

05;06

Активация поверхности полупроводников воздействием импульсного магнитного поля

© М.Н. Левин, А.В. Татаринцев, О.А. Косцова, А.М. Косцов

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия
e-mail: levin@lev.vsu.ru

(Поступило в Редакцию 24 декабря 2002 г.)

Впервые показана возможность активации поверхности полупроводников, проявляющейся в долговременном изменении адсорбционной способности в результате кратковременного воздействия импульсного магнитного поля. Магнитоиндуцированная активация поверхности исследована на кристаллах кремния, германия и арсенида галлия. Обнаруженный эффект расширяет возможности технологических процессов формирования на поверхности полупроводниковых кристаллов тонких пленок.

Введение

Ранее сообщалось, что воздействие слабых импульсных магнитных полей (ИМП) на полупроводниковые кристаллы приводит к долговременным немонотонным изменениям их структуры и структурнозависимых свойств. Высокую чувствительность при этом проявляют приповерхностные слои полупроводниковых кристаллов, в частности кристаллов кремния. Были обнаружены ИМП индуцированные эффекты: довременной немонотонной релаксации проводимости кремния на границе Si–SiO₂ [1], немонотонных изменений параметров кристаллической решетки в приповерхностном слое кремния [2]; геттерирование дефектов на поверхности и рекристаллизация предварительно аморфизированных поверхностных слоев [3]; обогащение приповерхностных слоев кислородом за счет выхода кислорода, растворенного в объеме [4]; изменение сорбционных свойств поверхности кремния [5]. Однако последовательных исследований кинетики наблюдаемых процессов в различных полупроводниковых материалах, а также сопоставления наблюдаемых эффектов не проводилось.

Целью настоящей работы явилось проведение исследований, направленных на разработку методов активации поверхности полупроводниковых кристаллов для реализации различных технологических процессов.

Эксперимент

В качестве объектов исследования использовались плоскопараллельные полированные пластины кремния с кристаллографической ориентацией плоскостей $\langle 111 \rangle$, легированные фосфором с концентрацией $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, германия с кристаллографической ориентацией плоскостей $\langle 100 \rangle$, легированные сурьмой с концентрацией $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, арсенида галлия с кристаллографической ориентацией плоскостей $\langle 110 \rangle$, легированные теллуром с концентрацией $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Все кристаллы выращивались методом вытягивания из расплава (методом Чохральского).

Образцы подвергались воздействию ИМП с амплитудой $B_0 = 0.4 \text{ T}$, длительностью импульсов $\tau = 1-4 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ и частотой следования $f = 50 \text{ Hz}$. Длительность обработки составляла от 30 до 60 s. Обработка ИМП и хранение образцов осуществлялось при комнатной температуре. Контролировалось изменение топологии поверхности, ее микроструктуры и сорбционных свойств.

Исследования топологии поверхности проводились методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), позволяющими получать изображения поверхности образцов и проводить измерения ее параметров с атомарным разрешением. Подготовка образцов включала химическую обработку для удаления с поверхности окисной пленки, последующую отмывку в деионизованной воде и сушку. Наблюдения топологии проводились в сканирующем туннельном микроскопе СКАН-8 Центра перспективных технологий Московского государственного университета в режиме постоянного туннельного тока.

На рис. 1 представлены результаты изменения топологии поверхности кристалла кремния (Cz–Si), вызванные импульсной магнитной обработкой. В результате воздействия ИМП поверхность кристалла видоизменяется, на первом этапе хранения становится более неоднородной (рис. 1, *b*) по сравнению с исходной (рис. 1, *a*), при этом нарушается планарность поверхности, наблюдается ярко выраженный рельеф, возрастает шероховатость поверхности. Спустя $\sim 200 \text{ h}$ после ИМП обработки эти изменения достигают максимума. С увеличением времени хранения образца его поверхность постепенно сглаживается (рис. 1, *c*), и после $\sim 400 \text{ h}$ уровень рельефа поверхности становится меньше исходного значения. В подписи под рисунком указаны средние значения параметра шероховатости R_z (высота неровностей профиля по десяти точкам [6]), измеренные в поперечных сечениях образцов, проведенных в двух взаимно перпендикулярных плоскостях с шагом 10 nm .

Изменения топологии поверхности и характера рельефа поперечных сечений образцов, вызванные воздей-

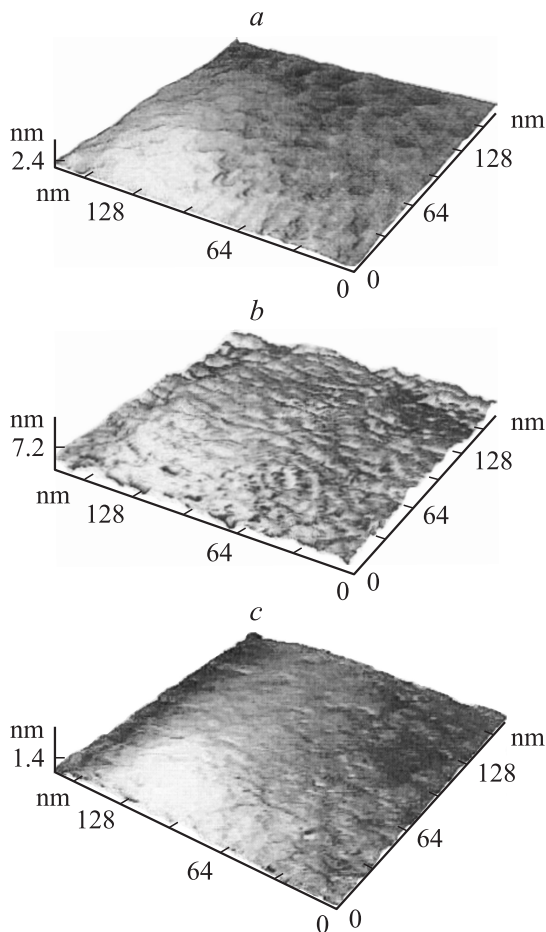


Рис. 1. СТМ изображение поверхности кристалла Cz-Si: *a* — до воздействия ИМП (параметр шероховатости R_z равен 1.34 nm); *b* и *c* — через 200 и 400 h после обработки ИМП соответственно (R_z составляет 5.81 и 0.92 nm).

ствием импульсного магнитного поля, сопровождаются изменением сорбционных свойств поверхности полупроводников. Исследования изменения адсорбционной способности поверхности кристаллов под действием ИМП проводились методами микроволновой спектроскопии, обладающими высокой чувствительностью к наличию и состоянию молекул воды в исследуемой среде [7]. Контролировались спектры отражения в диапазоне частот 26–37 GHz.

Эксперимент по изучению сорбционных свойств поверхности исследуемых кристаллов проводился следующим образом. Образец, вырезанный из центральной части пластины, помещался в измерительную ячейку волноводного тракта. Размеры образца соответствовали внутренним размерам волновода. Ячейка с образцом продувалась сухим воздухом в течение 30 min, после чего измерялись спектры отражения (рис. 2, кривые 1). Осушение воздуха осуществлялось его продувкой через колонку с силикагелем. Дальнейшая продувка сухим воздухом не приводила к изменению спектров. Затем

ячейка с образцом продувалась воздухом со степенью влажности 100% (рис. 2, кривые 2). Для получения стопроцентной влажности воздух продувался через барботер, в котором происходило его насыщение парами воды. При этом были обеспечены условия бесконденсатной продувки воздуха через измерительную ячейку. Измерение влажности проводилось психрометром.

Продувка влажным воздухом приводила к снижению коэффициента отражения микроволнового излучения образцом, что проявлялось в смещении спектров (практически без искажения их формы) по шкале интенсивности. Величина смещения зависела от продолжительности продувки влажным воздухом и достигала насыщения за время продувки ~ 5 min, характеризую предельную способность поверхности к адсорбции влаги.

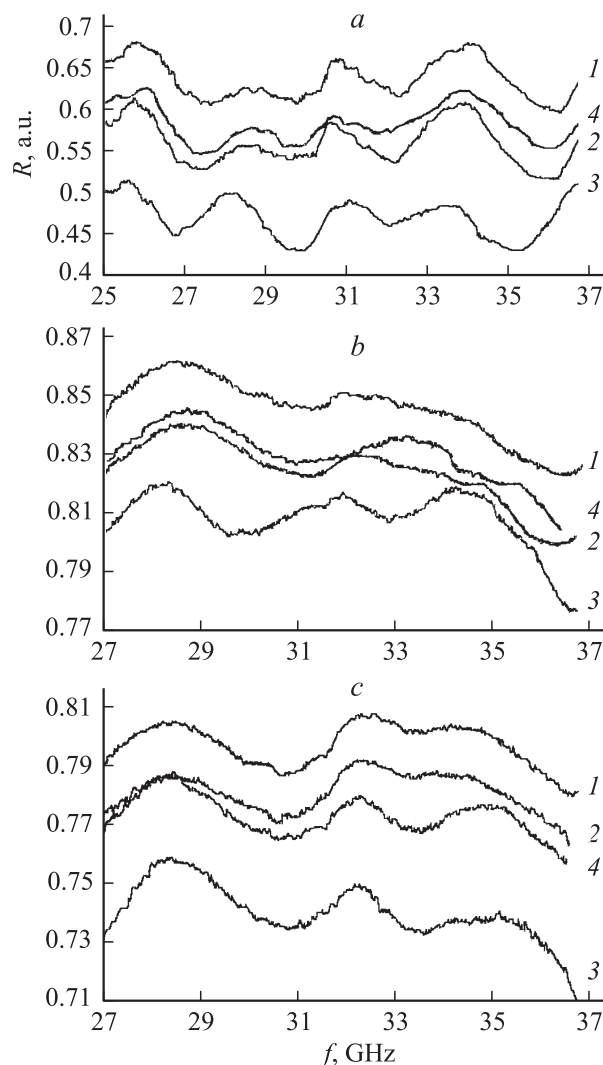


Рис. 2. Спектры отражения микроволнового излучения полупроводниковыми кристаллами Si (*a*), Ge (*b*) и GaAs (*c*). 1, 2 — до воздействия (продув сухим и влажным воздухом, соответственно); 3 — через 200, 150 и 120 h после ИМП обработки для Si, Ge и GaAs соответственно (продув влажным воздухом); 4 — через 350 h после ИМП обработки (продув влажным воздухом).

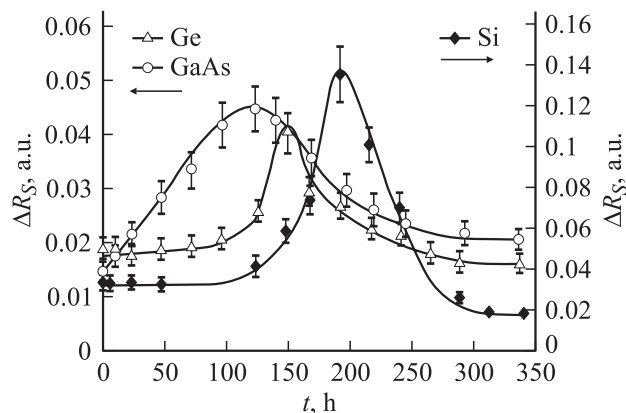


Рис. 3. Зависимости изменения коэффициента отражения ΔR_S микроволнового излучения кристаллами Si, Ge, GaAs от времени после воздействия ИМП.

Обратимость процессов адсорбции и десорбции влаги поверхностью полупроводниковых кристаллов позволила провести исследования изменения сорбционных свойств образцов во времени, многократно повторяя цикл с одним и тем же образцом.

Спектры образцов, не подвергавшихся воздействию ИМП, не изменялись во времени. Кратковременная обработка кристаллов ИМП приводила к долговременным изменениям спектров отражения (рис. 2, кривые 3, 4), характеризующими изменение сорбционной способности поверхности.

В качестве общих особенностей выявленных ИМП индуцированных изменений спектров отражения микроволнового излучения у всех типов исследуемых кристаллов следует отметить немонокотное изменение смещения спектров ΔR_S (рис. 3). Вначале наблюдается существенное увеличение ΔR_S , достигающее через сотни часов максимального значения, которое спустя ~ 350 h после ИМП воздействия сменяется устойчивым уменьшением смещения спектров обработанных образцов.

Наряду с этим наблюдаются и различия в поведении обработанных ИМП образцов: во-первых, наличие латентного периода (~ 50 h), в течение которого не проявляются изменения спектров для кремния и германия, и его отсутствие у арсенида галлия; во-вторых, разное время достижения максимального изменения ΔR_S , которое составляет ~ 200 h для кремния, ~ 150 h для германия и ~ 120 h для арсенида галлия; в-третьих, разные масштабы изменения ΔR_S .

Совокупность представленных экспериментальных данных свидетельствует о том, что воздействие ИМП на исследуемые кристаллы приводит к немонокотному изменению химической активности их поверхности. Наблюдается повышение адсорбционной способности кристаллов, которая затем сменяется устойчивым снижением способности поверхности к адсорбции влаги по сравнению с исходными образцами (для кремния и германия), или возвращается к исходному значению

(для арсенида галлия). Процесс изменения сорбционных свойств кристаллов продолжается сотни часов при комнатной температуре.

Следует отметить разную интенсивность увеличения сорбционных свойств у исследуемых материалов. У образцов кремния сорбционная способность в результате воздействия ИМП увеличивалась более чем в четыре раза, у германия — в два раза, а у арсенида галлия — в три.

Обнаруженный эффект снижения гидрофобности поверхности кристаллического кремния обработкой пластин импульсным магнитным полем был использован для формирования на них тонких пленок оксидов и сульфидов металлов термическим распылением водных растворов соответствующих тиокарбамидных комплексов [5].

Таким образом, в результате исследований воздействия ИМП на полупроводниковые кристаллы методами СТМ и микроволновой спектроскопии обнаружен эффект немонотонного долговременного изменения физико-химических свойств их поверхности, включающий повышение адсорбционной способности поверхности на первом этапе и ее последующее снижение до исходного уровня (для арсенида галлия) или до уровня ниже исходного значения (для кристаллов кремния и германия). Повышение сорбционной способности поверхности полупроводниковых кристаллов сопровождается изменением ее топологии. Эффект наблюдается при комнатной температуре и достигает максимального значения спустя сотни часов после воздействия.

Обнаруженный эффект ИМП индуцированного повышения химической активности поверхности полупроводников может быть использован для совершенствования различных технологических процессов, например снижения температуры проведения окисления, повышения скорости химических реакций, протекающих на поверхности полупроводников, нанесения пленочных покрытий.

Список литературы

- [1] Данилюк А.Л., Нарейко А.И. // Поверхность. 1996. № 9. С. 27–33.
- [2] Кукушкин Н.В., Постников С.Н., Терман Ю.А. и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 10. С. 2083–2084.
- [3] Левин М.Н., Зон Б.А. // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. Вып. 4. С. 1373–1397.
- [4] Levin M.N., Zon B.A. // MRS Proc. 2000. Vol. 583. P. 278–284.
- [5] Левин М.Н., Семенов В.Н., Наумов А.В. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 7. С. 35–39.
- [6] Якушев А.И., Воронцов Л.Н., Федотов Н.М. Взаимозаменимость, стандартизация и технические измерения. М.: Машиностроение, 1986. 352 с.
- [7] Косцов А.М. // Изв. РАН. Сер. Физика. 2000. Т. 64. № 9. С. 1712–1713.