



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00677

(22) Data de depozit: 27/09/2016

(41) Data publicării cererii:  
30/03/2018 BOPI nr. 3/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.405 A, MĂGURELE,  
IF, RO

(72) Inventatori:  
• GHIȚĂ RODICA, STR.VIORELE NR.34,  
BL.15, SC.2, ET.7, AP.66, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• LOGOFĂTU CONSTANTIN,  
STR.MARIA TÂNASE NR.3, BL.13, SC.3,  
AP.70, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• NEGRILĂ CONSTANTIN-CĂTĂLIN,  
ALEEA GĂRII, BL. 1, ET.1, AP. 6,  
BUMBEȘTI-JIU, GJ, RO;  
• FRUMOSU FLORICA, STR. CETĂȚUIA  
NR. 2, BL. M17, SC. 1, AP. 45, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• PREDOI DANIELA, CALEA PLEVNEI  
NR.94, BL.10D2, SC.1, ET.4, AP.12,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) OBȚINEREA DE COMPUȘI OXIDICI PE SUPRAFAȚA n-GaSb

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de pasivare a suprafeței de n-GaSb(100), utilizată ca substrat pentru fabricarea dispozitivelor electronice. Procedeu conform invenției constă în tratarea chimică a suprafeței de n-GaSb curățată în prealabil în solvent tricloretilenă, cu soluții de HF și HCl corozive, după care suprafața liberă de oxizi nativi este tratată termic prin oxidare în flux de vapori de apă, la o temperatură de 100°C, timp de 4 h, pe plită termostată, la o temperatură de 60°C, timp de 3 h, rezultând un strat de complex oxidic Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 16,4±0,3 nm, și sub lampa cu incandescență

de putere 100...150 W, timp de 400...450 h, rezultând un strat de complex oxidic de 8,6±0,1 nm, eventual, suprafața de n-GaSb este oxidată anodic într-o soluție de acid citric, etilen glicol și apă deionizată, la pH de 2,35, tensiunea anodică 1...30 V, un curent <1 mA, timp de 40 s, din care rezultă pe suprafața de n-GaSb(100) un strat preponderent de oxid de galiu.

Revendicări: 3  
Figuri: 6



## Obtinerea de compusi oxidici pe suprafata n-GaSb

Prezenta inventie se refera la o serie de procedee de obtinere de compusi oxidici tip  $\text{GaO}_3$  si  $\text{SbO}_3$  pe suprafata de n-GaSb(100) cu aplicatie in realizarea structurilor de tip metal/compus oxidic/GaSb/metal.

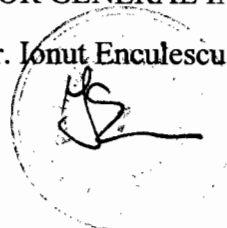
Compusul semiconductor GaSb face parte din categoria compusilor binari III-V cu structura cristalina tip blenda de zinc cu constanta de retea  $a = 6.0959 \text{ \AA}$  si structura de benzi directa cu energia interzisa  $E_g = 0.725 \text{ eV}$  la temperatura camerei. Studiile de cercetare asupra acestor compusi sunt asociate din punct de vedere istoric cu dezvoltarea tehnologiilor pentru transmisia informatiei pe fibre optice cu pierderi minime. Printre acesti compusi semiconductori, GaSb prezinta un interes special drept placheta substrat pentru structuri in aplicatii precum: diode laser cu tensiune de prag mica, fotodetectori cu eficienta cuantica ridicata, dispozitive de inalta frecventa, element de imbunatatire a eficientei fotovoltaice in celule solare tip tandem (ex: GaAs-GaSb) sau celule de tip termo-fotovoltaic de eficienta ridicata [1]. Performanta si fiabilitatea dispozitivelor in baza GaSb depinde puternic de tehnicile de preparare a suprafetei, spre exemplu suprafata de GaSb este mai reactiva decat cea a compusilor tip GaAs si InP necesitand un control al conditiilor de oxidare pentru a evita instabilitatile suprafetei si a reduce semnificativ nivelul ridicat al curentului invers [2].

Pentru dispozitive de tip MIS (metal-izolator-semiconductor) prezenta unei interfete stabile cu densitate mica de defecte electronice in jurul benzii interzise determina in mod semnificativ caracteristicile de functionare. Se stie ca [3] pentru GaSb oxizii nativi pot fi stabilizati fata de atacul chimic, dar aceasta stabilizare necesita temperaturi inalte de tratament termic, respectiv peste  $600^\circ\text{C}$ , adica mult peste temperaturile la care se lucreaza in procedurile de realizare a dispozitivelor. Efortul experimental prezent [4] este legat de reducerea densitatii de defecte la interfata la un nivel comparabil cu cel din tehnologia siliciului. Pentru interfata oxid/compusi semiconductori III-V nivelul cel mai scazut a densitatii de defecte de interfata raportat este in domeniul  $D_{it}$  ( $10^{11}$ - $10^{12}$ )  $\text{cm}^2/\text{eV}$  [4]. Pentru suprafetele semiconductoare existenta compusilor oxidici de calitate buna este importanta pentru fabricarea dispozitivelor de tip MOS (metal-oxid-semiconductor) iar in aceste conditii, obtinerea unor compusi oxidici stabili pe semiconductorii III-V si in particular pe GaSb reprezinta o provocare tehnologica actuala.

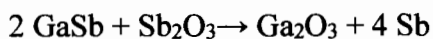
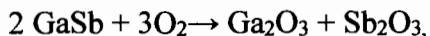
Prezenta inventie contine date experimentale legate de obtinerea compusilor oxidici pe suprafete de n-GaSb(100) cu concentratie de purtatori  $N > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  in conditii de oxidare termica folosind drept surse: 1- cuptor in flux de vapori de apa, 2- plita termostata si 3- lampa cu incandescenta. Se prezinta de asemenea alternativa de oxidare anodica in solutie de acid-glicol-apa (AGA) la temperatura camerei. Caracteristica comuna a acestor tipuri de oxidare este aceea ca au loc pe o suprafata (GaSb) care se oxideaza rapid in conditii atmosferice normale formand un strat oxidic care nu se auto-limiteaza si nu este nici stabil or abrupt [5].

DIRECTOR GENERAL INCDFM,

Dr. Ionut Enculescu



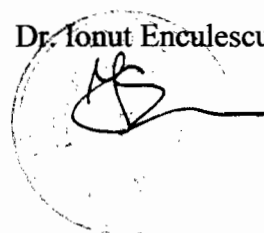
Caracterul ireversibil al reactiilor care au loc la suprafata arata ca atomii de oxigen sunt implicati in legaturile chimice ultime mai degraba decat moleculele de oxigen. Astfel, un raport de 3÷4 atomi de oxigen per atom de suprafata este prea mare pentru a fi explicat in mod rezonabil prin chemisorbtia oxigenului pe atomul initial de suprafata, astfel incat atomii aditionali iau parte cel mai probabil la formarea unor structuri intermediare. In aceste conditii, se poate vorbi despre abandonarea conceptului de chemisorbtie in care structura stratului adsorbit este determinat preponderent de structura suprafetei pe care se formeaza, in favoarea unui concept de formare complexa, in care fimul oxidic are o identitate chimica si structurala de sine statatoare. Fata de elementele grupei V (As sau P) care sunt coordonate tetraedric in compusii cu oxigen, Sb este coordonat octaedric fata de atomii de oxigen. Este de remarcat ca o astfel de distinctie nu poate fi facuta in raport cu elementele grupei III care au o coordonare octaedrica in raport cu atomii de oxigen. Observatiile experimentale arata ca in grupul compusilor III-V, compusii cu Sb (GaSb, InSb, AlSb) se oxideaza mai repede [6]. Compozitia straturilor oxidice este determinata de factori cinetici precum: viteza de reactie, viteza de difuzie, dizolvare si evaporare precum si de termodinamica legata de echilibrul produsilor de oxidare. Investigarea cineticii de reactie intre suprafata de GaSb si oxigen arata ca aceasta reactie se desfasoara in doua etape [1]:



Prezenta unui strat abrupt de Sb elemental la interfata oxid/GaSb poate da nastere unor canale de conductie paralele cu interfata cu efect de curenti de scurgere superficiali mari cuplati cu o densitate mare de stari de suprafata [7]. Diferitele structuri ale suprafetei semiconductoare altele decat cea ale cristalului semiconductor au o influenta puternica asupra proprietatilor electrice ale suprafetei semiconductorului. Aceste structuri conduc la generare de stari electronice, asa numitele stari de suprafata si rezonanta care conduc la fixarea nivelului Fermi pe suprafata semiconductorului. Fixarea nivelului Fermi poate fi determinata de densitati de stari de suprafata mici de ordinul  $10^{12} \div 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Atat chemisorbtia cat si reactiile chimice conduc la o modificare a starii de suprafata si implicit la generarea de stari donoare si acceptoare in banda interzisa. Aceste stari in schimb pot duce la curbarea benzii si la prezenta unui strat superficial de sarcina spatiala. Existenta unei densitati de stari de suprafata in jur de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  poate fi suficienta pentru efecte notabile, astfel o suprafata de absorbtie cu acoperire 0.1÷1 % dintr-un monostrat poate avea efecte semnificative asupra proprietatilor electronice. Drept urmare, proprietati de suprafata precum: conductivitatea superficiala, viteza de recombinare, mobilitatea purtatorilor si rata de corodare depind semnificativ de starea suprafetei. Metodele de preparare a suprafetelor semiconductoare astfel incat acestea sa nu contina defecte, contaminanti sau oxizi nativi, conduc in general la controlul proprietatilor de suprafata. In tehnologiile curente de dispozitiv contactul cu atmosfera este practic de neevitat astfel incat prepararea suprafetei implica obligatoriu procese de corodare. Pregatirea suprafetei de n-GaSb (100) in vederea expunerii la procesele de oxidare

DIRECTOR GENERAL INCDFM

Dr. Ionut Enculescu



controlata mentionate mai sus, depinde pentru corodarea chimica de alegerea solutiei de corodare, a timpului de corodare si temperaturii in vederea obtinerea unei suprafete calitatile dorite. Procesul de corodare trebuie sa indeplineasca cerinte precum indepartarea stratului de GaSb afectat de prelucrarile mecanice ale plachetei si obtinerea unei suprafete curate fara oxizi nativi si contaminanti, pregatita pentru procese tehnologice ulterioare.

#### *Pocedeul de obtinere a unei suprafete curate*

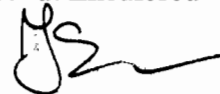
Prepararea chimica a suprafetei de n-GaSb se face in doua etape, respectiv o curatare prealabila in solvent urmata de corodarea chimica propriu-zisa. Astfel curatarea pentru indepartarea contaminantilor are loc conform prezentei retete astfel: placheta substrat n-GaSb se introduce in *tricloretilena (p.a)* si se lasa sa fiarba timp de un minut, apoi se clateste in *acetona (p.a)* la temperatura camerei timp de 15-20 secunde, si apoi se usuca pe o hartie de filtru. Atat procesul de curatare cat si cel de corodare se desfasoara sub nisa, folosinduse pe langa sticlaria standard de laborator si o plita termostata. Procesul de corodare chimica folosit in acest caz are caracter izotrop conducand la indepartarea omogena a stratului de oxid nativ fara afectarea calitatii suprafetei semiconductorului (suprafata de n-GaSb (100) pastreaza aspectul de polisare optica). Corodarea chimica are loc in solutii acide astfel: a)- corodare in HF:H<sub>2</sub>O (deionizata) cu concentratia volumica (1:1) timp de 10÷15 secunde, la temperatura camerei; b)- corodare in HCl:H<sub>2</sub>O (deionizata) cu concentratia volumica (1:1) timp 10÷15 secunde, la temperatura camerei; c)- clatire in H<sub>2</sub>O (deionizata) la temperatura camerei. Obtinerea unei suprafete libera complet de oxizi nativi implica introducerea plachetei corodate chimic intr-o incinta vidata  $p=10^{-9}\div 10^{-8}$  torr cu realizarea de cicluri de incalzire (5 cicluri) la temperatura maxima de  $T=250^{\circ}\text{C}$ . Rezultatul, respectiv, existenta unei suprafete libera de oxizi nativi unde este prezent doar GaSb se observa in **Fig.1** ca imagine a spectrului XPS (Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X). Astfel liniile XPS Ga 3d ( $3d^{5/2}$ - 19.0 eV si  $3d^{3/2}$ - 19.51 eV) apartin exclusiv semnalului de Ga din GaSb si liniile XPS Sb 4d ( $4d^{5/2}$ - 31.99 eV si  $4d^{3/2}$ - 33.23 eV) apartin exclusiv semnalului de Sb din GaSb. Se remarca absenta semnalelor XPS Ga 3d din Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si respectiv Sb 4d din Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### *Procedeu de oxidare termica in vapori de apa*

Oxidarea termica in vapori de apa se realizeaza conform prezentei inventii prin plasarea plachetei de n-GaSb (100) pregatita dupa cum s-a prezentat anterior, intr-o incinta prin care se realizeaza un flux continuu de vapori de apa folosind un sistem de tuburi de quart. Temperatura mentinuta in incinta in care se gaseste placheta este de aproximativ  $T=100^{\circ}\text{C}$ , intervalul de timp pentru actiunea vaporilor fiind de aproximativ  $t\sim 4$  ore. In timpul procesului are loc o oxidare accentuata a atomilor de Ga in timp ce atomii de Sb se oxideaza putin si parte din ei parasesc suprafata de GaSb. Efectul oxidarii de suprafata in conditii de vapori de apa se observa in **Fig.2** prin analiza XPS pe liniile Ga 3d ( pe liniile Ga 3d sunt prezente in plus semnalele  $3d^{5/2}$  din Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la 20.29 eV si  $3d^{3/2}$  din Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la 20.96 eV) si Sb 4d ( pe liniile Sb 4d sunt prezente in plus semnalele  $4d^{5/2}$  din Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la 34.27 eV si  $4d^{3/2}$  din Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la 35.80 eV)

DIRECTOR GENERAL INCDFM,

Dr. Ionut Enculescu



#### *Procedeu de oxidare termica pe plita*

Oxidarea termica pe plita se realizeaza conform prezentei inventii prin plasarea plachetei de n-GaSb (100) pregatita prin procedeu descries anterior, pe o plita termostata la temperatura  $T=60^{\circ}\text{C}$  mentinuta in conditii de laborator timp de aproximativ  $t\sim 3$  ore. In timpul procesului are loc oxidarea puternica a atomilor de Ga la suprafata GaSb, proces care este cam de doua ori mai intens decat oxidarea atomilor de Sb. In aceste conditii, la suprafata n-GaSb (100) se dezvoltă cu preponderenta oxidul de galiu. Efectul oxidarii in acest procedeu se observa in **Fig.3** din analiza XPS pe liniile Ga 3d si Sb 4d. Grosimea stratului de oxid termic format (complex de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  si  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) este estimata din masuratori spectro-elipsometrice (SE) la valoarea de aproximativ  $16.4\pm 0.3$  nm.

#### *Procedeu de oxidare termica folosind lampa cu incandescenta*

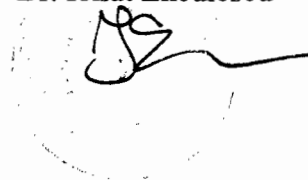
Oxidarea termica folosind lampa cu incandescenta se realizeaza conform prezentei inventii prin plasarea plachetei de n-GaSb(100) pregatita prin procedeu descris anterior, pe un suport in fata unei lampi cu incandescenta la o distanta medie de  $15\div 20$  cm in conditii de laborator. Temperatura medie la care are loc procesul este de  $T\sim 50^{\circ}\text{C}$ , intervalul de timp necesar fiind de  $t\sim 400\div 450$  ore in conditiile de transfer termic de la lampa cu incandescenta de putere  $P\sim 100\div 150$  W. In aceste conditii, la suprafata n-GaSb(100) prezenta Ga in oxid este mai intensa decat prezenta Ga in GaSb, iar Sb este oxidat mai puternic decat Ga. Acest efect de oxidare cu preponderenta oxidului de stibiu ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) se observa in **Fig.4** din analiza XPS pe liniile Ga 3d si Sb 4d. Grosimea stratului de complex de oxid termic (cu accent de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) este estimata din analiza masuratorilor spectro-elipsometrice (SE) la valoarea de aproximativ  $8.6\pm 0.1$  nm.

#### *Procedeu de oxidare anodica*

Oxidarea anodica pe suprafata de n-GaSb(100) se realizeaza intr-o solutie de tip acid-glicol-apa (AGW). Prepararea solutiei AGW se face folosind apa deionizata la un pH  $\sim 9$ . Componentele solutiei de oxidare anodica sunt: acid citric: 750mg, etilen glicol : 5 ml, apa deionizata: 12.5 ml, care asigura un pH: 2.35. Tensiunea anodica aplicata  $U=(1\div 30)\text{V}$  la un curent  $I < 1$  mA, timp de  $t\sim 40$  secunde conduce la dezvoltarea unui oxid anodic de culoare albastrui-indigo. In aceste conditii, la suprafata n-GaSb(100) se dezvoltă in mare parte un oxid de Ga. Efectul oxidarii se observa in **Fig.5** din analiza XPS pe liniile Ga 3d si Sb 4d. Variatia conditiilor de oxidare determina o structura diferita a complexului oxidic dezvoltat pe suprafata de n-GaSb, variatiile de compozitie putand fi urmarite din punct de vedere calitativ in spectrele XPS pe liniile Ga 3d si Sb 4d prezentate in **Fig.6**. Din analiza comparativa se poate trage concluzia asupra eficientei procedeelor de oxidare fata de caracteristicile suprafetei de GaSb oxidata nativ.

DIRECTOR GENERAL INCDFM

Dr. Ionut Enculescu

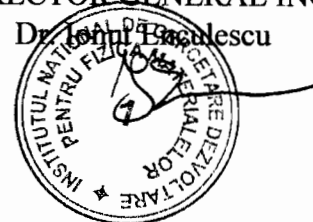


## Revendicari

1. Metoda de obtinere a compusilor oxidici pe suprafetele de n-GaSb folosind procedee termice caracterizate prin aceea ca in scopul obtinerii unui amestec oxidic de tip  $Ga_2O_3$  si  $Sb_2O_3$  in vederea pregatirii suprafetei de n-GaSb (100) pentru realizarea structurilor MIS, semiconductorul este supus actiunii sursei termice in trei conditii diferite, respectiv : procedeul de oxidare in vapori de apa, procedeul de oxidare termica pe plita si oxidarea termica folosind lampa cu incandescenta. Procedeul de oxidare termica folosind lampa cu incandescenta aduce pentru prima data informatii asupra conditiilor de temperatura si asupra compozitiei compusului oxidic care este preponderent un oxid de stibiu.
2. Metoda de obtinere a compusului oxidic pe suprafata de n-GaSb (100) folosind procedeul de oxidare anodica caracterizat prin aceea ca in scopul obtinerii pasivarii oxidice a suprafetei, se foloseste o solutie de oxidare de tip AGW in baza acid citric. Procedeul de oxidare anodica aduce pentru prima data informatii asupra aciditatii solutiei de oxidare, curentului si tensiunii de oxidare precum si asupra timpului de oxidare anodica.
3. Metoda de preparare a suprafetei de n-GaSb(100) este caracterizata prin aceea ca in vederea obtinerii unei suprafete curate, fara oxizi nativi, situatie care conduce la densitati de stari de suprafata reduse, se foloseste combinatia de procedeu chimic si fizic. Procedeul de preparare in varianta folosita, important pentru pasivarea ulterioara controlata cu compusi oxidici, reprezinta pentru compusul GaSb o solutie noua viabila in tehnologia de dispozitiv.

DIRECTOR GENERAL INCDFM,

Dr. Ionuț Paulescu



21

Sample Description: Suprafata curata\_STM  
C:\Users\Lazarescu\2\XPS\_spectra\VMS\2016\03\GS\_OXITT\_STM\_9.vms

System Name: VAMAS/ISO  
Pass Energy: 10.00 eV  
Shil (Bias): 0.0 (0.0) eV  
Wed May 13 08:33:15 2015

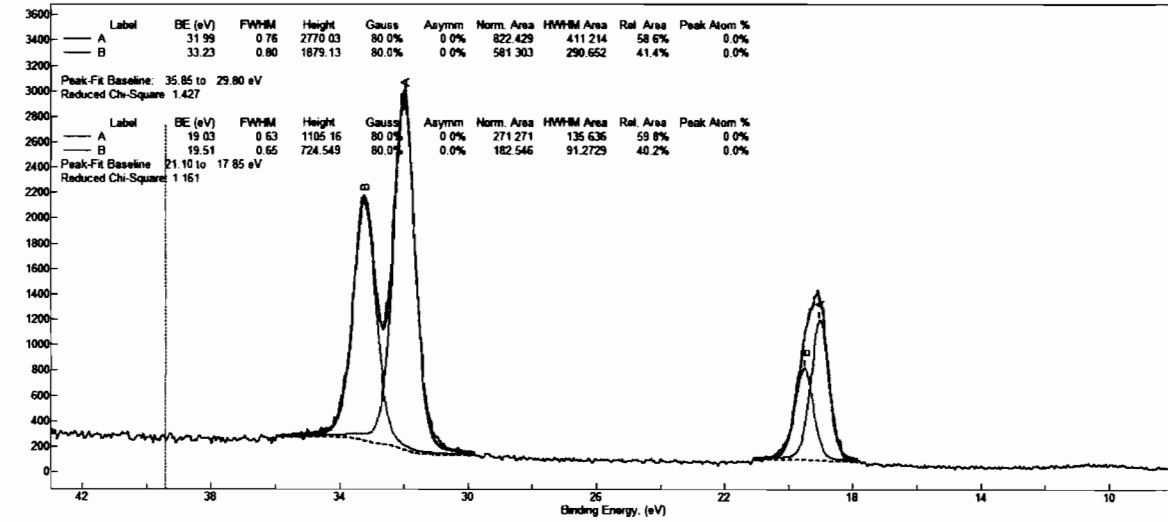


FIG.1 Spectrul XPS pentru Ga 3d si Sb 4d pe o suprafata curata fara oxizi nativi

Sample Description: CUPTOR\_100C  
C:\Users\Lazarescu\2\XPS\_spectra\VMS\2016\03\GS\_OXGaSb\_OX\_100.vms

System Name: VAMAS/ISO  
Pass Energy: 20.00 eV  
Shil (Bias): -2.4 (0.0) eV  
Tue Mar 17 08:27:43 2015

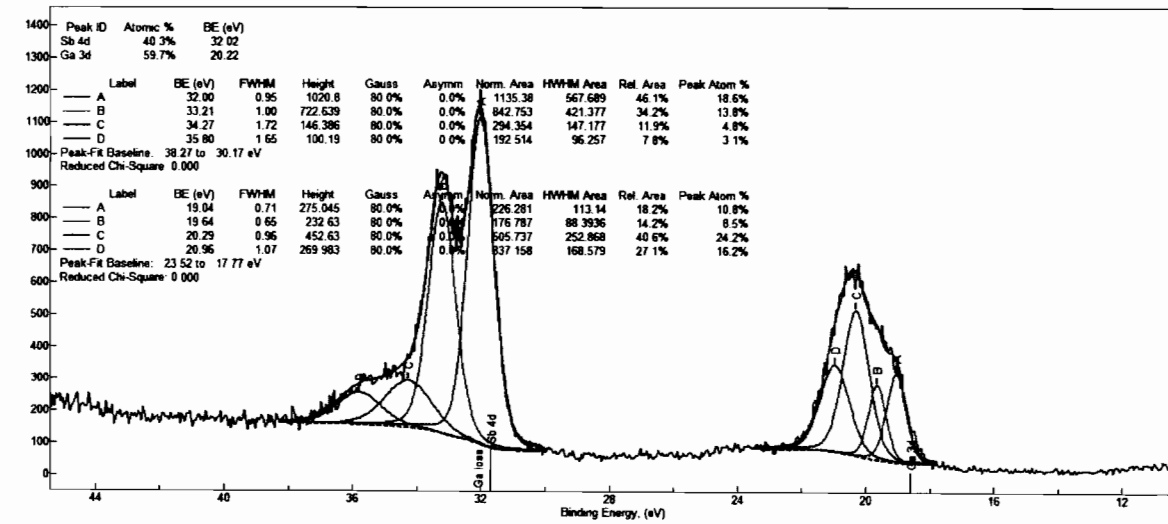


FIG.2 Spectrul XPS pentru Ga 3d si Sd 4d pe suprafata oxidata termic in vapori de apa

DIRECTOR GENERAL INCDFM,

Dr. Ionut Enculescu

Sample Description: P32\_plita\_2016

System Name: VAMAS/ISO  
 Pass Energy: 1.50 eV  
 Shift (Bias): -0.1 (0.0) eV  
 Fri Feb 19 12:25:44 2016

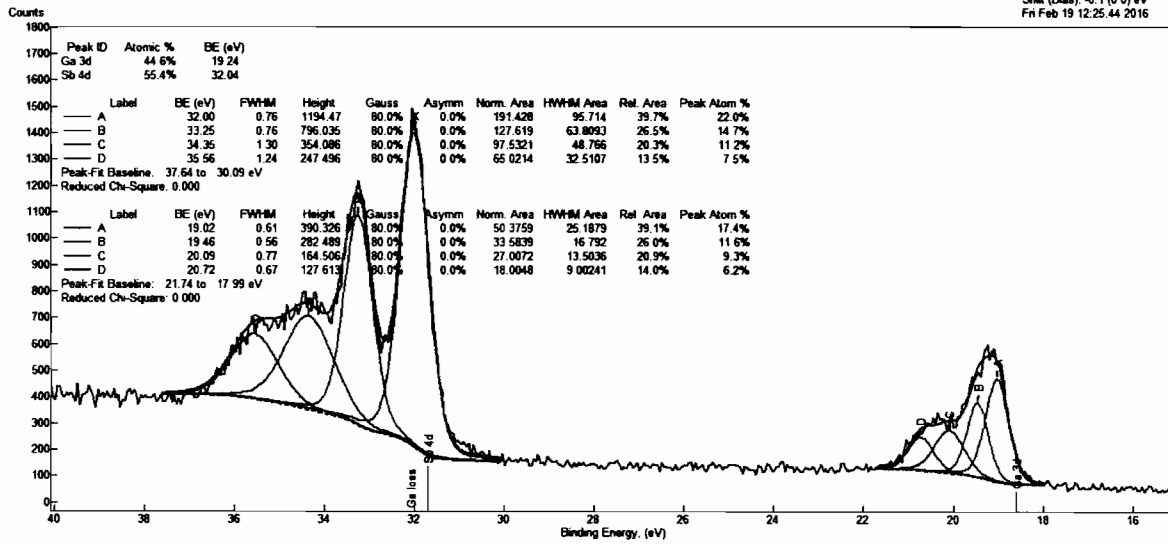


FIG.3 Spectrul XPS pentru Ga 3d si Sb 4d pe suprafata oxidata termic pe plita termostata

Sample Description: P30\_lampa\_2016

System Name: VAMAS/ISO  
 Pass Energy: 1.50 eV  
 Shift (Bias): -0.0 (0.0) eV  
 Fri Feb 19 12:25:41 2016

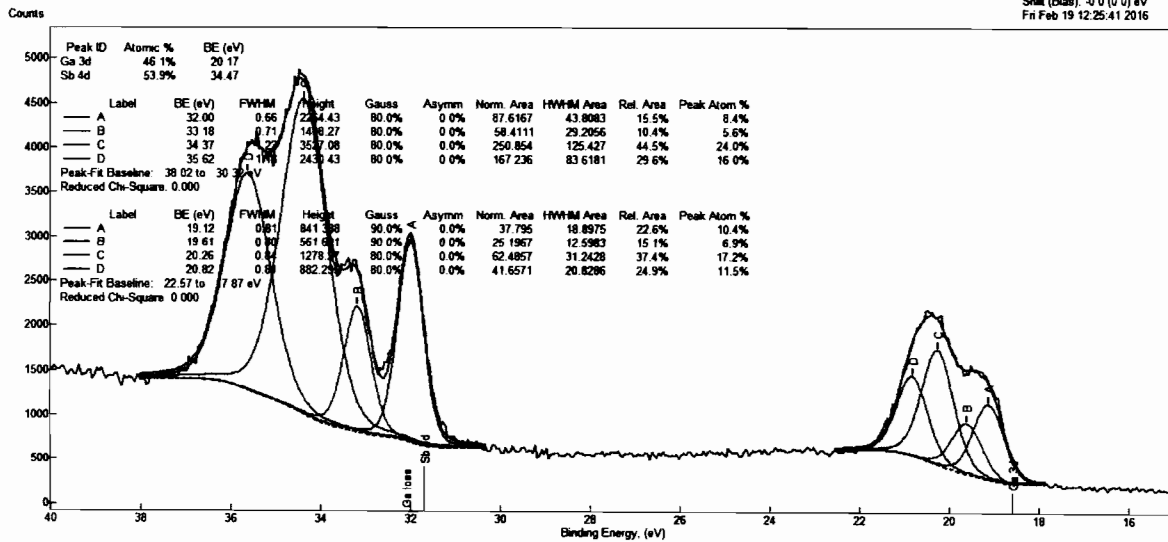


FIG.4 Spectrul XPS pentru Ga 3d si Sb 4d pe suprafata oxidata termic folosind o lampa cu incandescenta

DIRECTOR GENERAL INCDFM,

Dr. Ionut Enculescu



Sample Description: GS\_anodic

System Name: VAMASASO  
 Pass Energy: 20.00 eV  
 Shift (Bias): 0.4 (0.0) eV  
 Fri Oct 02 09:21:17 2015

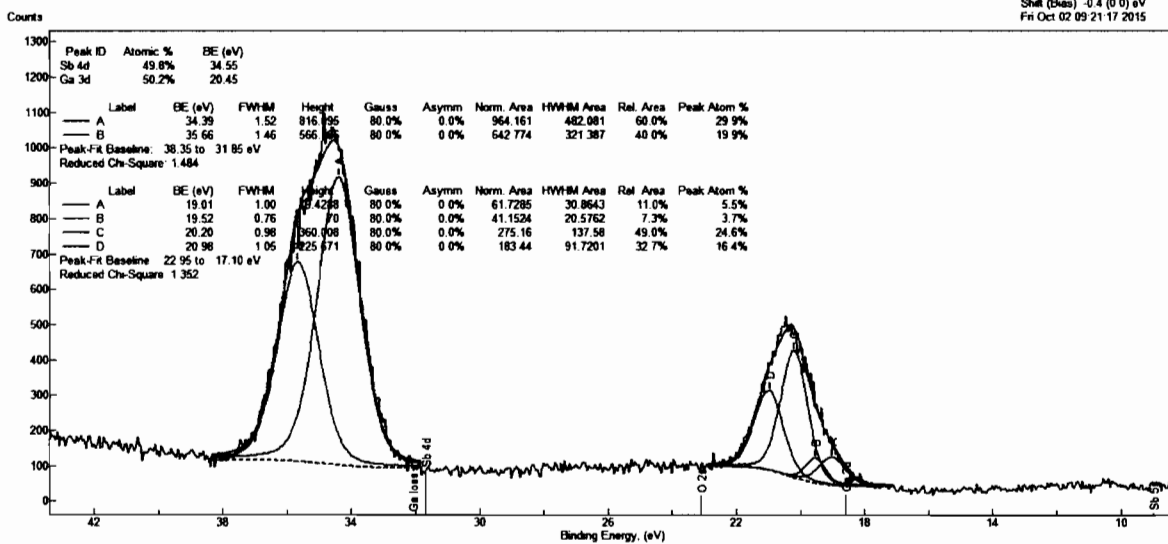


FIG.5 Spectrul XPS pentru Ga 3d si Sb 4d pe suprafata oxidata anodic

— GaSb as rec  
 — GS\_nativ  
 — GS\_anodic  
 — lampa  
 — plita  
 — vapori 100C

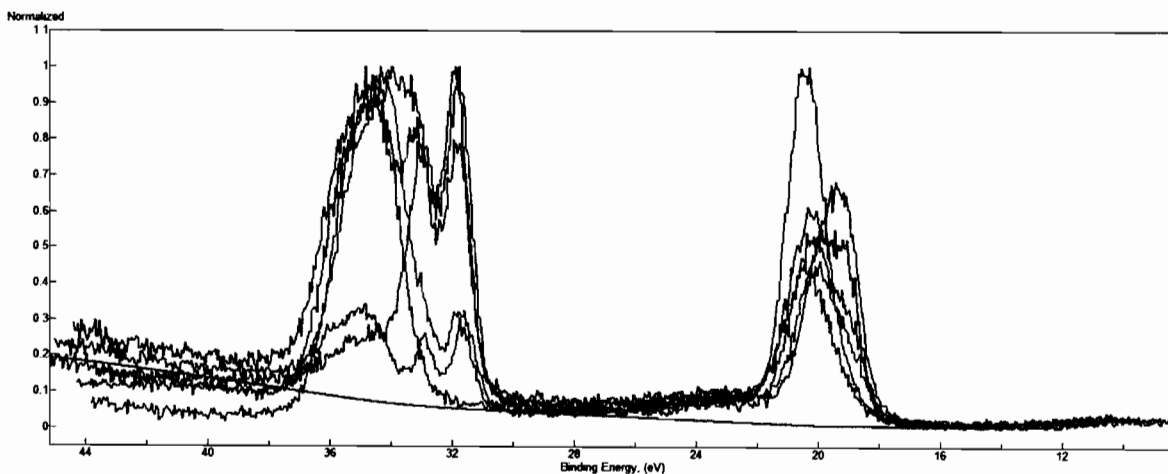


FIG.6 Spectrul XPS comparat pentru Ga 3d si Sb 4d in procedeele de oxidare propuse

DIRECTOR GENERAL INCDFM,

Dr. Ionut Enculescu