

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Si—SiO<sub>2</sub> ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

Кириллова С. И., Моин М. Д., Примаченко В. Е., Свечников С. В.,  
Чернобай В. А., Дубров И. Н.

Методом температурных зависимостей поверхностной фотоэдс исследованы электронные свойства системы Si—SiO<sub>2</sub> после воздействия излучения рубинового лазера наносекундной длительности с энергией импульса, изменяющейся в пределах  $W = 0-1$  Дж/см<sup>2</sup>. Получены немонотонные зависимости поверхностного потенциала кремния от энергии импульса  $W$  с резким изменением величины и знака потенциала при  $W = 0.7$  Дж/см<sup>2</sup> (энергия плавления кремния). Рассчитаны плотности быстрых поверхностных электронных состояний (ПЭС) на границе Si—SiO<sub>2</sub> после облучения системы. Показано, что плотность ПЭС и их распределение в запрещенной зоне изменяются с ростом  $W$ . При энергиях  $W < 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> плотность ПЭС уменьшается, что связано с переходом системы Si—SiO<sub>2</sub> в более равновесное состояние. При  $W > 0.6$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдается рост плотности ПЭС в связи с преобладанием дефектообразования на границе Si—SiO<sub>2</sub>.

Воздействие лазерного излучения на поверхность полупроводника может привести к изменению ее структурно-морфологических и электрофизических свойств. Эти изменения зависят от характера лазерного излучения, а именно от длины волны излучения, длительности и энергии лазерного импульса [1].

Изменение электрофизических свойств кремния при использовании лазерного излучения наносекундного диапазона в большинстве работ наблюдалось при энергиях импульса, сравнимых или больше энергии плавления поверхности кремния [1-4]. Однако в работе [5], где исследовались скорость поверхностной рекомбинации и плотность быстрых ПЭС на реальной поверхности кремния после воздействия на нее импульсов второй гармоники неодимового лазера, были определены пороги изменения этих величин соответственно при энергиях 0.045 и 0.09 Дж/см<sup>2</sup>, что значительно ниже энергии плавления поверхности кремния.

В данной работе исследовано влияние импульсов излучения рубинового лазера ( $\lambda = 0.69$  мкм) наносекундной длительности (20 нс) с энергией, изменяющейся в пределах  $W = 0-1.0$  Дж/см<sup>2</sup>, на электронные свойства системы Si—SiO<sub>2</sub>. Система Si—SiO<sub>2</sub> облучалась как одиночными лазерными импульсами, так и их пучком из 10 импульсов. Диаметр гомогенизированного пучка света в плоскости образца был порядка 8 мм.

Эксперименты были проведены на образцах  $n$ -Si с удельным сопротивлением 128 Ом·см и ориентацией поверхности (111), окисленных при 800 °С в атмосфере сухого (30 мин), влажного (180 мин) и затем вновь сухого (30 мин) кислорода. Охлаждение образцов от 800 до 400 °С проводилось в течение 4 ч в сухом O<sub>2</sub>. Толщина оксидной пленки была равной 400 нм. Для впаивания в кремний омических контактов Au(Sb) в пленке SiO<sub>2</sub> с помощью HF вытравливались окна.

Электронные свойства исходной системы Si—SiO<sub>2</sub> и после облучения ее лазерными импульсами с разной энергией исследовались методом температурных зависимостей поверхностной фотоэдс в условиях реализации режима насыщения сигнала с ростом интенсивности импульса света лампы-вспышки, что позволяло определять поверхностный потенциал кремния  $\varphi_s$  [6, 7]. Температурные зависимости  $\varphi_s$  снимались в вакууме 10<sup>-4</sup> Па при понижении температуры от

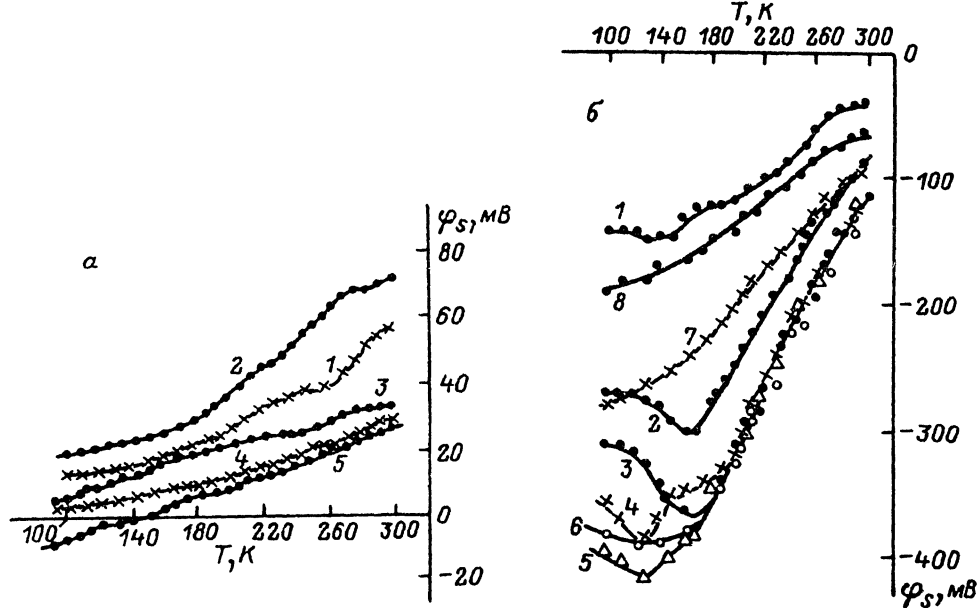


Рис. 1. Зависимость поверхностного потенциала кремния  $\varphi_s$  в системе Si—SiO<sub>2</sub> от температуры. а: 1 — необлученная система, 2—5 — облученная лазером с энергией импульсов  $W$  соответственно 0.1, 0.2, 0.3, 0.6 Дж/см<sup>2</sup>. б: 1, 2 — облученная соответственно 1 и 10 лазерными импульсами с  $W=0.7$  Дж/см<sup>2</sup>; 3, 4 — соответственно 1 и 10 импульсами с 0.8 Дж/см<sup>2</sup>; 5, 6 — 10 импульсами соответственно 0.9 и 1.0 Дж/см<sup>2</sup>; 7 — после обработки в HF, 8 — после стравливания слоя кремния толщиной 0.1 мкм.

300 до 100 К в течение 2 ч. После облучения системы Si—SiO<sub>2</sub> лазером с энергией импульсов  $W \geq 0.7$  Дж/см<sup>2</sup> в области  $T < 200$  К наблюдалась фотопамять поверхностного потенциала, связанная с захватом неосновных носителей (дырок) на быстрые ПЭС [8]. Поэтому определение потенциала  $\varphi_s$  производилось по первому импульсу света лампы-вспышки. Для освобождения ПЭС от захваченных дырок перед определением  $\varphi_s$  в области  $T < 200$  К каждый раз производился отогрев образца до температуры выше 200 К с последующим его охлаждением в темноте до температуры измерения.

На рис. 1, а, б дан ряд зависимостей поверхностного потенциала кремния  $\varphi_s(T)$ , полученных при понижении температуры системы Si—SiO<sub>2</sub> от 300 до 100 К после облучения ее лазерными импульсами с определенной энергией. В зависимости от энергии лазерного облучения  $W$  можно выделить несколько характерных областей изменения величины  $\varphi_s$ , что хорошо видно из рис. 2, где для двух температур представлены зависимости  $\varphi_s(W)$ . При энергиях лазерного импульса 0.05 и 0.1 Дж/см<sup>2</sup> значения  $\varphi_s$  несколько возрастают, затем при 0.2 и 0.3 Дж/см<sup>2</sup> уменьшаются ниже исходного значения. В области 0.3—0.6 Дж/см<sup>2</sup> с ростом  $W$  наблюдается лишь слабое уменьшение значений  $\varphi_s$ . Как будет видно дальше, все эти изменения  $\varphi_s$  при облучении системы Si—SiO<sub>2</sub> лазерными импульсами с  $W \leq 0.6$  Дж/см<sup>2</sup> можно объяснить изменением концентрации и энергетического распределения быстрых ПЭС на границе раздела Si—SiO<sub>2</sub>. При  $W=0.7$  Дж/см<sup>2</sup>, соответствующей энергии начала плавления поверхности кремния [9], наблюдается резкое уменьшение  $\varphi_s$  с установлением его отрицательного значения во всей температурной области, т. е. на поверхности кремния формируется взамен обогащенного истощенный электронами слой. Это связано с резким возрастанием концентрации быстрых ПЭС, а также с уменьшением встроенного в оксид положительного заряда вследствие частичного разрушения сплошности оксидной пленки. Наконец, в области 0.8—1.0 Дж/см<sup>2</sup> поверхностный

потенциал кремния  $\varphi_s$  с ростом энергии лазерного импульса  $W$  практически не изменяется.

Из рис. 2 видна роль в изменении значения  $\varphi_s$  величины энергии лазерного импульса  $W$  и количества импульсов с одной энергией. Количество импульсов играет заметную роль на участках сильного изменения  $\varphi_s$  с  $W$ . На участках же слабой зависимости  $\varphi_s$  от  $W$  значения  $\varphi_s$ , полученные при облучении системы Si—SiO<sub>2</sub> одним импульсом или десятью импульсами, практически совпадают. Это значит, что главную роль в изменении  $\varphi_s$  при лазерном облучении играет энергия лазерного импульса, а не количество импульсов.

Проанализируем зависимости поверхностного потенциала кремния  $\varphi_s$  от температуры (рис. 1, а, б). За исключением низкотемпературных участков зависимостей, полученных после облучения с  $W > 0.7$  Дж/см<sup>2</sup>, всегда наблюдается уменьшение  $\varphi_s$  с понижением температуры. Оно связано с заполнением электронами быстрых ПЭС при перемещении уровня Ферми с понижением температуры к  $s$ -зоне. Большая крутизна зависимостей  $\varphi_s(T)$  соответствует большей плотности ПЭС. Видно, что она минимальная для кривой 4, полученной после облучения образца лазерными импульсами с энергией 0.3 Дж/см<sup>2</sup>. После лазерного облучения с энергиями 0.4 и 0.5 Дж/см<sup>2</sup> зависимости  $\varphi_s(T)$  слабо отличались от кривой 4. Однако после облучения с  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup> наклон  $\varphi_s(T)$  возрастает (кривая 5). При понижении температуры на этой зависимости наблюдается переход от обогащенного слоя к-истощенному с реализацией условия плоских зон при  $T = 150$  К.

Резко возрастает наклон зависимостей  $\varphi_s(T)$  при облучении системы Si—SiO<sub>2</sub> лазерными импульсами с энергией больше энергии плавления кремния  $W > 0.7$  Дж/см<sup>2</sup>. Все кривые  $\varphi_s(T)$ , полученные после такой лазерной обработки (рис. 1, б), имеют отрицательные значения  $\varphi_s$ , причем значения  $\varphi_s$  в области 300—200 К для одинаковых температур совпадают при изменении количества лазерных импульсов и их энергии в пределах 0.8—1 Дж/см<sup>2</sup>. Однако ход зависимостей  $\varphi_s(T)$  (кривые 3—6) различается при  $T < 200$  К. Это связано с разной структурой, прежде всего разной степенью сплошности оксидной пленки. Появление рельефа (коробление) оксидной пленки наблюдалось с помощью оптического микроскопа уже после облучения образца одним лазерным импульсом с  $W = 0.7$  Дж/см<sup>2</sup>. После облучения десятью импульсами наблюдались оголенные от SiO<sub>2</sub> участки размером 10<sup>-4</sup>—10<sup>-2</sup> мм<sup>2</sup>, их общая площадь составляла ~5% всей площади. С дальнейшим увеличением энергии и количества лазерных импульсов удаление оксидной пленки достигало значения 40—50% всей площади. Углубления, изменяющиеся с понижением температуры на границе Si—SiO<sub>2</sub> при таком неоднородном слое оксида, объясняют образование минимумов на кривых 1—6. Эти минимумы менее ярко выражены при небольшом (кривая 1) или сильном (кривая 6) нарушении сплошности оксидной пленки. Измерение зависимости  $\varphi_s(T)$  сразу после удаления в HF остающейся оксидной пленки дало кривую 7, на которой минимум отсутствовал совсем.

Меньший наклон кривой 7 по сравнению с кривыми 3—6 в области 300—200 К свидетельствует о том, что значительная часть дефектов, возникающих при лазерном облучении, находится на границе Si—SiO<sub>2</sub>. Непосредственно в пленке SiO<sub>2</sub> под действием лазерного облучения дефекты, очевидно, не возникают, так как повреждение SiO<sub>2</sub> светом из области прозрачности наблюдается при значительных ( $W = 2200$  Дж/см<sup>2</sup>) энергиях [10]. С другой стороны, лазерное облучение создает дефекты в приповерхностном слое кремния [3-5]. Этот слой тоньше длины экранирования кремния, о чем свидетельствуют наши эксперименты по травлению 0.1 мкм кремния в медленно травящем травителе на основе HNO<sub>3</sub>: HF. После такого травления и промывки в HF (для идентификации условий обработки поверхности) была получена зависимость  $\varphi_s(T)$  (кривая 8) с еще меньшим наклоном, что свидетельствует об удалении дефектов кремния, находящихся в области  $d < 0.1$  мкм и проявляющихся в условиях нашего эксперимента как поверхностные электронные состояния. Дальнейшее травление слоев

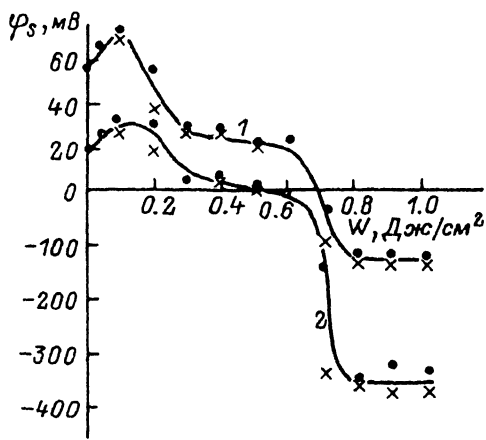


Рис. 2. Зависимость поверхностного потенциала кремния  $\varphi_s$  в системе Si—SiO<sub>2</sub> от энергии облучающих систему лазерных импульсов.

Точки — 1 импульс, крестики — 10<sup>3</sup> импульсов. T, К: 1 — 290, 2 — 150.

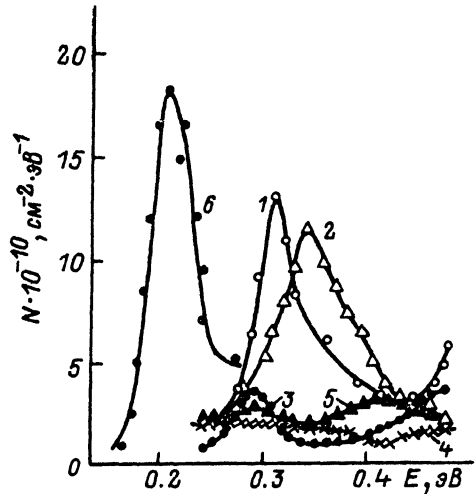


Рис. 3. Распределение концентрации ПЭС на границе Si—SiO<sub>2</sub> по энергии  $E$  выше середины запрещенной зоны  $E_i$ .

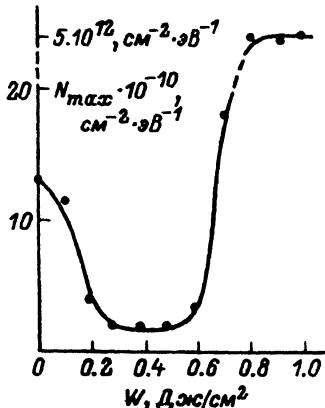
1 — необлученная система Si—SiO<sub>2</sub>, 2—6 — облученная лазером соответственно с энергиями импульсов 0.1, 0.2, 0.3, 0.6, 0.7 Дж/см<sup>2</sup>.

кремния практически не изменяло наклон зависимостей  $\varphi_s(T)$  по сравнению с кривой 8, т. е. лазерное излучение на глубине больше 0.1 мкм дефектов практически не создает, и наклон кривой 8 определяется плотностью ПЭС реальной поверхности кремния, формируемой травлением.

Определенному значению поверхностного потенциала  $\varphi_s$  соответствует заряд  $Q_{sv}$  в приповерхностной области кремния (ОПЗ) на длине экранирования. Этому заряду с обратным знаком равна сумма встроенного в оксиде заряда и заряда в быстрых ПЭС. С изменением температуры встроенный в оксиде положительный заряд, можно полагать, остается неизменным, поэтому изменение заряда  $Q_{sv}$  с изменением  $\varphi_s$  при понижении температуры равно по абсолютной величине изменению заряда  $Q_s$  в быстрых ПЭС. Были рассчитаны и построены зависимости  $Q_s$  от потенциала  $\Psi_s = \varphi_s + \varphi_B$ , где величины  $q\varphi_B$  и  $q\varphi_s$  равны расстоянию между серединой запрещенной зоны  $E_i$  и уровнем Ферми соответственно в объеме и на поверхности полупроводника [6, 8]. Из полученных зависимостей  $Q_s(\Psi_s)$  можно определить плотность быстрых ПЭС в исследуемом промежутке запрещенной зоны как  $N_s = |\Delta Q_s| / \Delta(q\Psi_s)$ .

На рис. 3 представлены полученные распределения плотности  $N_s$  быстрых ПЭС по энергии  $E$  выше середины запрещенной зоны  $E_i$  для различных состояний системы Si—SiO<sub>2</sub>. Видно, что с ростом энергии лазерного излучения меняются плотность ПЭС и ее распределение в исследованном участке запрещенной зоны. До лазерного облучения для спектра ПЭС характерен пик плотности при  $E - E_i = 0.31$  эВ, равный  $1.3 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>·эВ<sup>-1</sup> (кривая 1). После лазерного облучения с энергией  $W = 0.1$  Дж/см<sup>2</sup> максимум плотности ПЭС сдвигается к  $E - E_i = 0.354$  эВ, а само распределение ПЭС уширяется (кривая 2). Существенно уменьшается плотность ПЭС после облучения системы Si—SiO<sub>2</sub> лазерными импульсами с энергиями 0.2 и 0.3 Дж/см<sup>2</sup> (соответственно кривые 3 и 4). На кривой 4 совсем отсутствуют пики плотности ПЭС, электронные состояния распределены практически равномерно в области 0.2—0.5 эВ выше  $E_i$  с плотностью

Рис. 4. Зависимость максимальной концентрации ПЭС на границе системы Si—SiO<sub>2</sub> от энергии облучающих систему лазерных импульсов.



$(1-2) \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>·эВ<sup>-1</sup>. Эта плотность состояний практически не меняется при облучении с энергиями 0.4 и 0.5 Дж/см<sup>2</sup>, однако после облучения с энергией 0.6 Дж/см<sup>2</sup> наблюдается некоторый ее рост (кривая 5), причем проявляются небольшие пики при  $E - E_i = 0.29$  и 0.41 эВ. После облучения импульсом с  $W = 0.7$  Дж/см<sup>2</sup> (энергия плавления кремния) происходит резкое возрастание плотности ПЭС. Удастся определить пик плотности при  $E - E_i = 0.21$  эВ с концентрацией  $1.8 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>·эВ<sup>-1</sup>. При дальнейшем росте энергии лазерных импульсов ввиду роста плотности ПЭС их распределение по энергии определить не удалось из-за практической фиксации уровня Ферми на поверхности. Проведены лишь оценки максимальной концентрации ПЭС  $N_{max}$ . Зависимость  $N_{max}$  от энергии лазерного облучения представлена на рис. 4.

Из рис. 3 и 4 видно, что вначале с ростом энергии лазерных импульсов плотность ПЭС в системе Si—SiO<sub>2</sub> уменьшается, достигая минимального значения при 0.3—0.5 Дж/см<sup>2</sup>, и лишь затем возрастает. Эти результаты коренным образом отличаются от результатов, полученных на реальной поверхности кремния, где плотность ПЭС при лазерном облучении возрастала начиная с порогового значения энергии 0.09 Дж/см<sup>2</sup> [5]. Разные результаты объясняются физико-химическим отличием реальной поверхности кремния и системы Si—SiO<sub>2</sub>. Система Si—SiO<sub>2</sub>, полученная при высокотемпературном окислении кремния, упруго напряжена в связи с структурными перестройками при росте диэлектрика и за счет разницы в коэффициентах термического расширения кремния и двуоксида кремния. Величина напряжений особенно велика на границе Si—SiO<sub>2</sub>, где существует промежуточный слой, обогащенный в оксиде кремнием, а в кремнии — кислородом и различными структурными дефектами, возникающими в процессе окисления [11]. Система ПЭС на границе Si—SiO<sub>2</sub> формируется строением этого переходного слоя, наличием в нем напряженных и оборванных связей Si—Si и Si—O. В частности, к формированию системы ПЭС могут привести флуктуации заряда в кремне-кислородных тетраэдрах на границе раздела за счет изменения углов связи как в самих тетраэдрах, так и между ними [12].

Вполне естественно, что лазерное излучение с умеренной энергией при воздействии на систему Si—SiO<sub>2</sub> с напряженным промежуточным слоем приводит к структурной перестройке на границе раздела с переходом системы Si—SiO<sub>2</sub> в более равновесное состояние, например, за счет переориентации в простом виде кремне-кислородных тетраэдров. Эти соображения подтверждаются результатами работ [13, 14], в которых было показано уменьшение упругих напряжений на границах разных гетеропереходов, в том числе и Si—SiO<sub>2</sub>, при различных радиационных воздействиях, включая лазерные. Упорядочение границы раздела Si—SiO<sub>2</sub> при облучении и частичное снятие с нее напряжений могут объяснить уменьшение плотности ПЭС и перестройку их энергетического спектра, наблюдаемые при энергиях лазерного импульса  $W = 0.3-0.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Оценки показывают, что при таких энергиях импульса поверхность кремния разогревается до температур 400—800 °С. В связи с этим отметим, что подобное уменьшение плотности ПЭС наблюдалось при низкотемпературном (400 °С) термическом отжиге системы Si—SiO<sub>2</sub> [11], хотя, конечно, условия и механизмы лазерного и термического отжигов существенно различаются.

Рост плотности ПЭС после облучения системы Si—SiO<sub>2</sub> лазерными импульсами с энергией  $W > 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> обусловлен преобладанием механизма дефектообразования на границе Si—SiO<sub>2</sub> и в тонкой (меньше 0.1 мкм) приповерхностной области кремния. Факт, что дефектообразование происходит вблизи границы раздела, хотя излучение лазера поглощается на глубине порядка 4 мкм, свидетельствует об ослабленности атомных связей в этой области и насыщенности ее биографическими дефектами, которые могут инициировать дополнительное дефектообразование при лазерном облучении [5]. Причиной образования дефектов при лазерном облучении может быть одновременное действие трех факторов: возбуждения электронно-дырочных пар в приповерхностной области полупроводника, нагрева этой области за счет электрон-фононного взаимодействия, а также возникновения термоупругих напряжений на границе Si—SiO<sub>2</sub> [15]. При энергиях же лазерного импульса выше порога плавления кремния ( $W \geq 0.7$  Дж/см<sup>2</sup>) существенную роль в образовании дефектов играют процессы плавления и остывания кремния, в частности, обусловленные неоднородным их характером на поверхности [16].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Готра З. Ю., Осередько С. А. // Зарубежн. электрон. техн. 1985. № 12. С. 3—52.
- [2] Зуев В. А., Литовченко В. Г., Сукач Г. А., Торчун Н. Н. // УФЖ. 1976. Т. 21. В. 5. С. 750—752.
- [3] Качурин Г. А., Нидаев Е. В., Попов А. И. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 6. С. 1078—1081.
- [4] Hlavka J., Jelenkova H., Namal K., Prochoccky V. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. N 4. P. 1245—1246.
- [5] Кашкаров П. К., Киселев В. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. В. 3. С. 435—439.
- [6] Кириллова С. И., Примаченко В. Е., Чернобай В. В., Снитко О. В. // Поверхность. 1991. № 11. С. 74—79.
- [7] Саченко А. В., Снитко О. В. Фотоэффекты в приповерхностных слоях полупроводников. Киев, 1984. 232 с.
- [8] Примаченко В. Е., Снитко О. В. Физика легированной металлами поверхности полупроводников. Киев, 1988. 232 с.
- [9] Карпов С. Ю., Ковальчук Ю. В., Погорельский Ю. В. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 11. С. 1945—1949.
- [10] Merkle L. P., Koumvakalis N., Bass M. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. N 3. P. 772—775.
- [11] Литовченко В. Г., Горбань А. П. Основы физики микроэлектронных систем металл—диэлектрик—полупроводник. Киев, 1978. 316 с.
- [12] Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., 1990. 216 с.
- [13] Матвеева Л. А., Семенова Г. Н., Хазан Л. С. Физика окисных пленок. Петрозаводск, 1987. Ч. 2. С. 31—32.
- [14] Матвеева Л. А., Тхорик Ю. А., Свиридов П. В. // Докл. Межд. совещ. по фотозлектрическим и оптическим явлениям в твердом теле. Варна, 1989. С. 101.
- [15] Емельянов В. И., Кашкаров П. К. // Поверхность. 1990. № 2. С. 77—85.
- [16] Малевич В. Л., Ивлев Г. Д. // Поверхность. 1990. № 5. С. 157—158.