

Über die Formierung der Oberflächensperrschicht von Siliciumdetektoren

R. BADER und S. KALBITZER

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 21 a, 1072—1074 [1966]; eingegangen am 3. März 1966)

Professor Dr. W. GENTNER zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurde der Formierungsvorgang von Oberflächensperrschichten auf goldbedampftem n-Silicium untersucht, wobei Goldschichtdicke, Temperatur und Sauerstoffdruck variiert wurden. Gemessen wurde in allen Fällen die Verzögerungszeit, die zwischen dem Zeitpunkt der Sauerstoffzufuhr und der Ausbildung der Sperrschicht liegt. Die Aktivierungsenergie der Sauerstoffdiffusion beträgt $0,85 \pm 0,04$ eV. Die Verzögerungszeit ist quadratisch von der Goldschichtdicke abhängig und zeigt weiterhin eine Druckabhängigkeit.

Untersuchungen von Formierungsvorgängen bei Oberflächensperrschichtzählern ergaben, daß Sauerstoff für die Ausbildung einer Inversionsschicht eine wichtige Rolle spielt. SIFFERT¹ konnte zeigen, daß der für die Formierung verantwortliche Sauerstoff erst nach der Metallbedampfung vom Silicium adsorbiert wird, da er z. B. keine Sperrung der Diode im Vakuum feststellen konnte. Er vermutete, daß die Zeitkonstanten, in denen die Sperrströme ihren Endwert erreichen, den Diffusionszeiten des Sauerstoffs durch die Metalloberflächenschicht zuzuschreiben ist.

In dieser Arbeit wird der Zusammenhang zwischen Sperrstromänderung und Sauerstoffdiffusion durch geeignete Variation der für die Diffusion wichtigen Parameter (Metallschichtdicke, Temperatur, Sauerstoffdruck etc.) näher untersucht.

Experimente

Zur Herstellung der Oberflächensperrschichtzähler werden Scheibchen aus n-Silicium mit einer (1, 1, 1)-Orientierung und einem Widerstand von 500 bzw. 8000 Ω cm nach ihrer Reinigung über einen Zeitraum von 5 bis 10 Minuten mit CP-4-Ätzlösung behandelt. Nach dem Spülen in deionisiertem Wasser und dem Aufdampfen des Aluminiumrückkontaktes werden die Scheibchen etwa einen Tag an der Luft gelagert. Dann wird als Sperrkontakt Gold bei einem Druck von 10^{-5} bis 10^{-6} Torr auf die Vorderseite aufgedampft. Die Sperrschichten ergaben sich aus Wägungen bzw. Widerstandsmessungen eines mitbedampften Glasplättchens (Fehler $\leq 10\%$). Noch im Vakuum kann die Sperrspannung zur Messung der Charakteristik angelegt werden.

Ergebnisse

In Übereinstimmung mit SIFFERT wird festgestellt, daß sich im Vakuum keine oder eine nur äußerst schwache Sperrschicht ausbildet. Dieser Zustand

bleibt im Vakuum über Tage konstant und ändert sich erst nach dem Einlassen von Sauerstoff in die Apparatur (siehe Abb. 1).

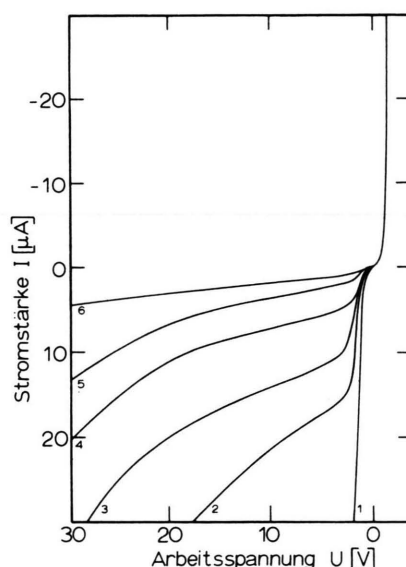


Abb. 1. Strom-Spannungs-Charakteristik eines Oberflächenzählers in Abhängigkeit von der Zeit. 1 im Vakuum, 2 = 4 Stunden, 3 = 6 Stunden, 4 = 10 Stunden, 5 = 17 Stunden, 6 = 25 Stunden nach dem Einlassen von 150 Torr Sauerstoff.

Hält man die Sperrspannung konstant, so kann man nach einiger Zeit ein Abfallen des Stromes beobachten (siehe Abb. 2). Nach einer Woche erreicht man einen Strom, der bei gleicher Sperrspannung ca. 10^3 -mal kleiner ist als der ursprüngliche. Die entstehende Kurve zeigt bei doppellogarithmischer Auftragung von Sperrstrom und Zeit zwei annähernd gerade Äste, deren Verlängerungen sich im Punkte τ schneiden. Variiert man die (sh. Experimente) Goldschichtdicke bei verschiedenen Scheibchen und hält

¹ P. SIFFERT u. A. COCHE, IEEE Trans. Nucl. Sci. 11 (N. S.), 244 [1964].



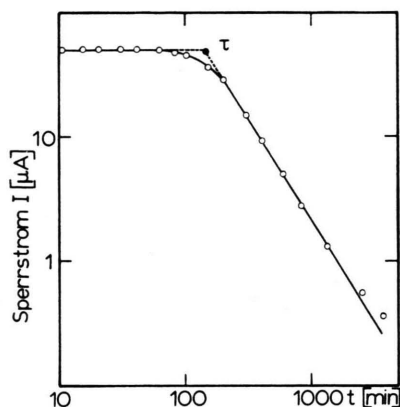


Abb. 2. Sperrstromstärke in Abhängigkeit von der Diffusionszeit des Sauerstoffs (bei konstanter Spannung $U=4$ V).

den Sauerstoffdruck und die Temperatur konstant, so verschiebt sich der Punkt τ für größere Goldschichtdicken zu höheren Zeitwerten. Der Wert τ ist ein Maß für die Diffusionszeit, die der Sauerstoff benötigt, um die Goldschicht zu durchdringen und dann die Formation der Sperrschicht einzuleiten. In Übereinstimmung mit SIFFERTS Messungen fällt mit zunehmender Sauerstoffkonzentration hinter der Goldschicht der Sperrstrom zunächst über mehrere Zehnerpotenzen nach $i \sim t^{-n}$ mit der Zeit ab, wobei n zwischen 0,5 und 2,5 liegt.

Mit Hilfe eines Frigistors läßt sich die Temperatur des Si-Scheibchens von -30 bis $+45$ °C einstellen. Man erhält bei doppellogarithmischer Auftragung

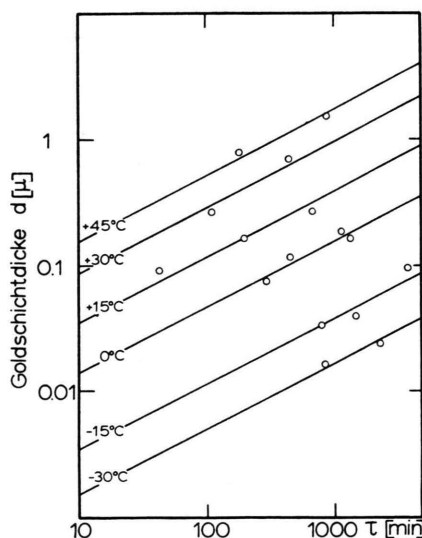


Abb. 3. Abhängigkeit der Verzögerungszeit τ von Goldschichtdicke und Temperatur.

der Werte τ in Abhängigkeit von der Goldschichtdicke s gegen die Zeit für jede Temperaturstufe angenähert eine Gerade mit der Steigung von etwa 0,5 (siehe Abb. 3). Für jede Gerade läßt sich nach $s = \sqrt{6 D \tau}$ eine Diffusionskonstante D berechnen².

Die logarithmische Auftragung dieser experimentell ermittelten Diffusionskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur T ergibt eine Gerade (siehe Abb. 4). Aus der Steigung der Geraden läßt sich nach $D = D_0 \cdot \exp(-Q/kT)$ eine Aktivierungsenergie Q von $(0,85 \pm 0,04)$ eV und durch Extrapolieren auf die Temperatur unendlich ein D_0 von $(2,5 \pm \frac{9}{2})$ cm²/sec ablesen.

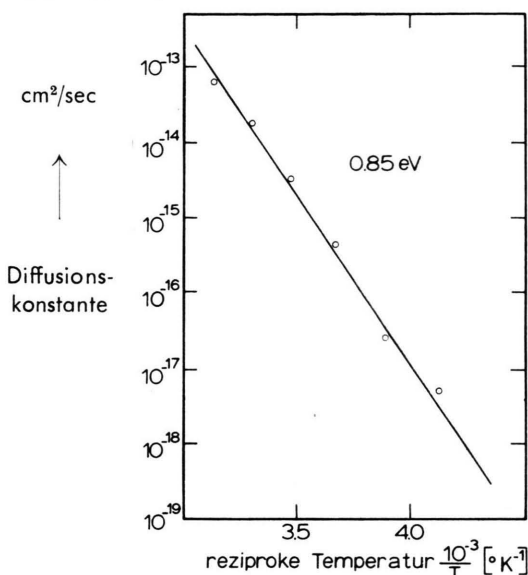


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante bei der Diffusion von Sauerstoff durch Gold.

Durch die Variation des Sauerstoffdruckes (10, 150, 720 Torr) bei konstanter Temperatur erhält man aus dem Abstand der Geraden ungefähr folgenden Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffdruck p und der Diffusionszeit τ : $\tau \sim p^{-0,7 \pm 0,1}$ (siehe Abb. 5).

Wenn sich ein Si-Scheibchen nach Stunden oder Tagen zu einem Detektor mit ausgeprägter Sperrschicht formiert hat, so läßt sich durch das Wiederbringen des Detektors in Vakuum keine Veränderung des Sperrstromes feststellen. Der Sauerstoff wird offenbar nach kurzer Zeit fest gebunden, so daß bei Zimmertemperatur eine Rückdiffusion, die einer Zunahme des Sperrstromes gleichkäme, auch über Tage hinweg nicht eintritt. Danach beruht das oft beobachtete „Zusammenbrechen“ von Ober-

² W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press Inc., Publishers, New York 1952, S. 44 und 288.

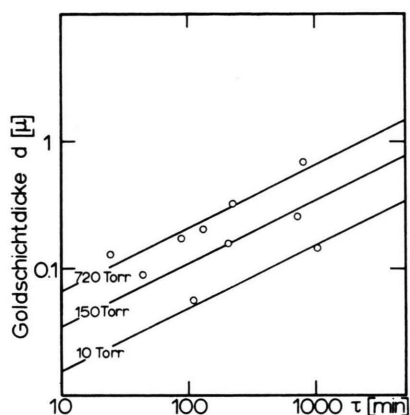


Abb. 5. Abhängigkeit der Verzögerungszeit τ von Goldschichtdicke und Sauerstoffdruck.

flächensperrschichtzählern im Vakuum auf anderen Effekten.

Das Aufdampfen von Aluminium an Stelle von Gold auf die Vorderseite des Si-Scheibchens ergibt die gleiche Sperrstromkinetik, nur liegen die Werte τ um einen Faktor 15 höher (siehe Abb. 6). Außerdem ist der nach einer Woche erreichte Endwert der Sperrströme bei gleichem Ausgangsstrom um etwa einen Faktor 10 größer als bei Gold.

Die Behandlung des Si-Scheibchens vor dem Bedampfen, wie Kochen in Wasser, Glimmen und verschieden langes Lagern an Luft, bringt keine beobachtbare Veränderung der Verzögerungszeit τ , sondern z. B. nur eine Beeinflussung der Anfangswerte des Sperrstromes.

Überhaupt kein Unterschied läßt sich für verschieden ohmiges Material feststellen.

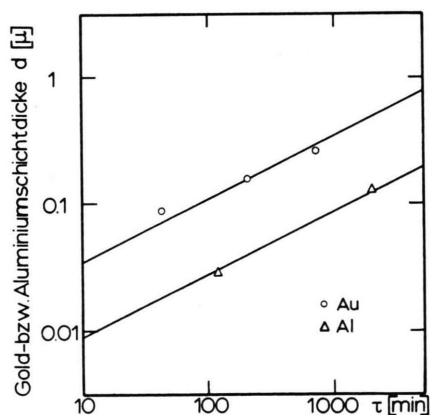


Abb. 6. Abhängigkeit der Verzögerungszeit τ von der Oberflächenschichtdicke verschiedener Metalle; \circ = Gold, \triangle = Aluminium.

³ F. JOHNSON u. P. LAROSE, J. Amer. Chem. Soc. Vol. 46, 1924, p. 1377.

Diskussion

Die quadratische Abhängigkeit der Verzögerungszeit τ von der Goldschichtdicke zeigt eindeutig, daß zur Ausbildung der Sperrschicht der durch die Metallschicht diffundierte Sauerstoff notwendig ist. Hingegen ist, wie schon von SIFFERT festgestellt wurde, ein Einfluß des Sauerstoffs von der oberflächlichen Oxydschicht, die sich nach dem Ätzen an Luft ausbildet, nicht feststellbar (keine Formierung unter Vakuum). Daraus erklärt sich auch, daß die genannten Vorbehandlungen der Si-Oberfläche, die auf eine Änderung der Oberflächeneigenschaften abzielen, keinen Einfluß auf die Verzögerungszeit τ haben können. Die Beziehung zwischen Sauerstoffdruck und Verzögerungszeit, $\tau \sim p^{-0.7}$, zeigt, daß eine strengere Berechnung von D mit der bei JOST² angegebenen allgemeineren Formel zu erfolgen hat. Weiterhin kann ein Einfluß von Phasengrenzreaktionen nicht ausgeschlossen werden. Die Aktivierungsenergie von 0,85 eV läßt sich nur mit dem von JOHNSON und LAROSE³ gefundenen Wert von 0,98 eV für die Diffusion von Sauerstoff durch Silber vergleichen, weil uns für Gold kein entsprechender Wert bekannt ist. Da die Kristallstruktur von Gold und Silber die gleiche ist (kubisch flächenzentriert, Gitterabstand 4,0702 bzw. 4,0776 Å), können ähnliche Aktivierungsenergien angenommen werden.

Da auch das Bedampfen der Si-Oberfläche mit Aluminium zur allmählichen Ausbildung einer charakteristischen Sperrschicht führt, kann es als ohmscher Kontakt nur bei relativ großer Schichtdicke verwendet werden, so daß die Diffusionszeit lang gegenüber der Betriebszeit des Zählers ist.

Wie die Experimente zeigen, ist der Abfall des Sperrstromes, der nach der Diffusion des Sauerstoffs durch die Metallschicht einsetzt, über einen größeren Bereich durch die Beziehung $i \sim t^{-n}$ zu beschreiben, wobei n je nach Art der durch unterschiedliche Vorbehandlungen (Kochen, Glimmen etc.) hervorgerufenen Oberflächenzuständen zwischen 0,5 und 2,5 schwankt. Erst wenn die Sättigung der an der Oberfläche für die Sauerstoffadsorption zur Verfügung stehenden Terme einzutreten beginnt, erhält man eine Abweichung von der ursprünglichen Abnahme des Sperrstroms mit der Zeit, bis der Strom schließlich konstant bleibt.

Getrennt von dem eigentlichen Problem zeigt die Arbeit einen neuen Weg zur Messung von Diffusionskonstanten für die Diffusion von Sauerstoff durch extrem dünne Metallschichten, wobei Diffusionskonstanten bis zu 10^{-18} cm²/sec leicht meßbar sind.