

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  $\alpha$ -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  $\beta$ -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

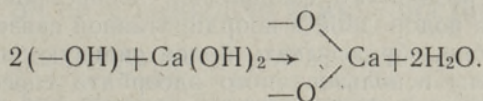
Название вещества	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	
	Весовой метод	Интерферометрический метод
$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> свежеприготовленная	110,5	108,8
$\alpha$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 месяц после изготовления	—	45,0
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,5	30,0
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> аморфная	—	36,6
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,7	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	109,5

Таблица 2

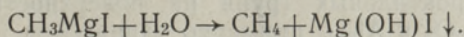
Название окисла	Количество —ОН-групп, мкмоль/м <sup>2</sup>	Количество —ОН-групп + H <sub>2</sub> O, мкмоль/м <sup>2</sup>			
		Воздушносухой образец	Сушка 1 ч при 150 °С	Сушка 1 ч при 350 °С	Промывка
$\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2	38	31	23	5,5
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	28	24	17	3,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 метилмагниййодида [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  $\alpha$ -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 оксидов галлия и индия имеет особое значение для полупроводниковых переходов, изготовленных на базе фосфорсодержащих полупроводниковых материалов, как, например,  $\text{InP}$  и  $\text{GaP}$ , из-за большой реакционной способности оксида фосфора. Образовавшийся в процессе окисления поверхности фосфидов оксид 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 оксидов 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 оксидов и поэтому является малоэффективной операцией для улучшения состояния поверхности полупроводниковых переходов, изготовленных на базе фосфорсодержащих материалов ( $\text{InP}$ ,  $\text{GaP}$ ).

По полученным данным, гораздо более эффективной операцией удаления воды является многократная промывка обезвоженным растворителем типа эфира, которая полностью освобождает поверхность оксидов 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 оксидов 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 оксидов, а также на поверхности полупроводникового перехода в течение примерно семи дней.

### Выводы

1. Количество гидроксильных групп на поверхности исследованных образцов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  примерно одинаковое.
2. Сушка в течение 1 ч при температурах 150 и 350° является малоэффективным методом для удаления воды с поверхности  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и следовательно, с поверхности полупроводников, содержащих  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Al}$ .
3. Более эффективным методом для удаления воды с поверхности  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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., Джембаева 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. Филимонов 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<sup>V</sup>-TUÜPI POOLJUHTMATERJALIDE PINNAOKSIIDIDE ADSORPTSIOONIOMADUSED

On määratud Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erinevate modifikatsioonide, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eripinna suurused, hüdroksüülrühmade sisaldus neis ja molekulaarses vormis adsorbeerunud vee hulk koos hüdroksüülkattega. Hüdroksüülrühmade kontsentratsioon, mis on määratud Ca<sup>++</sup> ioonvahetusmeetodil, on Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jaoks vastavalt 5,2; 3,2 ja 4,8 μmol/m<sup>2</sup>. —OH+H<sub>2</sub>O hulk õhkuivades oksiidides, määratuna aktiivse vesiniku sisalduse järgi, on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-s 28, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-s 38 ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-s 29 μmol/m<sup>2</sup>. 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 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and different modifications of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>++</sup> ion exchange method for the investigated modifications of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is approximately in the same range and equals to 5.2, 3.2 and 4.8 μmol/m<sup>2</sup>, respectively. The content of —OH+H<sub>2</sub>O in air-dry oxides determined by the amount of hydrogen equals in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 28, in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 38 and in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 29 μmol/m<sup>2</sup>. The possibilities of removing water from the surface of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by short-time drying at 150 and 350 °C have been also studied.