

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ ПОЛУПРОВОДНИК— ИЗОТРОПНЫЙ ЖИДКИЙ ДИЭЛЕКТРИК (GaAs, Si — ОРГАНИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ)

Денисов В. П., Пашук А. В.

Изучены явления, возникающие при освещении границы полупроводник—органический растворитель (ацетон, бутанол и др.). Методы исследования фотоэда на границах полупроводник—диэлектрик (вакуум, металл) хорошо известны, однако использование жидкого диэлектрика позволяет существенно уменьшить воздействие на поверхность и делает метод практически неразрушающим. Наличие жидкого диэлектрика приводит к возрастанию фотоэда на 1—2 порядка по сравнению с системой полупроводник—вакуум, что существенно облегчает измерения. На основе анализа зависимостей фотосигнала от частоты модуляции и интенсивности света можно сделать вывод, что механизмом, приводящим к росту, является ориентация приповерхностных дипольных молекул, связанная со смещением адсорбционно-десорбционного равновесия под воздействием потока фотоэлектронов из объема и с поверхности полупроводника.

МДП структуры (металл—диэлектрик—полупроводник) представляют большой интерес как с точки зрения изучения свойств поверхности полупроводников, так и с точки зрения изучения взаимосвязи между адсорбционными и электронными процессами. Наиболее хорошо изученными в настоящее время являются МОП структуры (металл—окисел—полупроводник), особенно в приложении к кремнию. В этих структурах атомы диэлектрика жестко связаны между собой и поверхностью полупроводника.

На наш взгляд, использование в МДП структурах жидких диэлектриков открывает дополнительные возможности для изучения физико-химических процессов, происходящих на реальной поверхности полупроводников. Высокая подвижность молекул жидкого диэлектрика приводит к выраженному влиянию адсорбционных явлений на электронные свойства поверхности, а простота замены одного диэлектрика на другой без существенных изменений свойств первоначальной поверхности полупроводника позволяет проводить изучение связи химических свойств адсорбированных молекул на свойства МДП структуры в целом.

Изучению подобных закономерностей, раскрывающих взаимосвязь между адсорбционными и электронными процессами, протекающими на границе полупроводника с газовой средой, посвящено большое количество работ [1, 2], в то время как исследования данных процессов на границе с жидкостями ограничиваются в большинстве случаев применением в качестве жидкостей электролитов [3, 4]. В работах [5-7] в качестве электролита использовалась дистиллированная вода, которая при определенных допущениях может также рассматриваться как частный вид диэлектрика [8]. Однако несмотря на большие возможности в решении научных и практических проблем, которые открывает применение структур полупроводник—электролит [9], их использование, с одной стороны, значительно сужает круг рассматриваемых жидкостей, а с другой стороны — может приводить к электрохимическому травлению поверхности полупроводников, изменяющему ее первоначальные свойства.

В отдельных работах [10, 11] применялись структуры полупроводник—органический растворитель для изучения поверхностных свойств полупроводников. В работе [10] исследовалось влияние адсорбции молекул эфира и бензола на параметры центров поверхностной рекомбинации германия. В работе [11] изучалось изменение электропроводности пленок окиси цинка при адсорбции на ее поверхность молекул кетонов и спиртов из газовой и жидкой сред. Однако несмотря на результаты упомянутых работ, данные структуры остаются до сих пор плохо изученными вследствие недостаточности эмпирических знаний в этой области, а также вследствие значительной сложности механизмов протекающих физико-химических процессов.

В настоящей работе предпринята попытка систематизированного изучения фотоэффекта на границе полупроводника с изотропным жидким диэлектриком, в качестве которого использовались различные органические растворители.

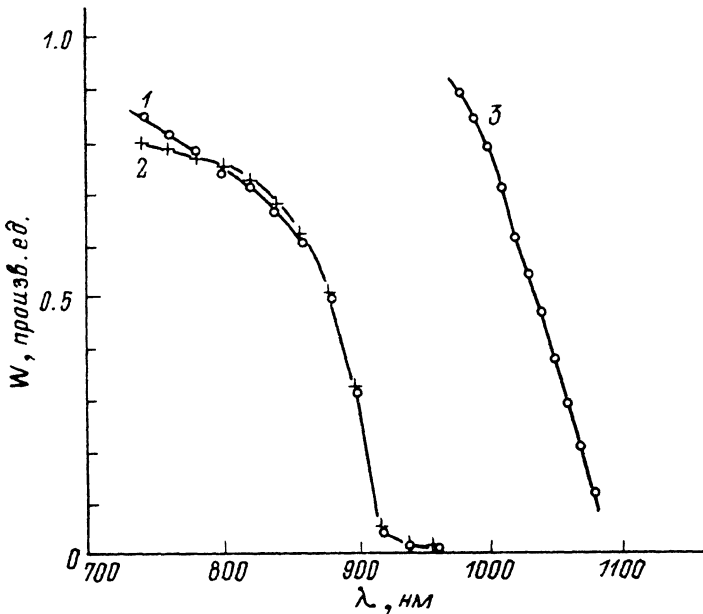


Рис. 1. Спектральная зависимость фотоэдс на границе: 1 — *n*-GaAs—бутанол, 2 — *p*-GaAs—бутанол, 3 — *n*-Si—диметил—формамид.

Объектами исследования были выбраны эпитаксиальные слои *n* монокристаллический арсенид галлия *n*-типа проводимости с концентрацией доноров  $N_d$  в диапазоне  $N_d = 1 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и *p*-типа проводимости с концентрацией акцепторов  $N_a = 2 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , монокристаллический Si *n*-типа с  $N_d = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  в контакте с бутанолом, ацетоном, диметилформамидом, этиловым и изопропиловым спиртами.

Измерения проводились на установке с модулированным монохроматическим освещением. Свет падал на полупроводник через слой органической жидкости, в которой на расстоянии 0.5 мм от поверхности образца располагался металлический электрод, изготовленный из сетки с размером ячейки  $0.1 \times 0.1$  мм. Электрический сигнал, измеряемый между металлическим электродом и полупроводником, возникающий при освещении последнего, подавался на усилитель с входным сопротивлением  $10^8 - 10^{10}$  Ом, с выхода которого сигнал поступал на селективный усилитель. При измерениях фотоэдс полупроводниковый образец заземлялся. Поскольку органические жидкости обладают низкой удельной электропроводностью ( $10^{-7} - 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), абсолютная величина фотоэдс  $U$ , возникающая при освещении границы полупроводник—органический растворитель, отличалась от измеряемого сигнала на величину падения напряжения в слое растворителя, а для определения абсолютной величины фотоэдс производилась калибровка. Для этого в темноте на образец

подавалось синусоидальное напряжение, имеющее частоту модуляции света. За абсолютную величину фотоэдс принималась величина синусоидального напряжения, при которой на выходе селективного усилителя достигался сигнал, равный сигналу измеренной фотоэдс.

Как известно, при освещении реальной поверхности полупроводника в области его собственного поглощения происходят изменение его электростатического потенциала и возникновение так называемой поверхностной фотоэдс [1]. Оказалось, что при заполнении пространства между металлическим электродом и полупроводником одной из указанных жидкостей происходит многократное увеличение сигнала фотоэдс, что не может быть связано с изменением проводимости или емкости данной МДП структуры. Для всех образцов знак фотоответа определялся типом проводимости полупроводника. Для образцов *n*-типа проводимости фотосигнал имел положительную полярность, для *p*-типа — отрицательную в соответствии со знаком поверхностной фотоэдс. Было

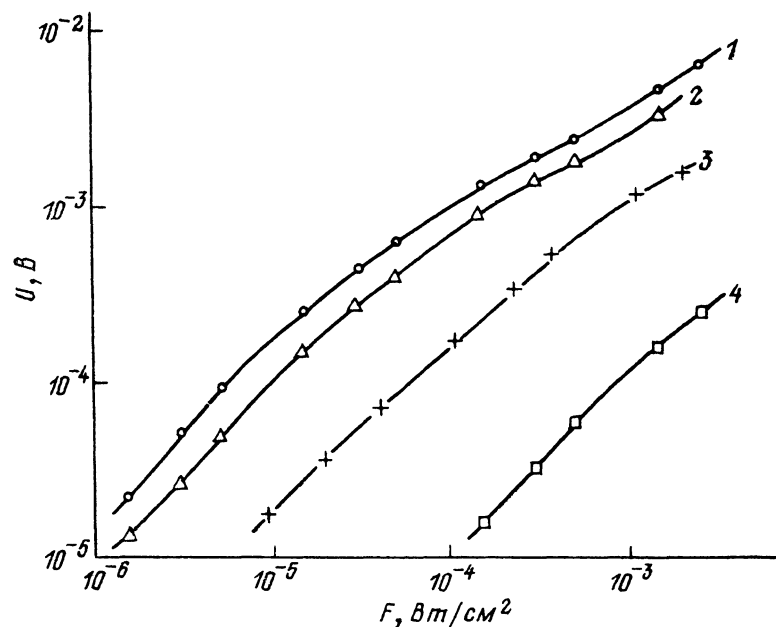


Рис. 2. Зависимость фотоэдс от мощности светового потока на границе *n*-GaAs—изопропиловый спирт.

$\lambda$ , нм: 1 — 700, 2 — 850, 3 — 880, 4 — 900.

установлено, что абсолютная величина фотоэдс на границе полупроводник—органическая жидкость зависит от множества факторов, таких как природа используемой жидкости, характер предварительной обработки поверхности полупроводника, температура *T*, частота модуляции света  $\nu$ , световая мощность, падающая на образец *F*. Спектральная зависимость фотоответа  $W(\lambda)$  (где  $W = U/F$ ,  $\lambda$  — длина волны падающего света) при отсутствии поглощения в жидкости определяется только объемными свойствами полупроводника (рис. 1). Это свойство было описано в работах [5, 6] для границы полупроводник—вода и использовано для определения диффузионной длины неосновных носителей тока *L* и ширины запрещенной зоны полупроводника  $E_g$ , оно также полностью подтверждается при замене воды органической жидкостью.

Исследования зависимости сигнала фотоэдс от мощности светового потока показали, что фотоэдс при увеличении мощности излучения обнаруживает тенденцию к насыщению, причем процесс насыщения определяется не только мощностью светового потока, но и длиной волны падающего света. Зависимости сигнала фотоэдс от мощности светового потока при разных длинах волн падающего света изображены на рис. 2. Перерасчет падающей мощности в количество генерированных неосновных носителей *N*, продиффундировавших к границе

раздела, проведенный в соответствии с диффузионной моделью, приводит эти зависимости к одному виду (рис. 3). На рисунке показано, что все экспериментальные точки могут быть связаны в пределах погрешности измерений одной

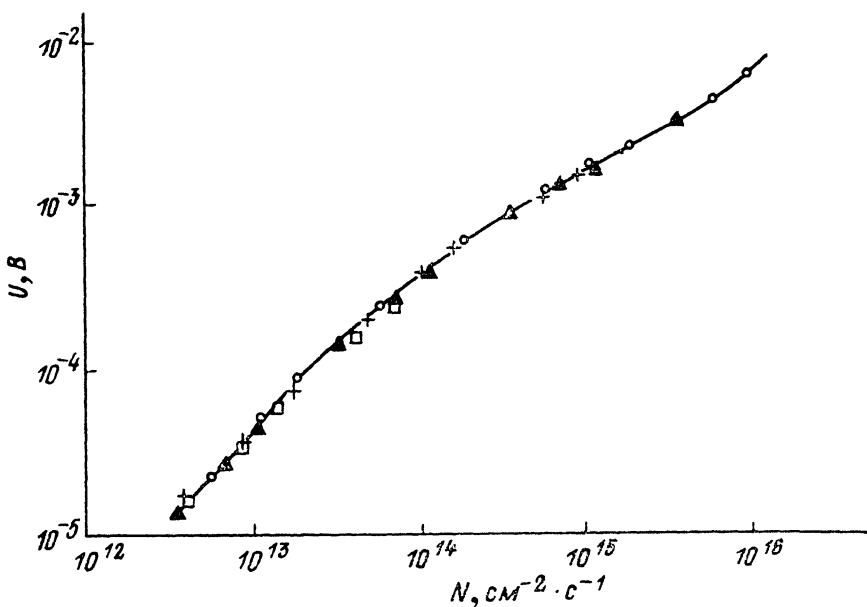


Рис. 3. Зависимость фотоэдс от количества неосновных носителей на границе *n*-GaAs—изопропиловый спирт.

Обозначения точек такие же, как на рис. 2.

зависимостью, доказывая, что фотоответ определяется потоком неосновных носителей на границу раздела и определение параметров полупроводника (*L* и *E<sub>g</sub>*) из спектральной зависимости фотоэдс на данной границе является

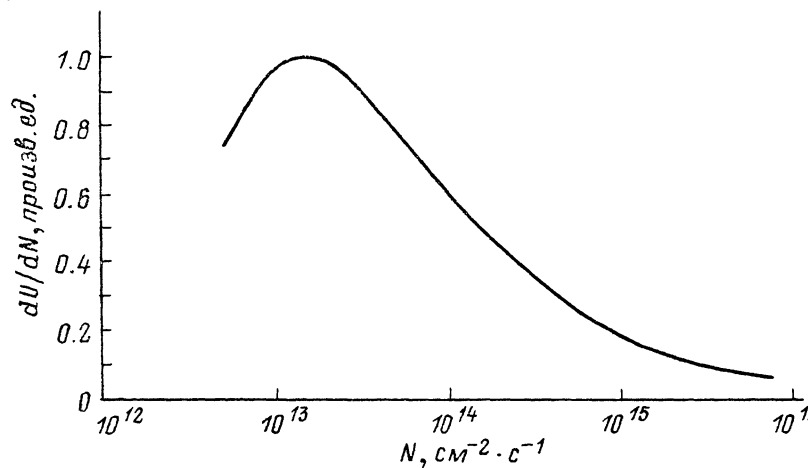


Рис. 4. Зависимость производной фотоэдс от количества неосновных носителей на границе *n*-GaAs—изопропиловый спирт.

физически оправданным. Результат дифференцирования этой зависимости изображен на рис. 4. Кривая имеет характерный максимум при  $N \approx 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . При больших плотностях потока неосновных носителей на границу раздела происходит процесс насыщения сигнала фотоэдс. Спад величины  $dU/dN$  при  $N < 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , по-видимому, связан с захватом и рекомбинацией неоснов-

ных носителей заряда на так называемых быстрых поверхностных электронных состояниях (ПЭС).

При исследовании зависимости фотоэдс от частоты падающего света для освещения образцов использовался светодиод с максимумом спектральной характеристики на  $\lambda=560$  нм. На рис. 5 изображены зависимости сигнала фотоэдс от частоты падающего света, снятые с использованием светодиода на границах арсенида галлия и кремния с бутанолом. Замена бутанола другими органическими растворителями приводит к изменению величины сигнала фотоэдс, не изменяя характера приведенных зависимостей. Излом кривых на частоте 1000 Гц и увеличение спада на больших частотах связаны с постоянной времени измерительной структуры, т. е. с ее емкостью и сопротивлением используемого растворителя, в частности бутанола. Кривые показывают, что рост

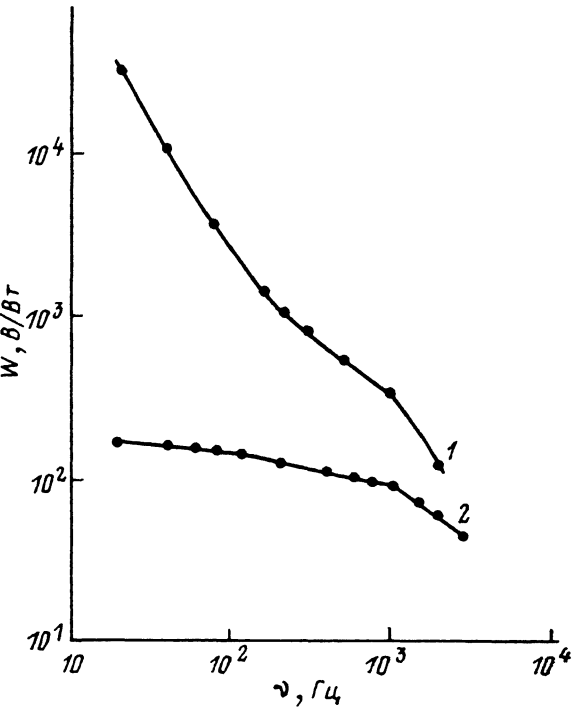


Рис. 5. Зависимость фотоэдс от частоты модуляции света на границе: 1 — *p*-GaAs—бутанол, 2 — *n*-Si—бутанол.

фотоэдс происходит при уменьшении частоты модуляции света, не обнаруживая при этом насыщения вплоть до 20 Гц нижнего предела проведенных измерений.

Исследование зависимости фотоэдс от типа используемой жидкости показало, что величина фотоэдс на границе полупроводник—жидкость может более чем на порядок превышать

величину поверхностной фотоэдс на границе полупроводник—воздух. На рис. 6 изображена зависимость сигнала фотоэдс

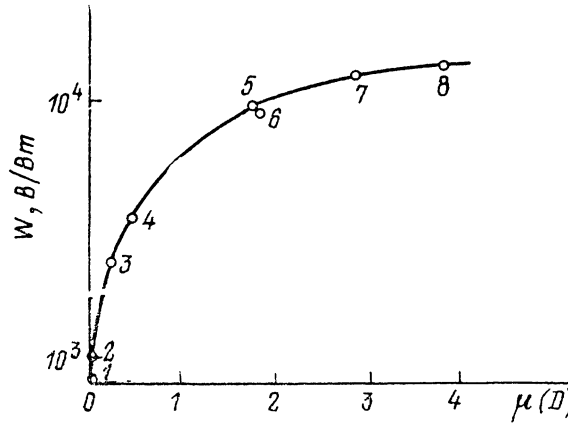


Рис. 6. Зависимость фотоэдс от дипольного момента молекул жидкости на границе *p*-GaAs с: 1 — воздухом, 2 — четыреххлористым углеродом, 3 — глицерином, 4 — диоксаном, 5 — бутанолом, 6 — водой, 7 — ацетоном, 8 — диметилформамидом.

от дипольного момента молекул жидкости на границе арсенида галлия с органическими растворителями. Экспериментальные точки, изображенные на зависимости, измерялись в ходе эксперимента по 5 раз, при этом замена органических растворителей производилась в разной последовательности и разброс по значениям  $W$  составлял не более 7 %, это позволяет предположить, что органические растворители не производят на поверхности арсенида галлия значительных, необратимых изменений биографических ПЭС. Характер приведенной зависимости был одинаков для образцов арсенида галлия обоих ти-

пов проводимости. Измерения подобной зависимости на кремнии были затруднены малостью сигнала фотоэдс на его границе с малополярными жидкостями (глицерином, диоксаном); при увеличении дипольного момента молекул жидкости наблюдалось увеличение фотоэдс, однако воспроизводимость ее значений составляла около 50 %. Экспериментальные точки изображены на рис. 7.

Результаты данной работы могут быть качественно объяснены исходя из того, что электронные процессы на границе полупроводник—жидкость аналогично электронным процессам на границе полупроводник—газовая среда определяются адсорбционно-десорбционным равновесием, при котором часть молекул находится в состоянии физической, а часть — в состояниях различной химической адсорбции с поверхностью полупроводника, и генерированные

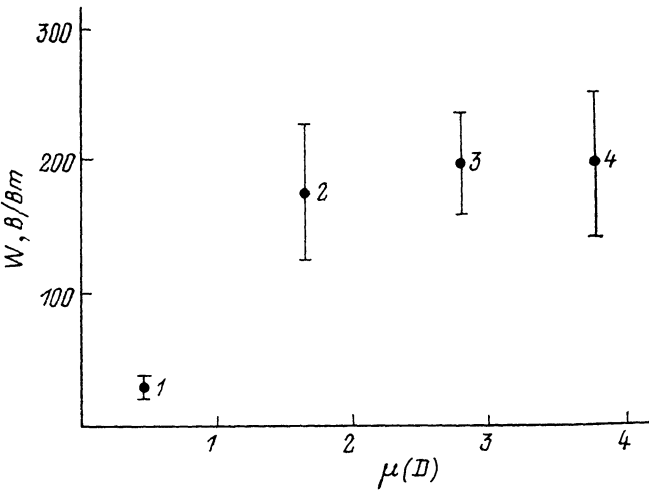


Рис. 7. Зависимость фотоэдс от дипольного момента молекул жидкости на границе  $n$ -Si с: 1 — диоксаном, 2 — бутанолом, 3 — ацетоном, 4 — диметилформамидом.

светом неосновные носители могут изменять адсорбционно-десорбционное равновесие на данной границе, т. е. изменять поверхностные концентрации различных состояний адсорбции. Известно, что любая реальная поверхность полупроводника характеризуется весьма высокой плотностью биографических ПЭС ( $10^{11}$ — $10^{12}$  см $^{-2}$  для Si). Адсорбция молекул может приводить к изменениям энергетического положения существующих ПЭС и их сечений захвата [7, 8], а также к появлению новых ПЭС в запрещенной зоне полупроводника; в результате адсорбции плотность медленных ПЭС зачастую превосходит  $10^{14}$  см $^{-2}$ . Возникающие при освещении полупроводника неравновесные носители заряда взаимодействуют с частью адсорбированных молекул жидкости, приводя к изменению их состояния адсорбции и заряда ПЭС.

Увеличение сигнала фотоэдс на границе полупроводника с органическими растворителями при увеличении дипольного момента молекул растворителя предположительно может быть также связано с убыстрением процессов заряда и разряда медленных ПЭС, энергетическое положение и сечение захвата которых зависят от дипольного момента адсорбированных на них молекул.

#### Список литературы

- [1] Ржанов А. В. Электронные процессы на поверхности полупроводников. М., 1971. 309 с.
- [2] Волькенштейн Ф. Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М., 1987.
- [3] Гуревич Ю. Я., Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимия полупроводников. М., 1983.
- [4] Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М., 1980. 335 с.
- [5] Escher J. S., Williams B. F. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 525.
- [6] Baliga B. J., Bhat R., Ghandhi S. K. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 3941—3945.

- [7] Константинова Н. Н., Прочухан В. Д., Рудь Ю. В., Таиров М. А. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 9. С. 1699—1701.
- [8] Антонова Л. И., Климин А. И., Немченко Р. Л. // Электрон. техн. Сер. 4. 1988. Вып. 1 (120). С. 3—5.
- [9] Романов О. В. // Автореф. докт. дисс. Л., 1985.
- [10] Неизвестный И. Г. // Поверхностные свойства полупроводников. / Под ред. А. Н. Фрумкина и др. М., 1962. С. 78—85.
- [11] Мясников И. А. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках: лекции на межд. симпозиуме / Под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. М., 1969. С. 120—131.

Всесоюзный  
научно-исследовательский институт  
«Электрон»  
Ленинград

Получена 13.11.1990  
Принята к печати 18.04.1991

