# 半导体表面气体分子吸附机理的光伏研究

颜永美 孙宜阳 丁小勇 陈议明

(厦门大学物理系 厦门 361005) (2000年5月7日收到 2000年6月16日收到修改稿)

通过对 p型和 n型的同一硅单晶样品分别置于大气、氧气、氮气的不同氛围中所进行的各有关表面参量的光 伏测算,分析了同一样品处于不同氛围中,以及不同导电类型的样品处于同一氛围中的测算结果的变化规律,探讨 了出现这一规律的内在机理,解释了各有关的物理现象.

关键词:半导体表面,气体分子,吸附机理,光伏方法 PACC:6845,7220J,7240,7320A

### 1 引 言

半导体单晶材料的表面状态是影响材料整体性 质以及器件、特别是表面器件性能的一个重要因素. 这是由于即使是洁净的半导体表面,其表面悬挂键 所形成的表面电子态也会发生对氛围气体的吸附分 子的电荷转移 热平衡下 就引起了表面电子态电荷 填充程度(或表面能级 E。位置)的一定变化,进而 便引起载流子表面复合速度的变化(同时也引起表 面光伏值的变化)这就影响了表面器件甚至是双极 型器件的电学性能,为此,需要研究半导体表面气 体吸附问题 以改善器件性能 进而为研制新一代半 导体表面态敏感型的各种气体微传感器提供基础研 究. 这就需要建立起在各种特定的氛围中均可同时 地测定半导体表面态密度  $D_x$ 表面能级 E( 或表面 势垒高度  $\Phi_{\rm b}$  ) 表面光生电流密度  $J_{\rm w}$  ,以及载流子 表面复合速度 v 等表面参量的实验手段. 然而 ,依 靠传统的测试方法 这是难以实现的 因为它们常须 制备半导体表面上具有金属-绝缘体-半导体(MIS) 结构或金属-半导体 MS 接触的 Schottky 势垒结的 样品[1] 这不但增添了制作被测样品特定结构的环 节 而且因此不同程度地破坏了半导体的原有表面 状态 从而不同程度地影响了被测参量的可靠性 加 上难度较大的表面复合速度等参量的测算,便使得 依靠常规方法实现这一实验要求变得几乎不可能.

然而,采用我们提出的变温光伏测算方法,则是 可以实现这一要求的.由于此法是一种无需制备具 有特定结构样品的非破坏性测量手段,因而有利于 被测参量的可靠性,而且正是由于表面能级 E<sub>s</sub> 位 置的变化引起了表面光伏值的变化,使得通过光伏 测量求算上述四参量的测量皆可置于同一系统同一 氛围中同时进行,从而保证了被测参量的适时性与参 量间的相对真实性,因而有利于探讨问题的准确性.

本文正是应用光伏方法对分别置于大气、氧气、 氮气的不同气体氛围中的同一硅单晶样品(分别为 p型和 n型)的表面有关参量进行了测算,分析了不 同样品各自处于不同氛围中的测算结果的变化规 律,探讨了引起这一规律的内在作用机理,解释了各 有关现象.

显然,这一方法对于其他半导体材料的表面气体吸附问题的研究,也同样是适用的.

#### 2 原 理

以 p 型半导体为例 ,当处于室温附近 ,且掺杂浓 度不太高(例如对于硅 , $N_a$  < 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> )时 ,通过半 导体表面势垒区的光生电流密度  $J_w$  与表面光伏  $\Delta V$  的关系类似于 Schottky 势垒结的 I-V 特性<sup>13</sup>

 $J_{W} = A * T^{2} e^{-q\Phi_{bp}/kT} (e^{q\Delta V/kT} - 1), \quad (1)$ 其中  $A^*$  为热离子发射的有效 Richardson 常量 即

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} , \qquad (2)$$

*m*\*为多子的有效质量.又表面势垒高度为

$$\Phi_{\rm bp} = V_{\rm p} + V_{\rm bi} , \qquad (3)$$

而

$$V_{\rm p} = \frac{E_{\rm F} - E_{\rm v}}{q} , \qquad (4)$$



图 1 无外场、无光照时的 p 型半导体表面势垒高度示 意图

 $V_{bi}$ 为无光照,无外场时的空间电荷区的内建势(如图1),且 $E_{\rm F}$ , $E_{\rm c}$ 和 $E_{\rm v}$ 分别为半导体的体 Fermi 能级、导带底和价带顶.

当表面光伏  $\Delta V$  为小信号,满足  $\Delta V / (kT/q)$ ≪1 时,则指数项  $e^{q\Delta V/kT} \Rightarrow \left(\frac{q\Delta V}{kT} + 1\right)$ ,于是(1)式 可化为

$$\Delta V \stackrel{!}{\Rightarrow} \frac{k J_{w}}{q A^* T} e^{q \Phi_{bp} / kT}.$$
 (5)

对上式等号两边取对数 便得到

$$\ln(\Delta V \cdot T) = \ln\left(\frac{kJ_{w}}{qA^{*}}\right) + \frac{q\Phi_{bp}}{k}\frac{1}{T}.$$
 (6)

(6) 武表明  $ln(\Delta V \cdot T)$  随 1/T 按线性关系变化.于 是,对不同温度下测得的一组光伏数据,作  $ln(\Delta V \cdot T)$ -1/T 的线性拟合,则由其纵轴截距可得  $J_w$ ,而 由其斜率可得  $\Phi_{hn}$ .

根据(3)和(4)式,结合  $\Phi_{bp}$ 值,并且 Fermi 能级  $E_{F}$ 可由材料的掺杂浓度计算得到,则又可以得到表 面势垒区的内建势  $V_{bi}$ ,因而得到表面势垒宽度<sup>[1]</sup>

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon \left( V_{\rm bi} - kT/q \right)}{q \cdot N_{\rm a}}}, \qquad (7)$$

其中  $\epsilon_s$ 为材料的低频介电常量 , $N_a$ 为掺杂浓度 ,而 且 kT/q 项的引入是由于多子分布尾的贡献.

对于抛光的 p 型单晶片,若入射光为稳定的小 信号,垂直入射其抛光面,且若样品的厚度远小于其 长度和宽度,则稳态下光生少子的连续性方程可简 化为一维形式,

$$D_{n} \frac{d^{2} \Delta n(x)}{dx^{2}} - \frac{\Delta n(x)}{\tau_{n}} + G(x) = 0, \quad (8)$$

其中  $\Delta n(x)$ 为过剩光生少子浓度 , $\tau_n$  为少子电子 寿命 , $D_n$  为少子扩散系数 ,光生载流子的产生速率 G(x)可被表示为

$$G(x) = \frac{1}{l}(1-R)Ie^{-x/l}$$
, (9)

 $I = \beta I_0$  , (10)

其中 R 与  $\alpha = 1/l$  分别为光的反射与吸收系数  $I_0$  为 入射光强度 ,而  $\beta$  为量子产额 ,常被近似取为 1. 光照 下 p 型半导体的表面能带弯曲示意在图 2 中给出.



图 2 光照下 p 型半导体表面能带弯曲示意图

这样 联立(8)-(10) 武 ,并结合如下关系:

$$\tau_{\rm n} = L_{\rm n}^2 / D_{\rm n}$$
 , (11)

此处 L<sub>n</sub> 为少子扩散长度 ,则(8) 式有通解

x

$$\Delta n(x) = A e^{-x/L_n} + B e^{x/L_n} - \frac{I_0(1-R)l}{D_1(1/l^2 - 1/L_n^2)} e^{-x/l}.$$
 (12)

如满足样品厚度  $t \gg L_n \gg l$ ,则可成立边界条件

$$= W , D_{n} \frac{d\Delta n(x)}{dx} \Big|_{W} = v_{n} \cdot \Delta n(W),$$
(13)

 $x\gg L_{
m n}$  ,  $\Delta n(x)
ightarrow 0$  , (14)

其中  $v_n$  为表面势垒区边界处光生少子在势垒电场的作用下,向表面漂移的速度.由(14)式可知(12)式中应有

)

$$B = 0. \tag{15}$$

将(13)和(15)武代入(12)武 并利用 Einstein 关系式

$$D_{\rm n} = \frac{kT}{q} \mu_{\rm n} , \qquad (16)$$

此处 µn 为少子迁移率,则经整理后,可得表面势垒 区边界处的少子浓度

$$\Delta n(W) \stackrel{\text{\tiny{$:$}$}}{=} \frac{qI_0(1-R)L_n^2 l}{kT(L_n^2-l^2)\mu_n} \left[ \frac{v_n + \frac{kT\mu_n}{ql}}{v_n + \frac{kT\mu_n}{qL_n}} - 1 \right] e^{-W/l}.$$

由于表面光生电流密度 *J*<sub>w</sub> 实际上是由表面势垒区 中光生少子被内建电场扫向表面形成的 *J*<sub>w</sub> 部分以 及表面势垒区以下一个扩散长度 *L*<sub>n</sub>之内的光生少 子扩散到势垒区边界处,再被内建电场扫向表面的 *J*<sub>w</sub> 部分所组成的,因而对于一维情况,光生电流可 表示为

$$J_{W} = J'_{W} + J''_{W} = q \int_{0}^{W} G(x) dx + qv_{n} \cdot \Delta n(W)$$
  
=  $qI_{0}(1 - R)(1 - e^{-W/l}) + qv_{n} \cdot \Delta n(W).$   
(18)

当入射光波长  $\lambda$  足够长 ,使得  $l \gg W$  时 ,则光吸收 主要发生在体内 ,因而(18)式中右边第二项是很主 要的 ,便有

$$J_{W} \Rightarrow J''_{W} = qv_{n} \cdot \Delta n(W).$$
 (19)  
此时可称  $v_{n}$ 为光生少子的表面复合速度<sup>[2,3]</sup>. 这  
样 联合(17)与(19)式,可以解得表面复合速度  $v_{n}$   
和势垒边界处的少子浓度  $\Delta n(W).$ 

另一方面,如无光照与外场,则在热平衡下,抛 光的半导体单晶片的表面能级 $E_s$ 是同体内 Fermi 能级 $E_F$ 相重合的,因而由(3)式可知 $E_s = q\Phi_{bp}$ .这 意味着由于表面电中性条件,低于 $E_s$ 的所有表面态 均被电子填充,而且表面态同半导体内部交换电荷 此时达到了平衡状态,因而出现了空间电荷区,形成 了内建势 $V_{bi}$ .于是有<sup>1]</sup>

 $Q_{\infty} + Q_{\infty} = 0$ 

其中  $Q_{
m ss}$ 与  $Q_{
m sc}$ 分别为表面态电荷密度与空间电荷 密度.对于  ${
m p}$  型半导体  ${
m ,}Q_{
m sc}$ 可被写为

$$Q_{ss} = qN_{ss} = -Q_{sc} = [2\varepsilon_{s}N_{a}q(V_{bi} - kT/q)]^{1/2}$$
$$= [2\varepsilon_{s}N_{a}(E_{s} - E_{F} - kT)]^{1/2}.$$
(21)

这样,按能量分布的表面态密度可由下式给出:

$$D_{\rm s} = \frac{N_{\rm ss}}{(E_{\rm s} - E_{\rm F})} = \frac{[2\varepsilon_{\rm s}N_{\rm s}(E_{\rm s} - E_{\rm F} - kT)]^{1/2}}{q(E_{\rm s} - E_{\rm F})},$$
(22)

因而,在得到  $\Phi_{bb}$  值之后,可进而求算  $D_s$  值.

显然,上述测定 p型半导体各有关表面参量的 原理对于 n型半导体同样适用.

#### 3 实 验

为了得到较为精确的结果,实验应在较小的信 号和较高的温度下进行.所采用的典型样品为 $\rho$  =  $27\Omega \cdot cm$ 的p型(111)Si单晶抛光片和 $\rho$  = 40 $\Omega \cdot cm$ 的 n型(111)Si 单晶抛光片,皆经过严格的去油处 理,并用大量的去离子水冲洗,然后浸入配比为HF :H<sub>2</sub>O = 1:1的溶液中达10min之久,再用大量的去 离子水冲洗,最后烘干.当清洁处理结束后,样品被 迅速地安装进光伏测量系统中.在入射光波长固定 为 $\lambda$  = 0.80  $\mu$ m,且经热电堆测定了有关的光强度  $I_0$ 后,分别测量了处于不同氛围下的同一p型和同 -n型硅单晶样品的不同温度T下所对应的光伏值 $<math>\Delta V$ ,测量数据列于表 1—表 6 中.

表 1 在  $I_0 = 7.41 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  下测量 n-Si 样品在大 气氛围中的  $\Delta V$  随 T 变化的数据

T <b>/</b> K	317	319	321	323	325	327	329	331	333
$\Delta V / \mu V$	113	99	87	76	66	57	49	42	35

表 2	在 $I_0 = 7.41 \times 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 下测量 n-S	ji 样品在氮
气氛[	$I 围中的 \Delta V 随 T 变化的数据$	

<i>Т/</i> К	295	297	299	301	303	305	307	309	311
$\Delta V / \mu V$	73	64	56	49	44	40	36	32	29

	- 33	- 30	-		. ,							
	表 3	在 I <sub>0</sub> =	$7.41 \times 1$	$0^{13} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-2}$	<sup>1</sup> 下测量 n	-Si 样品在	氧气氛围	中的△Ⅴ№	値 <i>T</i> 变化的	勺数据		
T <b>/</b> K	317	319	321	323	325	327	329	331	333	335	337	339
$\Delta V / \mu V$	138	119	104	91	80	71	61	51	44	38	33	28
表 4 在 $I_0 = 4.14 \times 10^{13} \mathrm{cm}^{-2} \mathrm{s}^{-1}$ 下测量 p-Si 样品在大气氛围中的 $\Delta V$ 随 $T$ 变化的数据												
<i>T</i> <b>/</b> K	300	305	309	313	317	321	325	329	335	337	340	343
$\Delta V / V$	262.0	075 5	204 5	141 5	105.2	76.0	56 7	40.2	26.7	22.5	10 5	15 5

(20)

表 5 在 $I_0 = 6.22 \times 10^{12} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ 下测量 p-Si 样品在氮											
气氛围中的 $\Delta V$ 随 $T$ 变化的数据											
<i>T/</i> K	309	313	317	321	325	329	333	337			
$\Delta V / \mu V$	216.0	142.2	100.2	62.5	42.2	28.2	18.2	13.7			
表 6 在 $I_0=4.14 imes10^{13} m cm^{-2}s^{-1}$ 下测量 p-Si 样品在氧 气氛围中的 $\Delta V$ 随 $T$ 变化的数据											
T <b>/</b> K	300	30	05	310	315	32	20	333			
$\Delta V / \mu V$	30.0	) 21	.7	14.0	10.0	7	. 2	3.2			

上述各表所列数据表明,所有测量的△V值均

以 2 个至 4 个量级小于(kT/q)值,因此条件  $\Delta V f(kT/q) \ll 1$ 可被满足.根据微型计算机所作 的线性拟合计算,可得各样品分别置于不同氛围下 的表面势垒高度  $\Phi_{bp} = J_w$ 值(见表 7),而且各线性 拟合相关系数 r值除了表 1 和表 2 的数据拟合结果 为 0.998 以外,其余皆为 0.999.

又 ,采用等光强方法测量 n-Si 样品少子扩散长 度 *L*<sub>p</sub> ,所测不同波长 λ( 或吸收长度 *l*<sup>[4]</sup>)下的光伏 值列于表 8.

测算值 样品 <sup>万</sup> 围 表面参量	n 型样品 大气氛围	n 型样品 氧气氛围	n 型样品 氮气氛围	p型样品 大气氛围	p型样品 氧气氛围	p型样品 氮气氛围
$J_W/A \cdot cm^{-2}$	$2.854 \  imes 10^{-6}$	$2.522 \  imes 10^{-6}$	$9.117 \  imes 10^{-4}$	$3.042 \  imes 10^{-6}$	$4.931  imes 10^{-6}$	$5.605 \  imes 10^{-10}$
$\Phi_{ m bn}$ 或 $\Phi_{ m bp}$ /V	0.6305	0.6393	0.4259	0.6415	0.5617	0.8743
W/µm	1.7	1.7	0.9	1.0	0.9	1.3
$v_{\rm p}$ 或 $v_{\rm n}$ /cm · s <sup>-1</sup>	2000	1600	$> 10^{6}$	6400	17000	< 20
$D_{\rm s}$ /cm <sup>-2</sup> · eV <sup>-1</sup>	$7.1 \  imes 10^{10}$	$7.0 \  imes 10^{10}$	$1.1 \  imes 10^{11}$	$1.2 \  imes 10^{11}$	$1.4 \  imes 10^{11}$	$9.7 \  imes 10^9$

表 7 根据变温光伏实验数据计算得到的各不同情况下的各表面参量测算值

表 8 等光强方法测量 n-Si 样品少子扩散长度  $L_p$  的  $\Delta V$  随  $\lambda$ (或 l) 变化的数据

$\lambda/\mu m$	0.78	0.80	0.82	0.84	0.86	0.88	0.90	0.92	0.94
$l \prime \mu { m m}$	9.46	11.27	13.52	16.34	19.95	24.62	30.80	39.17	50.84
$\Delta V / \mu V$	135	132	129	125	119	113	106	99	91

由微型计算机所作的线性拟合计算结果 ,得  $L_{\rm p}$  = 74.7 $\mu{
m m}$  , r = 0.998

采用等光伏方法测量 p-Si 样品的少子扩散长度  $L_n$ ,所测不同的波长  $\lambda$ (或吸收长度 l)下的光强值  $I'_0$  列于表 9.

表 9 等光伏方法测量 p-Si 样品的少子扩散长度  $L_n$ 的  $I'_0$  随  $\lambda(\vec{u} l)$ 变化的数据

$\lambda/\mu m$	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90
$l/\mu{ m m}$	4.93	7.28	11.27	18.01	20.80
$I'_0 / 10^{13} \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{s}^{-1}$	3.97	4.05	4.14	4.51	5.24

由微型计算机所作的线性拟合计算结果 ,得  $L_{\rm n}$  = 73.4 $\mu$ m , r = 0.993.

再根据样品的电阻率 ,可得掺杂浓度  $N_d$ 和  $N_a$  , 进而可算室温下样品的 Fermi 能级  $E_F$ 值 ,并应用入 射光波长为  $\lambda = 0.80 \mu m$  下硅表面反射系数<sup>[5]</sup>R =0.326 和吸收长度  $l = 11.27 \mu m$  ,室温下硅中少子迁 移率<sup>[6]</sup> $\mu_n = 1500 cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1} 与 \mu_p = 650 cm^2 \cdot$  $V^{-1} \cdot s^{-1}$ 以及  $I_0 J_w$  , $L_n$  , $L_p$  , $N_d$  , $N_a$  , $\Phi_{bn}$  , $\Phi_{bp}$  等 值 ,可以计算表面势垒宽度 W ,表面态密度  $D_s$  ,表面 复合速度  $v_n$ (或  $v_p$ )等 这些测算值皆列于表 7 之中.

#### 4 讨 论

在应用本文提出的方法所测算的表面参量中, 两种样品在大气氛围中所测算得到的各参量  $\Phi_{\rm b}$ , W,v, $D_s$ 之值均分别与文献 7—10]的报道一致. 而且在我们的结果中,处于室温附近的测量温区内, 还有一个相当好的线性关系 lr( $T \cdot \Delta V$ )- $T^{-1}$ ,这些 都表明在推导(6)式的过程中,我们将物理量  $J_w$ 处 理为不随温度变化的常量,是一个好的近似. 这并 不意外,因为在(19)式中, $J_w$ 决定于 $v_n$ 和 $\Delta n$ (W), 而在室温附近,可视 $v_n$ 为常量,且同(5)式中的 $\Delta V$ 随 $T^{-1}$ 按指数关系变化相比(17)式中的各常量 l, R, $L_n$ , $D_n = \frac{kT}{a}\mu_n$ 等,因而 $\Delta n$ (W),在适当的温区

内也都可以近似处理为不随温度而变化的常量.

另一方面 根据表 1 至表 6 所列测试数据 ,不难 发现 ,无论是 n 型样品或 p 型样品 ,当样品分别置于 氧气或氮气氛围中的时候 ,它们的表面光伏值 △V 相对于大气氛围中的光伏值而言 ,其变化趋势都恰 恰是相反的 ,而且氮气氛围中的变化趋势均明显强 于氧气氛围中的变化趋势.

再根据表 7 所测算的结果可以看到,对于同一 样品,相对于样品置于大气氛围中所得到的各表面 参量的测算值的变化趋势是与置于氮气氛围中所得 到的各表面参量测算值的变化趋势恰恰相反的.然 而,无论是置于氧气氛围中或氮气氛围中,n型样品 与p型样品的各表面参量测算值的变化趋势也分别 是恰恰相反的.而且,氮气氛围下,无论是n型样品 或p型样品,各表面参量的测算值变化幅度都要大 于氧气氛围下的各表面参量的测算值变化幅度.出 现这些现象的根本原因显然是由于硅单晶表面与吸 附的氧气分子和氮气分子之间发生电荷转移时的转 移方向与转移程度的不同所造成的.

Hoshino 等<sup>11</sup>曾以量子化学计算仔细研究了 Si (001)表面上 2×1 重构二聚物上的 O<sub>2</sub> 分子吸附以 及吸附后的氧化过程. 他们的工作表明,常温下 O<sub>2</sub> 分子可被吸附于 S(001)表面,且吸附稳定为 O<sub>2</sub> 分 子形式的吸附. 在这个以 O<sub>2</sub> 分子形式吸附的过程 中,可发生由 Si(001)表面 2×1 重构二聚物中的 Si 原子向 O<sub>2</sub> 分子最多达 0.3 电子的电荷转移. 因而 我们也有理由相信,常温下 O<sub>2</sub> 分子也可被吸附于 S(111)表面,而且发生从 Si 原子向 O<sub>2</sub> 分子的电荷 转移. 实际上,也正是由于有了这种电荷转移,才使 得 O<sub>2</sub> 分子可被吸附于 Si(111)表面,并促进 Si 表面 的氧化反应.

另一方面,发生吸附于 Si 表面上的 O<sub>2</sub> 分子可 以获取 Si 表面态上的电荷的现象,我们也可以从各 种元素的原子的电子亲和能的差异上得到解释. 由 于 O 原子的电子亲和能(实验值)为 146 kJ/mo[<sup>12]</sup>, 而 Si 原子的电子亲和能(实验值)为 120 kJ/mo[<sup>12]</sup>, 亦即 O 原子结合电子的能力强于 Si 原子,因而可以 发生这一现象. 同样,根据 N 原子的电子亲和能(实 验值)仅为  $0 \pm 20$  kJ/mo[<sup>12]</sup>,以及实验中观测到的 各种现象与得到的结果,我们也可以判断 Si 原子能 够获取吸附于 Si 表面上的 N<sub>2</sub> 分子中的电荷,亦即 吸附于 Si 表面上的 N<sub>2</sub> 分子可以向 Si 表面态提供 电荷,虽然目前尚未见到有关 N<sub>2</sub> 分子吸附在 Si 表 面上所发生的电荷转移问题的文献报道.

所以  $Q_2$  分子吸附可以使 Si 单晶表面能级  $E_s$ 下降 ,而  $N_2$  分子吸附又可使 Si 单晶表面能级  $E_s$  上 升.根据这一认识 ,我们可以对上述实验结果中诸 表面参量的各变化规律给予很好的解释.

相对于大气氛围中的 p型样品而言 ,根据(5)式 可知,对于氧气氛围中的 p型样品,由于  $E_s$ 的下降, 要引起表面势垒高度  $\Phi_{bp}$ 的下降,这可使光伏值  $\Delta V$ 减小.而由于  $E_s$ 的下降,也使得 p-Si 单晶受主型表 面态密度  $D_s$  增大,因而对少子电子的俘获,进而复 合的概率增大.这就表现为表面复合速度  $v_n$ ,以及 表面光电流密度  $J_w$ 的增大.相反,对于氮气氛围中 的 p型样品,由于  $E_s$ 的上升,可使表面势垒高度  $\Phi_{bp}$ 增高,光伏值  $\Delta V$  变大,且引起受主型表面态密度  $D_s$ 的减小,便使得表面复合速度  $v_n$ 以及表面光电 流密度  $J_w$ 减小.

然而,同样地相对于大气氛围中的 n 型样品而 言,对于氧气氛围中的 n 型样品,由于  $E_s$ 的下降,却 引起其表面势垒高度  $\Phi_{bn} = (E_c - E_s) / q$ 的增大,因 而光伏值  $\Delta V$  增大.而由于  $E_s$ 的下降,又使得 n-Si 单晶的施主型表面态密度  $D_s$ 减小,因而对少子空穴 的俘获,进而复合的概率减小,便表现为表面复合速 度  $v_p$ 以及表面光生电流密度  $J_w$ 的减小.反之,若是 n 型样品置于氮气氛围之中,则由于  $E_s$ 的上升,可 使  $\Phi_{bn}$ 减小,因而  $\Delta V$ 减小.而这时  $E_s$ 的上升,又使 得 n-Si 单晶的施主型表面态密度  $D_s$  增大,便引起  $v_p$  和  $J_w$ 的增大.

另一方面,由上述三种元素的原子的电子亲和 能实验值可知,吸附的 N<sub>2</sub> 分子向 Si 表面态提供电 子的能力要明显强于吸附的 O<sub>2</sub> 分子从 Si 表面态获 取电子的能力.这是与相对于样品置于大气氛围中 的情况,无论是 n 型样品或 p 型样品,置于氮气氛围 中的各表面参量的变化幅度均明显大于置于氧气氛 围中的各表面参量变化幅度的测算结果相一致的.

另外,实验曾采用 HF: H<sub>2</sub>O = 1:1 腐蚀液处理 过样品达 10min 之久. 对于同一 p-Si 样品,发现在 应用于光伏测量的入射光强度、波长等皆不变的情 况下,样品测试前经红外灯烘干(约 120°C,20min) 与常温下经自然干燥所测得的  $v_n$  值会有明显的差 异,后者约小于前者一个量级以上.这种情况是与文 献 13 报道的结果相一致的,亦即 HF 中的 H 会与 Si 表面的悬挂键形成 Si-H 结合,减少了 p-Si 的受主 型表面态,导致  $v_n$  的显著减小. 因而测试前如果经

- S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices (2nd) (Wiley & Sons, Inc., New York, 1981).
- [2] J. L. Moll, Physics of Semiconductors (MeGraw-Hill, New York, 1964).
- [3] K. Huang, X. D. Xie, Physics of Semiconductors (Science Press, Beijing, 1958) (in Chinese) 黄 昆、谢希德,半导体 物理(科学出版社,北京,1958)].
- W. R. Runyan, Southern Methodist University Report SMO,
   83(12)(1976), Also NASA CR 93154, Available from National Technical Information Service N65-16510.
- [5] H. R. Phylipp, E. A. Taft, Phys. Rev., 120(1960) 37.
- [6] M. B. Prince , Phys. Rev. , 93(1954),1204.
- [7] L. J. Huang, W. H. Lan, J. Vac. Sci. Technol., A10

过红外灯的烘干,应会在一定程度上破坏 Si—H 结合,使得 $v_n$ 测算值明显增大.

根据以上的测算结果及其分析,对于以 p 型 Si 单晶为表面的半导体器件,特别是表面器件(例如太 阳电池等光电器件),以氮气作为表面保护氛围气体 应能改善器件的电学性能,例如提高器件的光电转 换效率或灵敏度等.而若是以 n 型 Si 单晶为表面的 半导体器件,似应以氧气作为表面保护氛围气体为 佳.然而前者改善性能的作用应会明显地优于后者.

(1992) 812.

- [8] Y.H.Shen, *Research & Progress of SSE*, **5**(1985),273 (in Chinese ] 沈迺华 固体电子学研究与进展 **5**(1985),273].
- [9] T. Otaredian, Solid State Electron., 36(1993),153.
- [10] A. Many, Y. Goldstein, N. B. Grover, Semiconductor Surface (Wiley, New York, 1965).
- [11] T. Hoshino, M. Tsuda, S. Oikawa, I. Ohdomari, *Phys. Rev.*, **B50** (1994),14999.
- [12] J.F. Chen, Solid State Physics (Advanced Education Press, Beijing, 1986) (in Chinese) 陈金富,固体物理学(高等教育 出版社,北京,1986)].
- [13] E. Yablonovitch, D. L. Altara, C. C. Chang, T. Gmitter, T. B. Bright, Phys. Rev. Lett., 57(1986) 249.

## STUDY ON THE ADSORPTION MECHANISM OF GASEOUS MOLECULES ON SURFACE OF SEMICONDUCTOR BY PHOTOVOLTAIC METHOD

YAN YONG-MEI SUN YI-YANG DING XIAO-YONG CHEN YI-MING

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)
 (Received 7 May 2000; revised manuscript received 16 Jane 2000)

#### ABSTRACT

The relative surface parameters were determined by photovoltaic method in p and n type silicon in a wafer under the atmospheric , oxygenic , and nitric environments , respectively. The inherent mechanism is approached according to the parameter variations , and the relative physical phenomena are explained.

Keywords : semiconductor surface , gaseous molecules , adsorption mechanism , photovoltaic method PACC : 6845 , 7220J , 7240 , 7320A