vagy p-típusúvá teszi, azaz  $s$  kis értékeihez nagy felületi potenciálját értékek tartoznak. Ezeket a megfigyeléseket támasztják alá BUCK és MCKIN /51/, valamint HARTEN /24/ Si-on végzett vizsgálatai is, akik eredményeik illusztrálására az alábbi (1. 11. ábra) modellt szerkesztették. Kísérleti eredményeikből arra következtettek, hogy a savkeverékekben kezelt (HF) vagy nedves környezet hatásának kitett Si-felületek n-típusúvá, míg a dikromátos, ill. de-ioni- zált vízben forralt vagy oxigén, ózon atmoszférában p-típusúvá váltak. Hasonló eredményekre jutottak PETRUSZEVICS és munkatársai /52/ is. Ezekből a vizsgálatokból azonban





11. ábra

csak annyi következtetést lehet levonni, hogy a HF Si-on a sávrendszert lefelé, a  $K_2Cr_2O_7$  pedig felfelé görbiti.

Pontosabb következtetések levonását teszik lehetővé a reális felületek tulajdonságaival kapcsolat-

ban a tér-effektussal kombinált felületi rekombinációs sebesség mérések. HARNIK és MARGONINSKI /53/ néhány felületi kezelésmód (CP4A marató, koncentrált  $HNO_3$  és ózon) hatását tanulmányozta (110) orientációjú 25 ohm cm-es n-típusú Ge felületen. Megvizsgálták a CP4A marató által létrehozott felületi paraméterek értékeit durván csiszolt (800-as) és polírozott felületeknél (I, II, táblázat). A kétféle mintán az egymást követő azonos kezelések fokozatosan csökkentik a jellemző paraméterek értékeit mindkét esetben a jól maratott felületre jellemző értékekig, azaz a maratás a mechanikai sérülések hatását megszünteti. Vizsgálataik további tárgyát két oxidálószer,  $HNO_3$  és  $O_3$  hatásának vizsgálata képezte CP4A maratóval előkezelte felületeken. Mérési eredményeik szerint a két reagens majdnem ellentétes hatást mutatott annak ellené-



|            | Marató | $(E_0 - E_1) \sqrt{kt}$ | $R_p/R_n$      | $R_0 \times 10^{-11}$<br>$\text{cm}^{-2}$ | $s_{\text{max}}$ |
|------------|--------|-------------------------|----------------|-------------------------------------------|------------------|
| csiszolt   | GP4A   | 1. 10                   | $2 \cdot 10^4$ | 10                                        | 900              |
|            |        | 2. 8,5                  | $8 \cdot 10^3$ | 8                                         | 795              |
|            |        | 3. 6,6                  | $1 \cdot 10^2$ | 1                                         | 446              |
| polírozott | GP4A   | 1. 5,8                  | 36             | 0,9                                       | 264              |
|            |        | 2. 6,2                  | 2400           | 2,4                                       | 260              |
|            |        | 3. 6,2                  | 150            | 1,2                                       | 198              |
|            |        | 4. 5,8                  | 55             | 1,1                                       | 269              |

II. táblázat

re, hogy mindkettő oxidálószer. Ennek magyarázata valószínűleg az, hogy az ózon, mint erős oxidálószer amorf oxidréteget hoz létre, míg a lassabb hatású  $\text{HNO}_3$  tökéletesebb, kristályos oxidréteget eredményez.

A Ge felületeken legáltalánosabban alkalmazott maratószerek által a felületi paraméterek értékeiben létrehozott változásokat - az  $\mu$  méréssel kombinált tér-effektus mérésekkel - többen vizsgálták. Pl. MARGONINSKI /29/ a GP4A marató, a koncentrált  $\text{HNO}_3$  és HF hatásával; WALLIS és WANG /54/ a GP4,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , GPJ és WAG maratók; míg MORRISON /27/ a GP4,  $\text{HNO}_3$ -HF különböző arányu, valamint  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  szennyvezést tartalmazó keverékeivel, oxálsav, HF- $\text{H}_2\text{O}_2$  maratószerek hatásával foglalkozott. A kísérleti eredményekből a következők állapíthatók meg:



a) a fent említett, és általában a Ge felületek esetén szokásosan alkalmazott kémiai maratószerrek hatása a felületi állapotok paramétereire meglepően kicsi, sok esetben a kísérleti pontosság határain belül van;

b) az elektron-lyuk rekombináció akceptor-típusú rekombinációs centrumokon történik ( $K_p/K_n > 1$ ) /7/, /22/ /23/;

c) a tilos sávban két, ill. három állapotrendszer sikerült kimutatni, amelyekből azonban csak egy hatásos a rekombinációban /13/, /25/, /53/ (pl. reális Ge felületeken

$$(E_t - E_i)/kT \sim 3-6, N_t \sim (1-4) \cdot 10^{11}/\text{cm}^2, K_p/K_n \sim 2-30;$$

$$(E_t' - E_i)/kT \sim -1, N_t' \sim (1-10) \cdot 10^{10}/\text{cm}^2; (E_t'' - E_i)/kT > -5;$$

d) a maratószerben vagy az öblítővizben jelenlevő nagyon kis mennyiségű szennyezés (elsősorban réz, antimon, ezüst) számottevően befolyásolja vagy meghatározza a kialakuló felület tulajdonságait, és általában viszonylag alacsony  $\rho$  értéket hoz létre;

e) az olyan maratószer, amely fémionokat (pl. Cu, Ag) vagy nagy mennyiségű  $\text{HNO}_3$ -t tartalmaz, p-típusú felületet eredményez.

Az utóbbi időben újra vizsgálat alá vették a Ge felületekre adszorbeált fémionok hatását. MARGONINSKI és GAVRON /55/ 14 ohm cm-es n-Ge-t ( $\text{CP4A}$ -val,  $\text{HF}$ -fel és  $\text{KOH}$ -val történt maratás és levegőben való hevítés után)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -

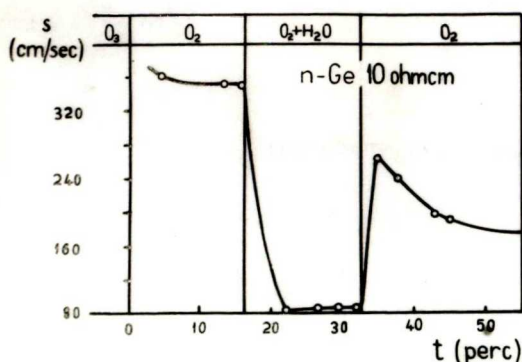


-vel kezelték. Azon korábbi véleménynel szemben, miszerint a  $\text{Cu}^{2+}$  ion a gyors állapotok számát növeli /27/, /56/, a szerzők rámutatnak, hogy a felületi rekombinációt a  $\text{Cu}^{2+}$ -ion csak a lyukbefogás valószínűségének megnövekedése ( $0,08 \div 0,02 \cdot 10^{-7}$ -ről  $0,2 \div 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec}$ -ra) révén befolyásolja. A pontosabb értelmezés szerint a  $\text{Cu}^{2+}$ -ion csupán oly módon hat a már meglévő gyors állapotokra, hogy módosítja azok gerjesztett állapotainak energiáját, és ez jelentkezik a rekombinációs valószínűség megváltozásában is. LITOVCSENKO és munkatársai /57/ többek között megállapították, hogy a maratóból arannyal szennyezett felületen  $\sigma$  értéke ötszörösére növekszik, amely a rekombinációs centrum szerkezetében létrejövő jelentős módosulásoknak tulajdonítható.

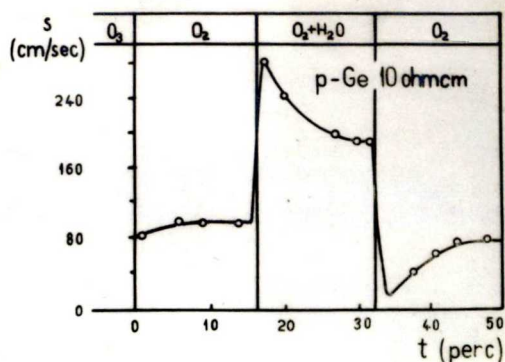
## 5.2. Maratott és különböző gázkörnyezet hatásának kitett felületek viselkedése

Az első munka, amely nem stabilizált felületekre vonatkozó Brattain-Bardeen ciklussal (ózon, száraz és nedves oxigén) kapcsolt felületi rekombinációs mérésekről számol be, STEVENSON és KEYS /21/ nevéhez fűződik. Az n- és p-típusú,  $\text{CF}_4$  maratóval előkezelt Ge felületekre vonatkozó  $\sigma$  mérések eredményeit a 12. ábrán mutatjuk be. Hasonló méréseket végeztek BRATTAIN és BARDEEN /4/, akik a Ge mintákat mérés előtt több hétig szobalevegőn tartot-





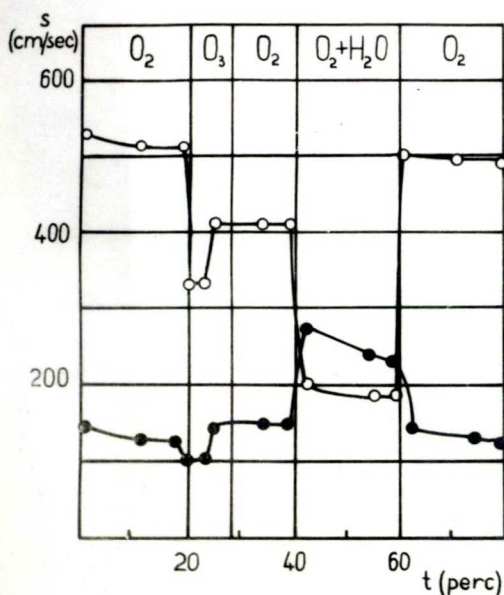
12a ábra



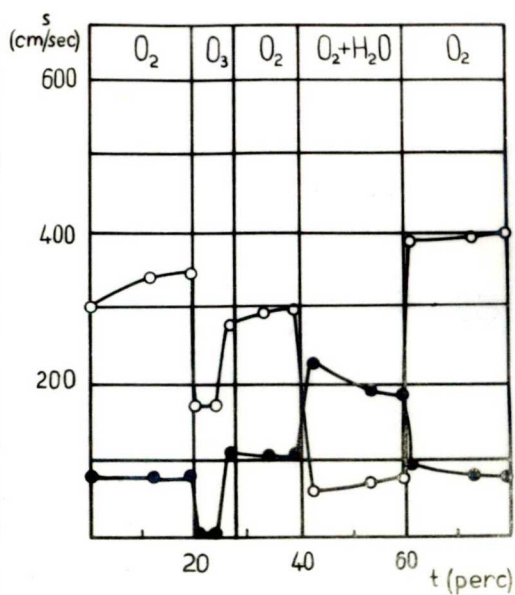
12b ábra

ták (így azok felületén kb. 50 Å vastagságu oxidréteg alakult ki), aminek következtében nem tapasztalták a ilyen értelmű változásait. RZSANOV /39/ ide vonatkozó eredményeit (1. 13. ábra) kissé részletesebben tárgyaljuk. A Ge minta n-típusú, 20 ohm cm-es az a ábrán, és p-típusú 17 ohm cm-es a b ábrán. A körök  $H_2O_2$ -ös, a pontok  $CP_4$ -es maratást jelentenek. A leglényegesebb következtetés, hogy a görbék futása azonos jellegű az n- és p-típusra, és csak a felület megmunkálásától függ - tehát ugyanolyan centrumok alakulnak ki mind az n-Ge, mind a p-Ge felületén. A  $H_2O_2$ -ről kiderült (a hasonló  $\delta G$  görbékét is figyelembe véve), hogy olyan felületet eredményez, amely száraz  $O_2$ -ben közeli intrinszik  $\delta G$ -t ad (független a vezetés típusától). Várható tehát - amint a 13. ábra is mutatja -, hogy erre az esetre ( $H_2O_2$  + száraz  $O_2$ ) a a maximális értékét veszi fel, ha csak a  $K_p$ ,  $K_n$  nem különbözik lényegesen egymástól.  $O_3$ -ban, ill. nedves  $O_2$ -





13a ábra



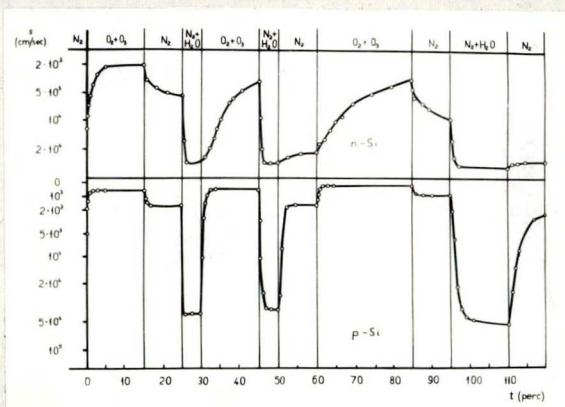
13b ábra

-ben  $g$  csökken, mivel nincs elég elektron, ill. lyuk a felületen, a CP4 sokkal negatívabb felületet ad, következésképpen  $g$  növekedése csak nedves  $O_2$ -ben várható. Anynyi minden esetre látható, hogy a Rzssnov és Stevenson által kapott eredmények ellentmondást tartalmaznak, amelynek valószínű okára saját vizsgálataink során visszatérünk.

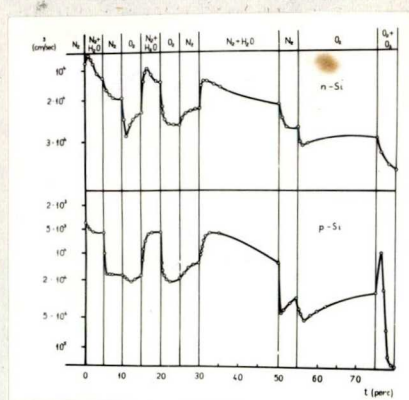
Gáz-ciklussal indukált felületi potenciál változásának vizsgálatával - Si-on - HARTEN /24/ foglalkozott. Mérési módszere az előlapon alkalmazott egyenletes megvilágítás hatására fellépő fotofeszültségnek a vékony Si-lapka hátoldalára ötvüztött p-n-átmenet segítségével történő



mérésén alapul. A 14. ábra mutatja az általa mért  $s$  változását az idő (és környező gáz) függvényében.



14a ábra



14b ábra

Az a, b ábrákon látható, hogy az azonos ciklusok hatása nem egyeztethető össze a 13. ábrán látható Ge esetén kapott eredményekkel. Az alkalmazott gázciklusok különbözősége miatt azonban nehéz összehasonlítást tenni, ill. következtetéseket levonni - a már korábban említett - ellentmondó kísérleti eredményekből. Feltehető, hogy ott a  $\text{CF}_4$ -re, ill.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -re, ugy itt HF-re, ill.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -re igaz, hogy a felület, és vele együtt a felületi potenciál lényegesen negativabbá, ill. pozitívabbá válik, azaz a maratás az első esetben n-típusú, ill. a második esetben p-típusú felületet hoz létre. Általában igaz - és ez a mérési eredményekből is látszik, - hogy Si esetén nagyobb felületi potenciálgát-magasságok szerepelnek, mint Ge esetén.

Felületi rekombinációs sebesség méréssel kombinált tér-effektusos vizsgálatokat maratott n-Ge felületeken, különböző gázkörnyezetekben MANY és GERLICH /23/ (21 ohmcm-



-es (100) orientációju és CP4 maratóval előkezelt), MARGONINSKI és FARNSWORTH /25/ (17 ohm cm-es (111) orientációju és CP4A maratóval előkezelt), HARNIK és MARGONINSKI /53/ (25 ohm cm-es (110) orientációju és CP4A maratóval előkezelt), továbbá MONTGOMERY és BROWN /59/, MORRISON /27/, RZSANOV /60/, stb. végeztek. A mérési eredményekből az alábbi következtetések vonhatók le:

a) szobalevegőről vakuumra ( $\sim 10^{-4}$  torr) való áttérésnél ( $E_t - E_1$ ) általában csökken,  $N_t$  változása nem egyértelmű,  $s_{\max}$  értéke erősen növekszik. A ciklus fordított alkalmazásánál  $N_t$  határozott növekedése figyelhető meg.

b) Vakuum - száraz környezet ciklusoknál  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  és  $H_2$  hatását vizsgálva megállapítható, hogy

$N_2$  a gyors felületi állapotok paramétereit nem befolyásolja, tehát Ge esetén semleges gáznak számít (hatása azonos a vakuum hatásával), így hordozógásként is kiválóan alkalmas;

$O_2$  az  $N_t$ , valamint az  $s_{\max}$  növekedését és kisebb mértékben a  $K_p/K_n$ , és az  $E_t - E_1$  csökkenését okozza;

$O_3$   $N_t$  határozott növekedését,  $K_p/K_n$  csökkenését eredményezi, az  $s_{\max}$  és  $E_t - E_1$  értékeiben nem lehet egyértelmű változást találni;

$H_2$  hasonló hatásu, mint az  $N_2$

c) Vakuum-nedves környezet hatását vizsgálva a szerzők különbséget tesznek rövid és hosszú időtartamu hatás között:



$N_2+H_2O$  hosszú és rövidebb időtartamu hatások egyaránt igen erősen csökkenti  $K_p/K_n$ -t ( $K_p < K_n$ !), azaz az akceptor típusú rekombinációs centrum donor típusúvá válik. Hosszu időtartamu hatás (kb. 8 nap)  $N_t$  és  $E_t - E_i$  növekedését is eredményezi.

$O_2+H_2O$  hasonló hatásu, mint a vizgőz hosszú időtartamon, de itt  $E_t - E_i$  növekedése nagyobb és  $K_p/K_n$  erős csökkenése mellett is  $K_p > K_n$ .

Az itt ismertetett kísérleti eredmények nem minden esetben egyértelműek az egyes szerzőknél. Feltehetően az el-  
lentmondó eredmények magyarázata az eltérő kísérleti kör-  
ülményekben és az alkalmazott minták különböző orientáció-  
jában, ill. maratószerekben keresendő.

### 5.3. Egyéb eredmények

Az előzőekben ismertetett eredményekhez szorosan kap-  
csolódnak a Ge felületén lejátszódó gázadszorpció vizs-  
gálatok. BARNES és HANBURY /61/, valamint LOWE és GARRETT  
/62/ kimutatták, hogy tiszta Ge felületeken adszorbeálódó  
levegő növeli  $\underline{g}$ -et, hasonlóan  $O_2$  is. BURSTEJN /63/ sze-  
rint a lassu O-adszorpció  $GeO_2$ -t eredményez, amely  $\underline{g}$  nö-  
vekedéséhez vezet. RZSANOV és munkatársai /60/ kimutatták,  
hogy  $500^\circ K$ -ig melegítve a mintát  $\underline{g}$  erősen nő, majd csök-  
ken. A maximumnál  $10^{12}/cm^2$  centrum van jelen, a centru-



mok koncentrációjának jellege aktivációszerű, s energiája (0,12-0,2 eV) jól egyezik a víz-adszorpció 4 kcal/mol adszorpció hőjével.

Ehhez kapcsolódik NOVOTOCKIJ-VLASZOV /64/ újabb eredménye, aki megállapította, hogy egyes (pl. a Ge-oxid határon defekt jellegű) centrumok, ha vízmolekulát adszorbeálnak rekombinációs centrummá válnak, de téreffektusnál gyors centrumokként viselkednek.

Igen érdekes vizsgálatokat végeztek LITOVCSENKO és munkatársai /57/: egyenesek mentén (oldalirányban 1 mm-enkénti előtolással) feltérképezték különböző Ge és Si (vékony és vastag) minták felületén mikroellipszometriával, lokális fotofeszültség és téreffektus méréssel az oxidvastagság, a felületi rekombinációs sebesség, a felületi potenciál és a gyors állapotok sűrűségének eloszlását. Többek között megállapították, hogy nagyobb maratási sebességekhez vastagabb oxidréteg tartozik, így ennek segítségével kimutatták, hogy az oxidvastagság és a felületi rekombinációs sebesség között korreláció van. A felületi rekombinációs sebesség oxigén hatására bekövetkező váltakozását L.K. Dumis azáltal értelmezi (l. /57/), hogy a töltéshordozók koncentrációjának növekedése (a felület közelében) neutralizálja a centrumokat. Rámutat, hogy a standard felületi kezelések olyan oxidréteget eredményeznek, amely a felülethez "engedi" az oxigént és a vizet.

Végül röviden a felületi kutatások egyik legfontosabb céljával, a felületek stabilizálásának kérdésével kapcsolat-



ban teszünk néhány megjegyzést. Az ideális passziváló rétegnek az alábbi tulajdonságokkal kell rendelkeznie:

- a) a felületi potenciál ne változzék a legerősebb igénybevételt jelentő körülmények között sem,
- b) a felületi potenciál értéke legyen optimális,
- c) bizonyos félvezető elemek esetében fontos a felületi állapotsűrűség és a felületi rekombinációs sebesség kis értékeire történő beállítása (figyelemmel kell lenni arra, hogy a passziválás befolyásolja ezeket is).

Általában a vastag (erős oxidáló szerekkel maratott vagy hőkezelt; kb. 50 Å-ös) oxidréteggel borított felületek normál atmoszférában stabilak, de ezzel szemben sok esetben kedvezőtlen elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek (pl. nagy  $g$  érték jellemzi azokat). Vékony oxidréteggel és az ezzel általában együtt járó alacsony felületi rekombinációs sebességgel rendelkező felületek - amelyeket többek között PETERSON és BALK /65/, ELLIS /66/, valamint MORRISON /27/ vizsgált - csak rövid idejű, legfeljebb néhány napos stabilitást mutatnak, lényegében instabilak.



### III. KISÉRLETI VIZSGÁLATOK, MÉRÉSI EREDMÉNYEK

#### 6.8. A minták előkészítése

A vizsgálataink céljaira alkalmas, hasáb, ill. korong alakú, a két nagyobb felületükön polírozott Ge egykristály mintákat az EIVRt bocsátotta rendelkezésünkre. Ezek 0,8-1; 8-10 és 20-25 ohm cm fajlagos ellenállású, (111) orientációjú n-Ge-ből készültek a szükséges méretben és alakban.

Méréseink megkívánták, hogy majdnem minden esetben mechanikailag polírozott felületről induljunk ki. Mivel korlátlan számban nem állt rendelkezésünkre ilyen felületű minta, a megfelelő előkészítési műveleteket magunk végeztük el.

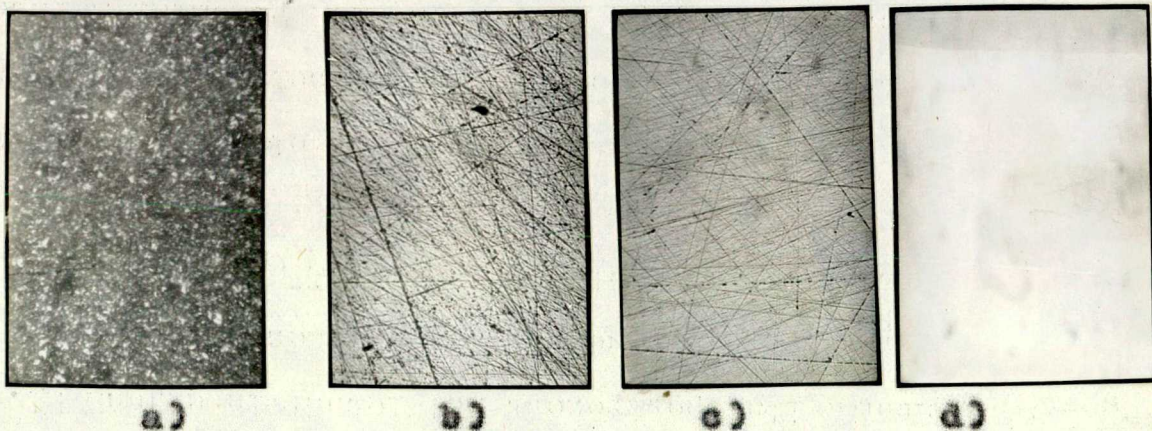
A mérésekhez alkalmas minták előkészítése három műveletből állt: 1) mechanikai csiszolás és polírozás, 2) kontaktus készítés, 3) kémiai és elektrokémiai maratás. Az egyes műveleteket az alábbiakban ismertetjük.

#### 6.1. A mechanikai megmunkálás

Első lépésben a minták felületeit 1-, 0- és 00-finomságú csiszolópapírok valamelyikén simítottuk, majd ezt követően 320-as finomságú ( $45 \mu$  szemcseméretű) SiC desztillált vizes szuszpenziójával (vastag üveglapon) finomítottuk tovább. Ezáltal a minták felületein lévő mélyebb sérüléseket tüntettük el. Az így előállított felületen végeztük el a

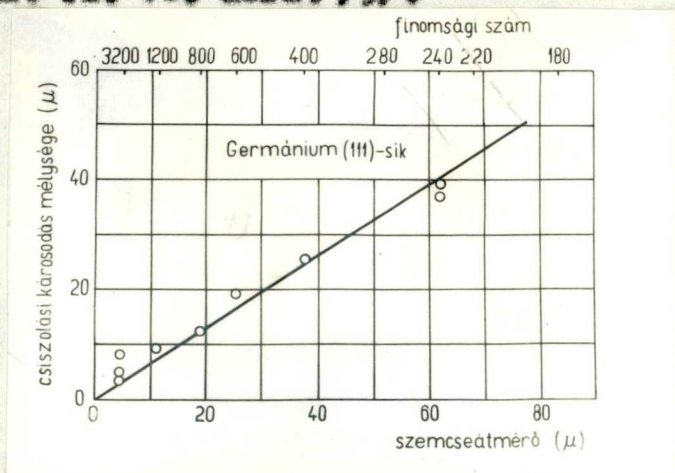


négyszondás vezetőképesség méréseket. Ezután egy mechanikus polírozási sorozat következett, amelyet növekvő finomságu (45, 25, 20, 12 és  $5\ \mu$  szemcseméretű) csiszolópor vizes szuszpenziójával átítatott, vastag üveglapra kifeszített, selyem (vagy posztó) anyagon végeztünk. A művelet egyes fázisait mikroszkóppal  $\times 125$ -szűrő nagyítás mellett - ellenőriztük (l. 15. ábra: a) üveglapon simított, b) 320-as, c) 800-as és d) 3200-as finomságu SiC-dal polírozott felület).



15. ábra

A leírt módon készült felület már teljesen sík és karcoktól mentes, a további kémiai kezelések céljára alkalmassá vált (l. 16. ábra) /5/.



16. ábra



## 6.2. Kontaktus-készítés

A mozgó fényfolt módszer korong alakú, egyik teljes felületén ohmos kontaktussal ellátott mintát követelt meg. Ennek elkészítése következőképpen történt: a minta egyik lapját durván megcsiszoltuk, majd kb. 30 sec-ig CP4A-ban marattuk. Ezt követően nagy tisztaságú (99,999 %) ónnal való forrasztással rögzítettük a mintát az alapkontaktusként szereplő tartórudra. Az így készített kontaktusok a mérések céljaira teljes mértékben megfelelőeknek (gyakorlatilag ohmosnak) bizonyultak.

Sok problémát okozott az impulzus üzemű (Many)-híd módszerhez alkalmas minták ( $20 \times 6 \times 0,4 \text{ mm}^3$  szálak) végkontaktusainak elkészítése. Ezeknek ugyanis az alábbi két követelménynek kellett eleget tenniük (1. 4.3.a pont):

- a) az egyik kontaktusnak alacsony injekciós aránnyal bíró injektáló kontaktusnak kell lennie (gyakorlatilag majdnem ohmos), amelynek egyúttal a kontaktus-ellenállása igen kicsiny;
- b) a másik kontaktus teljesen ohmos és hasonlóan kis kontaktus-ellenállású.

A nagy számú próbakísérlet (kontaktuskészítés forrasztással, kályhában való ötvöztetéssel különböző hőmérsékleteken, különböző felfűtési és temperálási időkkel, különböző előkészítő maratással stb.) során kidolgoztunk egy olyan eljárást, amely egyszerűsége mellett jól alkalmazható a viszonylag nagy fajlagos ellenállású (18-27 ohm cm) n-Ge min-

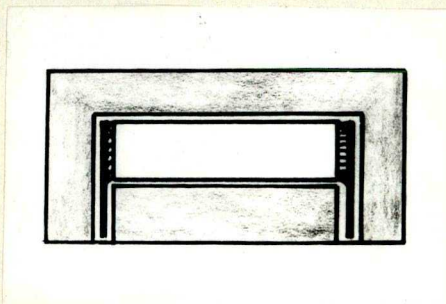


ták esetén, és megfelelő reprodukálhatóságot is biztosít. Az eljárás menete a következő:

a) a mindkét oldalukon polirozott szál alakú mintákat széntetraklorid fürdőben gondosan zsirtalanítottuk, majd

b) a minták csiszolt végeit (esetenként az egész mintát) 30-45 sec-ig CP4A-val maratottuk, és ezt követően

c) közvetlenül a maratás befejezése után a mintákat kiizzított grafitkazettába helyeztük. A minták mellé zsirtalanított és oxidmentesített, kb.  $6 \times 1 \times 1$  mm<sup>3</sup> indium (99,9 %), ill. ón (99,999 %) darabkákat, és kb. 0,33 mm átmérőjű mangán-nikkel drótot tettünk a 17. ábrán látható elrendezésben.



17. ábra

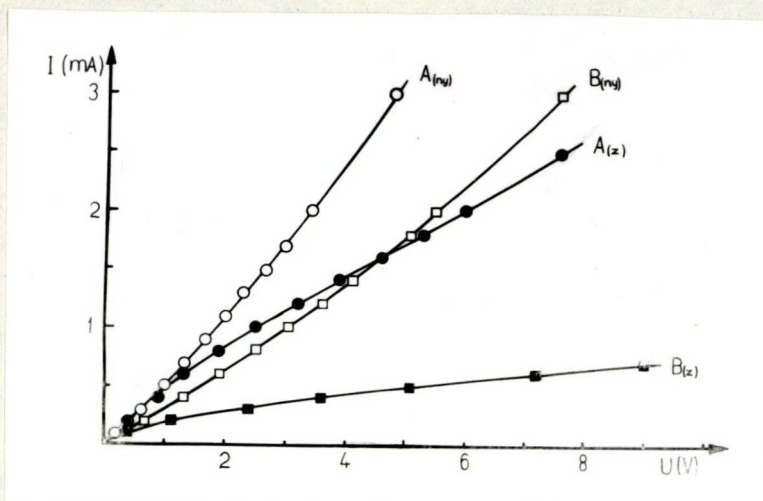
A "nyomó-fedővel" ellátott kazettát ötvözött kályhába helyeztük, és a kályha felfűtése előtt 20 percig száraz H<sub>2</sub> áramban tartottuk;

d) a kontaktusokat 400°C-on, H<sub>2</sub> áramban készítettük, a felfűtési idő 8-10 perc, a temperálás

10-15 perc, a lehűtési idő 20-30 perc volt. A hőmérsékletet kétpontos Fe-Ko termoelemmel mértük.

Az így készített - mérésekre alkalmas - minták feszültség-áram karakterisztikája közel szimmetrikus (1. 18. ábra: A<sub>ny</sub>, A<sub>z</sub>) abban a feszültség (1-2 V), ill. áram tartományban, ahol a híd a legmegfelelőbben működik. Ugyan a leírt eljárással készített, de méréseinkhez nem megfelelő kontaktussal rendelkező minta feszültségáram karakterisztikáját - A-val való összehasonlítás céljából - a B görbe kép-





18. ábra

viseli. (Mint az ábráról látható, egy "tulságosan jó" dióda karakterisztikájának felel meg.)

Az injekáló kontaktust

magában a hidban (1. 7.2. pont; 22. ábra) ellenőriztük, a kontaktus ellenállás minimális voltáról pedig négytűs ellenállásmérő módszerrel győződünk meg (1. 7.3. pont).

### 6.3. Kémiai és elektrokémiai maratás

A félvezető kutatásban, a félvezető eszközök gyártástechnológiájában (kontaktus készítés, ötvöztetés, stb.) és azok jóságában (pl. tranzisztorok visszaforgatása, áramerősítése, stabilizálása) a külső felületek állapota és tulajdonságai alapvetően fontos tényezők. A kívánt célnak megfelelő tulajdonságú felületeket rendszerint kémiai (vagy elektrokémiai) maratással állítják elő. A maratószer alkalmazásának célja különböző:

- a) a felületi szennyezések eltávolítása,
- b) a mechanikai megmunkálás során deformálódott felületi rétegnek, az ún. roncsolt rétegnek - a polírozott fe-



lület finomságának megővése mellett való - eltávolítás,

c) a kívánt tulajdonságoknak eleget tevő stabil felület előállítása (pl. vékony oxidréteg, alacsony felületi rekombinációs sebesség, ötvözésre kerülő mintáknál megfelelő "nedvesítési" tulajdonságú felület létrehozása, stb.),

d) szabályozott anyageltávolítás (pl. vékony minták előállítása, vagy csak adott helyen, adott cél érdekében történő maratás),

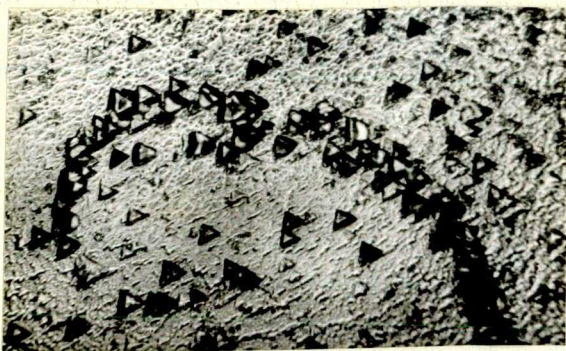
e) strukturális maratószer használata esetén kristályorientáció meghatározás, diszlokációk "elhívása", stb.

A félvezető felületek kémiai maratása lényegében irreverzibilis oldás: a maratott felületen az adott kristályos anyagtól és az oldószertől függően különböző kristálylapok jelennek meg. A különböző alakzatok létrejöttét a marási sebesség orientáció-függése magyarázza. A gyakorlatban többnyire sík felületeket maratunk. Ezek - a megmunkálás minőségétől függően - rendszerint néhány mikron mélységű egyenetlenségeket tartalmaznak (l. 16. ábra; az ábra megmutatja, hogy a polírozás során keletkezett harcok, gödrök átlagos mélysége hogyan változik az alkalmazott polírozószer szemcsenagyságával), mikroszkóposan konkáv és konvex felületrészekből tevődnek össze. A maratás után kialakuló formák tehát egyértelmű kapcsolatban állnak a különböző irányokba ható marási sebességgel.

A különféle maratószeresek specifikus, jellemző marási képet adnak, ami arra mutat, hogy a különféle indexű si-



kokra vonatkozó oldási sebességek aránya a marató oldatok összetételével együtt változik, és különbözően előkezelt felületeknél legfeljebb az oldássebességek tendenciájának állandóságáról lehet beszélni. Vannak olyan maratók is, amelyek közelítőleg orientáció független sebességgel marnak, ilyen pl. a GP4, GPJ, stb. - ezeket éppen e tulajdonságuk miatt kémiai polírozásra is használják. A marási kép kialakulására a felületi egyenetlenségek (pl. karcok) mellett a rácsszerkezet felülethez közeli részének strukturális hibái, és a véletlenszerű felületi szennyezések is hatnak. Így pl. a diszlokáció vonalak "kilépési pontjaiban" egyes maratószerkek gyorsabban oldják a kristályt, mint a felület többi részén, így jönnek létre a diszlokációnak megfelelő jellegzetes marási formák. Példaként bemutatunk (l. 19. ábra)



19. ábra

egy "spirális" diszlokációt, amelyet 25 ohm cm-es n-Ge-on WAg maratóval "hivtunk" elő. Ge esetén általában csak az (111) és (100) síkokon, ill. az azokhoz közel eső orientációjú felülete-

teken (azaz a legkisebb oldássebességű lapokon) sikerült csak a diszlokációk előhívása /5/, ami arra mutat, hogy a diszlokációknál jelentkező oldássebesség-növekedés viszonylag csekély.

Mikroszkóposan vizsgált maratási képekből egyes ese-

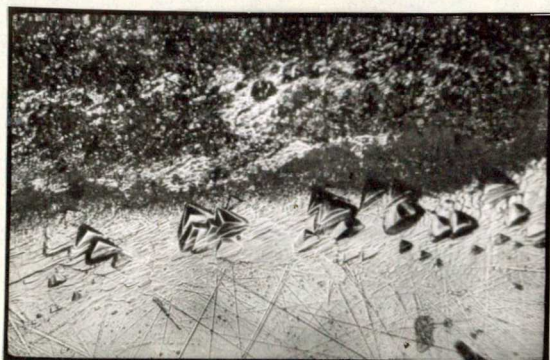


tekben meg lehet állapítani a képződött apró kristálylapok relatív helyzetét pl. (111)-Ge felület esetén (l. 19. ábra és Függelék I. táblázat) jól felismerhetők az oktaéder-, (100) felületnél a kockalapok. A felületi ábrákra vonatkozó hasonló megfigyelésekről GEIST és PREUSS /67/ számol be.

$\alpha$ ) A méréseink során alkalmazott maratószeresek. A kémiai maratószeresekben két alapvető alkotórészt szokás megkülönböztetni: egy oxidálóanyagot ( $\text{HNO}_3$  vagy  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) és a germánium-oxidot oldó savakat ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  és  $\text{HF}$ ); lúgokat ( $\text{NaOH}$  vagy  $\text{KOH}$ ) és komplexképzőket /5/, /7/, /68/. A Ge oldása oxidációs folyamat útján megy végbe, onélkül maratás (oldás) nem lehetséges.

Ge és Si esetében használatos legfontosabb maratószeresek oldási sebessége  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  cm/sec között mozog az alkalmazott maratószerstől és annak hőmérsékletétől függően. A maratószerhez adott kis mennyiségű halogén szennyezés növeli az oldási sebességet. A mechanikailag polírozott felületeknél az oldási sebesség közvetlenül a maratás megkezdése után a legnagyobb (a roncsolt felületi réteg oldása), és egy, a felületre jellegzetes értékre csökken. Csak mint érdekességet jegyezzük meg, hogy megfigyeléseink szerint a marási sebesség valószínűleg függ a felületre ható mechanikai nyomástól, nevezetesen - mikroszkópos felvételek alapján (l. 20. ábra) - a nyomás növekedésével a marási sebesség fokozódik.





20. ábra

Az alábbiakban azon maratószerke ismertetésére térünk ki, amelyeket vizsgálatainkhoz használtunk. Az összetételeken kívül a maratószerke legfontosabb tulajdonságait is közöljük /68/. (Az egyes komponensek előtti számok a térfogat-viszonyokra utalnak.)

GPJ marató

5 HF  
10  $\text{HNO}_3$   
11  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
0,3  $\text{J}_2$

(111) és (100) felületek polírozására és maratására; ajánlott maratási idő ~ 4 perc.

GP4 marató

15 HF  
25  $\text{HNO}_3$   
15  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
0,3  $\text{Br}_2$

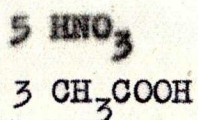
(111) és (100) felületek polírozására ( > 2 perc ) és maratására ( ~ 1,5 perc ), valamint éles p-n-átmenetek kimutatására.

GP4A marató

3 HF

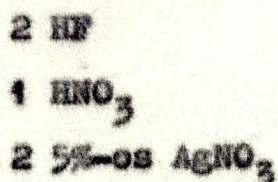
Hasonló hatása a GP4-hez, kémiailag





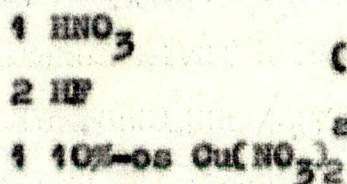
tiszta felületet ad. Helegen használandó ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) 2-3 perces maratási idő mellett.

#### WAg marató



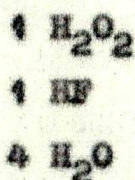
(111) síkok maratására ( $\sim 1$  perc) és orientáció meghatározásra. A visszamaradt Ag lerakódást cianidos fürdőben lehet eltávolítani.

#### 1-es (Cu) marató



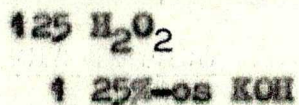
(111) felületek maratása, 1-2 perc ajánlott maratási idővel.

#### Szuperoxol marató



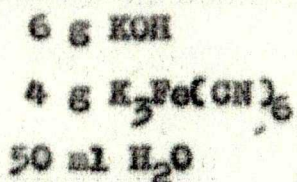
(111) és (100) felületek maratására (1-3 perc). Polírozott felületeket lassan támadja meg.

#### Lugas peroxid marató



Ajánlott maratási idő  $\sim 10$  perc forralás közben. Szokás szabályozott anyageltávolításra használni.

#### Ferricianidos marató



(111) felületek maratására (1-2 perces forralás), és  $\Delta$  alapu görök kimutatására, ill. matt felület előállítására ajánlott.



A fenti receptek egyes alkotórészei p.a. tisztaságu, Mexk gyártmányu vegyszerek voltak, a  $\text{HNO}_3$ -at 70 %-os, a  $\text{HF}$ -ot 50 %-os, a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ot 30 %-os formában használtuk.

Itt kívánunk az előzőekben már említett kémiai polírozásról szólni, amely lényegében maratási folyamat, azaz a maratószer az azon tulajdonságán alapul, hogy az érdességeket sokkal gyorsabban támadják meg, mint azok környezetét, így a maratásnak kitett felület egyre inkább egységes, egyenetlenségektől mentes felületté válik. Előnye az, hogy a polírozás időtartama lényegesen lerövidül és egyuttal a maratási folyamat is végrehajtható. Hátránya abban jelentkezik, hogy csupán kis felületrészek megmunkálására alkalmas.

A polírozás és maratás egy másik lehetősége az elektrolitikus oldás. A kémiai maratástól abban különbözik, hogy alkalmasan választott elektrolit oldatban áram hatására a felületi atomok leoldódnak, tehát lényegileg a kristály anódos oldódása jön létre /5/, /68/, /69/. Vizsgálatainknál ilyen célra 40 (elektrolitikus I.), ill. 44 pH-ju (elektrolitikus II.) NaOH elektrolitet használtunk, 40 mA/cm<sup>2</sup> áramsűrűség mellett.

β) A maratás végrehajtása. A maratás megkezdése előtt a mintákat kétszer desztillált vízben gondosan mostuk, majd ezt követően széntetrakloridban zsirtalanítottuk. A zsirtalanítási művelet után a kontaktusokat - a leoldódás vagy



átalakulás elkerülése céljából - parafinnal vagy piceinnel vontuk be, ezeket ugyanis a marató oldatok nem támadják meg.

A maratást - a lugos peroxid marató kivételével - 23-25°C-on végeztük úgy, hogy a marató oldat állandó áramoltatása mellett a mintát a művelet teljes ideje alatt befedte.

A maratás befejezése minden esetben - a kialakuló felületi oxidréteg homogenitásának biztosítása céljából - folyamatos, kétszer desztillált vizes kihígítással történt. A művelet közben ügyeltünk arra, hogy a minta felülete mindaddig ne érintkezzék levegővel, amíg a maratószer teljes egészében el nem távolítottuk. A mintákon visszamaradt vízcseppeket szűrőpapírral itattuk fel.

### 7.3. A mérőberendezés leírása

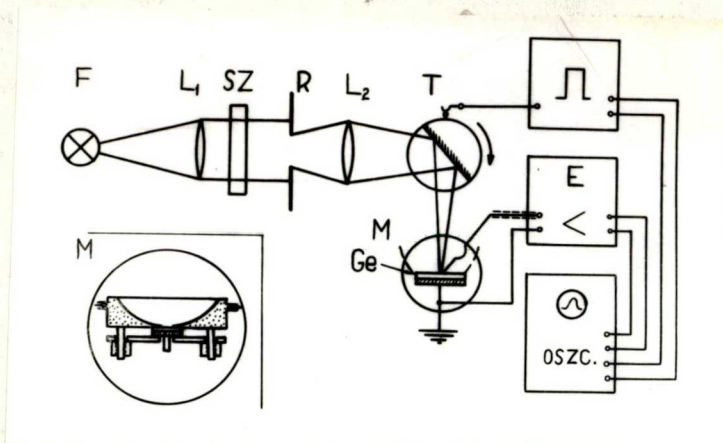
#### 7.1. A mozgó fényfolt módszerhez használt kísérleti berendezés

A méréseinkhez 7-10 mm átmérőjű, kb. 2 mm vastagságú korong alakú mintákat használtunk, amelyeket egy polietilénnel "bélelt", ultratermosztáttal temperált (H) mérőedény aljára szorítottunk fel (l. 21. ábra). A minta mérőedény felőli oldala polírozott, a másik ohmosan kon-



taktirozott volt.

A mérőberendezés elvi rajzát a 21. ábrán mutatjuk be. Fényforrásként (F) XBO 500-as Xe lámpát alkalmaztunk,



21. ábra

amelynek fényét  
- 57 g/l kon-  
centrációju, 10  
mm vastag,  $\text{CuSO}_4$   
hőszűrő oldat  
(SZ) után elhe-  
lyezett - kon-  
denzorlencsével

párhuzamosítottuk, és a (R) részre vetítettük. A rést egy háromfázisú szinkronmotor tengelyére erősített első felületű (T) tükör közbeiktatásával képeztük le a mintának a mérőedényben lévő szabad felületére. A 0,1-0,2 mm szélességűnek választott fénycsík kívánt futási sebességét (méréseinknél  $c = 600 \text{ cm/sec}$ ) a szinkron motor (n) fordulatszámának ismeretében a kristály és a tükör (r) távolságának változtatásával egyszerűen a  $c = 4\pi rn$  összefüggés alapján állítottuk be. A detektáló (W) tükorkontaktust elektrolitikusan hegyezett, 0,3 mm átmérőjű wolfram drótból készítettük; mozgatását és a kristályra való óvatos ráhelyezését egy Zeiss-féle mikromanipulátor segítségével végeztük. A keletkezett fotojel a (E) szélessávú erősítőn keresztül jutott egy KMG 1548/B típusú időmérő oszcilloszkópra. Ez lehetővé tette az időtengely közvetlen kalibrá-



lását az ernyő elé helyezett skála segítségével, és annak a fotojellel együtt történő fényképezését.

Az oszcilloszkópon lefényképezett jeleket felnagyítás után mm-papírra rajzoltuk. Célszerűségi okokból (l. 4.2. pont)  $D_0$ , ill.  $\tau$  meghatározásához a vízszintes tengely beosztását úgy választottuk meg, hogy  $\bar{x} = x - ct = 1$  legyen,  $g$  meghatározásához pedig az előző lépésben meghatározott  $\tau$ -t tekintettük egységként.  $D_0$  és  $\tau$  meghatározását egy adott fajlagos ellenállású mintára a (4,25), (4,26) összefüggések alapján  $s \rightarrow 0$  esetben végeztük el. Ezt egymás utáni fokozatos maratásokkal kísérletileg is igyekeztünk elérni, ill. a nyert eredményekből extrapolálva határoztuk meg a két paramétert. A  $D_0$  és  $\tau$  ismeretében  $g$  meghatározását a 4.2. pontban leírt módon a 10. ábrán bemutatott nomogram segítségével végeztük.

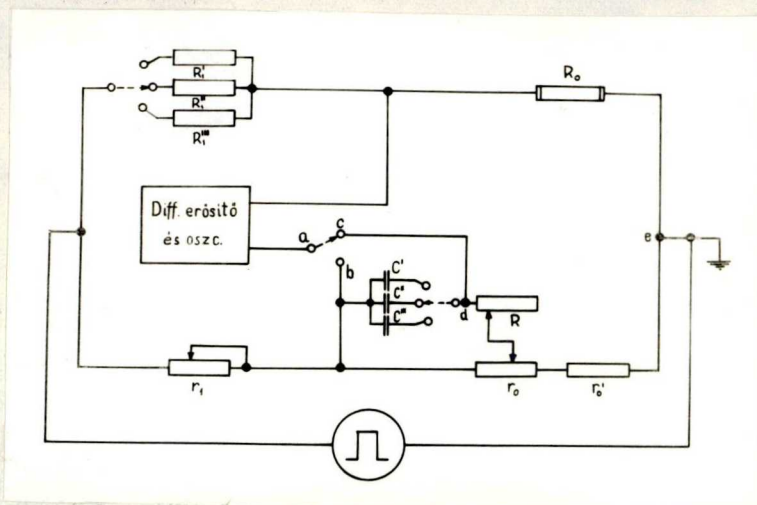
A mérés pontosságát meghatározó tényezők az alábbiakban foglalhatók össze: a fénycsik futási sebességének pontossága  $\pm 5\%$ , a tükkontaktus árnyékoló hatása, továbbá a fotojel fel-, ill. lefutó ágából szerkesztett meredekség és annak leolvasási hibája  $\pm 15\%$ , a nomogram szerkesztési és leolvasási hibája  $\pm 10\%$ -nak vehető, amely végeredményében max.  $\pm 30\%$  bizonytalanságot jelent.

## 7.2. Az impulzus üzemi (Many)-hid módszerhez használt kísérleti berendezés

Az alábbiakban ismertetett, a mozgó fényfolt módszer



kontrollálására és a gáz-ciklusok esetén fellépő felületi potenciál változások vizsgálatára alkalmazott kísér-



22. ábra

leti technika, egyszerűségénél fogva gyors, pontos mérések végrehajtását teszi lehetővé az egyszerű geometriájú -  $20 \times 6 \times 0,4 \text{ mm}^3$  - szálak esetén.

A kísérleti elrendezés elvi rajza a 22. ábrán látható. Ez, az effektív élettartam mérésére alkalmas összeállítás, végeredményében egy ellenállás mérésén alapuló, Wheatstone-hidas null-módszer, amely egyszerűsége mellett nagy érzékenységgel is rendelkezik. A híd jobb oldali felső ágát az  $R_0$  ellenállású Ge-szál képezi, amelynek egyik végére ohmos, a másik végére enyhén injektáló kontaktust készítettünk. Így a szálban az injektáló kontaktuson keresztül egy rövid ( $\sim 10^{-3}$  sec) ideig tartó impulzussal kisebbségi töltéshordozókat juttattunk, amelyek egy része rekombinálódik, a többi pedig a "húzó tér" hatására  $\tau_t$  átfutási idővel a végkontaktuson eltávozik (1. 4.3. pont).

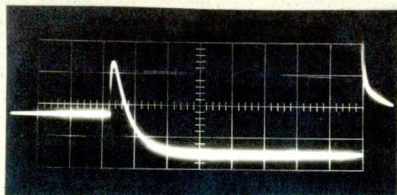
A kísérleti összeállításban EMG 1154 típusú impulzusgenerátort használtunk, és annak érdekében, hogy az impulzus generátor áramgenerátorként működjék, az  $R_1$  értékét úgy választottuk meg, hogy  $R_1 \gg R_0$  legyen. Ekkor Ohm-tör-



vénye alapján

$$\frac{\delta G(t)}{G_0} = - \frac{\delta V(t)}{V_0} ,$$

ahol  $V_0$  a szál sarkain mért feszültség  $t = 0$  időpillanatban, azaz az impulzus kezdetén. Ha az  $r_1$  ellenállás változtatásával kiegyensúlyozzuk a hidat a szál kezdeti  $R_0$  értékére, azaz a  $t = 0$  időpillanatnak megfelelő ellenállásértékre az a és b pontok között, akkor  $t > 0$  időben a szál ellenállásának (ill. vezetőképességének) változása következtében a feszültségesés a szálon egy kiegyensúlyozatlan jel alakjában jelentkezik (1. 23. ábra). Mivel ez



23. ábra

a feszültség változás exponenciális (1. (4,42)-t), a hid b és d pontjai közé beiktatott RC-taggal el tudjuk érni, hogy a jobb alsó

ágban és a jobb felsőben azonos jelet hozunk létre ( $R \gg r_0$ !). Ha  $t = 0$  időpillanatban a hid ohmikus kiegyensúlyozása esetén c és e között a feszültséghülönbség  $V_0$  és  $\delta v(t)$  ennek az időbeni csökkenése, akkor

$$- \frac{\delta v(t)}{V_0} = \frac{\delta r}{r_0} \left[ 1 - \exp(-t/RC) \right] .$$

Ha a szálon és az RC tagon megjelenő feszültség-jelet differenciálerősítőn keresztül az oszcilloszkópra visszük (méréseinknél EMG-1546 típusu oszcilloszkópot EMG-1589-U-3 plug-in egységgel használtunk), akkor az R és C, ill.



$\delta r/r_0$  megfelelő beállításával elérhetjük, hogy az  $g$  és  $g$  pontok között az áramimpulzus teljes időtartama alatt (azaz  $t$ -nek minden  $\tau_t$  -nél kisebb értékeire) teljes egyensúlyt kapjunk, amit az oszcilloszkópon egy vízszintes vonal megjelenése mutat. A kisebbségi töltéshordozók élettartamát ekkor (4,42) alapján egyszerűen a  $\tau_{\text{off}} = RC$  összefüggés alapján kapjuk meg.

A  $\tau_{\text{off}}$  élettartam ismeretében  $g$  értékét a (4,35) formula alapján a

$$s = \frac{d}{2RC}$$

összefüggésből számíthatjuk ( $d$  a minta vastagsága), ha az  $1/\tau_b$  tagot elhanyagoljuk. Ezt az teszi indokolttá, hogy a nagy felület/térfogat arány miatt elsősorban felületi rekombinációs sebesség a domináló, azaz  $\tau_b \gg \tau_s$ , ahol  $\tau_s$  a felületi élettartam.

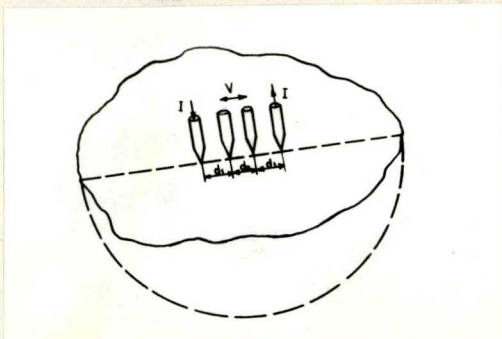
### 7.3. Kiegészítő mérések

$\alpha)$  Fajlagos ellenállásmérés négytűs-módszerrel. A fajlagos ellenállást legközvetlenebbül a közismert  $R = \rho l/q$  kifejezésből lehetne meghatározni, azonban a fajlagos ellenállás ilyen meghatározását megnehezíti az, hogy olyan - legtöbbször nemkívánatos - ohmos kontaktusokat kellene készíteni, amelyek átmeneti ellenállása a minta ellenállásához képest elhanyagolható, másrészt a fenti reláció használatához szükséges minta-alak sem biztosítható. Ezért ál-



talában olyan mérési módokat szokás használni, amelyeknél a fent említett problémák nem jelentkeznek. Ilyen pl. az általunk is használt négytűs módszer /70/.

A mérés elve a következő. A mérendő kristály sík felületén egyvonalban négy, fémből készült tűkontaktust he-



24. ábra

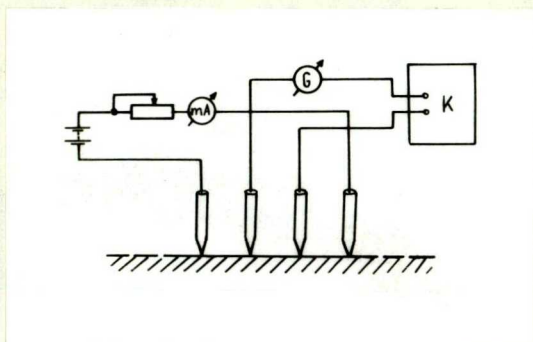
lyezünk el a 24. ábrán látha-

tó elrendezésben. A tűkontak-

tusok átmérője a közöttük lé-

vő távolságnál sokkal kisebb.

A két szélső kontaktuson ke-



25. ábra

resztül kis intenzitású  $I$  (e-

$$Q_0 = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_3} - \frac{1}{d_1+d_2} - \frac{1}{d_2+d_3}}$$

gyen- vagy váltakozó) áramot folytatunk át, s a belső tűkon-

taktusok között fellépő  $V$  potenciálkülönbséget - a 25. áb-

rán látható elrendezésben -

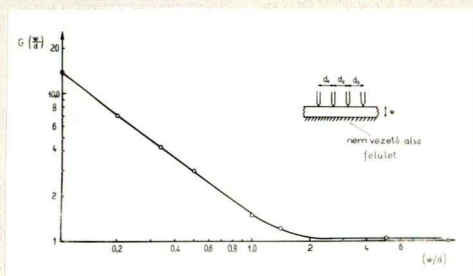
kompensációs elv alapján mér-

jük. Ekkor a fajlagos ellenál-

lást a



összemérhető volt a tűkontaktusok távolságával - akkor a mérések eredményeit a 25. ábrán látható  $G(\frac{w}{d})$  korrekciós



függvény felhasználásával helyesbiteni kell.<sup>14</sup> A helyes fajlagos ellenállásértéket akkor a  $\rho = \rho_0 / G(\frac{w}{d})$  alapján kapjuk.

26. ábra

A fajlagos ellenállás mé-

réséhez szükséges tűkontaktusokat 0,3 mm átmérőjű wolfram drótból, elektrolitikus hegyezéssel készítettük, és azt a befogószerkezettel, valamint a mintatartóval együtt egy Zeiss gyártmányú mikroszkóp tárgyasztalára szereltük fel. A mikroszkóp tárgyasztala két, egymásra merőleges irányban elmozgatható volt és az elmozgatást 0,05 mm, ill. 0,01 mm pontossággal tudtuk leolvasni. Ennek, valamint a mikroszkóp egyik, kis nagyítású objektívjének segítségével a mintára rugalmasan rányomott tűkontaktusok távolságát néhány század mm pontossággal tudtuk meghatározni.

Az  $I$ ,  $V$  és  $d_1$  mérésekből a minták fajlagos ellenállását  $\pm 5\%$  pontossággal lehetett számítani.

$\beta$ ) Mikroszkópos felületi fényképvelvételek készítése. A különbözőképpen előkészített Ge felületekről a mérésekkel egy-

<sup>14</sup> Különböző geometriákhoz, a téreloszlási probléma megoldásához, különböző korrekciós függvények tartoznak.



idejűleg mikroszkópos felvételeket is készítettünk. A fényképfelvételeket Polmi A típusú felület-vizsgáló mikroszkóppal és Exakta Varex fényképezőgéppel NP 15 jelzésű filmre készítettük, amelynek kidolgozása a szokásos módon történt. A nagyítás meghatározásához egy 1/0,01 mm osztású skálát használtunk.

### 8.5. Kísérleti eredmények és azok értelmezése

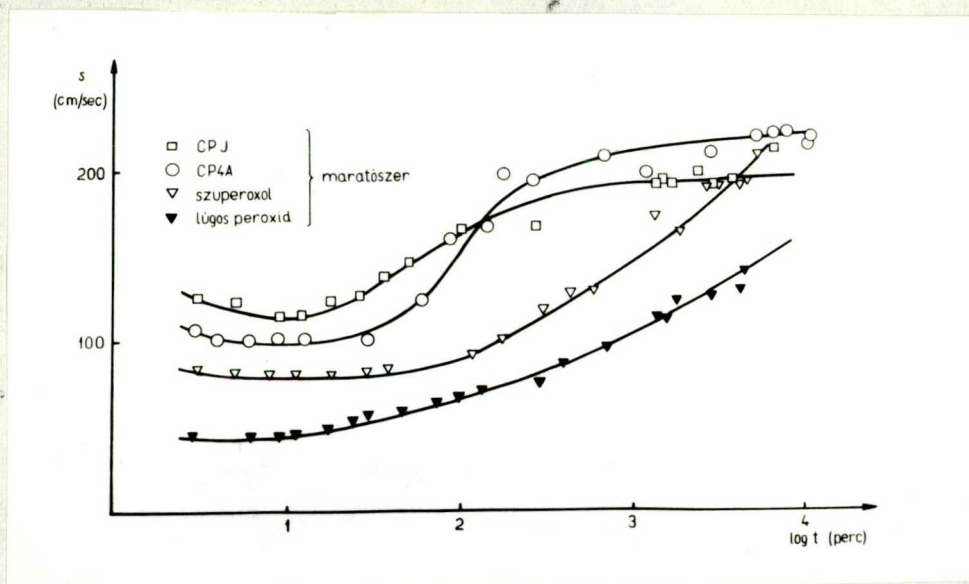
Az  $g$  felületi rekombinációs sebesség változásaival kapcsolatosan elsősorban két problémát vizsgáltunk meg: egyrészt az egyes maratók használata esetén, adott hőmérsékleten az optimális kezelési idők meghatározásának kérdését, másrészt a különböző összetételű (ill. alapvető alkotórészeikben eltérő) maratószerkeg egymás utáni alkalmazásának eredményeként létrejövő folyamatokat.

A felületi rekombinációs sebesség méréseket 0,9-1; 9-10 és 22-25 ohm cm fajlagos ellenállású n-Ge mintákon végeztük. Minden egyes maratott mintáról, az észrevehető felületi változások nyomonkövetése céljából, mikroszkópos fényképfelvételeket készítettünk. Kémiai maratószerként a 6.3. pontban ismertetett maratókat alkalmaztuk.

Tekintettel arra, hogy a minták felülete és ezzel együtt a felületi paraméterek értéke is tartós, szobalevegőn történő tárolás esetén jelentős mértékben megváltozik (1. 5.5), az  $g$ -re vonatkozó optimális maratási idők meghatározását és más jellegű vizsgálatainkat is közvetlenül



a maratás után kb. 2-5 perc elteltével végeztük. Ennek célszerű váltát támasztotta alá egyrészt az a tény, hogy az irodalomban igen sok ellentmondó közlés található a gáz-ciklusoknak a felületi rekombinációs sebességre gyakorolt hatására vonatkozóan (l. 5.2. pont), amelynek egyik oka véleményünk szerint az lehet, hogy a különböző szerzők /4/, /21/, /39/ vizsgálataikat (ez a közleményekből kiderül) különböző mértékben stabilizálódott felületeken végezték, másrészt pedig, ettől függetlenül is, intézetünkben a különböző irányú vizsgálatok jelentős része stabilizálatlan felületeken történik. A közvetlen maratás utáni  $g$ -mérések technikai kivitelezését megkönnyítette az, hogy a felületi rekombinációs sebesség értéke a maratást követő 5-10 percben lényegesen nem változott; a stabilizációhoz - ha az egyáltalán fellépett - lényegesen hosszabb időre volt szükség (l. 27. ábra).



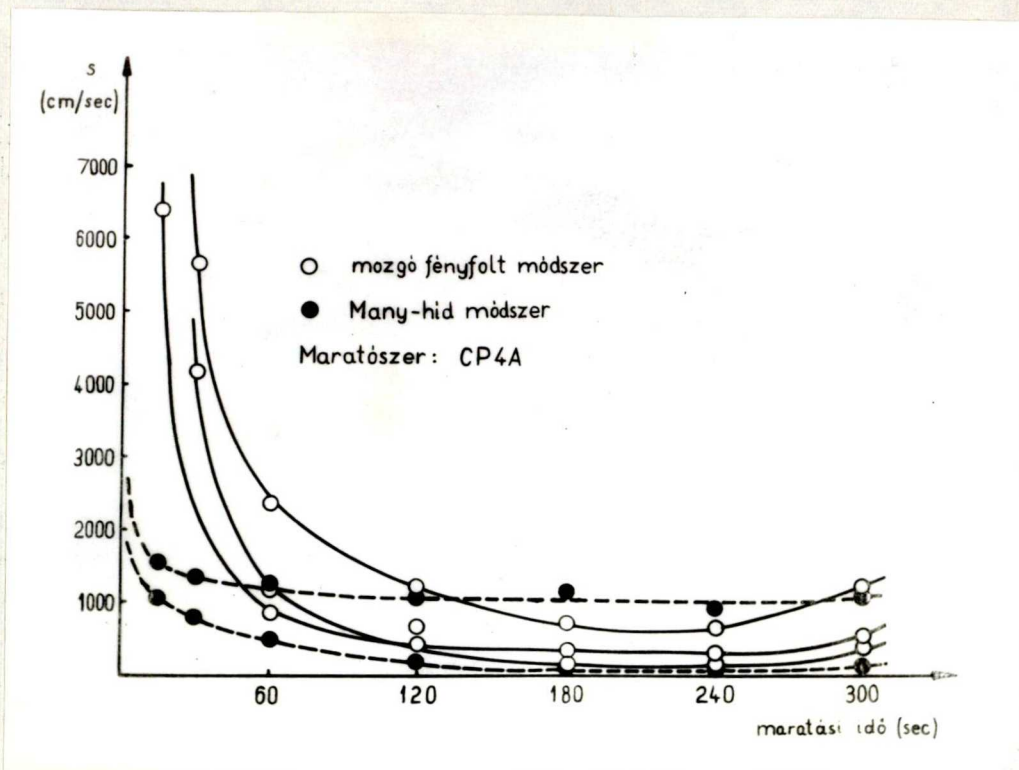
27. ábra



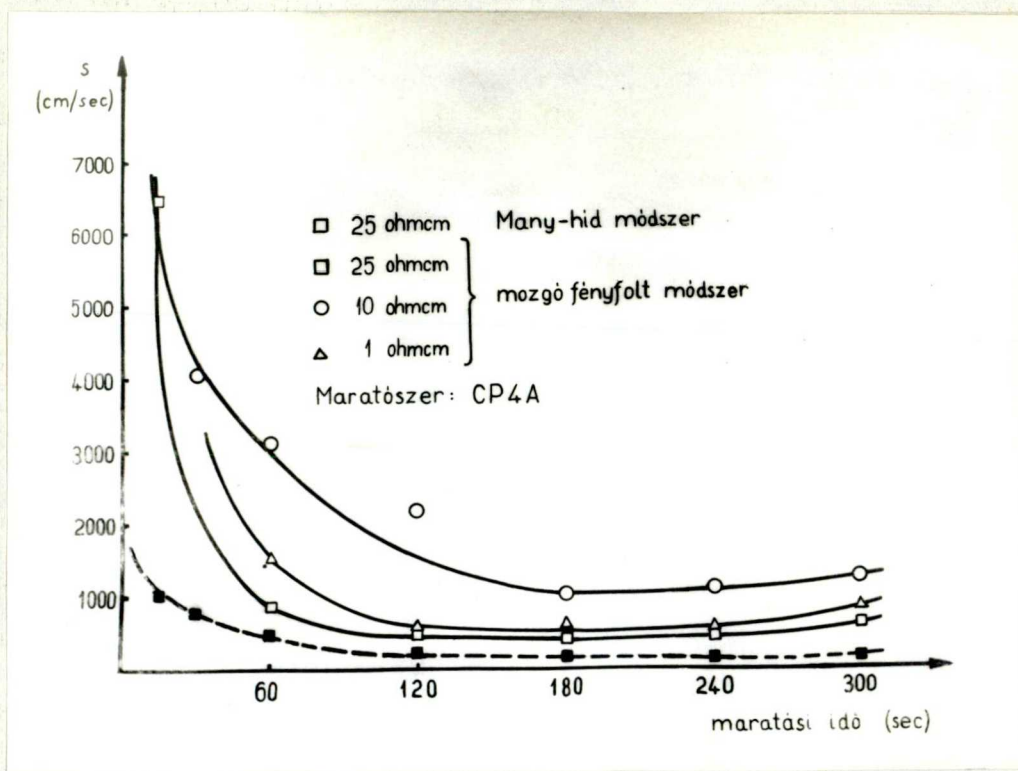
CP4A maratóval különböző, de egyaránt 25 ohm cm-es n-Ge mintákon kapott eredményeinket a 28.a ábrán, más fajlagos ellenállású kristályokon ugyanezt a 28.b ábrán mutatjuk be. A folytonos vonallal kihuzott görbék a mozgó fényfelt módszerrel (NFM), a szaggatottan kihuzottak pedig az impulzus üzemi (Many)-hid módszerrel (MHM) kapott eredményeket mutatják. A görbék menetéből látható, hogy az adott n-Ge mintáknál,  $\mu$ -et illetően "együttfutás" - mindkét rekombinációs sebesség mérési eljárás szerint - 120-240 sec maratási időtartam esetén adódik. A 28.b ábrából az is kitűnik, hogy - legalábbis 1-25 ohm cm között - a jelenség karaktere a fajlagos ellenállás értékétől független.

Az együttfutási tartományban is a NFM-nel általában nagyobb  $\mu$  értékeket kaptunk, mint a MHM-nel. Ezt más méréseinknél is tapasztaltuk, ennek oka a két mérési módszer különbözőségében keresendő. Nevezetesen, a NFM-nél a túlkontaktusnak, ugyan minimális, de azért meglévő, a fényt leárnyékoló hatása, különösen nagy  $\mu$  értékeknél (azaz kis élettartamoknál) okozhatja  $\mu$  nagyobb értékeit, míg a MHM-nél a térfogati élettartam elhanyagolása vezethet kisebb  $\mu$  értékekhez. Egyébként pontos számszerű egyezés - az  $\mu$  maratás utáni szórása következtében - nem is várható, a két módszer ui. különböző geometriájú mintákat követel meg, ennek megfelelően ugyanazon mintát a két módszerrel megvizsgálni elvileg sem lehet. Emiatt, a mértékadóbb áb-





28.a ábra



28.b ábra



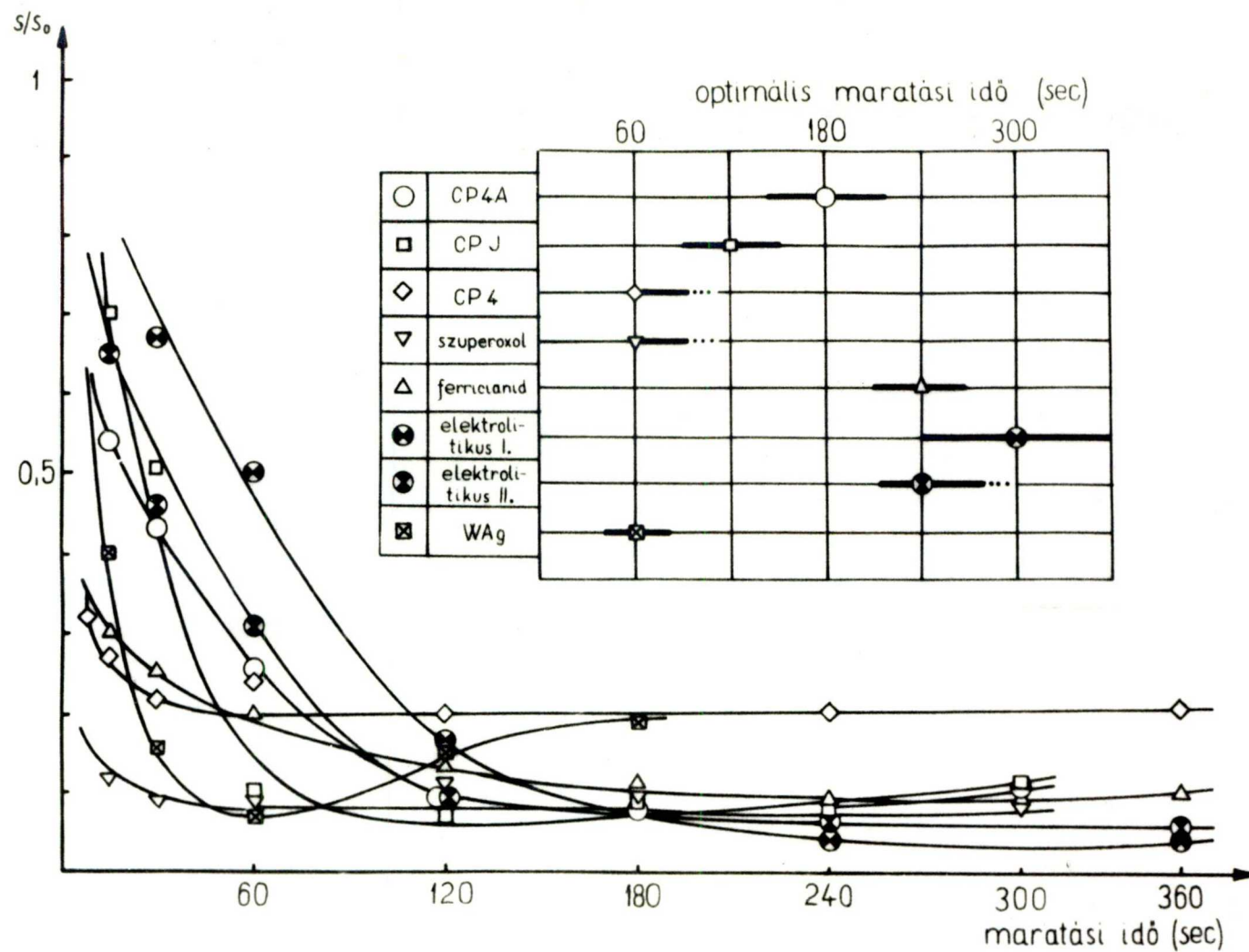
rázolás céljából a továbbiakban  $s$  értéke helyett általában az  $s/s_0$  görbékét adjuk meg, ahol  $s_0$  a felületi rekombinációs sebesség kiindulási (legnagyobb) értéke. A minimális  $s$  értékekhez rendelt un. optimális maratási időkhöz tartozó felületi rekombinációs sebesség értékét az egyes maratók szerint csoportosítva táblázatban adjuk meg (1. III. táblázat).

#### 8.1. Különböző maratók polírozott felületekre való hatása

Valamennyi, az általunk használt maratóra vonatkozóan az optimális maratási időre kapott eredményeinket (25 ohm cm n-Ge mintákra) összefoglalva a 29. ábrán, a maratásokra jellegzetes felületi ábrák fényképfelvételeit pedig a Függelék I-IV. táblázataiban mutatjuk be. Az optimális maratási időknél kapott  $s$  értékeket pedig a III.a (ill. a 29. ábrán nem szerepelt maratók esetében a III.b) táblázatban foglaltuk össze, amely a 29. ábrára vonatkozó  $s$  értékeken túlmenően néhány marató esetén az 1, ill. 10 ohm cm fajlagos ellenállású mintákon kapott  $s$  értékeket is tartalmazza.

Az optimális maratási időket általában sikerült meghatározni, és ez az általunk alkalmazott maratóknál 60-300 sec-ig terjedő időtartamba esett (optimális maratási időn azoknál a maratóknál, amelyeknél a felületi re-







| Marató             | $S_{\text{at1.}}$ (cm/sec) |     |           |          |
|--------------------|----------------------------|-----|-----------|----------|
|                    | 25 ohm cm                  |     | 10 ohm cm | 1 ohm cm |
|                    | MPM                        | MPM | MPM       | MPM      |
| CP4A               | 400                        | 120 | 900       | 450      |
| CPJ                | 450                        | 300 | 1300      | 1000     |
| CP4                | 200                        | 170 | 1500      | 1000     |
| WAg                | 400                        | -   | 2500      | -        |
| szuperoxol         | 600                        | 130 | 1300      | 600      |
| ferricianid        | -                          | 50  | -         | -        |
| elektrolitikus I.  | -                          | 100 | -         | -        |
| elektrolitikus II. | -                          | 50  | -         | -        |

a)

|               |     |     |      |      |
|---------------|-----|-----|------|------|
| lugos peroxid | 350 | 60  | 450  | 600  |
| 1-es          | 700 | 230 | 1500 | 1000 |

b)

### III. táblázat

kombinációs sebesség értéke a kezdeti csökkenés után csak alig kifejezett, igen lapos minimumot mutat, ezen "minimum" eléréséhez szükséges legrövidebb időtartamot értjük). A kísérleti eredményekből az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

a)  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  alapú maratók közül a legalacsonyabb felületi rekombinációs sebesség CP4A és CP4 esetén adódik, ezt követően rendre a WAg, CPJ és az 1-es marató követke-



zik. Az optimális maratási idő -  $23-25^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten - a halogén szennyezést (J, Br), ill. Ag-t tartalmazó maraték esetén a legrövidebb. Ez feltehetően azzal kapcsolatos, hogy a halogén szennyezést tartalmazó  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  alapú keverékek oldási sebessége nagyobb, mint azoké, amelyek nem tartalmaznak ilyen szennyezést /5/, /68/, s így a polírozás során keletkezett felületi roncsolt réteg eltávolítása (leoldása) rövidebb idő alatt következik be. A WAg marató, mint az (111)-sík strukturális maratója, hasonlóképpen gyorsan távolítja el a felületi roncsolt réteget.

b)  $\text{H}_2\text{O}_2$  alapú maratók közül a szuperoxol és a lugos peroxid (l. III.b táblázat) maratók  $\underline{g}$ -re való hatását vizsgáltuk. Ez utóbbinál nem végeztünk maratási idő függés vizsgálatot a kontaktusok maszkolásából eredő nehézségek miatt. A szuperoxol marató alkalmazásával kapcsolatosan megállapítható (hasonlóan, mint  $\text{CP}^4$ -nél), hogy az ún. optimális maratási idő kb. 60 sec-nál kezdődik, és  $\underline{g}$  értéke gyakorlatilag 5 perces maratás után sem változik, azaz tökéletesen maratott felület hozható létre 1 percnél hosszabb idejű maratással.

c) Az a), b) pontban említett, Ge esetén általánosan használt maratókon túlmenően megvizsgáltuk két, kevésbé használatos marató, nevezetesen az (111) felületre ajánlott ferricianid és két elektrolitikus marató ( $\text{pH} = 10$ , ill. 14, áramsűrűség  $10 \text{ mA/cm}^2$ )  $\underline{g}$ -re való hatását. Mint az a 29. ábrából látható, az optimális maratási idő mind-



két típusu marató esetén 4-5 perc közötti tartományban van, tehát valószínűleg lassabban következik be a felületi roncsolt réteg eltávolítása. Ezt a feltételezést támasztják alá magasabb hőmérsékleten, ill. nagyobb áramsűrűségeknél végzett vizsgálataink, ekkor ugyanis az optimális maratási idő csökkenését találtuk. (A viszonylag kis áramsűrűség alkalmazását - szemben a szokásos 50-500 mA/cm<sup>2</sup>-rel - az indokolta, hogy 10 mA/cm<sup>2</sup>-nél nagyobb áramsűrűségeknél a felület hullámossá és görbőssé vált.)

d) Az egyes maratók esetén, minden maratás után készített mikroszkópos felvételekből (l. Függelék I-IV. táblázatait) úgy tűnik, hogy az optimális maratási idő (a minimális értéke) és a kapott "felületi ábrák" között legalábbis az alkalmazott - 125-szörös - nagyítási lehetőségek mellett egyértelmű kapcsolat nem mutatkozik.

e) Irodalmi eredményekkel /23/, /25/, /34/, /50/, /53/, /54/ összhangban az optimális maratási időkhöz tartozó felületi rekombinációs sebesség értékek a reprodukálhatóság határain belül lényegében egyenlőknek adódtak.

## 8.2. A felületi rekombinációs sebesség maratás utáni reprodukálhatóságával kapcsolatos eredmények

Néhány fontosabb maratóval vizsgálatokat végeztünk a reprodukálhatóságával kapcsolatban 25, ill. 10 ohm cm fajlagos ellenállású mintákon. Eredményeinket a IV. táblázatban foglaltuk össze.



| Marató        | $\alpha$ (cm/sec) |     |           |
|---------------|-------------------|-----|-----------|
|               | 25 ohm cm         |     | 10 ohm cm |
|               | MPM               | MPM | MPM       |
| GP4A          | 580               | 107 | 55        |
|               | 670               | 91  | 2800      |
|               | 275               | 173 | 780       |
|               | 100               | 131 | 1100      |
| GPJ           | 63                | 518 | 300       |
|               | 1100              | 283 | 1400      |
|               | 135               | 790 | 730       |
|               | 500               | 63  | 3500      |
| GP4           | 135               | 181 | 1100      |
|               | 750               | 214 | 2400      |
|               | 50                | 240 | 830       |
|               | 100               | 177 | 1400      |
| Szuperoxol    | 850               | 45  |           |
|               | 550               | 280 | -         |
|               | 710               | 130 |           |
|               | 600               | 80  |           |
| Lugos peroxid | 580               |     | 430       |
|               | 70                |     | 520       |
|               | 625               | -   | 470       |
|               | 340               |     | 435       |

#### IV. táblázat

Amint az a táblázat adataiból is látható, azonos hőmérsékletű és időtartamu maratásokkal kapott  $\alpha$  értékek általában 50 %-os szórást mutatnak (a méréseket a maratás befejezése után kb. 5 perccel végeztük). Az  $\alpha$  értékek ha-



sonló szórását tapasztalta stabilizálatlan felületeken  
MCKELVEY és LONGINI /34/ is.

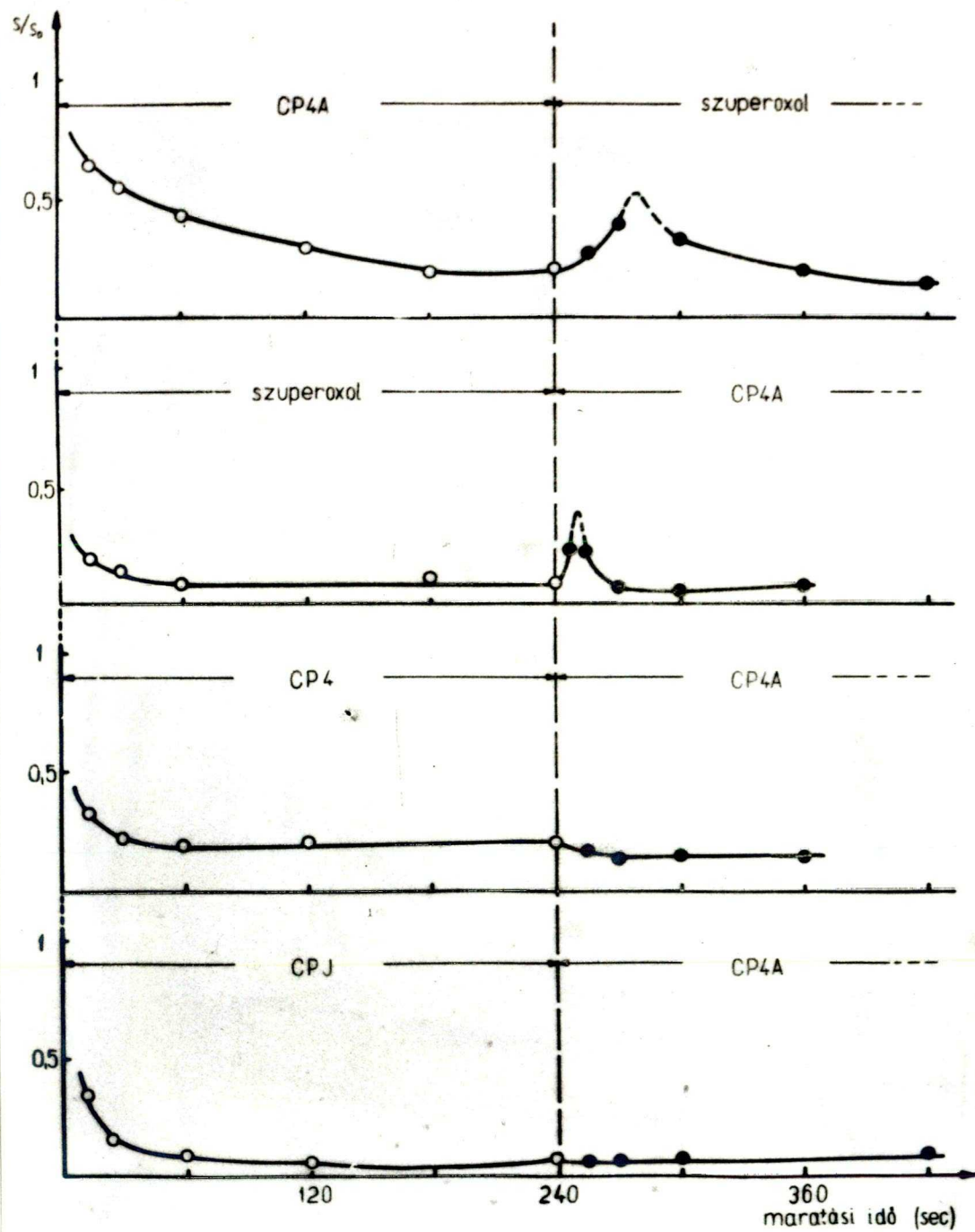
A mérési eredményeink szerint 25 ohm cm fajlagos ellenállású mintákon a  $CF_4$  és  $CF_4A$ , 10 ohm cm fajlagos ellenállású mintákon pedig a lugos peroxid marató alkalmazása biztosítja a legjobb reprodukálhatóságot. Eszerint eredményeink a  $CF_4$ , ill.  $CF_4A$  maratókkal elérhető reprodukálhatóságot illetően kialakult ellentétes vélemények sorában /5/, /22/, /23/, /24/, /25/, /34/ MANY /23/ és MARGONINSKI /25/ álláspontjával egyeznek meg, ill. azokat támasztják alá.

### 8.3. Különböző maratók egymás utáni alkalmazása

Vizsgálataink további tárgyát különböző maratóknak egymás után való alkalmazásakor fellépő változások megvizsgálása képezte. Ezt a célt azért tűztük ki magunk elé, mert ezzel az érdekesnek látszó vizsgálattal, amely pl. a felület vezetési típusának meghatározását is lehetővé tette - legjobb tudomásunk szerint - mások nem foglalkoztak.

Egyik esetben különböző alapanyagú (pl.  $CF_4A$  és szuperoxol), másik esetben pedig azonos alapanyagú ( $CF_4$ - $CF_4A$ , ill.  $CF_3$ - $CF_4A$ ) maratószereket használtunk. Az egymás utáni kezelések során s-re kapott eredményeinket a 30. ábrán tüntettük fel, míg a megfelelő "felületi ábrák"





30. ábra



fényképfelvételei a Függelék V. táblázatában találhatók.

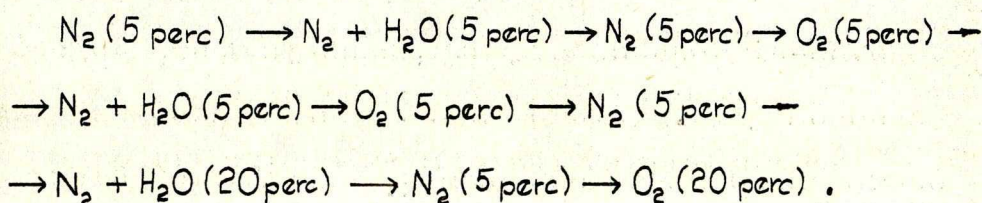
Amint az a 30. ábrán látható, a második marató alkalmazásakor - attól függően, hogy azonos vagy nem azonos alapanyagú maratókat alkalmaztunk - egyező vagy ellentétes irányú hatás mutatkozott. Ez feltehetően azzal kapcsolatos - mint Si esetében többen kimutatták /24/, /52/ (l. 5.1. pont) -, hogy Ge felületeken a  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  alapú maratók n-típusú (akkumulációs), a  $\text{H}_2\text{O}_2$  alapanyagú maratók pedig p-típusú (inverziós, ill. csak depléciós) felületi réteget eredményeznek, vagyis az energia-sávokat a felület közelében ellentétesen görbitik. Ily módon a (4,10) összefüggés alapján  $\mu$  értékének a második marató alkalmazása során való viselkedése megmagyarázható. Természetesen ebben az esetben fel kell tételeznünk, hogy a különböző maratók a felületi állapotok többi paramétereit nem befolyásolják érdemlegesen, mint ahogyan ezt többen ki is mutatták (l. 5.1. pont) /25/, /27/, /53/. Tehát, amint az várható volt és eredményeink is mutatják, a 11. ábrán Si-ra adott modell Ge esetében is alkalmazható azzal a megjegyzéssel, hogy Ge esetén lényegesen kisebb sávgörbületek jönnek létre, mint Si esetén.

E modell Ge-ra való alkalmazhatóságának igazolására egyrészt a 30. ábra görbéinek jellege, a további bizonyítékokat pedig a következő pontban ismertetendő - jól reprodukálható - gázciklusos méréseink szolgáltatnak.



**8.4. Különböző kémiai maratószerrek által létrehozott felület vezetési típusának vizsgálata gáz-ciklusos módszerrel**

Arra vonatkozóan, hogy az egyes kémiai maratószerrek milyen felületi potenciál-változásokat hoznak létre, az előbbi - HARTEN /24/ által Si-on alkalmazott - gáz-ciklusos vizsgálatokat végeztük:

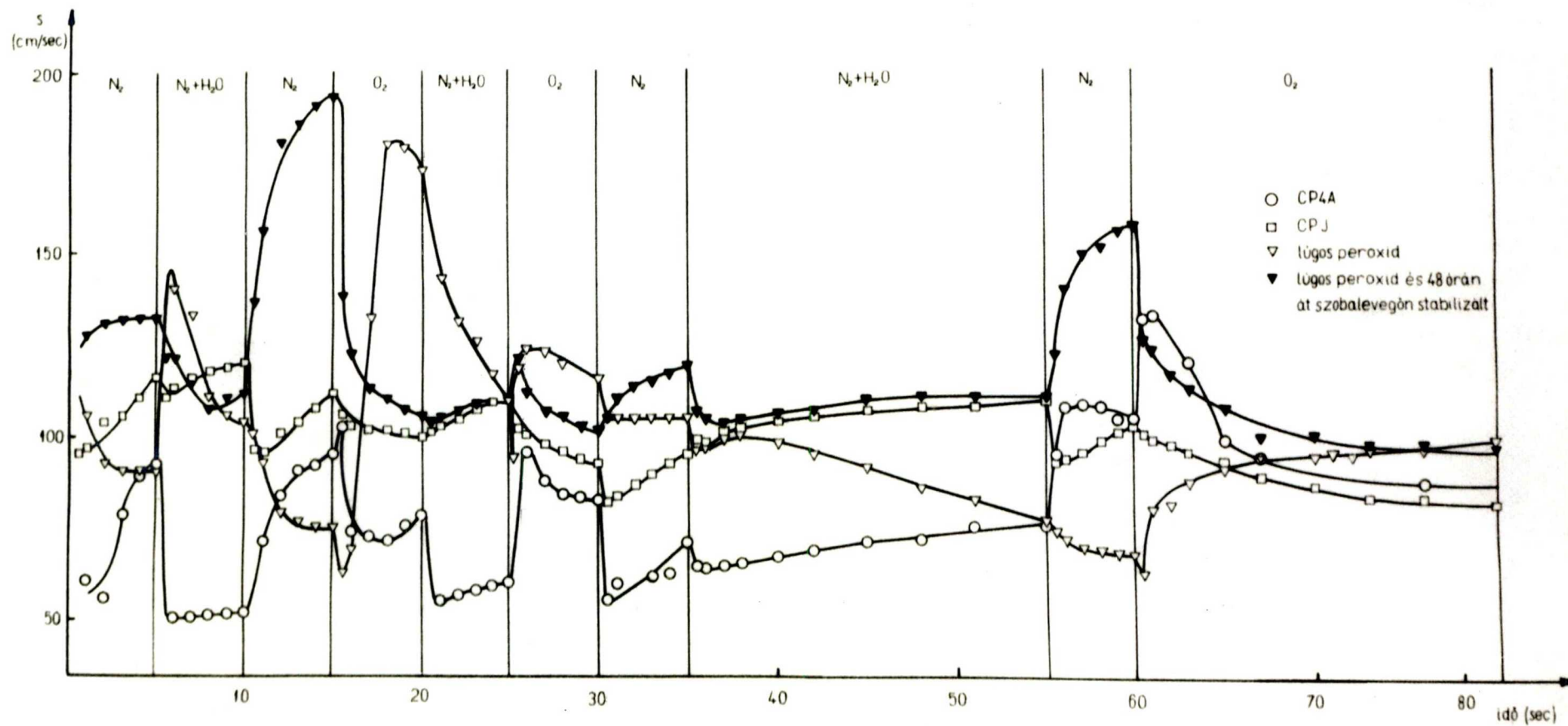


A palackból nyert  $N_2$  gázt, oxigén-mentesítés céljából két, pirogallios oszlopon vezettük át, majd négyfokozatu szárítóoszlopon keresztül juttattuk a minta terébe. A gáz relatív nedvességtartalma - hajszálhigrométeres mérések szerint - 13-15 % volt. A 95-97 % relatív páratartalmu nedves  $N_2$  gázt desztillált vizen való átbuborékolatással nyertük.

Az  $O_2$ -t víz elektrolízisével állítottuk elő. Az  $O_2$  egy négyfokozatu szárítóoszlopon jutott a minta zárt terébe. Relatív páratartalma 30 % körül mozgott.

A minták előkészítése CP4A-ban (180 sec), vagy GPJ-ben (120 sec), ill. lugos peroxidban (10 perc forralás) történő maratásból, gyors, desztillált vizes kihigításból és szűrőpapíron történő szárításból állt. Néhány mé-



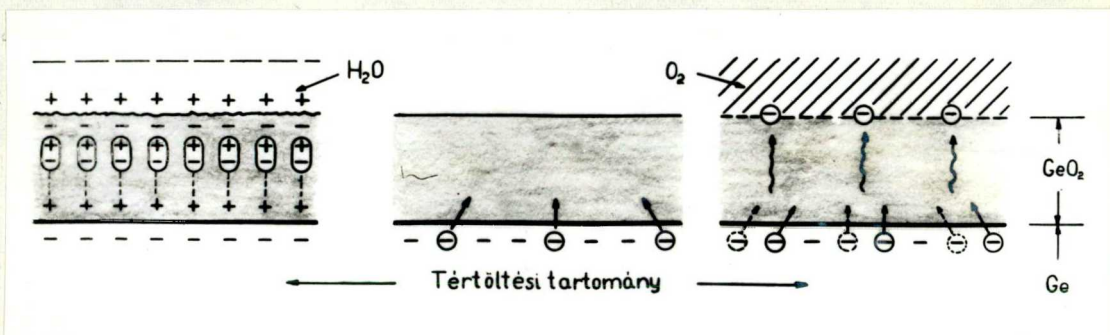


31. ábra



méri eredményeket a 31. ábrán mutatjuk be: a  $\square$  GPJ-val, a  $\nabla$  lúgos peroxiddal, a  $\blacktriangledown$  48 órán át szobalevegőn stabilizált, előzőleg lúgos peroxiddal előkezelt felületre vonatkozik.

A mérési eredmények értelmezése előtt vizsgáljuk meg a vizgőz, ill. az oxigén szerepét a felületi dipólréteg kialakításában. A kérdés a dielektrikumok határfelületén fellépő jelenségekhez hasonlóan tárgyalható. Tapasztalat szerint a szigetelő ( $\text{GeO}_2$ ) és a fém (n-Ge) érintkezésénél a fém mindig pozitív töltésű lesz, amit annak tulajdonítunk, hogy a fémekben szabad elektronok vannak, amelyeket a fém könnyen lead. Azaz ahhoz, hogy a  $\text{GeO}_2$ -Ge rendszerben a Fermi-nívók egyensúlyba kerüljenek az szükséges, hogy az n-Ge töltéstartományából elektronok lépjenek át a dielektrikumként tekinthető  $\text{GeO}_2$ -be (l. 32.b ábra). Ily módon a felületi potenciál negatív



32. ábra

irányba tolódik el. Vizgőz hatására, mivel a felületen előzőleg már kialakult  $\text{GeO}_2$  dielektrikus állandója ki-



sebb, mint az annak a felületén adszorbeálódott vizé, a  $\text{H}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  fázishatáron olyan orientációju elektromos ket-tősréteg keletkezik, amelynek negatív oldala kifelé mu-tat /71/. Ennek hatására az n-Ge tértöltési tartományá-ban megnő az elektronok koncentrációja (l. 32.a ábra), a felületi potenciál pozitív irányba tolódik el, akku-mulációs réteg jön létre. Az oxigénnek (és az ózonnak) a felülettel való érintkezésekor - az oxigén adszorpció-ja és egyuttal kemisorpciója hatására - az oxidálódó anyag elektront veszít. Ennek következtében a tértölté-si tartományból elektronok lépnek át a  $\text{GeO}_2$ -be (l. 32.c ábra), a felületi potenciál negatív irányba tolódik el, és így közvetlenül az n-Ge felülete alatt pozitív tölté-sű inverziós (vagy depléciós) réteg jön létre.

Tehát a vizgőz, ill. az oxigén a felületi dipol-réteg kialakításán keresztül a felületi potenciált po-zitív, ill. negatív irányban tolja el, azaz, ha a felü-leti potenciál változása elegendően nagy, akkor a tér-töltés-réteget többé vagy kevésbé n-típusúvá, ill. p-ti-pusúvá változtatja, ami a kísérleti eredményekkel jó egye-zésben van /16/, /24/, /53/, /68/, és így a 31. ábrán lát-ható eredményeinket értelmezhetjük.

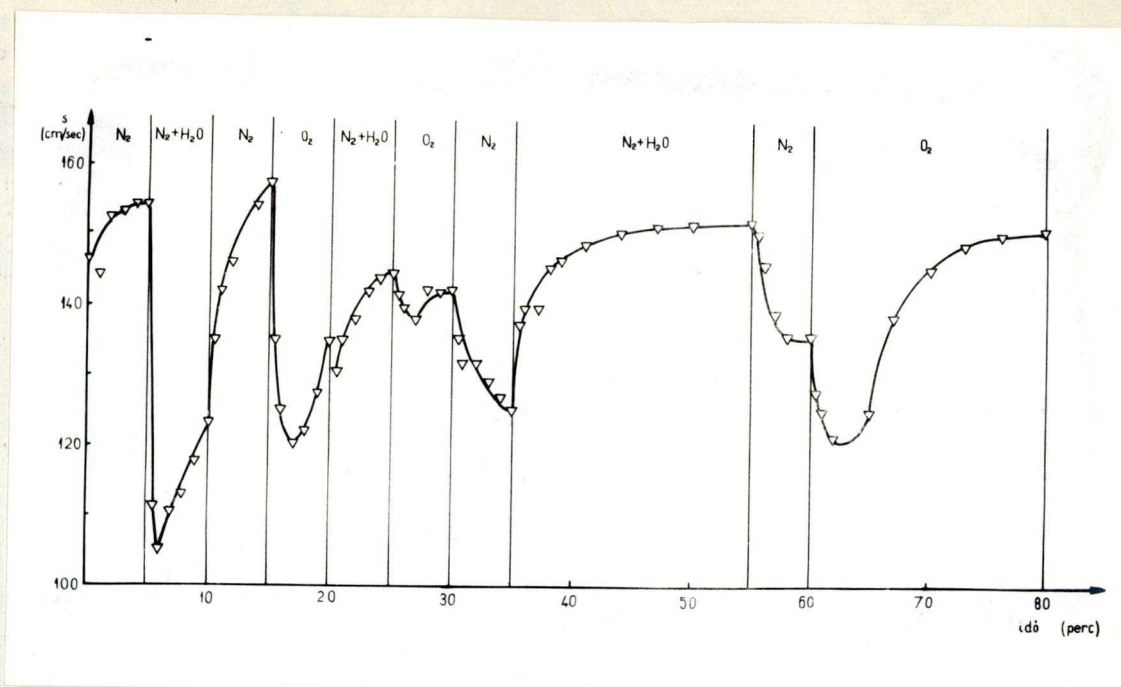
Feltételezésünk szerint Ge-on a  $\text{CF}_4$ -s maratás ak-kumulációs (n-típusú felület), a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -s maratás depléciós, ill. inverziós (p-típusú felület) réteget eredményez (l. 30. ábra). Ennek megfelelően, ha ugyanazon száraz és ned-ves ciklusoknak vetjük alá a különböző alapanyagú mara-



tókkal kezelt mintákat, akkor az egyes ciklusokban  $\underline{g}$ -re ellentétes értelmű változásokat kell kapnunk. Nevezetesen száraz, ill. nedves  $N_2$  ciklusban az  $\underline{g}$  értékének n-típusú felület (CP4A-s kezelés) esetében növekednie, ill. csökkennie; p-típusú felület ( $H_2O_2$ -s kezelés) esetében pedig csökkennie, ill. növekednie kell (l. 4.8). Ezt CP4A (O), ill. lugos peroxid ( $\nabla$ ) maratókkal kezelt felületeken közvetlenül a maratás után végrehajtott gáz-ciklusos méréseink egyértelműen alátámasztják (l. 31. ábra). Az ábrán CPJ ( $\square$ ), valamint lugos peroxid ( $\nabla$ ) maratókkal kezelt és ez utóbbinál 48 órán át szobalevegőn stabilizált felületeken kapott, más jellegű viselkedésről számot adó eredményeinket a 8.6. pontban értelmezzük.

Hasonló, de jellegében eltérő további vizsgálatot végeztünk CP4A-szuperoxol marató kombinációjával is. Előzőleg hosszabb ideig CP4A-ban maratott mintán n-típusú felületi réteget hoztunk létre, majd fokozatos (5 sec-ként megszakított!) szuperoxolos maratással a felületi potenciált pozitív irányban addig töltük el, amíg  $\underline{g}$  közelítőleg a maximális értéket elérte. Ezt követően a lehető legrövidebb időn belül a 33. ábrán látható gázciklusokat alkalmaztuk. A modell szerint a gázciklus egyetlen szakaszában sem kaphatunk nagyobb  $\underline{g}$  értéket, mint a kiindulási érték. Ezt mérési eredményeink egyértelműen igazolják, ami egyúttal a "Si-modell" Ge-ra való alkalmazásának egy további bizonyítékát jelenti. A minimális eltérés on-





33. ábra

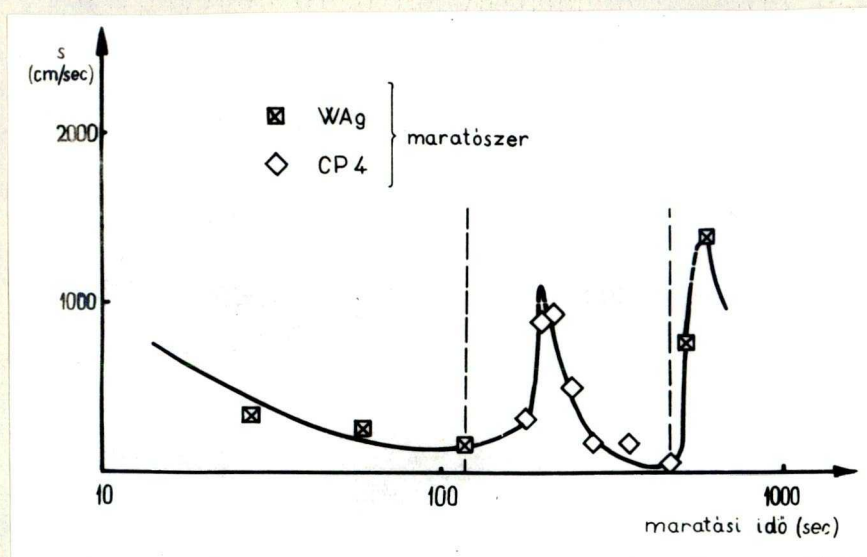
nan adódik, hogy a fokozatos második maratással egészen pontosan nem tudtuk beállítani a maximális értéket, azaz a "síksáv" (flat-band) helyzetet (l. 2.8).

#### 8.5. Néhány további marató által létrehozott felület vezetési típusának vizsgálata

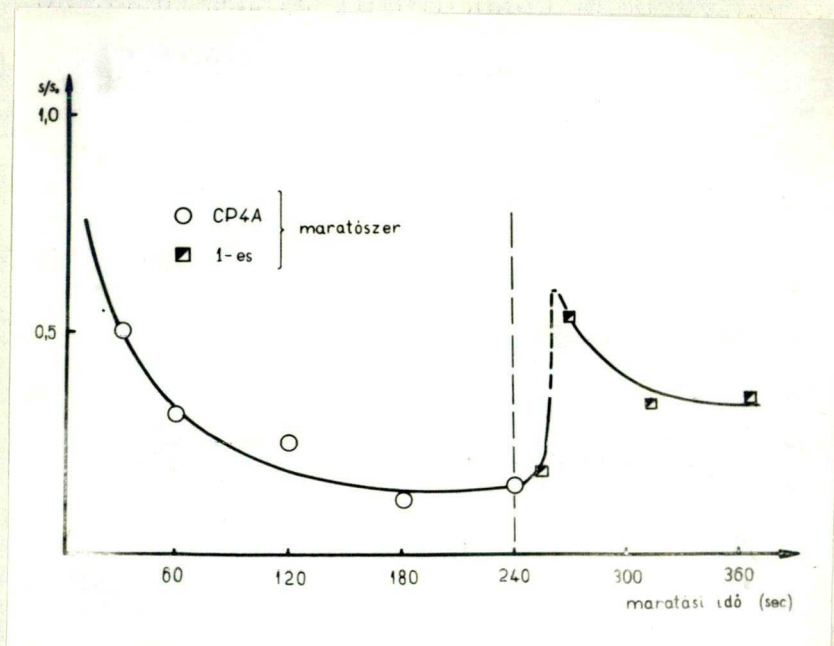
Az alábbiakban a fent közölt eredményeinket használjuk fel néhány további, ismeretlen hatású maratóval kapott felület vezetési típusának megvizsgálására oly módon, hogy azokat ismert hatású maratókkal szukcesszive alkalmazzuk. Ily módon meghatározzuk a WAg, az 1-es, a ferricianid, valamint az elektrolitikus I. maratók által létrehozott felületek vezetési típusát.

A mérési eredményekből szerkesztett a görbék a 34-36. ábrákon, néhány ezzel kapcsolatos felületi fényképfelvé-





34. ábra



35. ábra

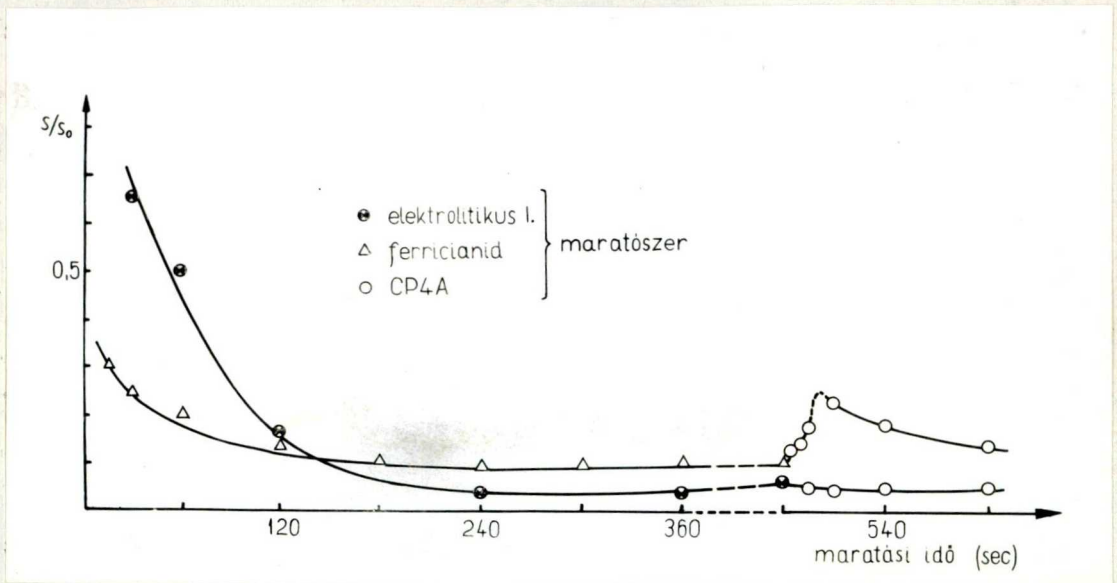
tel pedig a  
Függelék VI.  
táblázatában  
láthatók.

A mérési  
eredményekből  
es egyes mara-  
tók által köz-  
vetlenül a ma-  
ratás után lét-  
rehozott felü-  
letek típusára  
vonatkozóan meg-  
állapíthatjuk,  
hogy a ferri-  
cianid, 1-es  
és WAg maratók  
p-típusú felü-  
letet, az elekt-  
rolitikus I. ma-  
rató pedig n-ti-  
pusú felületet  
hoz létre. Az

irodalomban közölt /27/ maratókra (WAg és 1-es) vonatko-  
zó, az ott leírtakkal egyező eredményeink alátámasztani  
látszanak az egyéb (káliumferricianid és elektrolitikus I.)  
- mások által tudomásunk szerint nem vizsgált - rendsze-



rekre vonatkozó tapasztalatainkat.



36. ábra

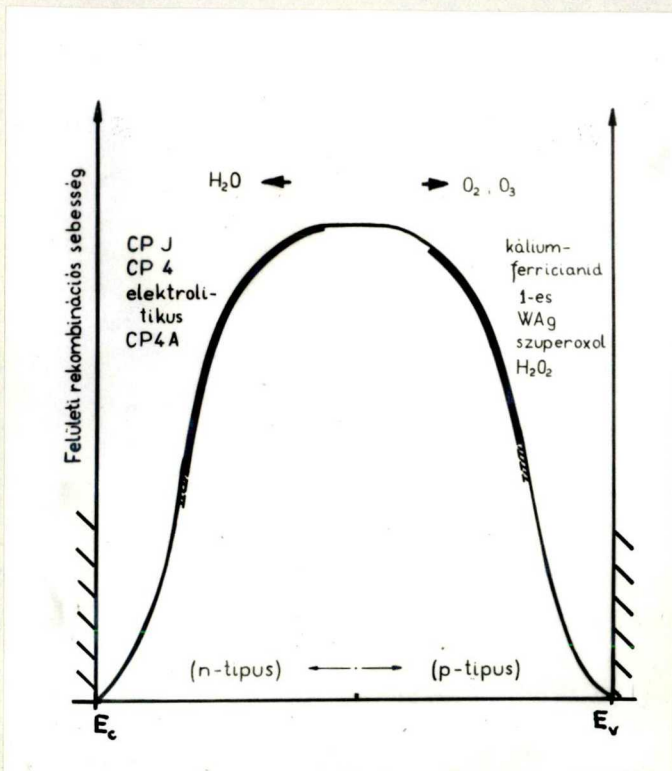
### 8.6. Mérési eredményeinkből levonható további következtetések

Kísérleti eredményeink alapján - a különböző maratószereknek egymás után való alkalmazásával és az  $\rho$  értékeknek a maratási idő függvényében való mérésével (l. 30, 34.-36. ábrák), valamint a felület vezetési típusának gáz-ciklusok révén történő meghatározásával (l. 34. ábra) - megállapíthatjuk, hogy a különböző maratószerek hatásának értelmezésére HARTEN /24/ által Si-ra javasolt modell Ge esetén is alkalmazható. A nevezett modell (l. 14. ábra) - az általunk vizsgált maratószerek hatására kialakult felület vezetési típusának fel-tüntetésével - n-Ge-ra kvalitatíve a következőképpen



adható meg (l. 37. ábra).

Eredményeink alapján a CPJ és a CP4 maratásnak megfelelő sáv közelítőleg a sávközépen helyezkedik el. Így



37. ábra

Keyes eltérő eredményeit még az is okozhatta, hogy annak idején a feltétlenül szükségesnél csak kevesebb ponton tudtak méréseket végezni, így lehetséges, hogy a kritikus szakaszokat "átugrották".)

A kísérleti eredmények fizikai értelmezése céljából megkíséreltük azokat a változásokat kvalitatíve nyomon követni, amelyek az általunk használt maratók alkalmazása esetén nagy valószínűséggel fellelhetnek. Természetesen a disszertáció keretében nem foglalkozhattunk az elképzelés több oldala alátámasztásával, de eredményeink az

a gáz-ciklusok hatása az s-re esetenként ellentétes is lehet. Ez is oka lehet annak, hogy RZSANOV /39/, 111. STEVENSON és KEYES /21/ a CP4-es maratás után különböző mértékben stabilizálódott felületeken a ciklus hatására ellentétes eredményeket kapott (l. 5.2. pont). (Stevenson és

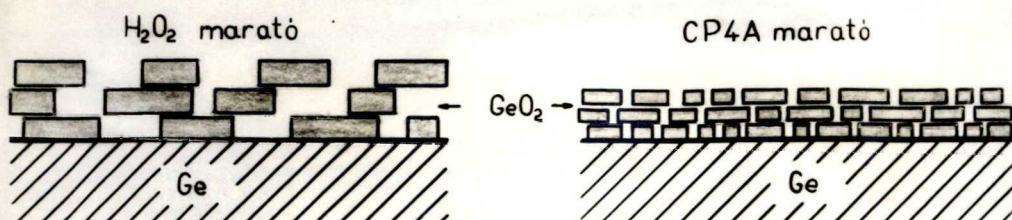


alább ismerttetendő értelmezést igen valószínűvé tesszik.

Az értelmezéshez vizsgáljuk meg először a  $H_2O_2$  alapu maratóknak a Ge felületre való hatását. A  $H_2O_2$ -nek forralás közben történő bomlásakor a felszabaduló naszcens oxigén igen erőlyesen és gyorsan oxidál, aminek következtében a kialakult  $GeO_2$  réteg viszonylag vastag és egyben lazább, szivacsos szerkezetű. Erre vonatkozó ellipszometriás és elektronmikroszkópos vizsgálatokat lugos  $H_2O_2$ -ben kezelt Ge felületeken GIBER és munkatársai /72/, /73/ végeztek. A kezelés után kb. 20 Å vastagságu, négyszöges szimmetriát mutató képződmények (oxidszigetek) váltak láthatóvá, amelyek jelenléte a kialakult  $GeO_2$  réteg tetragonális szerkezetére utal.

Ezzel szemben a  $HNO_3/HF$  alapu keverékek - mint pl. a CP4A - a salétromsav elhomlása utján oxidálják a germániumot, de ezzel egyidejűleg a maratószerben jelenlevő HF hatására a létrejött  $GeO_2$  oldódása is lejátszódik. Ez utóbbi folyamat a maratószerben lévő HF mennyiségétől és az oxidstruktura szerkezetétől függően szabályozza a  $GeO_2$  vastagságát és strukturáját azáltal, hogy a HF elsősorban azokon a helyeken támadja meg a kialakult oxidréteget, ahol az lazább szerkezetű. Ebből kifolyólag - minden bizonnyal - vékonyabb, szerkezetében tömörebb kristálystrukturát eredményez. Erre vonatkozó vizsgálatok /72/, /73/ hexagonális  $GeO_2$  rétegre mutatnak. Elképzeléseink szerint egyszerű sematikus ábrázolásban a Ge felületén kialakult oxidstrukturát a 38. ábrán mutatjuk be.





38. ábra

Ennek megfelelően feltételezhető, hogy a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -os, ill. a CP4A-s maratás során a Ge felületén kialakult struktúra révén – a 32. ábra analógiájára – az első esetben, mivel a vastagabb, lazább szerkezettel rendelkező  $\text{GeO}_2$ -be közvetlenül a töltési tartományból nagyobb számú elektron léphet át, mint a CP4A-val kialakított  $\text{GeO}_2$ -be, inverziós (vagy depléciós), ill. akkumulációs réteg jön létre.

Ezen egyszerű modell alátámasztására az előbbi kísérleti eredmények utalnak:

a) lugos peroxiddal előkezelt és 48 órán át szoba-levegőn stabilizált felületeken végzett gáz-ciklusos mérési eredményeink (l. 31. ábra) arra engednek következtetni, hogy a stabilizálás ideje alatt a laza szerkezetű tetragonális strukturába feltehetően vízmolekulák beépülésével kell számolnunk, és ez okozhatja az eredetileg p-típusú felületi réteg n-típusúvá válását;

b) a 27. ábra görbéi valószínűsítik, hogy a  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  alapú CP4A és CPJ maratókkal létrehozott  $\text{GeO}_2$  vékonyabb és tömörebb szerkezete miatt, az adszorbeálódott  $\text{O}_2$  és



$H_2O$  hatására, rövidebb idő alatt stabilizálódik, mint a  $H_2O_2$  alapú lugos peroxid és szuperoxid maratókkal kapott, ugyanezen stabilizáló környezet hatásának kitett laza és szivacsos szerkezetű felület. Ez utóbbiaknál az adszorbeált atomoknak a  $GeO_2$  rétegbe való állandó lassu beépülésével számolhatunk, míg az előbbi  $HNO_3/HF$  alapú maratók által létrehozott felület esetében a folyamat a sártabb struktúra - ebből kifolyólag kisebb számú hibahely lehetősége - miatt rövidebb idő alatt fejeződik be;

c) MORRISON /27/ különböző arányú  $HNO_3/HF$  keverékekkel a felület típusára vonatkozóan kapott eredményei, miszerint a maratószerben lévő  $HNO_3$  százalékos koncentrációjának növekedésével a kialakult felület egyre inkább p-típusúvá válik.

A GPJ maratóval előkezelt felületeken végzett gáz-ciklusos felületi rekombinációs sebesség méréseink (l. 31. ábra) - a gáz-ciklus egyes szakaszaiban a GP4A-val előkezelt felületeken kapott,  $\bar{\mu}$  változásaival általában nem egyező futás-eredményei, továbbá a 27. ábrán látható vizsgálataink az alábbi megállapításokra engednek következtetni:

a) egyrészt a felületen a maratóból adszorbeálódott (esetleg hemisorbeálódott) jód-ionok /71/-/76/ a gázatmoszféra szempontjából látszólagos "árnyékoló" hatást mutatnak. Erre a többi maratóval kapott  $\bar{\mu}$  értékek nagyobb változásai mutatnak.



b) Másrészt a GPJ-ben a CP4A-hoz viszonyított nagyobb mennyiségben jelen lévő  $\text{HNO}_3$  (1. 6.3. pont) - a kialakított  $\text{GeO}_2$  struktúra révén - gyengébben n-típusú felületi réteget eredményez.

A GPJ-hoz hasonló hatású a CP4 marató is.



#### IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Systematikus vizsgálatokat végeztünk n-típusú Ge kristályok felületén a különböző maratószereknek a felületi rekombinációs sebességre vonatkozó optimális maratási idejének, stabilitásának, reprodukálhatóságának, valamint a kialakult felület vezetési viszonyainak meghatározása céljából. A felületi rekombinációs sebesség mérésére intézetünkben már régebben kidolgozott, a stacionárius és nem stacionárius fotovezetés előnyeit egyesítő mozgó fényfolt módszeren kívül megvalósítottuk a Many-híd módszert, amely egyrészt alátámasztotta a mozgó fényfolt módszerrel kapott eredményeket, másrészt lehetővé tette az előbbi módszerrel nem kivitelezhető ún. gáz-ciklusos mérések végrehajtását.

A disszertáció főbb eredményeit a következőkben foglalhatjuk össze:

1. Meghatároztuk a CP4A, CP4, CPJ, szuperoxol, WAg, valamint elektrolitikus és a káliumferricianid maratók esetében a felületi rekombinációs sebességre vonatkozó optimális maratási időket, és azt találtuk, hogy ezek 60-300 sec-ig terjedő időtartamba esnek.

2. A Ge felületek maratására legáltalánosabban alkalmazott CP4A marató esetében kimutattuk, hogy az optimális maratási idő független a minta fajlagos ellen-



állásától (legalábbis a vizsgált 1-25 ohm cm tartományban).

3. Eredményeink révén lehetőség nyílt az általunk alkalmazott maratószerrek bizonyos értelemben vett rangsorolására; nevezetesen a felületi rekombinációs sebességnek az optimális maratási időtartamon belül kialakuló minimális értéke alapján. Eszerint a  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  alapanyaguaknál a  $\text{CP4} - \text{CP4A} - \text{WAg} - \text{CPJ} - 1$ -es, a  $\text{H}_2\text{O}_2$  alapanyaguaknál pedig a lugos peroxid - szuperoxol sorrend olvasható ki kísérleteinkből.

4. Néhány különböző marató esetében vizsgálatokat végeztünk az un. felületi ábrák és az optimális maratási idő közötti esetleges kapcsolatra vonatkozóan is. Fénymikroszkópos megfigyelések mellett, 125-szörös nagyításnál egyértelmű kapcsolat nem mutatható ki.

5. A Ge felületek maratására legáltalánosabban használatos maratókkal a felületi rekombinációs sebesség reprodukálhatóságára vonatkozóan megállapítottuk, hogy 25 ohm cm-es fajlagos ellenállású mintákon a  $\text{CP4A}$  és a  $\text{CP4}$ , 10 ohm cm-es mintákon pedig a lugos peroxid biztosítja a legjobb reprodukálhatóságot.

6. Különböző maratószerrek egymás után való alkalmazásával, továbbá a felületi rekombinációs sebesség értékeknek a maratási idő függvényében való mérésével kimutattuk, hogy a felületi vezetés típusában bekövetkező változás a maratószertertől és - a minta előéletének meg-



felelősen sok esetben - a maratási időtől is függ (l. 8.3. és 8.5. pont).

7. Néhány maratószerrel előkezelt felület vezetési típusának gáz-ciklusok révén történő meghatározásával megállapítottuk, hogy a különböző maratószeres hatásának értelmezéseként Si-ra Harten által javasolt modell Ge esetén is alkalmazható.

8. Kvalitatív képet adtunk a nevezett modell alapján arról, hogy n-Ge esetében az egyes maratók milyen felületi Fermi-nívót hoznak létre. Nevezetesen a  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CPJ}$  és az elektrolitikus maratók n-típusu felületet, a lugos peroxid, szuperoxol,  $\text{WAg}$ , 1-es, valamint a káliumferricianidos maratók pedig p-típusu felületet eredményeznek (l. 8.6. pont).

9. Kísérleti eredményeink alapján igyekeztünk magyarázatot adni Rzsanov, ill. Stevenson és Keyes ellentmondó eredményeinek feltételezhető okairól (l. 8.6. pont).

10. Egy egyszerű modell segítségével megkíséreltük nyomon követni az n-Ge felületeken azokat a változásokat, amelyek kísérleti eredményeink szerint a különböző maratók hatására a  $\text{GeO}_2$  struktúra kialakulásában nagy valószínűséggel lejátszódnak (l. 8.6. pont).



### Köszönetnyilvánítás

A jelen disszertáció a József Attila Tudományegyetem Kisérleti Fizikai Intézetében készült. Hálas köszönetemet fejezem ki dr. Budó Ágoston akadémikus, egyetemi tanárnak, az intézet igazgatójának munkám hathatós támogatásáért.

Köszönet illeti dr. Gombay Lajos egyetemi docenst, a fizikai tudományok kandidátusát a munkám iránt tanúsított érdeklődéséért. Megköszönöm továbbá dr. Gyulai József tudományos munkatársnak sokoldalú szakmai és egyéb segítségét, amelyet a kísérleti munkák, valamint a disszertáció összeállítására során nyújtott.

Néhány kérdés megbeszéléséért köszönetet mondok dr. Karvaly Béla tanársegédnek és dr. Török Miklós tudományos munkatársnak.



Irodalom

- /1/ Bardeen, J.: Phys. Rev. 71, 717 (1947).
- /2/ Brattain, W.H., W. Shockley: Phys. Rev. 72, 345 (1947).
- /3/ Shockley, W., G.L. Pearson: Phys. Rev. 74, 232 (1948).
- /4/ Brattain, W.H., J. Bardeen: Bell Syst. Tech. J. 32,  
1 (1953).
- /5/ Flietner, H.: phys. stat. sol. 2, 222 (1962).
- /6/ Green, M., I.A. Liberman: J. Phys. Chem. Solids 23,  
1407 (1962).
- /7/ Many, A., I. Goldstein, N.B. Grover: Semiconductor  
Surfaces (North-Holland Publishing Company,  
Amsterdam, 1965).
- /8/ Lander, J.J., J. Morrison: J. Appl. Phys. 34, 1403  
(1963).
- /9/ Hanemann, D.: Phys. Rev. 121, 1093 (1961).
- /10/ Tamm, I.E.: Z. Phys. 76, 849 (1932).
- /11/ Kronig, R.L., W.G. Penney: Proc. Roy. Soc. A130,  
499 (1931).
- /12/ Shockley, W.: Phys. Rev. 56, 317 (1939).
- /13/ Many, A.: J. Phys. Chem. Solids 8, 87 (1959).
- /14/ Suli, A.: Egyetemi doktori disszertáció, Szeged, 1968.
- /15/ Kingston, R.H., A.L. McWhorter: Phys. Rev. 103, 534  
(1956).
- /16/ Kingston, R.H.: J. Appl. Phys. 27, 101 (1956).
- /17/ Attala, M.M., E. Tannerbaum, E.J. Schneiber: Bell  
Syst. Tech. J. 38, 749 (1959).



- /18/ Bray, R., R.W. Cunningham: *Advances in Semiconductor Science* (Pergamon Press, London and New York, 1959).
- /19/ Shockley, W.: *Félvezetők elektronfizikája* (Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1958).
- /20/ Shockley, W., W.T. Read: *Phys. Rev.* 87, 835 (1952).
- /21/ Stevenson, D.T., R.J. Keyes: *Physica* 20, 1041 (1954).
- /22/ Many, A., B. Harnik, Y. Margoninski: *Semiconductor Surface Physics* (University of Pennsylvania Press, Philadelphia, 1957).
- /23/ Many, A., D. Gerlich: *Phys. Rev.* 107, 404 (1957).
- /24/ Harten, H.U.: *Philips Res. Rep.* 14, 207 és 346 (1959).
- /25/ Margoninski, Y.: *J. Chem. Phys.* 32, 1791 (1960).
- /26/ Margoninski, Y., H.B. Farnsworth: *Phys. Rev.* 123, 135 (1961).
- /27/ Morrison, S.R.: *J. Phys. Chem. Solids* 14, 214 (1960).
- /28/ Brown, W.L.: *Phys. Rev.* 100, 590 (1955).
- /29/ Henisch, H.K., W.N. Reynolds, P.M. Tipple: *Physica* 20, 1033 (1954).
- /30/ Bath, H.M., M. Cutler: *J. Phys. Chem. Solids* 5, 171 (1958).
- /30a/ Szubasiev, V.K.: *Fiz. Tverdogo Tela* 5, 556 (1963).
- /31/ Bodó, Z.: *Acta Phys. Hungar.* 11, 1 (1960).
- /32/ Sin, A.C.: *Proc. IEEE* 48, 311 (1960).
- /33/ Růvkin, Sz.M.: *Fotoelektrisszeszkie javlenija v pluprovodnikah* (Fizmatgiz, Moszkva, 1963).
- /34/ McKelvey, J.P., R.L. Longini: *J. Appl. Phys.* 25, 634 (1954).



- /35/ Harten, H.U., W. Schultz: Z. Phys. 141, 319 (1955).
- /36/ Menning, R., G. Neumann: Surface Sci. 10, 1 (1968).
- /37/ Adam, G.: Z. Naturforschg. 9a, 617 (1954).
- /38/ Gyulai, J.: Egyetemi doktori disszertáció, Szeged, 1960.
- /39/ Rzsanov, A.V.: Trudü Fiziceseszkogo Inszt. 20, 3 (1963).
- /40/ Litovcsenko, V.G., O.V. Sznitko: Fiz. Tverdogo Tela 2, 591 (1960).
- /41/ Giber, J., I. Gergely, M. Szilágyi: Félvezető laboratóriumi praktikum (Tankönyvkiadó, Budapest, 1964).
- /42/ Zsuze, V.P., G.B. Pikuss, O.V. Szerokin: Zs. Tehn. Fiz. 27, 1167 (1957).
- /43/ Haldt, L.: Phys. Rev. Letters 2, 3 (1959).
- /44/ Nilsson, N.G.: Solid-State Electronics 2, 455 (1964).
- /45/ Harrick, N.J.: J. Appl. Phys. 27, 1439 (1956).
- /46/ Szerokin, O.V.: Zs. Tehn. Fiz. 26, 2473 (1956).
- /47/ van Roosbroeck, W.: J. Appl. Phys. 26, 380 (1955).
- /48/ Gyulai, J., L. Michailovits, E. Rauscher: Acta Phys. et Chem. Szeged, 13, 99 (1967).
- /49/ Many, A.: Proc. Phys. Soc. B67, 9 (1954).
- /50/ Wang, S., G. Wallis: Phys. Rev. 107, 947 (1957).
- /51/ Buck, T.M., F.S. McKim: J. Electrochem. Soc. 105, 709 (1958).
- /52/ Petruszevics, V.A., O.V. Szerokin, V.I. Kruglov: Fiz. Tverdogo Tela 3, 2023 (1961).



- /53/ Harnik, E., Y. Margoninski: J. Phys. Chem. Solids 8, 96 (1959).
- /54/ Wallis, G., S. Wang: J. Electrochem. Soc. 106, 234 (1959).
- /55/ Margoninski, Y., A. Gavron: Surface Sci. 5, 387 (1966).
- /56/ Frankl, D.R.: Phys. Rev. 128, 2609 (1962).
- /57/ Litovcsenko, V.G., O.Sz. Frolov, V.R. Miszenko, R.O. Litvinov: Elektronnye processy na poverhnosti i monokristalliceskikh szlojah poluprovodnikov (Nauka, Novoszibirsk, 1967).
- /58/ Rzsanov, A.V.: Radiotekhnika i elektronika 1, 1086 (1956).
- /59/ Montgomery, H.C., W.L. Brown: Phys. Rev. 103, 865 (1956).
- /60/ Rzsanov, A.V., Ju. F. Novotockij-Vlaszov, N.G. Neizvestnij, Sz.V. Pokrovszkaja, T.I. Galkina: Fiz. Tverdogo Tela 3, 822 (1961).
- /61/ Barnes, G., P. Banbury: Proc. Phys. Soc. 71, 1020 (1958).
- /62/ Iowa, J.T., G.S.B. Garrett: J. Appl. Phys. 27, 656 (1956).
- /63/ Burstein, P.H., Sz.I. Szorgseev: D.A.N. SzSzSzR 139, 134 (1961).
- /64/ Novotocki-Vlaszov, Ju.F.: Fiz. Tverdogo Tela 2, 1086 (1960).
- /65/ Peterson, E.L., P. Balk: Proc. Int. Conf. Semicond. Phys. (Prague, 1960).
- /66/ Ellis, S.G.: J. Appl. Phys. 28, 1262 (1957).
- /67/ Geist, D., E. Preuss: Z. Angew. Phys. 9, 526 (1956).
- /68/ Holmes, P.J.: The Electrochemistry of Semiconductors (Academic Press, London and New York, 1962).
- /69/ Unyi, E.: Egyetemi doktori disszertáció, Szeged, 1968.

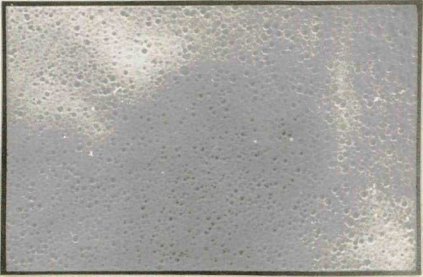
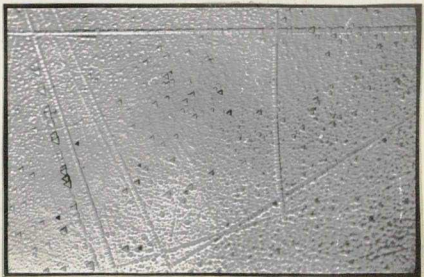
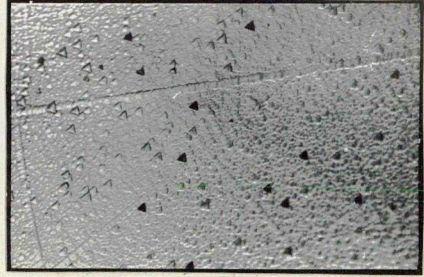
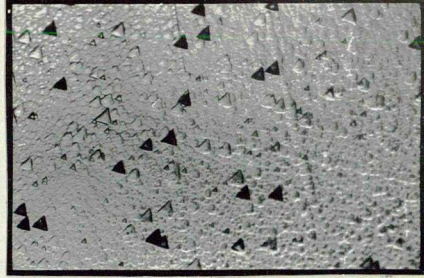
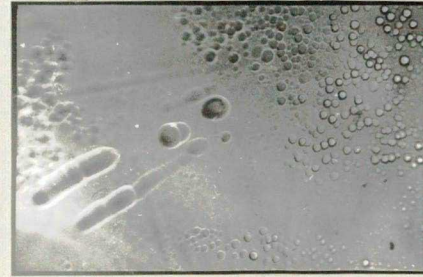
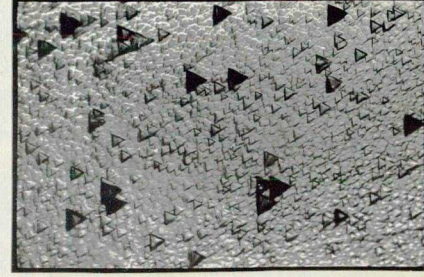
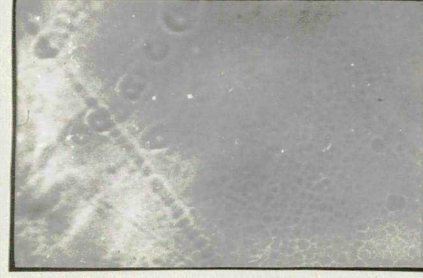
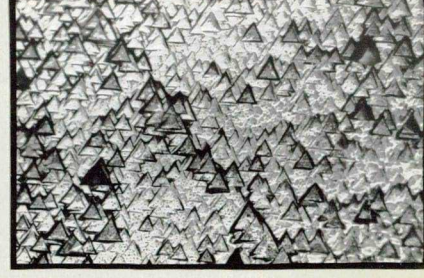


- /70/ Valdes, L.B.: Proc. I.R.E. 42, 420 (1954).
- /71/ Budó, A.: Kísérleti fizika II., egységes jegyzet  
1. főlév (Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest,  
1967).
- /72/ Giber, J., L. Csárán, M. Wégner: Acta Chim. Hung.  
(Megjelenőben).
- /73/ Giber, J., J. Ádám, S. Tóth: Acta Phys. Hung. (Meg-  
jelenőben).
- /74/ Giber, J., T. Szekrényessy, M. Fülöp, L. Nagy: Acta  
Chim. Hung. (Megjelenőben).
- /75/ Giber, J., M. Fülöp, T. Szekrényessy, L. Nagy: Acta  
Chim. Hung. (Megjelenőben).
- /76/ Giber, J., M. Fülöp, L. Kámory, T. Szekrényessy: Acta  
Chim. Hung. (Megjelenőben).



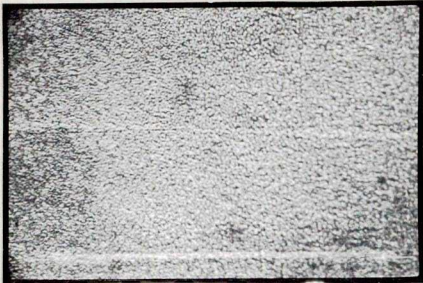
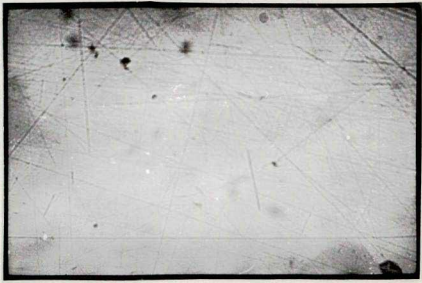
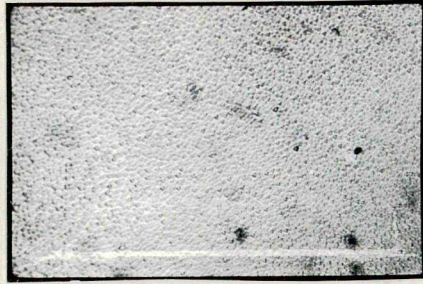
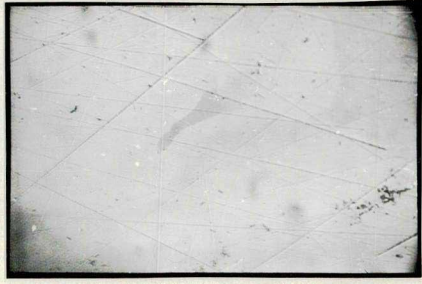
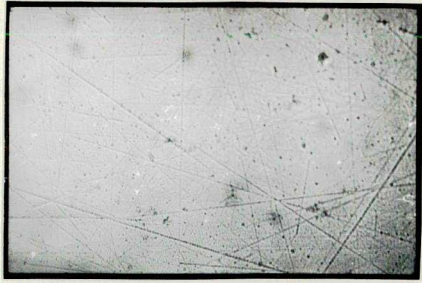
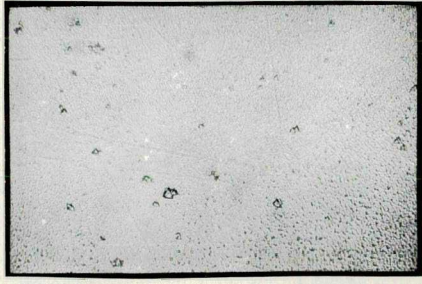
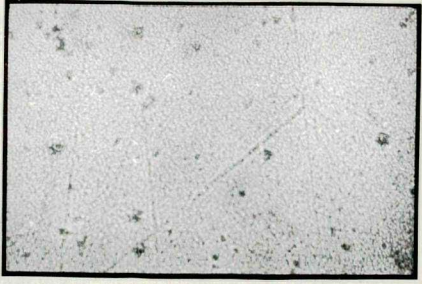
FÜGGELÉK



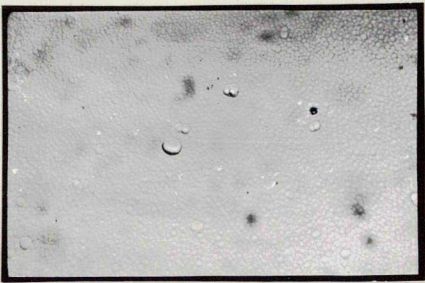
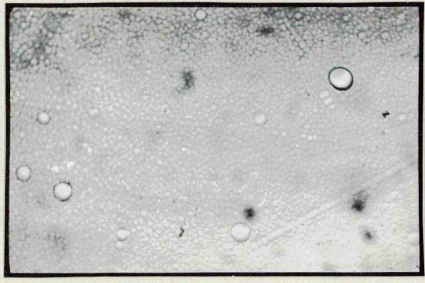
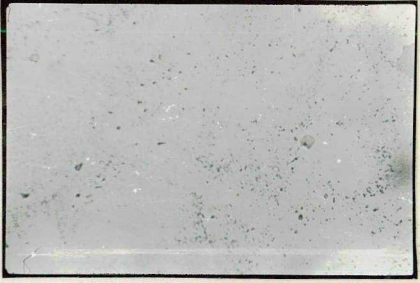
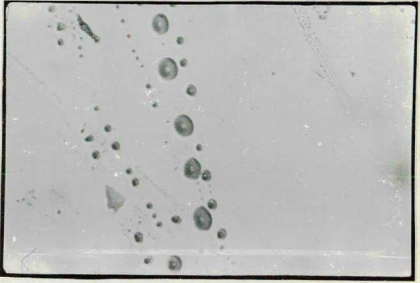
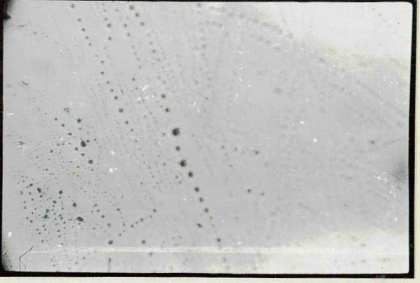
| CP4A    |                                                                                     | WAG     |                                                                                      |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 60 sec  |    | 30 sec  |    |
| 120 sec |    | 60 sec  |    |
| 180 sec |   | 90 sec  |   |
| 240 sec |  | 150 sec |  |
| 300 sec |  | 210 sec |  |

I. táblázat



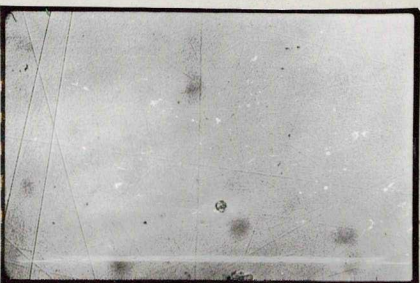
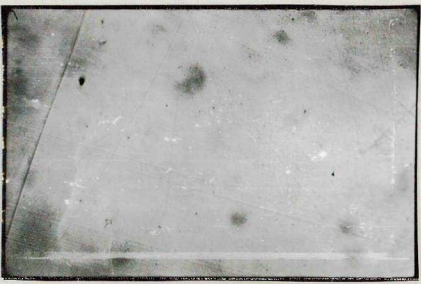
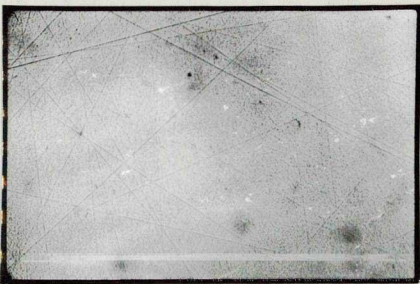
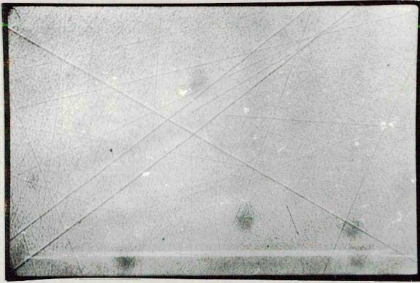
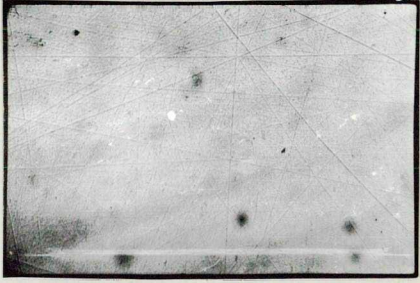
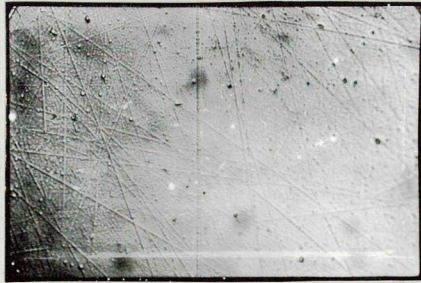
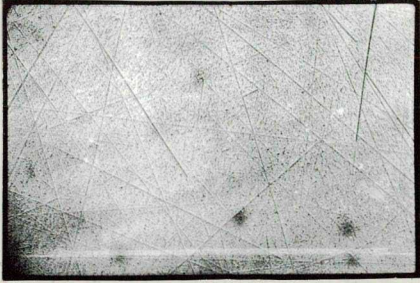
| szuperoxol |                                                                                     | káliumferricianid |                                                                                      |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 15 sec     |    | 30 sec            |    |
| 30 sec     |    | 60 sec            |    |
| 60 sec     |   | 180 sec           |   |
| 120 sec    |  | 300 sec           |  |
| 240 sec    |  | 450 sec           |  |



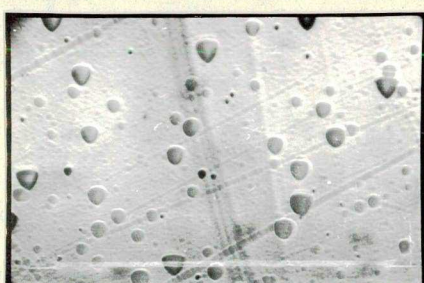
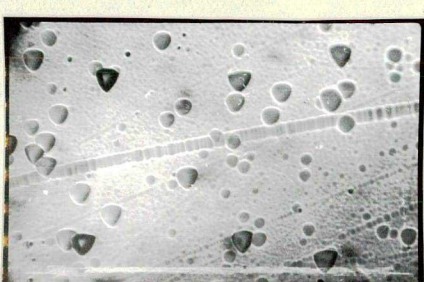
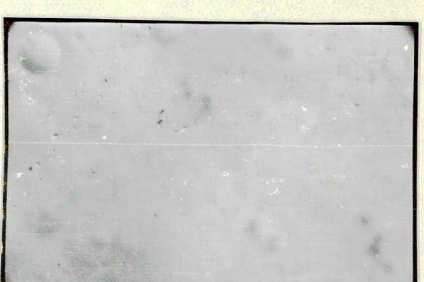
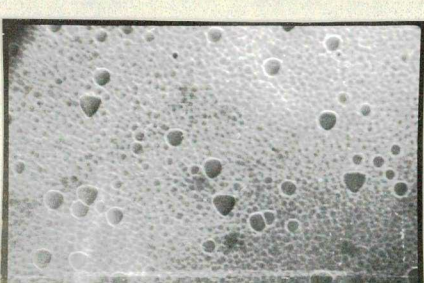
| OPJ     |                                                                                     | OP4     |                                                                                      |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 15 sec  |    | 30 sec  |    |
| 30 sec  |    | 60 sec  |    |
| 60 sec  |   | 120 sec |   |
| 120 sec |  | 240 sec |  |
| 180 sec |  | 300 sec |  |

III. táblázat



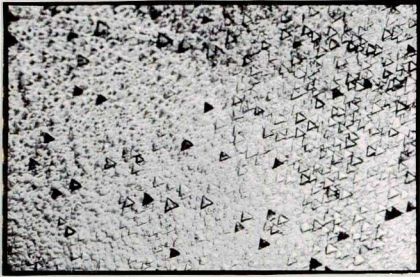
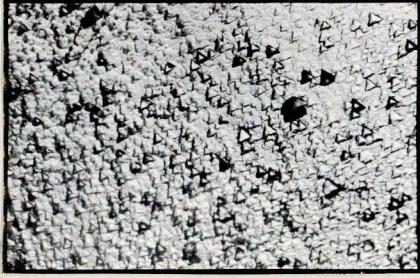
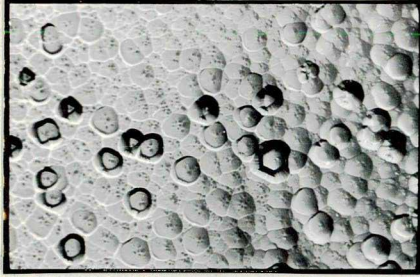
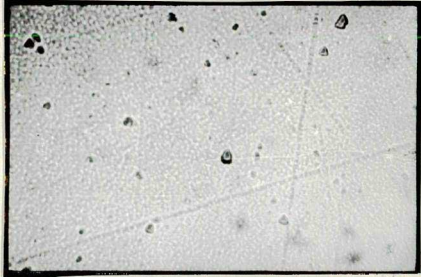
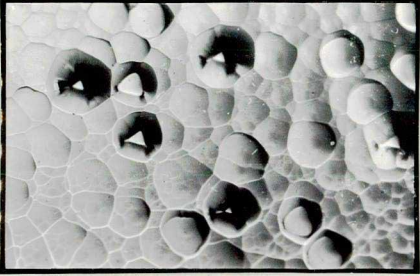
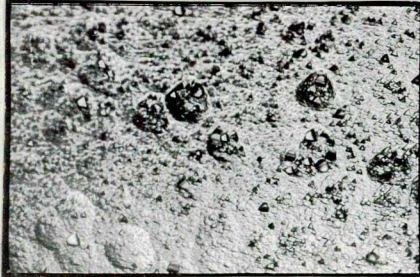
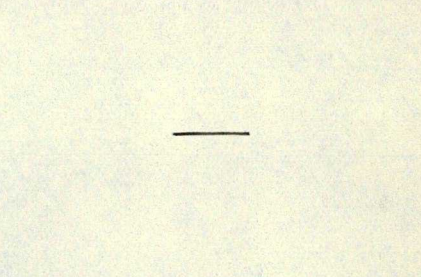
| elektrolitikus I. |                                                                                     | elektrolitikus II. |                                                                                      |
|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 60 sec            |    | 60 sec             |    |
| 120 sec           |    | 120 sec            |    |
| 240 sec           |   | 240 sec            |   |
| 360 sec           |  | 360 sec            |  |
| 480 sec           |  | 480 sec            |  |



| szuperoxol → CP4A                    |                                                                                     | CPJ → CP4A                    |                                                                                      |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 240 sec szuperoxol                   |    | 180 sec CPJ                   |    |
| 240 sec szuperoxol<br>+ 7,5 sec CP4A |    | 180 sec CPJ<br>+ 15 sec CP4A  |    |
| 240 sec szuperoxol<br>+ 15 sec CP4A  |   | 180 sec CPJ<br>+ 30 sec CP4A  |   |
| 240 sec szuperoxol<br>+ 30 sec CP4A  |  | 180 sec CPJ<br>+ 60 sec CP4A  |  |
| 240 sec szuperoxol<br>+ 60 sec CP4A  |  | 180 sec CPJ<br>+ 120 sec CP4A |  |

V. táblázat



| WAG → CP4                                    |                                                                                     | k.ferricianid → CP4A                   |                                                                                      |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 120 sec WAG                                  |    | 420 sec k.ferricianid                  |    |
| 120 sec WAG<br>+ 60 sec CP4                  |    | 420 sec k.ferricianid<br>+ 15 sec CP4A |    |
| 120 sec WAG<br>+ 180 sec CP4                 |   | 420 sec k.ferricianid<br>+ 30 sec CP4A |   |
| 120 sec WAG<br>+ 240 sec CP4                 |  | 420 sec k.ferricianid<br>+ 90 sec CP4A |  |
| 120 sec WAG<br>+ 240 sec CP4<br>+ 60 sec WAG |  | -                                      |  |

VI. táblázat

