

05;06;10

Исследование особенностей ионного травления гетерофазных полупроводников при освещении белым светом

© А.Г. Роках, С.В. Стецюра, А.Г. Жуков, А.А. Сердобинцев

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: semiconductor@sgu.ssu.runnet.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2002 г.

Для изучения распределения примесей в гетерофазных фотопроводящих пленках CdS–PbS использовался метод вторично-ионной масс-спектрометрии. Обнаружено влияние освещения видимым светом на выход ионов кадмия и свинца: выход ионов кадмия при освещении уменьшался, а свинца увеличивался. Увеличение выхода ионов свинца связывается с тем, что свинец содержится в основном в узкозонных участках фотопроводника, являющихся стоком неравновесных электронов и дырок.

Из работ [1,2] известно, что использование веществ, имеющих ограниченную взаимную растворимость, существенно повышает деградационную стойкость широкозонных фоторезисторов. Благодаря ограниченной растворимости CdS и PbS [3] при определенных условиях [4] образуется гетерофазный материал, условно обозначаемый CdS–PbS, который состоит из широкозонной матрицы, представляющей собой твердый раствор PbS в CdS, и узкозонных низкоомных включений — твердого раствора CdS в PbS. Содержание Pb в широкозонной матрице не превышает, согласно [5], 2%. Процессы генерации проходят преимущественно в широкозонной матрице, а рекомбинация определяется в значительной степени узкозонными включениями, что подтверждается данными по люминесценции в инфракрасной области [6].

Поскольку стойкость к деградации этого материала связана с наличием узкозонных включений, то необходимо иметь представление о распределении концентрации свинца по толщине пленки. Для решения этой задачи был использован метод вторично-ионной масс-

спектрометрии, с помощью которого было обнаружено влияние освещения на скорость выхода вторичных ионов, по-видимому не описанное в литературе.

Таким образом, целью данной работы явилось изучение распределения концентраций свинца и кадмия в пленках CdS–PbS и исследование влияния освещения на скорость ионного травления гетерофазного полупроводника.

Использовалась установка, созданная на базе масс-спектрометра МИ-1305. Пучок ионов, представляющий собой положительно заряженные ионы кислорода с энергией 5–10 keV, бомбардирует образец под углом 60° к нормали. Фокусирующая система установки позволяет получить пучок ионов диаметром 1 мм. Ток первичного пучка составляет 10–15 μA , при этих условиях нагрев подложек несуществен. Ток вторичных ионов усиливается вторично-электронным множителем ВЭУ-1а и электрометрическим усилителем У5-11, полученный сигнал подается на графопостроитель. Диапазон регистрируемых массовых чисел — от 1 до 240. Параллельно регистрирующему устройству сигнал направляется на аналогово-цифровой преобразователь (плата L-1450), с помощью которого в компьютере создается соответствующий файл, отражающий поведение регистрируемого сигнала. Затем проводится компьютерная обработка сигнала. Мерой содержания данного элемента в анализируемом веществе является сила тока в цепи вторичного электронного множителя.

На начальном этапе исследований была проведена работа по модернизации установки, в результате чего была разработана и применена методика травления высокоомных образцов нейтральными атомами, что свело к минимуму влияние зарядки поверхности мишеней на измерения [7]. Для дальнейшего исключения этого эффекта использовалась танталовая заземленная диафрагма, плотно прилегающая к обрабатываемой поверхности образца, и проводилась периодическая подстройка магнитного поля на максимум интенсивности регистрируемого элемента.

Были получены спектры атомных масс элементов, из которых для нас наибольший интерес представляют Cd и Pb (рис. 1). Пики, соответствующие оксидам Cd и Pb, учитывались при расчете процентного соотношения этих элементов. По рис. 2, на котором представлены уровни выхода этих элементов в зависимости от времени травления, можно судить о равномерности их распределения по толщине пленки.

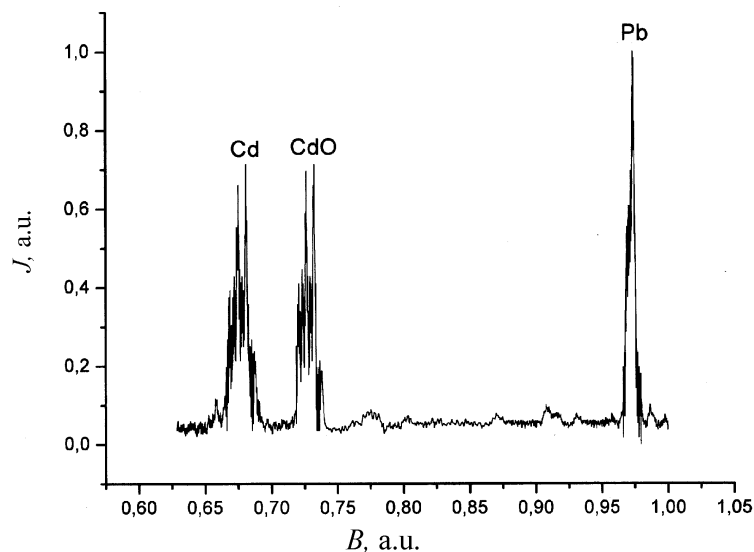


Рис. 1. Участок масс-спектра образца CdS-PbS.

Высокий уровень выхода элементов в первые секунды травления связан с дефектностью поверхности и наличием окислов, имеющих более высокую скорость травления. С учетом этого обстоятельства при весовом соотношении в исходной шихте CdS к PbS как 9 : 1 процентное соотношение Cd и Pb в полученной пленке составило 87.27 и 12.73% в верхних слоях пленки, а у подложки соотношение сместилось в сторону Cd и составило 94.33 и 5.67% соответственно.

Из профиля распределения Cd и Pb по толщине образца в темноте (рис. 2) следует, что в исследуемых образцах со стравленным верхним слоем отсутствуют участки с резко выраженным градиентом концентрации указанных химических элементов. Но в результате кратковременного освещения (15–30 s) белым светом наблюдается резкое уменьшение уровня выхода ионов Cd (рис. 3, *a*), причем при выключении освещения уровень сигнала восстанавливается до первоначального. Относительное изменение составляет в среднем 30% при каждом включении. В случае Pb (рис. 3, *b*) относительное изменение

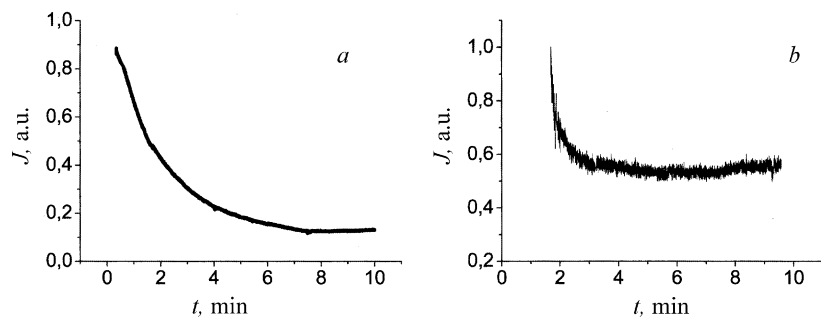


Рис. 2. Зависимости выхода вторичных ионов свинца (*a*) и кадмия (*b*) от времени без засветки образца.

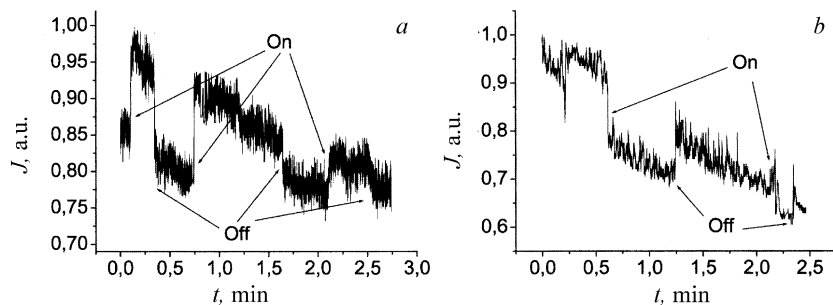


Рис. 3. Зависимости выхода вторичных ионов от времени с кратковременной засветкой образца: *a* — для ионов свинца, *b* — для ионов кадмия.

составляло в среднем 10%, но, в отличие от Cd, уровень выхода ионов не уменьшается, а увеличивается при включении освещения. Так как содержание Pb в широкозонной матрице ничтожно мало, то этот результат говорит об увеличении, по сравнению с темновой, скорости распыления именно узкозонных включений.

Согласно литературным данным, подавление процесса образования положительно заряженных вторичных ионов из полупроводниковых образцов, как правило, связано с понижением работы выхода электронов.

Для этих случаев справедлива следующая эмпирическая формула [8]:

$$\frac{Y^+}{Y_0^+} = \exp\left(\frac{\Delta A}{\varepsilon_p}\right), \quad (1)$$

где Y_0^+ и Y^+ — выход положительно заряженных ионов соответственно в темноте и при освещении, ΔA — изменение работы выхода, $\varepsilon_p = 0.1 \text{ eV}$ — характерный параметр системы, зависящий от энергии и угла эмиссии.

Так как время изменения сигнала при освещении имеет порядок не более секунды, то можно предположить, что процессы, ответственные за это в полупроводнике, имеют электронную, а не ионную природу, а значит, анализируя изменение выхода ионов при кратковременном освещении, можно не учитывать длительные процессы, связанные, например, с адсорбцией кислорода и первичного пучка. Тогда изменение работы выхода, определяющее скорость выхода вторичных ионов при освещении, происходит за счет увеличения концентрации свободных электронов и, следовательно, за счет изменения положения квазиуровня Ферми для электронов ΔE_{Fn} [9].

Проведенная по формуле (1) оценка показала, что наблюдаемое экспериментально уменьшение выхода ионов Cd соответствует изменению положения квазиуровня Ферми приблизительно на 0.05 eV . Экспериментально наблюдаемое изменение фотопроводимости на 6 порядков соответствует изменению положения квазиуровня Ферми на 0.05 eV при использовании в расчете по формуле (2) параметров полупроводника, типичных для CdS–PbS:

$$\Delta\sigma = N_c q \mu \left(\exp\left(\frac{\Delta E_{Fn}}{kT}\right) - 1 \right), \quad (2)$$

где $N_c = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ — плотность состояний в зоне проводимости, q — заряд электрона, $\mu = 50 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ — подвижность электронов, k — постоянная Больцмана, $T = 300 \text{ K}$ — температура.

С другой стороны, рост концентрации носителей заряда Δn при таком изменении положения квазиуровня Ферми

$$\Delta n = n_0 \left(\exp\left(\frac{\Delta E_{Fn}}{kT}\right) - 1 \right) \quad (3)$$

хорошо согласуется с результатом, следующим из формулы

$$\Delta n = \alpha\beta\Delta\Phi\tau, \quad (4)$$

где $n_0 = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ — равновесная концентрация электронов, $\alpha = 10^4 \text{ см}^{-1}$ — коэффициент поглощения, $\beta = 1$ — квантовый выход, $\Delta\Phi = 10^5 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ — изменение освещения, $\tau = 10^{-4} \text{ с}$ — время жизни.

Так можно объяснить уменьшение выхода ионов Cd при освещении. Для Pb вследствие практически неизменного положения квазиуровня Ферми в узкозонных включениях, связанного с высокими значениями исходной концентрации электронов и скорости рекомбинации неравновесных носителей заряда, указанный эффект оказывается очень слабым. Кроме того, с его помощью принципиально невозможно объяснить рост выхода ионов Pb. Предлагается следующее объяснение, основанное на модели гетерофазного полупроводника, стойкого к деградации [10]: возникающие при освещении неравновесные носители заряда концентрируются в потенциальных ямах, т.е. местах локализации узкозонных включений, и рекомбинируют там. Выделяющаяся при этом энергия передается атомам кристаллической решетки, т.е. атомы в узкозонных включениях переводятся в возбужденное состояние. Следовательно, возрастает скорость травления, что находится в соответствии с наблюдаемым увеличением выхода ионов Pb при освещении.

Таким образом, в результате масс-спектрометрических исследований поликристаллических пленок CdS–PbS обнаружена нетипичная реакция выхода положительных вторичных ионов свинца на возбуждение светом электронной подсистемы полупроводника. Эффект, на наш взгляд, объясняется тем, что узкозонная фаза, где в основном и сосредоточены атомы свинца, является стоком для неравновесных носителей заряда и, следовательно, стоком возбуждений в гетерофазном полупроводнике.

Список литературы

- [1] Бухаров В.Э., Роках А.Г., Стецюра С.В. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 3. С. 66–72.
- [2] Бухаров В.Э., Роках А.Г. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 24. С. 55–60.
- [3] Олейник Г.С., Мизецкий П.А., Низкова А.И. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. № 11. С. 1799–1801.

- [4] *Патент* 845685 РФ, МКИ Н 01 L 21/30/. А.Г. Роках, А.В. Кумаков, Н.В. Елагина (РФ). — № 2880165/18–25. Заявлено 07.02.80. Опубл. 01.07.93. Бюл. № 25.
- [5] *Роках А.Г., Стецюра С.В., Трофимова Н.Б., Елагина Н.В.* // Изв. РАН. Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 5. С. 552–555.
- [6] *Роках А.Г., Трофимова Н.Б.* // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 7. С. 122–125.
- [7] *Беляев С.Н., Жуков А.Г., Сердобинцев А.А.* // Abstracts. Eight International Workshop: Beam Dynamics & Optimization, Russia, Saratov, 2001. P. 17.
- [8] *Распыление под действием бомбардировки частицами* / Пер. с англ. Под ред. Р. Бериша и К. Витмака. М.: Мир, 1998. 552 с.
- [9] *Роуз А.* Основы теории фотопроводимости / Пер. с англ. Под ред. С.Н. Рывкина. М.: Наука, 1966. 192 с.
- [10] *Роках А.Г.* // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. В. 13. С. 820–823.