

## ТРАНЗИТНОЕ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$ С НАНЕСЕННЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ СЛОЯМИ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА И ВАНАДИЯ РАЗЛИЧНОЙ ТОЛЩИНЫ

© 2010 Б. В. Сладкопеев, А. А. Лапенко, А. А. Самсонов, Е. В. Томина, И. Я. Миттова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 09.07.2010 г.

**Аннотация.** Установлено влияние количества нанесенного на поверхность  $A^{III}B^V$  хемостимулятора на процесс окисления полупроводника при развитии транзитного, либо каталитического воздействия хемостимулятора. При реализации транзитного взаимодействия слой нанесенного оксида d-металла практически необратимо расходуется в процессе окисления. При уменьшении толщины слоя оксида-транзистора на поверхности полупроводника быстрее происходит его полная трансформация в продукты вторичного взаимодействия. В случае каталитического механизма окисления количество нанесенного хемостимулятора заметно не влияет на кинетические параметры процесса, что связано с быстрой регенерацией высокой степени окисления активного элемента хемостимулятора.

**Ключевые слова:** гетероструктура, хемостимулированное окисление, транзит, катализ, арсенид галлия, фосфид индия.

### ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводников  $A^{III}B^V$  сейчас наиболее популярен арсенид галлия и различные гетероструктуры на его основе. В то же время фосфид индия, обладающий уникальным набором свойств, не нашел еще такого широкого применения в микроэлектронике. Связано это, прежде всего, с технологическими трудностями формирования функциональных слоев на его поверхности.

Одним из путей улучшения качества оксидных слоев на поверхности полупроводника и увеличения эффективности окисления компонентов полупроводников является хемостимулированное окисление  $A^{III}B^V$ . Сущность его заключается во введении в систему веществ-хемостимуляторов, которые, изменяя механизм окисления за счет кинетического обхода отрицательного реакционного канала, ускоряют рост слоев на поверхности полупроводника и могут улучшать их характеристики. В качестве хемостимуляторов способны выступать оксиды, сульфиды, хлориды, оксохлориды и некоторые другие соединения. При окислении полупроводниковых соединений с летучим компонентом, каковыми и являются  $A^{III}B^V$ , наибольшая эффективность может быть достигнута созданием

ограниченного источника хемостимулятора в виде нанесенной пленки.

Взаимодействие хемостимулятора с окисляемым полупроводником может протекать по транзитному и каталитическому механизмам [1]. Транзитное взаимодействие заключается в ускоренной передаче кислорода хемостимулятором или его превращенными формами компонентам подложки без значимого повторного окисления действующего элемента-хемостимулятора, а каталитическое — предусматривает быструю регенерацию высокой степени окисления активного элемента хемостимулятора. В первом случае эффективная энергия активации (ЭЭА) процесса может быть как ниже, так и выше по сравнению с таковой для собственного окисления, во втором, при реализации слитного механизма процесса [2, 3] — заметно ниже. В целом хемостимулированное окисление оказывается предпочтительнее и выгоднее по сравнению с собственным окислением полупроводника кислородом из газовой фазы.

Для реализации каталитического механизма необходимы наличие у действующего элемента хемостимулятора нескольких стабильных степеней окисления и способность этого элемента реализо-

вывать переход из одной степени окисления в другую с достаточной легкостью. Каталитическая активность хемостимулятора может сильно зависеть от его кислотно-основной природы, что связано с потенциальной возможностью его связывания в неактивные формы (например, в фосфаты) в течение всего процесса окисления. С целью установления возможности реализации каталитического механизма подходящими для исследования и сравнения воздействия производных *d*-элементов хемостимуляторами являются оксиды кобальта и ванадия.

Цель данной работы — выяснение влияния количества нанесенного хемостимулятора при его воздействии по транзитному или каталитическому механизму на термическое окисление GaAs и InP.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нанесения на поверхность полупроводников наноразмерных слоев хемостимуляторов был выбран метод магнетронного реактивного напыления оксидов кобальта и ванадия в смешанной атмосфере аргона и кислорода (установка УВН-2М, общее давление 10<sup>-3</sup> торр) из соответствующих металлических мишеней (ванадиевая мишень с содержанием основного вещества не менее 99,8%, кобальтовая мишень с содержанием основного вещества не менее 99,57%). В качестве подложек были использованы химически полированные монокристаллические пластины *n*-InP марки ФИЭ-1 ориентации [100] и *n*-GaAs (галлиевая сторона) марки САГОЧ-1 ориентации [111] с концентрацией основных носителей ~1·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. Толщину напыленных оксидных слоев измеряли эллипсометрически на лазерных эллипсометрах ЛЭФ-753 и ЛЭФ-3М (точность измерения ±1 нм, однослойная модель) и контролировали с помощью растровой электронной микроскопии скола структур (Jeol JSM-6380 LV). Анализ состава структур как до окисления, так и после него проводили методами рентгенофазового анализа (РФА, Termo-scientific

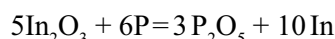
ARL X'tra, ДРОН-4-07) и ИК-спектроскопии (ИКС, Инфралюм ФТ-10). С помощью этих методов установлено, что нанесенный на подложку оксид ванадия отвечает стехиометрическому V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с соответствующими параметрами кристаллической решетки, в то время как при магнетронном напылении оксида кобальта образуется нестехиометрический оксид Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, содержащий Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Полученные образцы полупроводников с нанесенными слоями оксидов *d*-металлов различной толщины (80 нм и 20 нм для Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, 15 нм и 25 нм для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) окисляли в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500). Точность регулировки температуры ± 1 °С. Эксперимент проводили с доокислением после каждого измерения толщины до достижения конечного времени процесса (60 минут) в температурном интервале 430—590 °С. Толщину пленок после окисления также контролировали эллипсометрически.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В общем случае при собственном окислении полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> стадии окисления компонентов А и В сопряжены через так называемый «отрицательный реакционный канал» [4]. На рис. 1 отрицательному каналу связи соответствует выделенная реакция в центре схемы.

При собственном окислении InP в реакциях окисления компонентов полупроводника образуются оксиды индия и фосфора. Помимо этого протекает взаимодействие между оксидом индия и диффундирующим фосфором, в результате чего образуется неокисленный индий [5]:



Эта реакция, ведущая к металлизации растущих слоев на поверхности фосфида индия и испарению оксида фосфора, была названа «обратным» транзитом кислорода при собственном окислении InP [6].

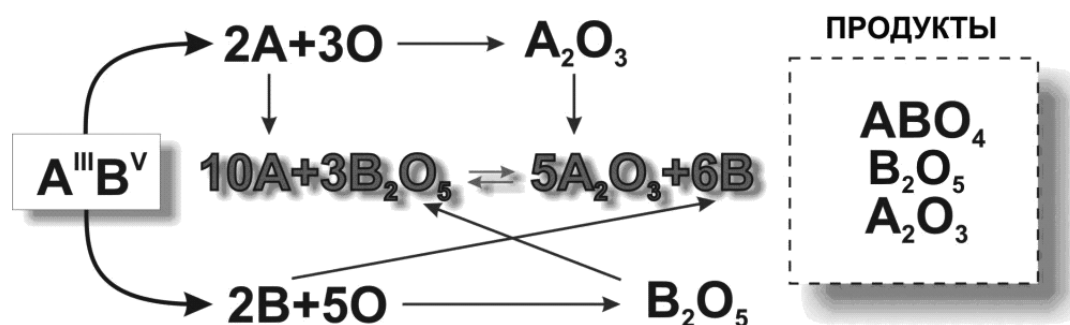
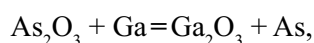


Рис. 1. Схема реакций, протекающих при собственном окислении полупроводников типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>

**Таблица 1.** ЭЭА и значения степенного показателя ( $n_{cp}$ ) для реакций термического окисления структур оксид/ $A^{III}B^V$ , кДж/моль

	Толщина нанесенного слоя (нм)				
	15	20	25	70	80
$V_2O_5/GaAs$	55 (0,27)		40 (0,29)		
$Co_xO_y/GaAs$			125 (0,15)	133 (0,11)	
$Co_xO_y/InP$		63/123 (0,38/0,18)			60/870 (0,35/0,03)
$V_2O_5/InP$	37(0,23)		30(0,20)		
ЭЭА собственного окисления GaAs — 110, InP — 273					

Для арсенида галлия характерен «прямой» транзит, приводящий к образованию в пленках оксида галлия и накоплению мышьяка на внутренней границе раздела [5]:



что негативно отражается на качестве образующегося полупроводникового или диэлектрического слоя [4].

В случае использования хемостимуляторов — производных р-элементов кинетический обход отрицательного канала связи между стадиями посредством транзитных взаимодействий и ускорение окисления полупроводника достигается при нанесении на поверхность подложки относительно большого количества реагента (толщина наносимых слоев от 200 нм и более). Каталитический эффект в данном случае отсутствует [7]. При использовании в качестве хемостимуляторов  $d$ -элементов и их соединений, в частности таких, как ванадий и кобальт возможна реализация каталитического механизма. В твердофазных высокотемпературных реакциях устойчивыми степенями окисления для кобальта являются +2 и +3, причем в обоих случаях элемент проявляет преимущественно основные свойства. Напротив, ванадий способен при температурах окисления полупроводниковых подложек (450—600 °С) легко осуществлять переход из степени окисления +4 в +5 и обратно, образуя анионы преимущественно кислотного характера.

Рассмотрим влияние природы наносимого хемостимулятора и его количества на термическое окисление GaAs и InP. Малые значения ЭЭА процесса характерны для термического окисления всех структур с нанесенным оксидом ванадия вне за-

висимости от его количества и физико-химической природы полупроводника (табл. 1). Приведенные данные, полученные на основе уравнения  $d = (k\tau)^n$  [8], которое используется для расчета кинетических параметров окисления всех подобных структур, свидетельствуют об одностадийности и отсутствии смены определяющего процесса в течение исследованного временного интервала (рис. 2).

Значительное влияние типа подложки на кинетику окисления установлено для структур с нанесенными слоями оксида кобальта. Так, для структур  $Co_xO_y/GaAs$  (рис. 3а) можно говорить об отсутствии заметного влияния нанесенного оксида кобальта на закономерности окисления, поскольку ЭЭА хемостимулированных процессов для обеих рассматриваемых толщин нанесенных слоев очень близки между собой и к ЭЭА собственного окисления арсенида галлия (см. табл. 1). При этом оксид кобальта остается хемостимулятором, обеспечивающим ускорение процесса окисления GaAs до двух раз по толщине. Напротив, двухстадийный процесс окисления с низкими значениями ЭЭА на первом этапе и высокими — на втором, характерен для окисления  $Co_xO_y/InP$  (рис. 3б).

Объяснение такого поведения исследуемых структур можно дать с привлечением результатов качественного анализа. Поскольку, по данным РФА и ИКС (табл. 2, а также по данным работы [11]), в исходных слоях  $Co_xO_y/A^{III}B^V$  обнаружены  $Co_2O_3$  и  $Co_3O_4$ , обладающие в условиях процесса преимущественно основными свойствами, то определяющее влияние на кинетику и механизм окисления будет оказывать тот компонент подложки, который при термическом окислении образует кислотный оксид. В данном случае это мышьяк (GaAs) и фосфор (InP). С этих позиций образование фосфатов

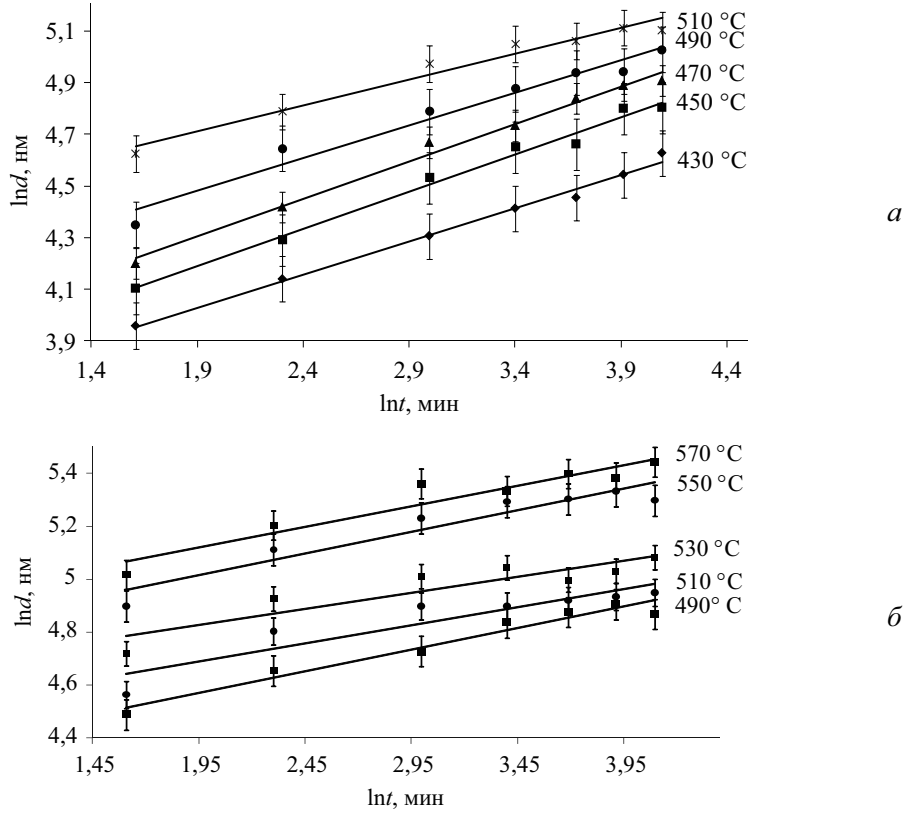


Рис. 2. Кинетические кривые окисления для структур: а —  $V_2O_5/GaAs$  25 нм; б —  $V_2O_5/InP$  25 нм

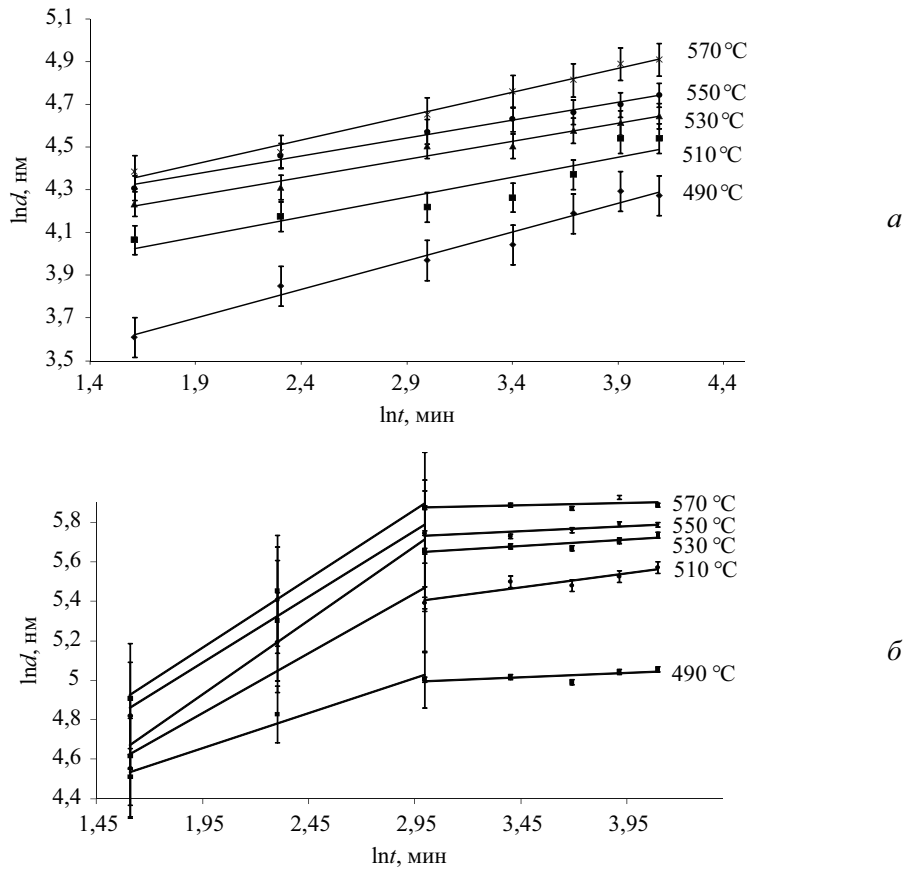


Рис. 3. Кинетические кривые окисления для структур: а —  $Co_xO_y/GaAs$  25 нм; б —  $Co_xO_y/InP$  80 нм

**Таблица 2.** Идентифицированные фазы и связи в исходных и окисленных структурах на основе  $A^{III}B^V$  (сопоставление частот поглощения и межплоскостных расстояний по данным [9] и [10] соответственно)

Исследуемые структуры	Определенные фазы (связи)					
	неокисленные образцы		окисленные образцы			
	ИКС	РФА	ИКС	РФА		
$V_2O_5$ (25 нм) / GaAs	Ga-As V-O ( $V_2O_5$ )	GaAs $V_2O_5$	Ga-As Ga-O ( $\beta$ - $Ga_2O_3$ )	V-O ( $VO_4$ ) <sup>3-</sup> V-O ( $VO_4$ ) <sup>4-</sup> V-O ( $V_2O_5$ )	GaAs $V_2O_4 \times 6V_2O_5$ $V_3O_7$	$\beta$ - $Ga_2O_3$ $As_2O_3$ $As_2O_5$
$V_2O_5$ (25 нм) / InP	In-P V-O ( $V_2O_5$ )	InP InPO <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	In-P V-O ( $V_2O_5$ ) In-O ( $InP_xO_y$ )	V-O ( $VO_4$ ) <sup>3-</sup> V-O ( $VO_4$ ) <sup>4-</sup> In-O ( $InPO_4$ ) In-O ( $In_2O_3$ )	InP InPO <sub>4</sub> In( $PO_3$ ) <sub>n</sub> O
$Co_xO_y$ (80 нм) / InP	In-P Co-O ( $Co_2O_3$ ) Co-O ( $Co_3O_4$ )	InP	In-P Co-O ( $Co_2O_3$ ) Co-O ( $Co_3O_4$ ) Co-O ( $Co(P_xO_y)$ )	In-O ( $InPO_4$ ) In-O ( $In_2O_3$ ) In-O ( $InP_xO_y$ )	—	
$Co_xO_y$ (25 нм) / GaAs	Ga-As Co-O ( $Co_2O_3$ ) Co-O ( $Co_3O_4$ )	GaAs CoO $Co_2O_3$	Co-O ( $Co_2O_3$ ) Co-O ( $Co_3O_4$ ) Co-O ( $CoAs_xO_y$ )	Ga-As Ga-O ( $\beta$ - $Ga_2O_3$ )	GaAs $\beta$ - $Ga_2O_3$	$As_2O_3$ $As_2O_5$

(полифосфатов) и арсенатов кобальта в процессе окисления (по данным РФА и ИКС, см. табл. 2) играет определяющую роль.

В окисленных структурах, сформированных на InP, содержатся фосфаты индия и кобальта и образуются соответствующие стеклообразные полифосфаты, препятствующие перестройке кристаллической структуры при смене активным элементом хемостимулятора степеней окисления [12] (рис. 4).

С учетом вышесказанного, становятся понятными значения ЭЭА на втором этапе окисления структур  $Co_xO_y$  / InP при различной толщине нанесенного хемостимулятора. Чем больше исходная толщина слоя, тем сильнее образующиеся продукты реакции будут препятствовать окислению подложки [11]. Помимо этого было найдено, что при уменьшении толщины нанесенного на InP слоя оксида кобальта уменьшается время первого этапа окисления, то есть во время него расходуется связанный кобальтом при синтезе структур кислород без последующей регенерации оксида. Совокупность этих факторов указывает на транзитный механизм окисления  $A^{III}B^V$ , несмотря на низкие

значения ЭЭА на первом этапе окисления фосфида индия.

Поскольку для кобальта мало характерно образование стеклообразной арсенатной фазы, то на GaAs влияние толщины наносимого слоя на кинетику процесса практически отсутствует (см. табл. 1). При этом, однако, сохраняется пропорциональная зависимость между толщиной слоев, формируемых в процессе окисления, и количеством (толщиной пленки) нанесенного оксида. Такое поведение хемостимулятора, способствующее накоплению в результирующем слое не только оксида галлия (как при собственном окислении), но и оксида мышьяка (см. схему на рис. 4), свойственно транзитному процессу.

Для ванадия, как и для кобальта, возможен переход между двумя степенями окисления +4 и +5. Однако, при таких больших для металла степенях окисления, ванадий в процессе окисления трансформируется из чистого оксида в ванадаты (см. табл. 2), то есть проявляет ярко выраженные кислотные свойства. Несмотря на связывание в ходе реакции с единственным катионообразователем — индием (данные РФА, ИКС), ванадатные

формы могут успешно участвовать в каталитическом цикле (достаточно легко протекает регенерация степени окисления +5 у ванадия), поскольку в случае ванадат-ионов не требуется глубокой перестройки кристаллической решетки при смене степеней окисления (рис. 5).

Для термического окисления InP с оксидом ванадия на поверхности характерны низкие значения ЭЭА (см. табл. 1, 37 и 30 кДж/моль для слоев V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> толщиной 15 и 25 нм соответственно) и увеличение скорости роста пленок по сравнению с

собственным окислением InP при одних и тех же параметрах процесса на 60—110 %. Согласно [13,14], при уменьшении толщины слоя оксида ванадия на порядок (!) (с 300 до 25 нм) падения ЭЭА вообще нет. Толщина формируемого слоя также практически не зависит от толщины нанесенного слоя хемостимулятора (в пределах исследованного нанометрового диапазона толщин). И если при нанесении более толстых покрытий оксида ванадия [14] с уверенностью можно было говорить только о возможности каталитического

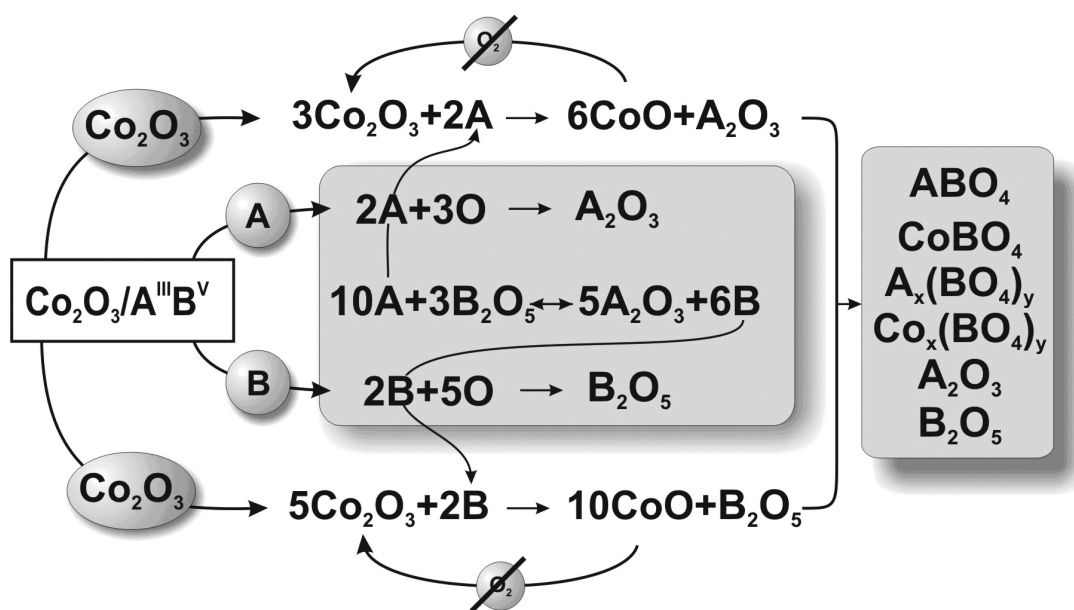


Рис. 4. Схема эволюции структуры Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/InP в процессе термического окисления

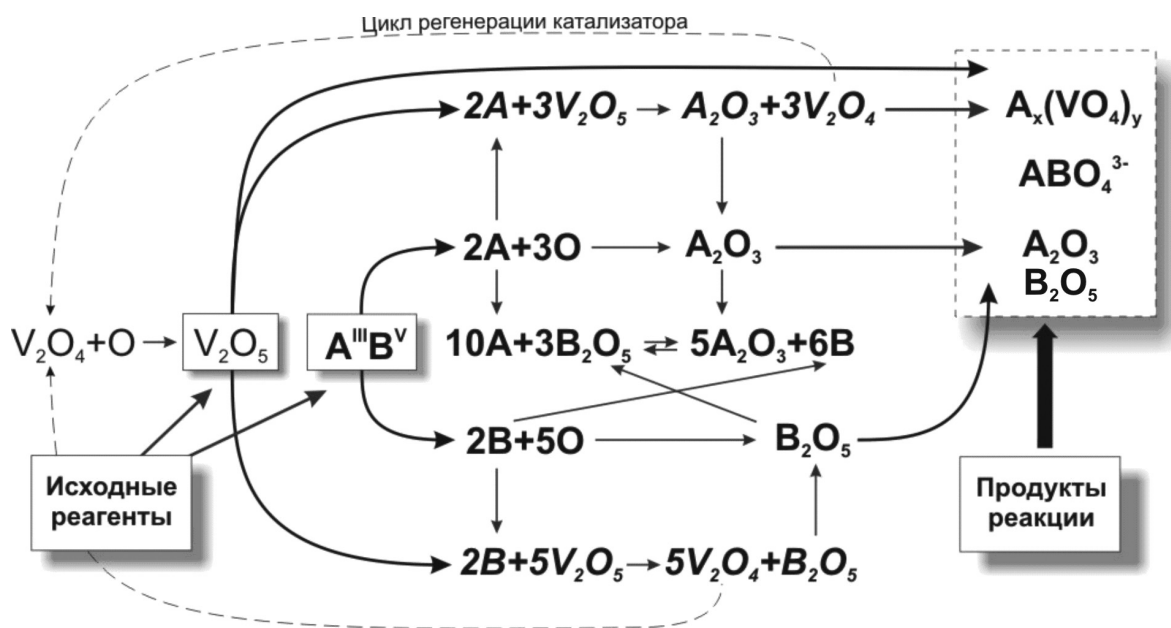


Рис. 5. Схема реакций, протекающих при окислении структур V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>

окисления, то в случае наноразмерных слоев  $V_2O_5$  такие низкие значения ЭЭА, безусловно, свидетельствуют в пользу каталитического механизма. Таким образом, незначительное влияние подложки на кинетику процесса окисления структур с нанесенным оксидом ванадия (см. табл. 1) обусловлено кислотной природой нанесенного хемостимулятора и, следовательно, в процессе окисления реагирующим с ним элементом будет компонент А подложки. Поскольку поведение индия и галлия как катионообразователей в рассматриваемых процессах аналогично, то и различия воздействия на исследуемый процесс нанесенного хемостимулятора также выражены слабо, что, как и практическая независимость толщины формируемых слоев и ЭЭА процесса от толщины нанесенного слоя хемостимулятора, является подтверждением каталитического механизма процесса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что изменение толщины слоя хемостимулятора, нанесенного на полупроводниковую подложку  $A^{III}B^V$ , различным образом сказывается на процессе окисления в зависимости от характера взаимодействий хемостимулятора с компонентами подложки. В случае транзитной передачи кислорода, когда наблюдается необратимое расходование транзистора, увеличение толщины исходной пленки увеличивает время ее полной трансформации в продукты окисления структуры и конечную толщину слоя продуктов реакции. При каталитическом взаимодействии хемостимулятора с компонентами полупроводника изменение толщины нанесенного слоя практически не влияет на параметры процесса, что связано с кислотной природой нанесенного оксида и относительно легкой регенерацией хемостимулятора.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00949-а).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Угай Я.А., Миттова И.Я. / Ведущие научно-педагогические коллективы. Отв. Ред. А.С. Сидоркин. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2003. С. 335—351.
2. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 504 с.
3. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 284 с.
4. Миттова И.Я. // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология. 2000. № 2. С. 5—12.
5. Wilmsen C.W. // Thin solid films. 1976. V. 30. № 1—2—3. P. 105—117.
6. Миттова И.Я. Борзакова Г.В., Терехов В.А. и др. // Изв. АН СССР, сер. Неорганич. материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2047—2051.
7. Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р. // Успехи химии. 1991. Т.60. Вып. 9. С. 1898—1919.
8. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 2006. С. 400.
9. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 335 с.
10. Каталог 1997—2010 by JCPDS — International Centre for Diffraction Data.
11. Томина Е.В., Миттова И.Я., Сухочев А.С. и др. // Физика и химия стекла. 2010. Том 36. № 2. С. 297—306.
12. Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 1. С. 61—65.
13. Лапенко А.А., Лисицын С.В., Томина Е.В. и др. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1293—1299.
14. Миттова И.Я., Пиестанчик В.Р. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 1. С. 139—143.

---

*Сладкопеев Борис Владимирович* — аспирант кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (905) 6505334, e-mail: sladkopevtcev@km.ru

*Лапенко Александр Александрович* — инженер кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

*Самсонов Алексей Алексеевич* — ассистент кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

*Sladkopevtcev Boris V.* — the post-graduate student; Science of materials and industry of nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (905) 6505334, e-mail: sladkopevtcev@km.ru

*Lapenko Alexander A.* — engineer, Science of materials and industry of nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

*Samsonov Alexei A.* — assistant, Science of materials and industry of nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

*Томина Елена Викторовна* — доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

*Миттова Ирина Яковлевна* — профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

*Tomina Elena V.* — professor assistant, Science of materials and industry of nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru

*Mittova Irina Ya.* — doctor of chemical sciences, professor; Science of Materials and industry of nanosystems Department, Voronezh State University; tel.: (4732) 208356, e-mail: inorg@chem.vsu.ru