

ФОТОДЕСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ПОЛУПРОВОДНИК-ВОДА

*В.И.Беклемышев, В.В.Макаров, И.И.Махонин,
Ю.Н.Петров, А.М.Прохоров, В.И.Пустовой*

Представлены результаты исследования воздействия лазерного облучения слабой интенсивности на адсорбцию ионов металлов с поверхности полупроводника. Показано увеличение десорбции ионов калия с поверхности кремния при облучении аргоновым лазером с интенсивностью 100 мВт/см².

Адсорбированные на поверхности твердого тела частицы оказывают существенное влияние на процессы, происходящие в твердом теле и в контактирующей с ним среде. Так, индуцированное изменение адсорбционных свойств одного из компонент газовой смеси или раствора может привести к нарушению фазового равновесия ^{1, 2}, а присутствие на поверхности твердого тела молекул или ионов металлов изменяет его электрофизические свойства ³. Поэтому интересной задачей физики поверхности является отыскание новых возможностей влияния на состав и количество адсорбированных частиц. Перспективными методами воздействия являются неконтактные, например, фотодесорбция, происходящая при лазерном облучении границы раздела двух фаз. Возбужденные резонансные молекулы, находящиеся на поверхности, либо ионизуются и уводятся внешним электрическим полем, либо, оставаясь в молекулярном состоянии, получают энергию, достаточную для преодоления адсорбционного потенциала ^{4, 5}.

Однако изменять количество молекул на поверхности можно, воздействуя не непосредственно на них, а на твердое тело. Так, в результате лазерного облучения полупроводника, находящегося в растворе электролита, можно проводить осаждение металлов на поверхность или ее травление ^{6, 7}. Эти процессы протекают при интенсивности излучения $I \approx 10^3 \text{ Вт}/\text{см}^2$, необходимой для создания значительных термоупругих напряжений в поверхностном слое полупроводника. Такой неоднородный нагрев, как правило, приводит к изменению числа и распределения дефектов кристаллической структуры, что часто нежелательно. Поэтому методы изменения количества поверхностных примесей, не создающие внутренних неоднородностей в образце, представляются интересными с точки зрения формирования нужных поверхностных свойств полупроводников.

Мы представляем результаты исследования влияния лазерного облучения слабой интенсивности на адсорбцию ионов металлов с поверхности полупроводника. В экспериментах система полупроводник – деионизованная вода ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 20 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ при $T = 293 \text{ К}$) подверглась засветке излучением аргонового лазера. Интенсивность излучения $I \approx 10^2 \text{ мВт}/\text{см}^2$, длина волны $\lambda = 514 \text{ нм}$. Предварительно очищенные в моющих композициях подложки кремния электронной проводимости (марки КЭФ – 4,5, с ориентацией поверхности [100]) загрязнялись ионами калия K^+ в 1%-ном растворе KCl . Облучение полупроводниковой подложки проводилось в кварцевой кювете, заполненной деионизованной водой. Время засветки от нескольких минут до нескольких десятков минут. Отметим сразу, что в этом диапазоне не наблюдалось влияния времени облучения на процесс фотодесорбции.

Для определения поверхностной концентрации K^+ на пластинах термическим методом формировались собственный SiO_2 и напылялись алюминиевые контактные площадки – формировалась МДП структура. Качественно состояние поверхности и границы раздела $\text{Si} - \text{SiO}_2$ оценивалось методом контактной разности потенциалов, при измерении поля пробоя диэлектрика ($E_{\text{пр}}$), зависящего от концентрации ионов K^+ . Сравнивались облученные и необлученные области поверхности полупроводника. Электрическое поле пробоя диэлектрика в МДП структуре измерялось при обогащающем потенциале на металлическом электроде. На рис. 1 представлена зависимость $E_{\text{пр}}$ от дискретной координаты вдоль поверхности пластины. Видно постепенное нарастание $E_{\text{пр}}$, т.е. уменьшение содержания ионов K^+ в диэлектрике является отражением гауссова профиля интенсивности лазерного излучения. После превышения некоторого значения интенсивности облучения, рост $E_{\text{пр}}$ прекращается и она близка к теоретической. На границе "тени" происходит резкое уменьшение $E_{\text{пр}}$, связанное с присутствием в диэлектрике примесных центров. Таким образом, при облучении поверхности полупроводника происходит изменение адсорбционных свойств и уменьшение количества адсорбированных ионов калия. Эти выводы подтверждаются также изменением времени релаксации инверсионной емкости в "темноте" τ при $T = 293 \text{ К}$ в зависимости от степени облучения. Время релаксации определялось при измерении вольт-фарадных характеристик МДП структур. Результаты измерений представлены на рис. 2. Ход зависимости τ от ко-

ординаты подобен рассмотренной зависимости для $E_{\text{пр}}$. Увеличение τ в области сильной за- светки можно объяснить уменьшением поверхностной концентрации K^+ .

Наиболее наглядное подтверждение процесса фотодесорбции ионов K^+ получено с помощью измерения распределения K^+ по глубине в системе Si – SiO_2 методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Снимались зависимости тока вторичных ионов кремния $^{28}\text{Si}^{++}$, изотопов $^{18}\text{O}^{-}$, $^{39}\text{K}^+$, $^{35}\text{Cl}^-$ в облученной и контрольной области пластины. Профили распределения концентрации ионов по глубине полупроводника изображены на рис. 3. Как видно из рисунка, ионы K^+ практически отсутствуют в приповерхностной области полупроводника, подвергнутого облучению, в то время как в необлученной области полупроводника они присутствуют в результате диффузии с поверхности при термическом окислении кремния. Это можно объяснить резким увеличением десорбции ионов K^+ с поверхности кремния при лазерном облучении.

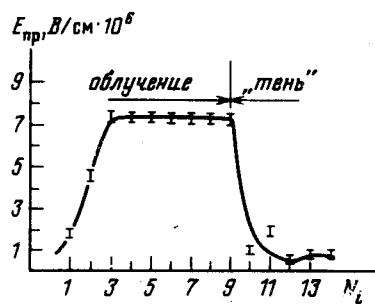


Рис. 1

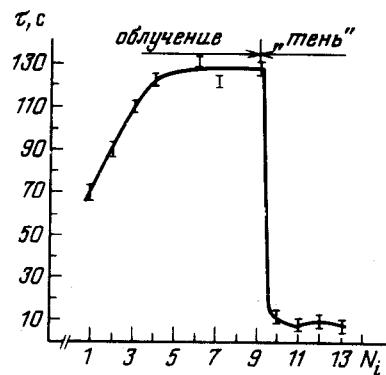


Рис. 2

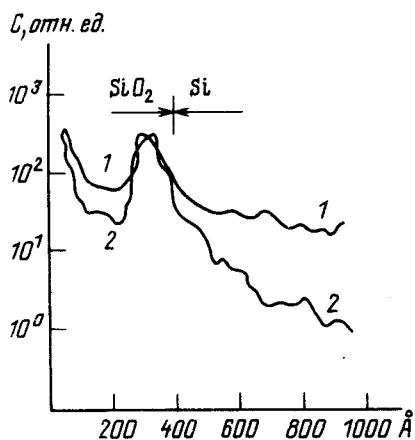


Рис. 3

Таким образом, комплекс электрофизических измерений структуры Si – SiO_2 и измерения методом ВИМС позволяет заключить, что лазерным излучением можно управлять десорбией положительно заряженных ионов с поверхности полупроводника. Причины, приводящие к резкому изменению адсорбционных свойств системы не могут быть объяснены тепловыми эффектами из-за явно недостаточной для разогрева поверхности интенсивности излучения. Об этом также свидетельствует наличие резкой границы напряжения пробоя между освещенной и теневой областью. Непосредственное влияние на адсорбированные ионы также исключается ввиду несовпадения частот излучения и резонансных частот ионов и их связей с полупроводником. Можно предположить, что главную роль играют процессы фотовозбуждения полупроводника. В результате внутреннего фотоэффекта (энергия кванта света 2,4 эВ, ширина запрещенной зоны 1,12 эВ), в зону проводимости генерируются возбужденные электроны. Адсорбированные ионы K^+ и Cl^- можно рассматривать как примесные центры в по-

верхностном слое полупроводника (поверхностная плотность ионов $K^+ \approx 10^{14} \text{ см}^{-2}$). Известно, что калий в запрещенной зоне кремния имеет энергетический уровень, лежащий на $\Delta E = 0,04$ эВ ниже зоны проводимости⁸. Время релаксации инжектированных электронов на заряженных примесях значительно меньше междузонной релаксации, поэтому электроны быстрее рекомбинируют на ионах K^+ . Энергия адсорбции у атомов калия существенно меньше, чем у ионов, что приводит к уменьшению их количества на поверхности. В результате этого полупроводник заряжается положительно, что также способствует десорбции ионов K^+ и более сильной связи отрицательных ионов Cl^- . Энергетический баланс может поддерживаться участием в процессе фононных возбуждений.

Аналогичные эксперименты по фотодесорбции с поверхности кремния проводились и с ионами натрия, меди и железа. Характер десорбции этих ионов подобен десорбции ионов калия. Можно предположить, что этот эффект носит общий характер и будет проявляться и для более широкого круга металлов и полупроводников.

Литература

1. Петров Ю.Н., Пустовой В.И., Сурков А.А. Воздействие лазерного излучения на прохождение жидкостных растворов через пористую мембрану. Письма в ЖТФ, 1984, 10, 1473.
2. Петров Ю.Н. Селективные гетерогенные процессы в поле резонансного лазерного излучения; адсорбция и диффузия молекул. Известия АН СССР, 1986, 50, 677.
3. Зиц Физика полупроводниковых приборов, т. 1. М: Мир, 1984.
4. Grimley T.B. Foto-effects in adsorbed species. Faraday discussions of the chemical society, 1974, № 58, 7.
5. Егоров С.Е., Летохов В.С., Шибанов А.Н. Механизм образования ионов при облучении поверхности молекулярных кристаллов импульсным лазерным облучением. Квантовая электроника, 1984, 11, 1393.
6. Гусев В.Э., Козлова Е.К., Портнягин А.И. О роли термоградиентных явлений в лазерной электрохимии. Квантовая электроника, 1987, 14, 323.
7. Алимов Д.Т., Тюгай В.К., Хабибулаев П.К. Диффузия и дрейф примесей в полупроводниках при облучении лазерным излучением. ФТТ, 1986, 28, 3725.
8. Зорин Е.И., Павлов П.В., Тетельбаум Д.И., Хохлов А.Ф. О различиях в свойствах кремния, легированного натрием и калием. ФТП, 1972, № 6, 401.