УДК 621.315.592.2:537.311.322

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛЯРНОЙ АСИММЕТРИИ НА ПОВЕРХНОСТИ N^+-SI:SB(100) ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ HF И ЕЁ ПРОЯВЛЕНИЕ В ВОЛЬТ-АМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ

Маматкаримов Одилжон Охундеедаевич,
профессор Наманганского государственного технического университета, доктор физико-математических наук
Кучкоров Бехзод Хошимжанович,
доцент Медицинского института «Импульс», доктор физико-математических наук
Абдулхаев Абробек Абдуллохон угли,
Наманганский государственный технический университет, доктор философии (PhD) по физико-математическим наукам,
Носирдинов Исломиддин Кутпиддин угли,
независимый исследователь
Наманганского государственного технического университета
abdulxayev2308@gmail.com

Аннотация. *В работе проведено сравнение вольт-амперных характеристик поверхности монокристаллического кремния n^+-Si:Sb(100), сильно легированного сурьмой, с естественным оксидным слоем и после химической очистки HF. Подтверждённая технологическая последовательность включала промывку деионизированной (DI) водой, обработку в растворе HF в течение 2 минут и последующую промывку DI-водой. Измерения В–А характеристик выполнены на приборе Keithley 2400-C в диапазоне −4…+4 В при линейной развёртке из 500 точек. Для образца B2 с естественным оксидным слоем получены значения I(−4 В)=−16,450 мА, I(+4 В)=+14,451 мА и коэффициент полярной асимметрии K_{as}=0,879. Для образца B4 после обработки HF соответствующие токи составили −5,597 и +19,179 мА, а K_{as}=3,426. Обработка HF уменьшила модуль тока при отрицательном смещении на 66,0%, увеличила ток при положительном смещении на 32,7%, и повысила дифференциальное сопротивление в области малых полей с 0,96 до 4,69 кОм. Результаты показывают, что влияние HF необходимо интерпретировать не в рамках простой модели «увеличения тока», а с учётом перестройки энергетики поверхностного слоя границы раздела и зависящей от поля полярно-селективной инжекции.*

Ключевые слова: *n^+-Si:Sb(100), очистка HF, естественный SiO_x, вольт-амперная характеристика, дифференциальное сопротивление, полярная асимметрия, инжекция заряда.*

N^+-SI:SB(100) SIRTIDA HF BILAN KIMYOVIY ISHLOV BERILGANDAN SO‘NG QUTBIY ASIMMETRIYANING SHAKLLANISHI VA UNING VOLT-AMPER XARAKTERISTIKASIDA NAMOYON BO‘LISHI

Annotatsiya. *Ushbu ishda kuchli surma bilan legirlangan n^+-Si:Sb(100) monokristall kremniy sirtining tabiiy oksidli va HF bilan kimyoviy tozalangandan keyingi volt-amper xarakteristikasi qiyoslandi. Tasdiqlangan texnologik ketma-ketlik DI suv bilan yuvish, HF eritmasida 2 minut ishlov berish va qayta DI yuvishdan iborat. V–A o‘lchovlari Keithley 2400-C qurilmasida −4…+4 V diapazonda, 500 nuqtali chiziqli ulanishida bajarilgan. Tabiiy oksidli B2 namunasida I(−4 V)=−16.450 mA, I(+4 V)=+14.451 mA va qutbiy asimmetriya koeffitsiyenti K_{as}=0.879 bo‘lgan. HF dan keyingi B4 namunasida mos toklar −5.597 va +19.179 mA, K_{as} esa 3.426 ni tashkil etgan. HF ishlovi manfiy qutblanishdagi tok modulini 66.0% kamaytirgan, musbat qutblanishdagi tokni 32.7% oshirgan va past maydonli differensial qarshilikni 0.96 dan 4.69 kΩ gacha ko‘targan. Natija HF ta’sirini oddiy “tok oshishi” modeli bilan emas, balki chegara sirt energetikasi va maydonga bog‘liq qutbiy-selektiv injeksiyaning qayta shakllanishi bilan talqin qilish zarurligini ko‘rsatadi.*

Kalit so‘zlar: *n^+-Si:Sb(100), HF bilan tozalash, tabiiy SiO_x, volt-amper tavsifi, differensial qarshilik, qutbiy asimmetriya, zaryad injeksiyasi.*

FORMATION OF POLAR ASYMMETRY ON THE N⁺-SI:SB(100) SURFACE AFTER HF CHEMICAL TREATMENT AND ITS MANIFESTATION IN THE CURRENT–VOLTAGE CHARACTERISTIC

Abstract. *In this work, the current-voltage characteristics of the surface of a heavily antimony-doped n^+-Si:Sb(100) single-crystal silicon sample with a native oxide layer and after chemical cleaning with HF were compared. The validated technological sequence consisted of rinsing with DI water, treatment in an HF solution for 2 minutes, and subsequent rinsing with DI water. The V–A measurements were performed using a Keithley 2400-C instrument in the range of −4…+4 V with a linear sweep of 500 points. For the native-oxide B2 sample, I(−4 V)=−16.450 mA, I(+4 V)=+14.451 mA, and the polar asymmetry coefficient Kas=0.879. For the B4 sample after HF treatment, the corresponding currents were −5.597 and +19.179 mA, while K_{as}=3.426. HF treatment reduced the magnitude of the current under negative bias by 66.0%, increased the current under positive bias by 32.7%, and increased the low-field differential resistance from 0.96 to 4.69 kΩ. The results indicate that the effect of HF should not be interpreted using a simple "increase in current" model, but rather in terms of a reconstruction of the interface surface energetics and field-dependent polarity-selective injection.*

Keywords: *n^+-Si:Sb(100), HF cleaning, native SiO_x, current-voltage characteristic, differential resistance, polar asymmetry, charge injection.*

Введение. Подготовка поверхности в структурах металл–диэлектрик–полупроводник на основе кремния определяет начальные граничные условия для последующих процессов окисления, формирования тонких плёнок и создания электрических контактов. Естественный SiO_x, органические адсорбаты, вода и ионные остатки могут изменять потенциал, поверхностные состояния и инжекцию носителей заряда через контакт в активной приграничной области толщиной в несколько нанометров. Поэтому образцы, изготовленные из одного и того же объёмного кремния, могут демонстрировать существенно различающиеся вольт-амперные характеристики (ВАХ) при различной предыстории поверхности. В классическом подходе RCA различные типы загрязнений удаляются посредством последовательных химических стадий, тогда как HF-dip используется для растворения естественного или химически сформированного оксида кремния [1, 2]. После обработки HF толщина поверхностного оксида уменьшается, а поверхность кремния приближается к H-терминированному состоянию; химическая пассивность и состав такой поверхности неоднократно исследовались методами XPS, AES, FTIR и STM [3–6]. Однако в реальных лабораторных условиях конечное состояние поверхности чувствительно к таким факторам, как концентрация HF, промывка, сушка, выдержка на воздухе и контакт с поверхностью.

Целью настоящей работы является количественное выделение изменений амплитуды тока, дифференциального сопротивления при низких полях и полярной асимметрии путём сопоставления выбранных, технически сглаженных вольт-амперных характеристик поверхностей n^+-Si:Sb(100) с естественным оксидом и после обработки HF. При этом задача работы заключается не в принудительном установлении конкретного механизма эмиссии, а в получении физически обоснованного вывода в пределах имеющихся результатов реальных измерений.



Рисунок 1. Физико-химическое состояние поверхностей кремния с естественным оксидом и после обработки HF

H-терминация представлена схематически и не была непосредственно подтверждена в данном эксперименте методами XPS или FTIR.

Методология исследования. В качестве исходного материала использовали монокристаллический кремний n^+-Si:Sb с кристаллографической ориентацией (100), сильно легированный сурьмой; номинальное удельное сопротивление составляло 0,01 Ом·см. На данном этапе исследования достоверно подтверждённая последовательность подготовки поверхности включала: предварительную промывку деионизированной (DI) водой → обработку в растворе HF в течение 2 минут → последующую промывку DI-водой после HF. Точная концентрация раствора HF, режим промывки (проточный или статический), способ сушки и время от завершения HF-обработки до проведения электрических измерений не были полностью сохранены в лабораторном журнале. Поэтому данные параметры не были заимствованы из других источников, например, режим обработки 2%-ным HF или сушка продувкой N_2, и не представлялись в качестве фактических параметров эксперимента.

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$$

Уравнение реакции обобщённо описывает превращение оксида во фторсодержащий комплекс. На практике последующая промывка DI-водой после HF уменьшает количество растворённых продуктов реакции в приповерхностной области; вместе с тем контакт с водой может приводить к гидролизу некоторых связей Si–F и влиять на последующее химическое завершение поверхности [5]. Таким образом, обработка изменяет не только геометрическую толщину оксидного слоя, но также химическое состояние и дипольное состояние поверхности, на которой формируется электрический контакт.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) регистрировались с использованием источника-измерителя Keithley 2400-C в режиме линейной развёртки напряжения (Linear Voltage Sweep). Один цикл измерения (Run) включал 500 точек в диапазоне от −4 до +4 В, при этом средний шаг по напряжению составлял 0,016032 В. Измерения выполнялись по двухконтактной схеме (2-wire) с использованием временного зондового контакта через передний вывод. Ограничение тока составляло 0,1 А, задержка между подачей напряжения и измерением (source-to-measure delay) — 5 мс, время измерительного окна — 20 мс, NPLC = 1. Поскольку на данном этапе не были сформированы окончательные верхний/тыльный Ni-электроды методом PVD и стандартная площадь контакта, плотность тока J и высота контактного барьера не рассчитывались.

Таблица 1. Основные параметры измерения ВАХ

Параметр	Значение	Методическое примечание
Прибор	Keithley 2400-C	Источник-измеритель
Развёртка	−4…+4 V	Линейная, биполярная
Количество точек	500	Для каждого выбранного Run
Шаг напряжения	≈0.016032 V	По экспортированным метаданным
Задержка / окно	5 ms / 20 ms	NPLC=1
Ограничение тока	0.1 A	Автоматический диапазон измерения тока
Подключение	2-wire	Временный зондовый контакт, передний вывод
Основные Run	B2 Run 10; B4 Run 12	Плавные, непрерывные, без скачков

В связи с отсутствием стандартизированной геометрии контакта значения сопротивления интерпретируются как диагностические эффективные величины.

Для состояния с естественным оксидом был выбран B2 Run 10, а для состояния после обработки HF — B4 Run 12. Критериями выбора являлись одинаковый диапазон ±4 В, 500 точек измерения, непрерывность кривой, отсутствие выхода на предел compliance и отсутствие резких локальных скачков, связанных с контактом. Данный выбор не является предварительно зарегистрированной статистической процедурой отбора; поэтому полученные результаты обозначаются как «репрезентативный предварительный Run». Полярная асимметрия определялась в виде

$$K_{as} = I(+4\ В) / |I(-4\ В)|.$$

Низкополевая дифференциальная проводимость G_0 определялась посредством линейной регрессии в диапазоне $|V| \leq 0{,}5$ В по данным полного Run, а $R_0 = 1/G_0$ рассчитывалось как её обратная величина. Величина $R_{eff} = |V/I|$ при ±4 В представляет собой только эффективное

сопротивление данного временного соединения и не является удельным электрическим сопротивлением материала.

$$K_{as} = I(+4\,В) / |I(-4\,В)| \quad R_0 = (dI/dV)^{-1},\ |V| \le 0,5\,В$$

Обсуждение и результаты исследования. В образце B2 с естественным оксидом вольт-амперная характеристика демонстрирует заметную нелинейность, однако модули токов при ±4 В имеют близкие значения: −16,450 мА при −4 В и +14,451 мА при +4 В. Значение K_as = 0,879, что на 12,1 % ниже значения K_as = 1, соответствующего идеальной симметрии. Несмотря на относительно высокий наклон в области низких напряжений, зависимость тока от напряжения не может быть полностью описана одной омической величиной сопротивления.

В образце B4 после обработки HF полярная форма кривой резко изменилась. Ток при отрицательной поляризации снизился до −5,597 мА, тогда как при положительной поляризации увеличился до +19,179 мА. Таким образом, по сравнению с исходным образцом |I(−4 В)| уменьшилось на 66,0 %, а I(+4 В) увеличилось на 32,7 %. Противоположно направленное влияние HF-обработки при двух полярностях исключает однопараметричное объяснение в виде «оксид удалён, поэтому общий ток увеличился».

Таблица 2. Диагностические параметры BAX для состояний с естественным оксидом и после обработки HF

Состояние	I(−4 V), mA	I(+4 V), mA	K_as	R_0, kΩ	R_eff(−/+), kΩ
B2 — естественный SiO_x	−16.450	+14.451	0.879	0.96	0.243 / 0.277
B4 — после обработки HF	−5.597	+19.179	3.426	4.69	0.715 / 0.209

B2 и B4 представляют собой разные образцы; приведённые значения используются для репрезентативного межгруппового сравнения.

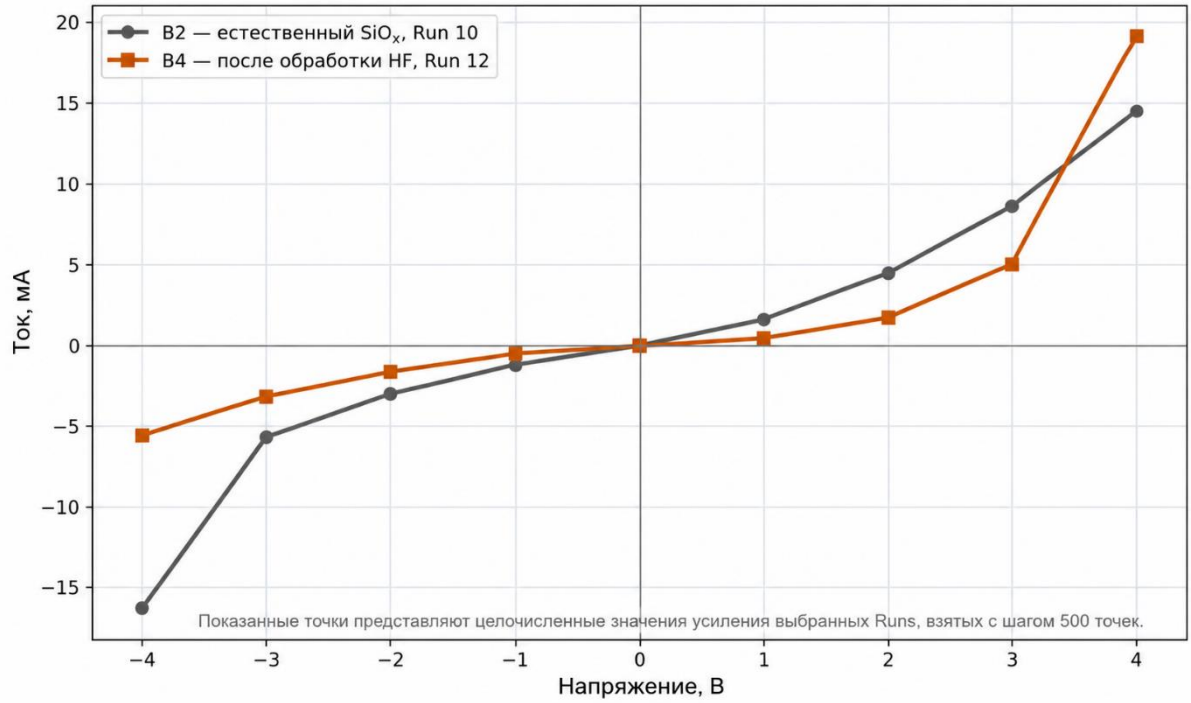


Рисунок 2. Диагностические точки BAX образцов B2 с естественным оксидом и B4 после обработки HF

Точки получены из полных 500-точечных Run путём выбора измерений, наиболее близких к значениям V = −4, −3, …, +4\В.

После обработки HF значение K_as увеличилось с 0,879 до 3,426, то есть в 3,90 раза. Одновременно R_0 возросло с 0,96 до 4,69 кОм, увеличившись примерно в 4,9 раза. Однако ток при +4 В для образца B4 оказался выше, чем для B2. На первый взгляд такой результат выглядит противоречивым, однако он указывает на то, что в режимах низких и высоких электрических полей не доминирует единая модель переноса заряда. В области низких полей контактный или межфазный

барьер может сильнее ограничивать ток, тогда как при высокой положительной поляризации возможно усиление инжекции носителей заряда.

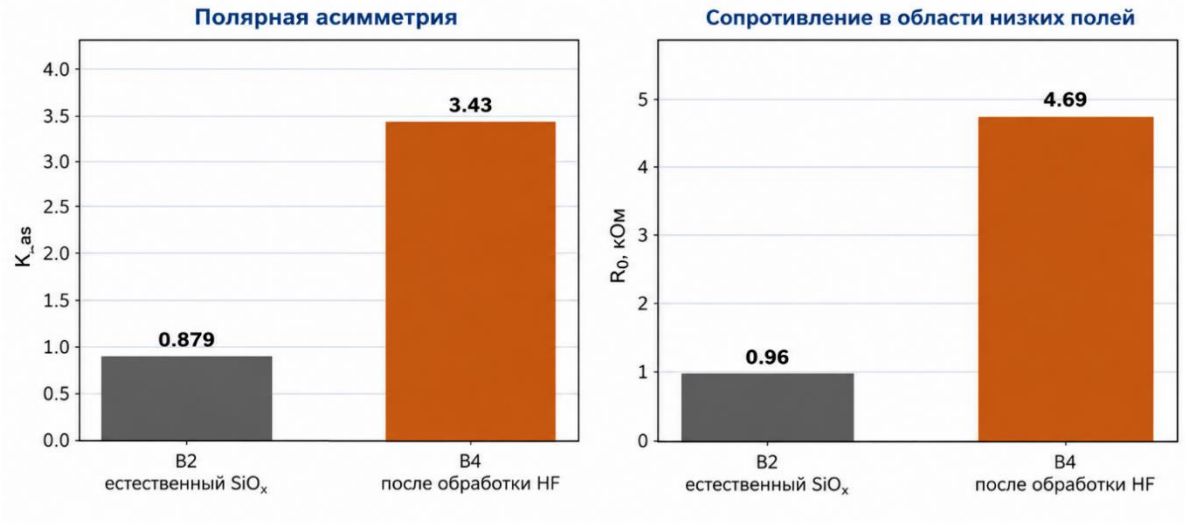


Рисунок 3. Изменение полярной асимметрии K_as и низкополевого дифференциального сопротивления R_0 после обработки HF

После растворения естественного SiO_2 под действием HF изменяются диэлектрический промежуточный слой и поверхностный диполь между металлом/зондом и кремнием. В литературе показано, что удаление поверхностного оксида после обработки на основе HF и приближение поверхности к состоянию, терминированному связями Si–H, подтверждаются методами XPS, AES и инфракрасной спектроскопии [3, 4]. На поверхности Si(001)/(100) состав раствора и концентрация OH^- также могут влиять на атомную морфологию поверхности [6]. Поэтому электрический отклик после обработки HF определяется не только толщиной оксида, но и химическим завершением поверхности, её микроморфологией, повторной адсорбцией и условиями формирования временного контакта. Уменьшение отрицательного тока и увеличение положительного тока в образце B4 свидетельствуют об изменении отклика потенциального барьера на поляризацию. При положительной поляризации инжекция носителей заряда может быстро активироваться под действием электрического поля; при отрицательной поляризации контакт или поверхностные состояния, напротив, могут сильнее ограничивать ток. Однако одних имеющихся данных ВАХ недостаточно для однозначного разграничения таких механизмов, как термоэлектронная эмиссия, туннелирование, эмиссия Шоттки или процесс Пула–Френкеля. Для этого необходимы стандартизированная площадь металлического контакта, зависимости log(I)–V, log(I/V²)–1/V, измерения в зависимости от температуры и определение диэлектрических параметров. Последующая промывка DI-водой после обработки HF также не является нейтральной стадией. Takahagi и соавторы показали, что количество Si–F на поверхности кремния, обработанного HF, зависит от концентрации HF, а при промывке водой многие связи Si–F быстро гидролизуются с образованием групп Si–OH [5]. Поскольку в настоящем эксперименте концентрация HF и продолжительность промывки не были зафиксированы, поверхность не может быть однозначно охарактеризована как исключительно H-терминированная. С научной точки зрения более корректно описывать её как «поверхность с уменьшенным содержанием оксида и изменённым химическим завершением». Величина R_0 характеризует локальный наклон ВАХ в диапазоне $|V| \leq 0{,}5$ В. Увеличение R_0 после обработки HF указывает на снижение малосигнальной проводимости вблизи нулевого напряжения. Однако увеличение тока при +4 В свидетельствует о том, что электрическое поле существенно изменяет потенциальный профиль и может активировать прохождение носителей заряда через барьер. Следовательно, для ВАХ образца B4 модель I = V/R с постоянным сопротивлением теряет физическую содержательность. Достижение полярной асимметрией K_as значения 3,426 может быть связано с неэквивалентностью временного верхнего и тыльного контактов, чувствительностью открытой поверхности к давлению зонда и локальной площади контакта либо с тем, что поверхностные состояния сильнее управляют инжекцией в одном из направлений. Эти факторы не обязательно являются взаимоисключающими. Поэтому полученный результат следует рассматривать не как окончательное доказательство конкретного механизма, а как сильный диагностический сигнал, указывающий на необходимость последующего стандартизированного эксперимента.

При интерпретации результатов строго учитывались четыре ограничения. Во-первых, B2 и B4 представляют собой не последовательные измерения «до–после» одного и того же физического образца, а различные репрезентативные образцы, изготовленные из исходного материала одного типа. Во-вторых, для каждого состояния на данном этапе был проанализирован только один выбранный Run; стандартное отклонение и доверительный интервал не рассчитывались. В-третьих, площадь и давление временного зондового контакта не были стандартизированы, а окончательные Ni/Ni PVD-контакты отсутствовали. В-четвёртых, концентрация HF, условия сушки и время от завершения HF-обработки до проведения измерения не были полностью зафиксированы. В связи с указанными ограничениями уменьшение на 66,0 %, увеличение на 32,7 % и изменение K_as в 3,90 раза являются характеристиками именно выбранных Run и на данном этапе не могут рассматриваться как средние параметры всей технологической группы. Вместе с тем противоположные направления изменения тока при двух полярностях и многократное увеличение R_0 представляют достаточно однозначное предварительное свидетельство того, что после обработки HF состояние поверхности/контакта существенно изменило характер электрического отклика. Для более точного выделения физического содержания полученных результатов целесообразно анализировать не только абсолютное значение тока, но и баланс между двумя полярностями. С этой целью был введён коэффициент нормированной полярной селективности

$$\mathbf{Sp} = [\mathbf{I}(+\mathbf{4\ B}) - |\mathbf{I}(-\mathbf{4\ B})|] / [\mathbf{I}(+\mathbf{4\ B}) + |\mathbf{I}(-\mathbf{4\ B})|].$$

Этот безразмерный показатель изменяется от −1 до +1: S_p = 0 соответствует полярной симметрии модулей тока, $S_p > 0$ указывает на преобладание тока при положительной поляризации, а $S_p < 0$ — на преобладание тока при отрицательной поляризации. Данный коэффициент содержит ту же информацию, что и K_as, но в другом масштабе; при этом нормирование на сумму двух токов позволяет компактно и интуитивно характеризовать различия между состояниями.

Расчёт показывает, что для B2

$$\mathbf{Sp} = (\mathbf{14,451} - \mathbf{16,450}) / (\mathbf{14,451} + \mathbf{16,450}) = -\mathbf{0,0647},$$

а для B4

$$\mathbf{Sp} = (\mathbf{19,179} - \mathbf{5,597}) / (\mathbf{19,179} + \mathbf{5,597}) = \mathbf{0,5482}.$$

Таким образом, если для поверхности с естественным оксидом полярный дисбаланс является небольшим и смещён в сторону отрицательной поляризации, то после обработки HF формируется выраженное преобладание положительной полярности. Изменение знака S_p показывает, что различие после обработки HF не сводится к простому изменению масштаба тока. Если бы обработка изменяла только общее последовательное сопротивление образца, ожидалось бы изменение токов в обоих направлениях в одном направлении и при близком соотношении. Однако в эксперименте |I(−4 В)| уменьшилось до отношения 0,340, тогда как I(+4 В) увеличилось до отношения 1,328.

Заключение.

1. В образце B2 с естественным оксидом токи при −4 и +4 В составили соответственно −16,450 и +14,451 мА; при этом были зарегистрированы значения K_as = 0,879 и R_0 = 0,96 кОм.

2. В образце B4, подвергнутом обработке HF в течение 2 мин с последующей промывкой DI-водой, ток при −4 В составил −5,597 мА, а при +4 В — +19,179 мА; значение K_as увеличилось до 3,426, а R_0 — до 4,69 кОм.

3. Обработка HF привела к уменьшению |I(−4 В)| на 66,0 % и увеличению I(+4 В) на 32,7 %. Следовательно, основным эффектом является не однонаправленное изменение общей проводимости, а усиление полярно-селективной инжекции.

4. Одновременное увеличение R_0 примерно в 4,9 раза в области низких полей и увеличение тока при высоком положительном поле показывают, что ВАХ не может быть адекватно описана единственным омическим сопротивлением.

5. HF, изменяя поверхностный оксид и химическое завершение поверхности, мог изменить энергетические характеристики контакта и поле-зависимую инжекцию носителей заряда; конкретный механизм переноса не устанавливался без дополнительных измерений.

6. Поскольку результаты получены на различных репрезентативных образцах с использованием временных контактов, они имеют предварительный характер. После подтверждения с использованием стандартизированных Ni-контактов и повторных статистических измерений полученные результаты могут быть расширены до полноценного экспериментального раздела журнальной статьи.

Вклад авторов, конфликт интересов и финансирование. Вклад авторов: все авторы внесли равный вклад в разработку концепции исследования, анализ данных и подготовку текста статьи. Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Финансирование: исследование выполнено без внешней финансовой поддержки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Bachman M. Методы очистки кремниевых пластин. INRF Application Note, University of California, Irvine, 2002.

2. Kern W., Puotinen D. A. Растворы на основе перекиси водорода для очистки, используемые в технологии кремниевых полупроводников. RCA Review, 1970, 31(2), 187–206.

3. Fenner D. B., Biegelsen D. K., Bringans R. D. Пассивация поверхности кремния посредством водородной терминации. // Journal of Applied Physics, 1989, 66, 419–424. https://doi.org/10.1063/1.343839.

4. Higashi G. S., Chabal Y. J., Trucks G. W., Raghavachari K. Идеальная водородная терминация поверхности Si(111). // Applied Physics Letters, 1990, 56, 656–658. https://doi.org/10.1063/1.102728.

5. Takahagi T., Ishitani A., Kuroda H., Nagasawa Y. Фторсодержащие частицы на поверхности монокристаллического кремния, обработанного фтористоводородной кислотой. // Journal of Applied Physics, 1991, 69, 803–807. https://doi.org/10.1063/1.347367.

6. Morita Y., Tokumoto H. Атомарное выравнивание и водородная терминация поверхности Si(001) посредством влажно-химической обработки. // Journal of Vacuum Science & Technology A, 1996, 14, 854–858. https://doi.org/10.1116/1.580403.