

Виргиния АРРО, Я. ВИЙРА, И. АРРО

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОКИСЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ТИПА $A^{III}B^V$

При соприкосновении полупроводника с внешней средой его поверхность начинает заполняться атомами и молекулами этой среды, т. е. начинается процесс адсорбции, продолжающийся до установления равновесия. При адсорбции на поверхности полупроводника из внешней среды атомов и молекул создаются не только новые уровни адсорбционного происхождения, но могут изменяться и параметры уже существующей системы уровней неадсорбционного происхождения. Связанные с ними поверхностные состояния играют роль центров захвата и рекомбинации свободных носителей заряда на поверхности. Локализация носителей на поверхностных состояниях, а также протекающие на них рекомбинационные процессы оказывают сильное влияние на основные электрофизические параметры поверхности [1].

Известно, что поверхность полупроводников окисляется в нормальных атмосферных условиях при комнатной температуре и при повышенных температурах под влиянием кислорода и влаги. Окисный слой образуется также в процессе травления и промывки [2-5].

Если окисный слой на полупроводниках образуется при низких температурах и во влажной среде, то их поверхность уже в процессе генезиса обогащается водой, поэтому очень важной проблемой в технологии полупроводников являются дегидратация, регидратация и дегидроксилирование их поверхностных окислов.

В данной работе исследовались адсорбционные свойства окислов галлия, индия и алюминия, которые являются составными частями окисного покрова многих полупроводниковых материалов типа $A^{III}B^V$. Нами были определены величины удельной поверхности названных окислов, заселенность их поверхности гидроксильными группами, количество адсорбированной в молекулярной форме воды, а также исследованы некоторые возможности удаления воды с их поверхности.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Окись галлия в аморфном виде и его α -модификация со структурой типа корунда были синтезированы прокаливанием гидроокиси галлия при температуре 420—440 °С и нитрата галлия при температуре 400—450°. Структура полученных окислов была установлена рентгеноструктурным анализом. Моноклинная β -модификация окиси галлия и окись индия (кристаллизуется в кубической решетке) были марки «осч», окись алюминия (аморфная) — марки «чда».

Определение величины удельной поверхности. Величина удельной поверхности окиси индия, разных модификаций окиси галлия и окиси алюминия была определена по методу адсорбции стеариновой кислоты

Таблица 1

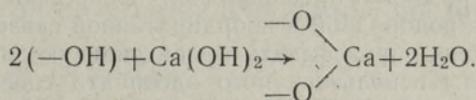
Название вещества	Удельная поверхность, м ² /г	
	Весовой метод	Интерферометрический метод
α -Ga ₂ O ₃ свежеприготовленная	110,5	108,8
α -Ga ₂ O ₃ 1 месяц после изготовления	—	45,0
β -Ga ₂ O ₃	31,5	30,0
Ga ₂ O ₃ аморфная	—	36,6
In ₂ O ₃	15,7	—
Al ₂ O ₃	—	109,5

Таблица 2

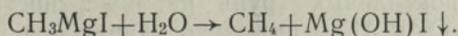
Название окисла	Количество —ОН-групп, мкмоль/м ²	Количество —ОН-групп + H ₂ O, мкмоль/м ²			
		Воздушносухой образец	Сушка 1 ч при 150 °С	Сушка 1 ч при 350 °С	Промывка
β -Ga ₂ O ₃	5,2	38	31	23	5,5
In ₂ O ₃	3,2	28	24	17	3,2
Al ₂ O ₃	4,8	29	20	15	4,8

[6, 7]. При этом концентрация стеариновой кислоты до и после адсорбции была установлена весовым и интерферометрическим методами. Испытуемые образцы окислов высушивали до постоянного веса при температуре 250°. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Определение количества поверхностной воды. Для определения заселенности поверхности окислов гидроксильными группами был использован ионообмен иона кальция, который протекает эквивалентно концентрации —ОН-групп на поверхности [8, 9]



Адсорбированная в молекулярной форме вода в этой реакции не участвует. Суммарная концентрация адсорбированной воды и гидроксильных групп определялась по количеству активного водорода на поверхности окислов с использованием метилмагнийиодида [10]



Кроме того, были исследованы возможности удаления воды с поверхности промывкой обезвоженным соединением типа эфира, а также в течение кратковременной сушки. Режимы сушки были 1 ч при 150° и 1 ч при 350°. Полученные данные приведены в табл. 2.

Обсуждение результатов

Из полученных данных следует, что из окислов галлия и индия наиболее развитой поверхностью обладает свежеприготовленная α -модификация окиси галлия, у которой со старением удельная поверхность значительно уменьшается.

Количество гидроксильных групп на единицу поверхности у окислов алюминия, галлия и индия примерно одинаковое (табл. 2). Кроме гидроксильного покрова на поверхности окислов после пребывания в нормальных лабораторных условиях наблюдается вода, адсорбированная

полимолекулярным слоем. Присутствие такого сравнительно большого количества адсорбированной в молекулярной форме воды на поверхности окислов галлия и индия имеет особое значение для полупроводниковых переходов, изготовленных на базе фосфорсодержащих полупроводниковых материалов, как, например, InP и GaP , из-за большой реакционной способности окисла фосфора. Образовавшийся в процессе окисления поверхности фосфидов окисел фосфора реагирует с влагой окружающей среды, образуя фосфорную кислоту, которая как электролит резко ухудшает все свойства поверхности полупроводникового перехода. Хранение после травления и промывки полупроводниковых переходов, изготовленных на базе фосфорсодержащих материалов в сухой среде, по-видимому, не снижает заметно вероятности образования фосфорной кислоты из-за присутствия адсорбированной в молекулярной форме воды на поверхности самого полупроводника.

Исследование возможности удаления воды с поверхности окислов в процессе кратковременной сушки, которую можно использовать в технологии обработки поверхности без значительного ее окисления, показало (табл. 2), что сушка в течение 1 ч при температурах 150 и 350° сравнительно мало снижает количество адсорбированной воды на поверхности окислов и поэтому является малоэффективной операцией для улучшения состояния поверхности полупроводниковых переходов, изготовленных на базе фосфорсодержащих материалов (InP , GaP).

По полученным данным, гораздо более эффективной операцией удаления воды является многократная промывка обезвоженным растворителем типа эфира, которая полностью освобождает поверхность окислов от адсорбированной в молекулярной форме влаги.

Учитывая способность эфирной группы образовывать водородную связь с поверхностными гидроксильными группами [11] и координативную связь с атомами металла решетки окиси алюминия [12], можно предположить, что после промывки окислов алюминия, галлия и индия на их поверхности вместо адсорбированных молекул воды будут наблюдаться молекулы названного соединения, адсорбированные по механизму образования водородной и координативной связей. Так как эфирная группа способна образовывать более сильную водородную связь, чем вода, молекулы использованного адсорбата способны находиться на поверхности окислов, а также на поверхности полупроводникового перехода в течение примерно семи дней.

Выводы

1. Количество гидроксильных групп на поверхности исследованных образцов Ga_2O_3 , In_2O_3 и Al_2O_3 примерно одинаковое.
2. Сушка в течение 1 ч при температурах 150 и 350° является малоэффективным методом для удаления воды с поверхности In_2O_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , и следовательно, с поверхности полупроводников, содержащих In , Ga , Al .
3. Более эффективным методом для удаления воды с поверхности In_2O_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 является многократная промывка обезвоженным растворителем типа эфира.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., 1970.
2. Schwartz, B. *Solid. State Sci.*, 1975, 5, № 4, 609—624.
3. Lukeš, F. *Surface Sci.*, 1972, 30, 91—97.

4. Sealy, B. J., Hemmet, P. L. F. Thin Solid Films, 1974, 22, 39—43.
5. Löschke, K., Kühn, G., Biltz, H.-J., Leonhardt, G. Thin Solid Films, 1978, 48, 229—236.
6. Russell, A. S., Cochran, C. N. Ind. and Eng. Chem., 1950, 42, 1332—1340.
7. Медведева Л. П. Огнеупоры, 1960, № 4, 184—186.
8. Плячинда А. С., Чертов В. М., Неймарк И. Е. Укр. хим. ж., 1965, 31, № 6, 567—573.
9. Чертов В. М., Джамбаева Д. Б., Плячинда А. С., Неймарк И. Е. Ж. физ. химии, 1966, 40, № 3, 520—525.
10. Рослякова Н. Г., Алесковский В. Б. Ж. прикл. химии, 1966, 39, № 4, 795—802.
11. Филлимонов В. Н. В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. М., 1970, 116—131.
12. Трохимец А. И., Владыко Л. И., Маркевич С. В. Докл. АН БССР, 1970, 14, № 12, 1089—1092.

Институт термofизики и электрофизики
Академии наук Эстонской ССР

VIRGINIA ARRO, J. VIIRA, I. ARRO

AIIB^V-TUÜPI POOLJUHTMATERJALIDE PINNAOKSIIDIDE ADSORPTSIOONIOMADUSED

On määratud Ga₂O₃ erinevate modifikatsioonide, Al₂O₃ ja In₂O₃ eripinna suurused, hüdroksüülrühmade sisaldus neis ja molekulaarses vormis adsorbeerunud vee hulk koos hüdroksüülkattega. Hüdroksüülrühmade kontsentratsioon, mis on määratud Ca⁺⁺ ionvahetusmeetodil, on Ga₂O₃, In₂O₃ ja Al₂O₃ jaoks vastavalt 5,2; 3,2 ja 4,8 μmol/m². —OH+H₂O hulk õhkuivades oksiidides, määratuna aktiivse vesiniku sisalduse järgi, on In₂O₃-s 28, Ga₂O₃-s 38 ja Al₂O₃-s 29 μmol/m². On uuritud vee eraldamise võimalusi oksiidide pinnalt, kasutades nende lühiajalist kuivatamist temperatuuridel 150 ja 350 °C.

VIRGINIA ARRO, J. VIIRA, I. ARRO

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION PROPERTIES OF SURFACE OXIDES ON III—V COMPOUND SEMICONDUCTORS

The surface areas of In₂O₃, Al₂O₃ and different modifications of Ga₂O₃ have been determined; the content of surface hydroxyl groups and the amount of water adsorbed in molecular form have been measured. The concentration of —OH groups determined by the Ca⁺⁺ ion exchange method for the investigated modifications of Ga₂O₃, In₂O₃ and Al₂O₃ is approximately in the same range and equals to 5.2, 3.2 and 4.8 μmol/m², respectively. The content of —OH+H₂O in air-dry oxides determined by the amount of hydrogen equals in In₂O₃ to 28, in Ga₂O₃ to 38 and in Al₂O₃ to 29 μmol/m². The possibilities of removing water from the surface of In₂O₃, Ga₂O₃ and Al₂O₃ by short-time drying at 150 and 350 °C have been also studied.