

М. Р. БАКЛАНОВ, И. М. БЕТЕРОВ, С. М. РЕПИНСКИЙ,
член-корреспондент АН СССР А. В. РЖАНОВ, В. П. ЧЕБОТАЕВ, Н. И. ЮРШИНА
**ИНИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ С ГАЗООБРАЗНЫМ
БРОМОМ С ПОМОЩЬЮ МОЩНОГО АРГОНОВОГО ЛАЗЕРА**

1. В настоящей работе сообщается об инициировании гетерогенной фотохимической реакции $\text{Ge} + \text{Br}_2$ на монокристаллическом германии с использованием мощного аргонового лазера на длине волн 4880 Å. Реакции газового травления монокристаллического германия галогенами под действием света представляют интерес для изучения механизма гетерогенных фотохимических реакций и могут найти практическое применение в технологии пленочных полупроводниковых приборов. Газовое травление обладает рядом преимуществ перед другими методами обработки поверхности⁽¹⁾, а использование мощных источников видимого монохроматического излучения создает принципиально новые условия для протекания

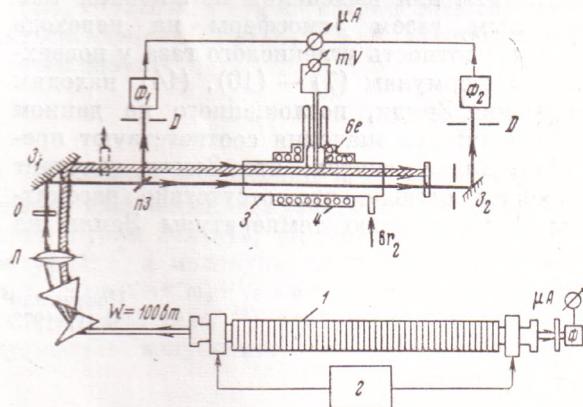


Рис. 1. Схема эксперимента: O — ослабитель, L — линза, Φ — фотоэлемент, Z — глухое зеркало, PZ — полупрозрачное зеркало, D — диафрагма, 1 — аргоновый лазер, 2 — блок питания, 3 — реактор, 4 — печь

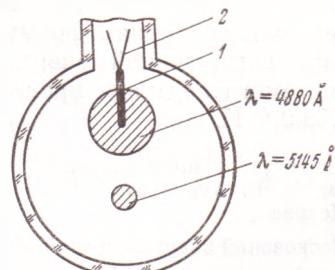


Рис. 2. Схема освещения образца Ge в поперечном сечении: 1 — образец, 2 — термопара

химических процессов. Поверхность может быть использована также для стабилизации радикалов и продуктов реакций при проведении направленных химических реакций под действием излучения лазеров.

Фотохимическое травление германия газообразным Br_2 было продемонстрировано в работе⁽²⁾ с использованием тонких поликристаллических пленок. В качестве источника света использовалось излучение (4500—5500 Å) ртутной дуговой лампы, а также аргонового лазера мощностью около 1 вт ($\lambda=4880$ Å). Попытки провести реакцию фотохимического травления монокристаллического германия были неудачными, что могло свидетельствовать о молекулярном механизме реакции Br_2 с монокристаллическим германием.

С целью выяснения кинетического влияния атомов брома в данной работе была предпринята попытка инициирования реакции травления монокристаллического германия при фотодиссоциации Br_2 под действием излу-

чения мощного аргонового лазера на $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ и проведены некоторые исследования кинетики протекающих процессов. Сопоставление с данными, полученными для термической реакции взаимодействия германия с бромом, показало, что воздействие излучения мощного аргонового лазера ускоряет реакцию на 3—4 порядка.

2. Общая схема эксперимента приведена на рис. 1. Излучение мощного аргонового лазера, конструкция которого описана в (3), проходило через диспергирующее устройство из двух кварцевых призм, коллимировалось линзой A в слаборасходящийся пучок и с помощью зеркала Z_1 направлялось в химический реактор Z . Реактор Z представлял собой стеклянную T -образную кювету длиной 25 см, $\phi = 25 \text{ mm}$ с плоскими окнами. К верхней части отростка припаивался держатель германиевой пластинки. Через стеклянную трубку к образцу подводилась предварительно проградуированная термопара, которая позволяла контролировать температуру германия в процессе реакции. Исследуемая кювета через тефлоновый кран соединялась с отростком, заполненным жидким азотом. Низкотемпературное терmostатирование источника брома давало возможность изменять давление брома в реакторе от 10^{-2} до 200 тор.

Опыты велись на образцах дырочного германия с удельным сопротивлением $4,8 \text{ om} \cdot \text{cm}^{-1}$ и большей гранью, ориентированной в направлении {111}. Исследуемый образец германия представлял собой тонкую прямоугольную пластинку $5 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Для получения относительно ровных поверхностей и с целью их очистки образец подвергался механической шлифовке с последующей промывкой в дистиллированной воде, обезжириванием в органических растворителях и стандартному химическому травлению в щелочном растворе перекиси водорода. До введения паров брома пластина прогревалась в вакууме до $190-200^\circ \text{C}$ и поддерживалась при этой температуре в течение всей реакции.

Для контроля хода реакции использовался абсорбционный метод в замкнутом реакторе. Концентрация молекулярного брома измерялась по поглощению линии 5145 \AA того же аргонового лазера с использованием компенсационной схемы (рис. 1).

Освещение образца осуществлялось в скользящем свете, чтобы исключить нагрев за счет поглощения видимого света в образце. Для этого образец был обращен к источнику излучения торцевой стороной с наименьшей площадью поперечного сечения. Луч света также был слегка смешен, чтобы исключить попадание света и независимый нагрев термопары. Схема освещения образца приведена на рис. 2.

3. На рис. 3 приведены графики зависимости коэффициента поглощения линии 5145 \AA от времени облучения при различных начальных давлениях. Обращает на себя внимание, что имеется оптимальное давление (2,5 тор, рис. 3, 3), при котором реакция протекает наиболее быстро (концентрация брома в объеме убывает почти до нуля за время $\sim 1 \text{ мин.}$). При давлениях выше оптимального зависимость концентрации Br_2 от времени облучения носит довольно сложный характер (имеет перегибы, связанные с изменением скорости реакции на различных участках), в то время как при давлениях ниже оптимального кривые спадают от начальной концентрации сравнительно плавно.

На рис. 4 изображена поверхность образца до и после фотохимического травления. На поверхности образца хорошо заметно образование ха-

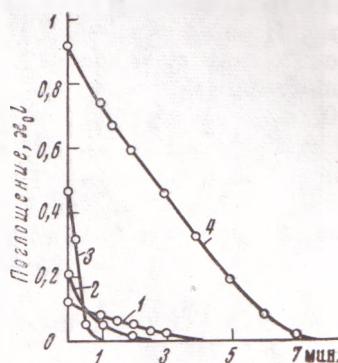


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения линии 5145 \AA в кювете от времени облучения при различном начальном давлении: 1 — 0,9 тор; 2 — 2; 3 — 2,5; 4 — 5 тор

5. На рис. 4 изображены фотографии образца германия до и после облучения. Видно, что поверхность образца после облучения стала более гладкой и блестящей, чем перед облучением.

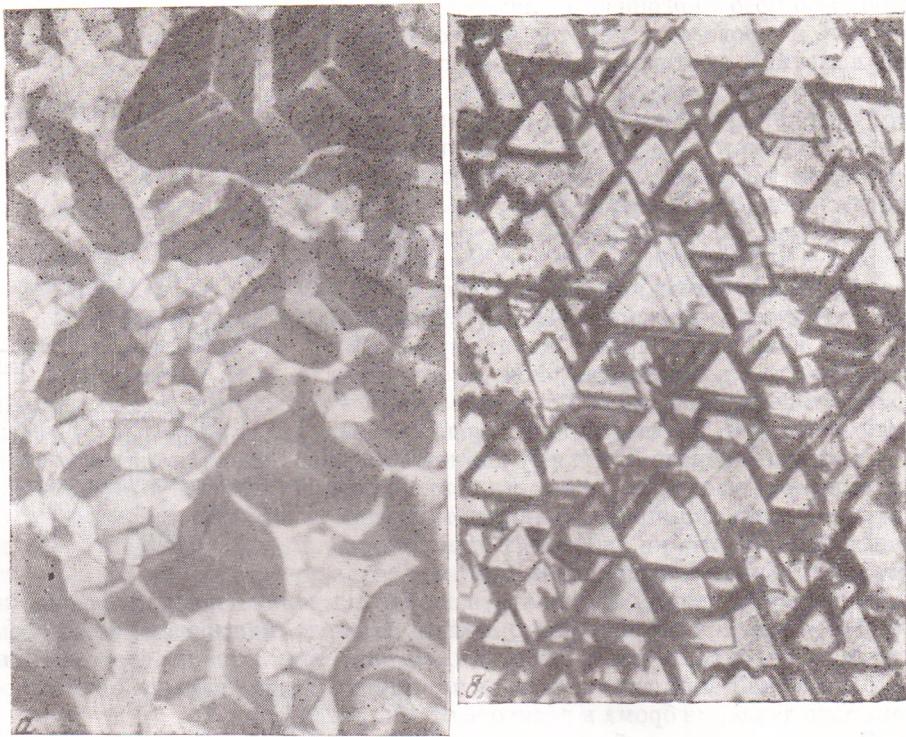


Рис. 4. Образец под микроскопом: *a* — после химического травления перекисью водорода, *b* — после фотохимического травления; МИМ-7, 500×

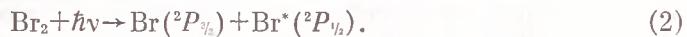
рактерных фигур в виде ямок с формой усеченных пирамид. Наряду с этим на части образца наблюдалось образование черной пленки поликристаллического германия, что было подтверждено также электронографическими исследованиями.

Исходя из данных, представленных на рис. 3, можно оценить скорость фотохимической реакции:

$$v \approx \frac{\Delta P V}{t \cdot 23,6 \cdot S \cdot 760} \frac{\text{г-ат}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}, \quad (1)$$

где ΔP — изменение давления брома за время t при объеме кюветы V и площади образца S . Такая оценка дает значение $6,3 \cdot 10^{-7}$ г-ат/(см²·сек) при исходном давлении 2,5 тор, что на 3—4 порядка больше по сравнению с термохимическим травлением.

4. При облучении кюветы с молекулярным Br₂ излучением аргонового лазера на $\lambda=4880$ Å с квантовой эффективностью, близкой к 1, происходит следующий элементарный процесс:



Сечение процесса (2) можно приближенно найти из измеренного коэффициента поглощения. Оценка для $\lambda=4880$ Å дает $\sigma_{\Phi D} \approx 5 \cdot 10^{-19}$ см².

В стационарных условиях концентрация атомарного брома на расстоянии l от входного окна определяется выражением

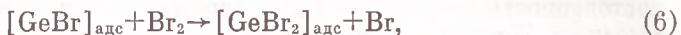
$$N_A^{(I)} \approx \frac{c I_0}{\hbar \omega} N_M e^{-\epsilon N_M l} \tau, \quad (3)$$

где N_m — концентрация молекулярного брома, I_0 — интенсивность света на входе реактора, $\hbar\omega$ — энергия кванта, τ — время жизни атомов брома в объеме, которое определяется процессами рекомбинации, а также скоростью химической реакции, ε — коэффициент экстинкции. Оценка степени диссоциации под действием излучения аргонового лазера мощностью 40 вт дает величину $N_A/N_m \approx 0,1—0,2$ в начальный момент вблизи образца Ge, что на много порядков выше степени термической диссоциации при температурах $200—500^\circ\text{C}$.

Первичным процессом, приводящим к убыли молекулярного брома, является, по-видимому, элементарная поверхностная реакция



где комплекс $[\text{GeBr}]_{\text{адс}}$ описывает состояние хемосорбированного на поверхности германия атома брома. Энергия адсорбционного комплекса может оказаться достаточно высокой. В результате происходит разрыв связи поверхностного атома германия с атомами в объеме кристалла с образованием бромидов германия с общей формулой GeBr_x , где $x < 4$ ⁽⁴⁾. Наиболее вероятным промежуточным продуктом реакции является дибромид германия GeBr_2 . При этом возможны, в принципе, следующие элементарные процессы:



Из этих трех возможных реакций наиболее вероятна реакция (5). Реакция (6) имеет малую скорость, так как в случае невозбужденных молекул Br требуется значительная энергия на диссоциацию (45,4 ккал/моль)⁽⁵⁾. Реакция (7) маловероятна, особенно при низких давлениях брома, вследствие того, что комплексы $[\text{GeBr}]_{\text{адс}}$ связаны с решеткой Ge и малоподвижны. Наиболее вероятным конечным процессом является реакция



Реакция (8) является лимитирующей стадией в обычных термореакциях травления монокристаллического германия молекулярным бромом. Выпадение поликристаллического германия в некоторых частях образца подтверждает образование GeBr_2 на отдельных этапах процесса, что может быть связано с реакцией диспропорционирования



Такие реакции вероятны при большой концентрации адсорбированного дибромида германия на поверхности. Поскольку лишь часть поверхности была покрыта поликристаллическим германием, можно заключить, что этот процесс был связан, по-видимому, со степенью освещенности образца. В областях максимальной интенсивности концентрация дибромида германия была достаточна для эффективного протекания реакции (9). Этот факт может служить дополнительным подтверждением фотохимического механизма исследованной гетерогенной реакции.

Авторы благодарны В. И. Донину, а также Г. Н. Алферову и Б. Я. Юршину, на установке которых были проведены описанные выше эксперименты.

Институт физики полупроводников
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
18 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Некоторые проблемы физики и химии поверхности полупроводников, Сборн. статей под ред. А. В. Ржанова, «Наука», 1972. ² M. K. Sullivan, G. A. Kolb, Electrochem. Technol., v. 6, 430 (1968). ³ В. И. Донин, Кандидатская диссертация, Новосибирск, 1972. ⁴ И. В. Тананаев, И. Я. Шпирт, Химия германия, М., 1967. ⁵ В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич и др. Энергия разрыва химических связей, Справочник, Изд. АН СССР, 1962.