

06;11

## **Влияние предварительной импульсной магнитной обработки кристаллов фосфида индия на кинетику их окисления**

© М.Н. Левин, Г.В. Семенова, А.В. Татаринцев, О.Н. Шумская

Воронежский государственный университет

E-mail: levin@phys.vsu.ru

Поступило в Редакцию 25 марта 2005 г.

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

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 приповерхностных слоев кислородом, растворенным в объеме кристалла [3], при этом существенно изменяются сорбционные свойства поверхности [4,5]. При исследовании кристаллов Sb–As обнаружен эффект долговременного перераспределения компонентов твердого раствора при комнатной температуре после кратковременного воздействия ИМП, включающий в себя 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 низкодислокационные нелегированные полупроводниковые кристаллы  $A^{III}B^V$  установлено, что на первой стадии имеет место обогащение поверхности кристалла металлическим компонентом третьей группы с выделением его в отдельные кластеры.

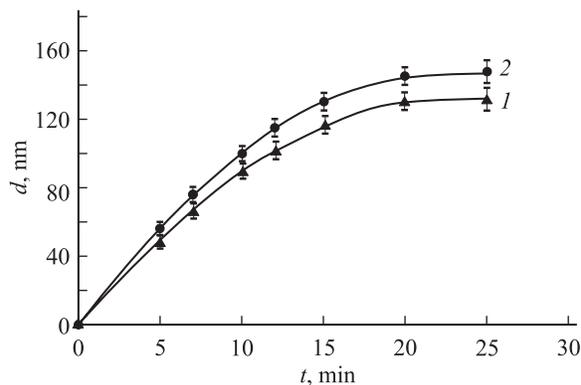
Очевидно, изменение фазового, структурного и термодинамического состояния поверхности кристаллов в результате воздействия ИМП может существенно повлиять на ее реакционную способность, кинетику твердофазных процессов с их участием.

В настоящей работе представлены результаты исследований влияния предварительной обработки импульсным магнитным полем кристаллов фосфида индия на кинетику их низкотемпературного химического окисления.

**Эксперимент.** Эксперименты проводились на полированных пластинах монокристаллического фосфида индия n-типа проводимости с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  и концентрацией носителей  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . 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 в себя травление полирующим травителем состава  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 1$  в течение 20 min, промывание дистиллированной водой, обработку 0.1%-ным раствором соляной кислоты, окончательное промывание дистиллированной водой и сушку.

После химической обработки пластины экспериментальной партии подвергались воздействию импульсного магнитного поля. Воздействие ИМП осуществлялось сериями 1500 симметричных треугольных импульсов с амплитудой  $B = 0.3 \text{ Т}$ , длительностью  $\tau = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с}$  и частотой следования  $f = 50 \text{ Нз}$ . Импульсы магнитного поля формировались рядами батареи конденсаторов через низкоиндуктивный 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.

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



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

ЛЭФ-3М, погрешность показаний при определении углов поворота поляризатора, компенсатора, анализатора и плеч прибора составляла  $\pm 1$  min.

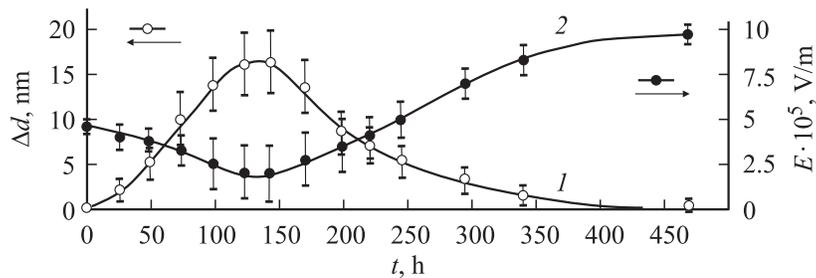
Рентгенофазный анализ полученных пленок проводился на дифрактометре ДРОН-3 на  $\text{Cu K}\alpha$  излучении ( $\alpha = 1.54178$  nm). Дифрактограммы измерялись в режиме автоматического углового перемещения образца с шагом  $0.1^\circ$ , временем экспозиции 3 s в каждой точке и вращением образца в собственной плоскости.

Для оценки диэлектрической прочности полученных пленок были сформированы конденсаторные структуры. С этой целью на поверхность пленок через молибденовую маску методом термического испарения в вакууме не хуже  $10^{-3}$  Pa без специальных термообработок были нанесены алюминиевые электроды диаметром 0.8 mm и толщиной  $\sim 500$  nm. Омический контакт к подложке создавался механическим нанесением эвтектической смеси индий-галлий на тыльную сторону образца.

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]:

$$d = (kt)^n, \quad (1)$$

где  $d$  — прирост толщины оксидного слоя, nm;  $t$  — время экспозиции пластин в окисляющей среде, min;  $k$  — константа про-



**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.

цесса  $\text{nm}^{1/n} \cdot \text{min}^{-1}$ . 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  $(978 \pm 92) \text{ nm}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$ , что выше константы скорости окисления контрольных пластин  $(780 \pm 87) \text{ nm}^{1/2} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Рис. 2 (кривая 1) демонстрирует немонотонность эффекта влияния обработки импульсным магнитным полем на интенсификацию процесса химического окисления фосфида индия. Наблюдаемая немонотонность подобна обнаруженному ранее эффекту изменения адсорбционной способности других типов полупроводниковых кристаллов [5]. Максимум влияния достигается на 5–6-е 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. Основными фазами являются  $\text{In}_2\text{O}_3$  (преимущественно гексагональной модификации) и  $\text{P}_2\text{O}_5$  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  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .

Согласно [7], основным фактором, ответственным за чувствительность кристаллов  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  к ИМП, считается наличие комплексов собственных точечных дефектов, способных распадаться под слабым магнитным воздействием. Возможный механизм распада дефектных комплексов в результате воздействия ИМП был недавно предложен в [9]. Возникновение собственных дефектов в кристаллах фосфида индия обусловлено, прежде всего, содержанием избыточного количества вакансий летучего компонента — фосфора, способных к формированию комплексов с антиструктурными дефектами  $\text{InP}$ . 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, увеличением 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 кристалла. 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 совершенствования технологических процессов тонких пленок высокого качества на поверхности полупроводниковых кристаллов.

## Список литературы

- [1] Кведер В.В., Осипьян Ю.А., Шальнин А.И. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 2. С. 699–703.
- [2] Levin M.N., Zon V.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., Деметьев Н.Н. // Химия: Теория и технология. 1999. № 2. С. 43–48.
- [9] Belyavsky V.I., Levin M.N. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 104 101.