УДК: 541.13; 541.138.2

## ОКИСЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ФОСФИДА ИНДИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКОЙ

# © 2005 Г.В. Семенова, О.Н. Шумская, А.В. Татаринцев, Э.А. Долгополова, М.А. Дронов, М.Н. Левин

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 17.05.05

На примере фосфида индия показана возможность использования обработки полупроводниковых материалов импульсными магнитными полями для увеличения скорости химических реакций, протекающих на их поверхности.

#### введение

Ранее сообщалось о долговременных немонотонных изменениях структуры и физических свойств полупроводниковых кристаллов в результате кратковременного воздействия импульсных магнитных полей (ИМП) [1, 2]. Высокую чувствительность к воздействию поля проявляют приповерхностные слои полупроводников. В кремнии слабые магнитные поля индуцируют эффекты обогащения приповерхностных слоев кислородом, растворенным в объеме кристалла [3], при этом существенно изменяются сорбционные свойства поверхнос ти [4, 5]. При исследовании кристаллов Sb—As обнаружен эффект долговременного перераспределения компонентов твердого раствора при комнатной температуре после кратковременного воздействия ИМП, включающий этапы обогащения поверхности кристалла сурьмой с образованием ею кластеров, распад кластеров сурьмы и постепенное снижение ее содержания на поверхности [6]. В [7] при исследовании влияния импульсного магнитного поля на низко-дислокационные нелегированные полупроводниковые кристаллы АШВ<sup>V</sup> установлено, что на первой стадии имеет место обогащение поверхности кристалла металлическим компонентом третьей группы с выделением его в отдельные кластеры.

Очевидно, изменение фазового, структурного и термодинамического состояния поверхности кристаллов в результате воздействия ИМП может существенно повлиять на ее реакционную способность, кинетику твердофазных процессов с их участием. В настоящей работе представлены результаты исследований влияния предварительной обработки импульсным магнитным полем кристаллов фосфида индия на кинетику их низкотемпературного химического окисления.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на полированных пластинах монокристаллического фосфида индия *п*-типа проводимости с ориентацией <111> и концентрацией носителей 10<sup>16</sup> ст<sup>-3</sup>. Использовался известный метод [8] химического окисления фосфида индия при низкой температуре, позволяющий получать однородные диэлектрические пленки за счет исключения образования дополнительных термических дефектов. Окисление проводилось в концентрированной азотной кислоте в присутствии йода по методике, описанной в [8]. Предварительная обработка пластин перед окислением включала травление полирующим травителем состава  $H_2SO_4: H_2O_2: H_2O = 3: 1: 1$ в течение 20 min, промывание дистиллированной водой, обработку 0,1 % раствором соляной кислоты, окончательное промывание дистиллированной водой и сушку.

После химической обработки пластины экспериментальной партии подвергались воздействию импульсного магнитного поля. Воздействие ИМП осуществлялось серией 1500 симметричных треугольных импульсов с амплитудой B = 0,3 Т, длительностью  $\tau = 4 \cdot 10^{-5}$  s и частотой следования f = 50 Hz. Импульсы магнитного поля формировались разрядами батареи конденсаторов через низко-индуктивный соленоид. Обработка проводилась при комнатной температуре в атмосфере воздуха.

Экспериментальные образцы хранились при комнатной температуре в инертной среде вместе с контрольными образцами, не подвергавшимися воздействию ИМП. Время между обработкой ИМП и окислением варьировалось от 1 до 20 суток.

Исследование топологии поверхности пластин фосфида индия, обработанных ИМП, проводилось в атомном силовом микроскопе (ACM) «FemtoScan 001» лаборатории наноскопии и нанотехнологии ЦКПНО Воронежского госуниверситета, изготовленном в центре перспективных технологий МГУ.

Окисление экспериментальных и контрольных образцов проводилось одновременно. Пластины фосфида индия на кварцевых держателях помещались в химический стакан с предварительно нагретым рабочим раствором, который готовили путем растворения навески йода (0,02 gm) в концентрированной азотной кислоте непосредственно перед экспериментом. Окисление проводили в термостатированных условиях при температуре 313 К. Время экспозиции в окисляющей среде изменялось от 5 до 25 min. После окисления пластины промывались дистиллированной водой и высушивались. Толщину выращенных слоев определяли методом лазерной эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-3М, погрешность показаний при определении углов поворота поляризатора, компенсатора, анализатора и плеч прибора составляла ±1 min.

Рентгенофазовый анализ полученных пленок проводился на дифрактометре ДРОН-3 на Cu<sub>ка</sub> излучении ( $\lambda = 1,54178$  nm). Дифрактограммы измерялись в режиме автоматического углового перемещения образца с шагом 0,1°, временем экспозиции 3 s в каждой точке и вращением образца в собственной плоскости. Рефлексы на дифрактограммах идентифицировались, определив межплоскостные расстояния по уравнению Вульфа-Брегга, и сравнив полученные значения с известными табличными данными ASTM [9].

Для оценки диэлектрической прочности полученных пленок были сформированы конденсаторные структуры. Для этого на их поверхность через молибденовую маску методом термического испарения в вакууме не хуже 10<sup>-3</sup> Ра без специальных термообработок напылялись алюминиевые электроды диаметром 0,8 mm и толщиной ~ 500 nm. Омический контакт к подложке создавался механическим нанесением эвтектической смеси индий-галлий на тыльную сторону образца.



**Рис. 1.** Зависимости толщины оксидной пленки от времени окисления: *1* — без воздействия ИМП; *2* — через 5 суток после ИМП-воздействия

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены изотермы окисления фосфида индия. Полученные зависимости роста оксидной пленки показали, что процесс в целом можно описать известным формальным кинетическим уравнением [8]:

$$d = (kt)^n, \tag{1}$$

где d — прирост толщины оксидного слоя, nm; t — время экспозиции пластин в окисляющей среде, min; k — константа процесса nm<sup>1/n</sup> · min<sup>-1</sup>. Значение показателя n в уравнении (1) для контрольных и экспериментальных образцов одинаково и составляет  $\approx 0,5$ . Неизменность показателя n для обеих серий образцов позволяет утверждать, что предварительная обработка ИМП не влияет на механизм протекания наблюдаемых процессов.

По тангенсу угла наклона кинетических кривых роста оксидных слоев (рис. 1), построенных в координатах  $d^2$ -*t*, были оценены константы скоростей химических реакций, протекающих на поверхностях обработанных и контрольных пластин. Для пластин, подвергнутых обработке ИМП, константа скорости химической реакции составляет (978 ± 92) nm<sup>1/2</sup> · min<sup>-1</sup>, что выше константы скорости окисления контрольных пластин (780 ± 87) nm<sup>1/2</sup> · min<sup>-1</sup>.

Рис. 2 (кривая 1) демонстрирует немонотонность эффекта влияния обработки импульсным магнитным полем на интенсификацию процесса химического окисления фосфида индия. Наблюдаемая немонотонность подобна обнару-



**Рис. 2.** Зависимости от времени, прошедшего после ИМП-обработки подложки: 1 — разности толщин  $\Delta d$  оксидных пленок экспериментальных и контрольных образцов; 2 — напряженности электрического поля E в пленке, при которой через поперечное сечение конденсатора протекает ток  $10^{-6}$  А. Время окисления 25 min.

женному ранее эффекту изменения адсорбционной способности других типов полупроводниковых кристаллов [5, 10]. Максимум влияния достигается на 5—6 сутки после воздействия ИМП, затем эффект уменьшается, снижаясь практически до нуля через 20 суток. Зависимость диэлектрической прочности оксидных пленок (кривая 2) также является немонотонной и коррелирует с зависимостью, отражающей эффект интенсификации процесса окисления.

В результате проведения рентгенофазового анализа установлено, что пленки контрольной и экспериментальной серий являются многофазными и имеют практически одинаковый фазовый состав (рис. 3). Основными фазами являются  $In_2O_3$  (преимущественно гексагональной модификации) и  $P_2O_5$  различных модификаций. Полученный результат позволяет сделать вывод об отсутствии влияния предварительной обработки подложек фосфида индия импульсным магнитным полем на фазовый состав оксидных пленок, сформированных на их поверхности.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффект повышения скорости химического окисления фосфида индия в результате предварительной обработки кристалла импульсным магнитным полем может быть объяснен в рамках предложенного ранее механизма [7], ответственного за возникновение диффузионной неустойчивости в кристаллах полупроводниковых соединений А<sup>Ш</sup>В<sup>V</sup>.

Согласно [7], основным фактором, ответственным за чувствительность кристаллов  $A^{III}B^{V}$  к ИМП, считается наличие комплексов собственных точеч-

ных дефектов, способных распадаться под слабым магнитным воздействием. Возможный механизм распада дефектных комплексов в результате воздействия ИМП был недавно предложен в [11]. Возникновение собственных дефектов в кристаллах фосфида индия обусловлено, прежде всего, содержанием избыточного количества вакансий



**Рис. 3.** Дифрактограммы оксидных пленок, полученных на контрольном (a) и предварительно обработанном ИМП образце (b)



**Рис. 4.** Топология поверхности кристалла InP и соответствующие профили поперечных сечений до воздействия ИМП (*a*) и через 5 суток после воздействия (*b*).

летучего компонента — фосфора, способных к формированию комплексов с антиструктурными дефектами InP. На первом этапе ИМП-индуцированный распад этих дефектных комплексов в глубине кристалла сопровождается появлением подвижных вакансий фосфора, диффундирующих из объема кристалла к поверхности, как естественному стоку для точечных дефектов. Диффузия вакансий фосфора к поверхности эквивалентна «залечиванию» их в объеме кристалла атомами фосфора, диффундирующими навстречу своим вакансиям с поверхности. Уход атомов фосфора в глубь кристалла приводит к обогащению приповерхностного слоя вторым компонентом — индием. Следствием этого является изменение топологии поверхности и характера ее рельефа (рис. 4), увеличение количества структурных дефектов в приповерхностных слоях и ее активация, что, в конечном итоге, приводит к интенсификации процессов окисления. При этом увеличение скорости роста оксидной пленки сопровождается ростом ее дефектности, что проявляется в ухудшении ее диэлектрической прочности (рис. 2).

На втором этапе начинается процесс диффузии атомов индия из областей с повышенной концентрацией на поверхности в глубь кристалла и установление распределения компонентов, более равномерного по сравнению с исходным, результатом чего является уменьшение дефектности кристаллов. Этот процесс сопровождается снижением реакционной способности поверхности и уменьшением дефектности оксидных пленок, что проявляется в улучшении их диэлектрической прочности. При этом качество пленок, полученных на предварительно обработанных импульсным магнитным полем подложках, оказывается выше, чем у контрольных образцов.

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что воздействие слабого импульсного магнитного поля приводит к повышению химической активности поверхности полупроводников. Обнаруженный эффект может быть использован для дальнейшего совершенствования технологических процессов получения различных покрытий на поверхности полупроводниковых кристаллов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кведер В.В., Осипьян Ю.А., Шалынин А.И. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 2. С. 699—703.

2. Levin M.N., Zon B.A. // Phys. Lett. A. 1999. V. 260. P. 386—390.

3. Левин М.Н., Зон Б.А. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. № 4. С. 1373—1397.

4. Левин М.Н., Семенов В.Н., Наумов А.В. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 7. С. 35—39.

5. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Косцова О.А. и др. // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 10. С. 85—87.

6. Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 4. С. 609—612.

7. Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. // ДАН. Физика. 2003. Т. 388. № 1. С. 11—13.

8. *Сошников И.М., Дементьев Н.Н. //* Химия: Теория и технология 1999. № 2. С. 43—48.

9. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия. 1982. 632 с.

10. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Битюцкая Л.А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т. 5. № 2. С. 213—215.

11. Belyavsky V.I, Levin M.N. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 104101.