

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2851>

Поступила в редакцию 29.04.2020

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 621.3.038.825.5:546.71

Воздействие некоторых сложных хемостимуляторов и модификаторов на термоокисидирование InP

©2020 И. Я. Миттова^{✉а}, Б. В. Сладкопечев^а, Н. А. Илясова^а, Е. В. Томина^а, А. И. Донцов^{а,б},
О. С. Тарасова^а

^аВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

^бВоронежский государственный технический университет,
Московский проспект, 14, Воронеж, 394026, Российская Федерация

Аннотация

Управление скоростью формирования и характеристиками наноразмерных пленок на InP целесообразно осуществлять введением в процессе термоокисидирования этого полупроводника хемостимуляторов, модификаторов, или и тех, и других одновременно. Хемостимулирующее действие соединений обусловлено их транзитной ролью как передатчиков кислорода или каталитической функцией. Модификаторы могут, не изменяя скорости роста пленки, влиять на ее состав, морфологию поверхности, структуру и свойства. Предполагается продуктивным воздействие хемостимуляторов и модификаторов в едином процессе синтеза пленок с заданными свойствами. Цель статьи – установление воздействия некоторых сложных хемостимуляторов и модификаторов на кинетику, механизм роста и свойства сложноокисидных пленок нанометрового диапазона толщины на InP.

Объект исследования – фосфид индия ФИЭ-1А ориентации (100). Методом магнетронного напыления сформированы гетероструктуры (ГС): SnO_2/InP и $(40\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2)/\text{InP}$ с толщиной слоя ~30 нм. Для формирования ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ проводили осаждение сульфата через аэрозольную фазу с последующим высушиванием на воздухе и отжигом в режиме 200 °С, 30 мин. Образцы SnO_2/InP и InP термоокисидировали под воздействием вводимых в газовую фазу AlPO_4 и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно в температурном интервале 490–570 °С в потоке кислорода в течение 60 минут. Толщину пленок контролировали методами лазерной и спектральной эллипсометрии, их фазовый и элементный состав методами РФА и Оже-электронной спектроскопии соответственно. Для определения электрофизических свойств пленок напыляли алюминиевые контакты и определяли удельное сопротивление.

Установлена основополагающая роль физико-химической природы хемостимулятора, его способности к транзитному взаимодействию и возобновляемости окисидных форм в процессе термоокисидирования InP. Введение в термические окисидные пленки фосфатных группировок из AlPO_4 , совместно с нанесением на поверхность SnO_2 или без этого приводит к сопротивлению пленок, аналогичному таковому для окисидирования ГС SnO_2/InP , без дополнительного введения фосфатов и составляет $8.5 \cdot 10^7$ Ом·см. $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, являясь модификатором состава и свойств пленок, не оказывает значимого хемостимулирующего действия. Выращенные под его воздействием пленки обладают полупроводниковым характером ($\rho \sim 10^6$ Ом·см). Наиболее эффективен сложный хемостимулятор состава $40\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2$, обуславливающий ускоренное (до 70%) по сравнению с собственным окисидированием формирование пленок по транзитно-каталитическому механизму, входящий в состав синтезированных пленок и способный к целенаправленной модификации их свойств варьированием содержания компонентов в нем (РФА, СЭ).

Ключевые слова: фосфид индия, наноразмерные пленки, хемостимулированное окисидирование, хемостимулятор, модификатор, модифицирование состава и свойств.

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00354а).

Для цитирования: Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Илясова Н. А., Томина Е. В., Донцов А. И., Тарасова О. С. Воздействие некоторых сложных хемостимуляторов и модификаторов на термоокисидирование InP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(2): 245–256. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2851>

✉ Миттова Ирина Яковлевна, e-mail: imittova@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Фосфид индия является одним из важнейших материалов современной полупроводниковой микро-, нано- и оптоэлектроники [1, 2]. Его применяют в технологии производства сверхвысокочастотных интегральных схем, гетероструктуры на InP находят применение в качестве фотодетекторов, в полевых транзисторах на основе Gate stack technology, ячейках памяти, оптоэлектронных приборах, в солнечных элементах, лазерных диодах [3–7]. Пленки, выращенные собственным термическим оксидированием InP, могли бы найти применение в разработках высокоэффективных и дешевых фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучения на основе InP [8]. Однако интерфейс InP с собственным оксидом обычно характеризуется довольно высокой плотностью состояний, низкой термодинамической и временной стабильностью параметров [9, 10]. Управление скоростью формирования и характеристиками пленок наноразмерного диапазона толщины на InP целесообразно осуществлять введением в процессе термооксидирования этих полупроводников хемостимуляторов, модификаторов, или и тех, и других одновременно [11]. Хемостимуляторы увеличивают темп роста пленок при термооксидировании, одновременно подавляя негативные реакции и деградацию поверхности [12, 13]; модификаторы изменяют состав, структуру и свойства пленок [14, 15]. Хемостимулирующее действие вводимых целенаправленно выбранных соединений обусловлено их транзитной ролью как передатчиков кислорода в активной форме компонентам полупроводника или каталитической функцией [12]. Модификаторы могут, не изменяя скорости прироста толщины пленки по сравнению с собственным оксидированием, влиять на ее состав, морфологию поверхности и зеренную структуру, а значит, и свойства. Логично предположить, что наиболее продуктивным должно быть воздействие хемостимуляторов и модификаторов в едином процессе синтеза пленок с заданными свойствами, однако для управления последними необходимо вычленивать и отдельно исследовать роль таких соединений в процессах термооксидирования InP.

Цель настоящей работы – установление воздействия некоторых бинарных и сложных хемостимуляторов и модификаторов на кинетику, механизм роста и свойства сложнооксидных пленок нанометрового диапазона толщины на InP.

2. Экспериментальная часть

В работе объектами исследования выступали тонкие наноразмерные пленки, сформированные на двусторонне полированных монокристаллических пластинах фосфида индия марки ФИЭ-1А ориентации (100), легированных оловом, концентрация основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, собственный n-тип проводимости. Подложки предварительно обрабатывали травителем состава H_2SO_4 (ХЧ ГОСТ 4204-77, 92.80 %) : H_2O_2 (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56 %) : $\text{H}_2\text{O} = 2:1:1$ в течение 10 минут, затем многократно промывали в дистиллированной воде и высушивали их на воздухе.

Для введения хемостимуляторов и модификаторов использовали несколько подходов. Методом магнетронного напыления были сформированы гетероструктуры (ГС): SnO_2/InP и (40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2)/InP (мольные %) с толщиной слоя ~ 30 нм. Процесс напыления происходил в вакуумной установке ионного распыления Covap II, исходный вакуум составлял $2 \cdot 10^{-5}$, а распыление проводили в атмосфере $\text{O}_2 + \text{Ar}$ (чистота 99.99 %) при давлении 10^{-3} мм.рт.ст. В качестве исходного материала-мишени использовали Sn с чистотой 99.99 %, Co с чистотой 99.9 % и Mn с чистотой 99.9 %. Для создания композиции (40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2) на InP методом магнетронного распыления изготавливалась составная кобальто-марганцевая мишень. Состав подбирался экспериментально с учетом соотношения площадей и коэффициентов распыления соответствующих металлов, а также разниц в давлениях насыщенных паров над поверхностью металлов для кобальта и марганца. Для получения на поверхности InP кристаллической структуры SnO_2 полупроводниковую подложку в процессе магнетронного напыления нагревали до 200 °С [16].

Для модифицирования поверхности полупроводника слоями сульфата висмута (III) проводили осаждение через аэрозольную фазу в установленном оптимальном (с точки зрения толщины слоя модификатора и воспроизводимости результатов) режиме. Распыление раствора $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (концентрация 0.44 моль/л) осуществляли на подложки комнатной температуры компрессорным диспергатором, обеспечивающим получение аэрозоля с размером капель раствора до 4–5 мкм. Образцы после осаждения высушивали на воздухе и отжигали в муфельной печи SNOL при температуре 200 °С в течение 30 мин, формируя, таким образом, ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$.

Ещё один подход заключался во введении хемостимулятора или модификатора через газовую фазу в процессе оксидирования. Образцы SnO_2/InP и InP оксидировали под воздействием вводимых в газовую фазу AlPO_4 и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно.

Термооксидирование всех образцов проводили в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 (с блоком ТРМ-10, точность регулировки $\pm 1^\circ$) в потоке кислорода с объёмной скоростью потока 30 л/ч (линейная скорость потока газа в реакторе – 10 см/мин) в течение 60 минут. При этом ГС SnO_2/InP оксидировали при 530° аналогично [16], ГС (40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2)/ InP оксидировали в интервале температур 490 – 570°C , а ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ – 500 – 550°C . Образцы, синтезированные методом магнетронного напыления, располагали перпендикулярно потоку кислорода. При оксидировании образцов под действием вводимых через газовую фазу веществ навески AlPO_4 (m-0.3 г) и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (m-1 г) помещали в цилиндрический кварцевый контейнер, крышкой которого служила оксидируемая пластина InP (на расстоянии 10 см от поверхности модификаторов). Через каждые 10 минут образцы извлекали из реактора и определяли толщину образовавшихся плёнок методами лазерной (ЛЭ, ЛЭФ-754, $\lambda = 632.8$ нм, абсолютная погрешность ± 1 нм) и спектральной (СЭ, спектральный эллипсометр «Эллипс-1891», статическая схема, диапазон длин волн 250 – 1100 нм) эллипсометрии, после чего продолжали оксидирование до достижения предельного времени процесса 60 мин.

Порошок AlPO_4 синтезировали аналогично [17]. Результаты РФА показали, что все рефлексы на дифрактограмме соответствуют порошковому образцу AlPO_4 (рис. 1).

Состав выращенных термооксидированием плёнок определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (медный анод, начальный угол съёмки – 2° , конечный – 70° , шаг – 0.05°). Рентгеновские дифрактограммы снимали в геометрии скользящего пучка (при фиксированном положении плеча рентгеновской трубки).

Элементный состав оксидных плёнок $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ (500 и 525°C) и распределение компонентов по толщине исследовали методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность $\pm 10\%$, применяя методику послойного травления плёнок ионами аргона.

Для определения электрофизических свойств на поверхность синтезированных образцов в вакууме магнетронно напыляли алюминиевые контакты через маску с отверстиями площадью $5 \cdot 10^{-3}$ см² и определяли удельное сопротивление – ρ (Ом·см) сформированных структур посредством универсального мультиметра Agilent 344 10A. В процессе измерения ρ учитывалась толщина сформированной плёнки.

3. Результаты и обсуждение

В [16] было установлено, что оксид р-элемента IVA группы SnO_2 , термодинамически способный к транзитной передаче кислорода компо-

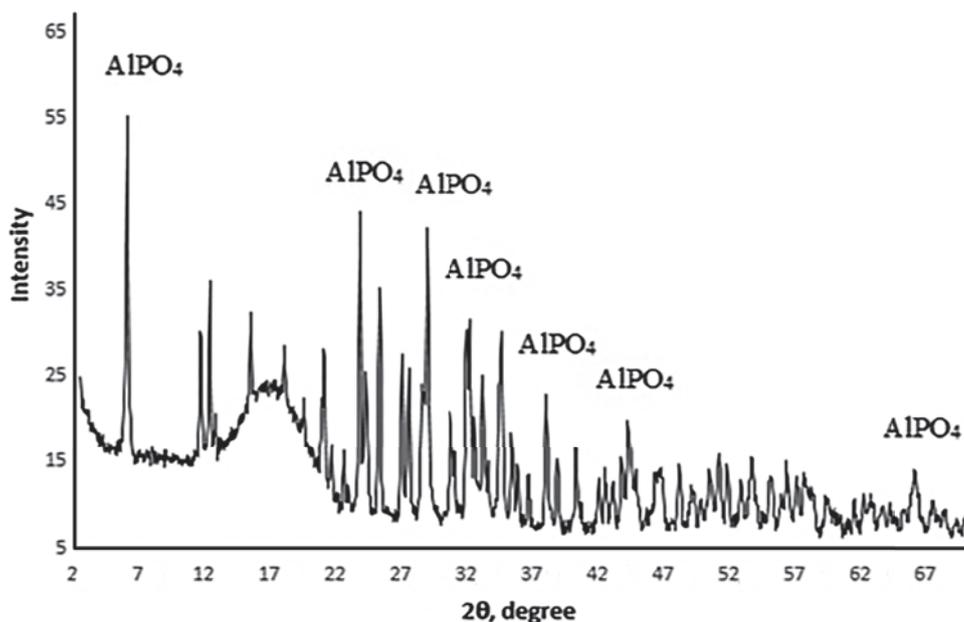


Рис. 1. Дифрактограмма порошка AlPO_4

нентам InP, тем не менее, в процессе термооксидирования этого полупроводника выполняет только модифицирующую роль. В результате термооксидирования гетероструктур SnO₂/InP образуются наноразмерные пленки, имеющие более высокое значение удельного электрического сопротивления ($\rho = 9 \cdot 10^6$ Ом·см), чем собственный оксид на InP, обладающий омической проводимостью. Достигнутые полупроводниковые свойства в [16] объясняются тем, что в процессе оксидирования гетероструктур SnO₂/InP не выделяется металлический индий, SnO₂ способствует его химическому связыванию с фосфором, в результате чего, судя по данным РФА, происходит образование соответствующих фосфатов.

Соединением, способным заведомо выполнять только модифицирующую роль в рассматриваемом процессе, может служить AlPO₄, имеющий в своем составе «инертный» катион, не обуславливающий ни транзитного, ни каталитического воздействия, и фосфат-анион, увеличение концентрации которого в пленках на InP, как было показано в [12], улучшает их электрофизические характеристики.

На рис. 2а представлены кинетические кривые термооксидирования InP под воздействием AlPO₄, вводимого через газовую фазу. В табл. 1 даны кинетические параметры процесса, рас-

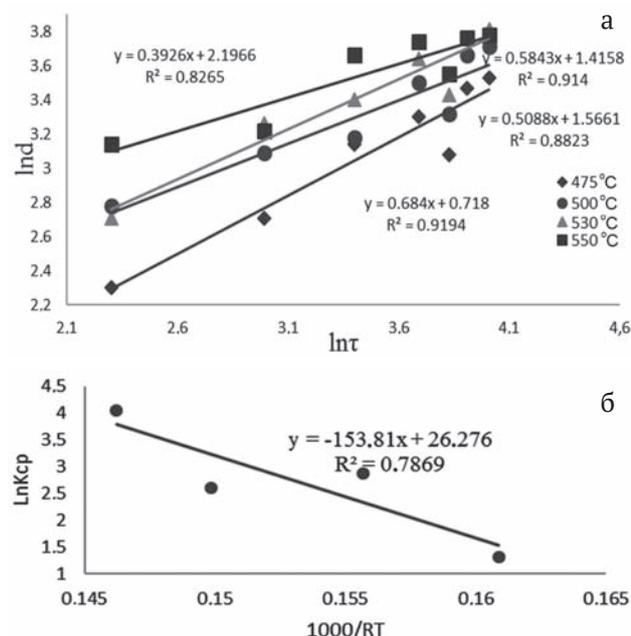


Рис. 2. Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) (а) и Аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса (б) термического оксидирования InP с введением из газовой фазы AlPO₄ при 475–550 °С в течение 60 минут

считанные на основании степенного кинетического уравнения аналогично [15], и величина эффективной энергии активации (ЭЭА), определенная из соответствующей аррениусовской зависимости (рис. 2б).

Значения относительного изменения толщины плёнки в течение 60 минут при температурах 475–550 °С в результате процесса термооксидирования InP с введением из газовой фазы AlPO₄ в сравнении с эталонным собственным оксидированием InP, рассчитанным по уравнению $b = \frac{\Delta d_{\text{InP+AlPO}_4}}{\Delta d_{\text{InP}}}$, не превышают величины

1.23, то есть AlPO₄ не является хемостимулятором процесса термооксидирования InP, однако, входя в состав растущей пленки, может модифицировать ее свойства. Поскольку, как отмечено выше, ранее была установлена модифицирующая роль нанесенной пленки SnO₂ в процессе термооксидирования InP, следующим шагом было установление возможного синергизма действия двух одновременно вводимых различными способами модификаторов. Для этого под воздействием AlPO₄ оксидировали не чистую поверхность InP, а ГС SnO₂/InP, сформированные аналогично [16].

На рис. 3 приведены кинетические кривые оксидирования образцов SnO₂/InP+AlPO₄ и SnO₂/InP при температуре 530 °С как наиболее ярко отображающей закономерности процесса.

Как видно из рис. 3, влияние AlPO₄ приводит к более высоким значениям толщины пленок на развитом этапе процесса оксидирования за счет дополнительных фосфатных группировок, поступающих из AlPO₄, которые в свою очередь являются полифосфатным каркасом формирующихся пленок.

По данным РФА, приведенным в табл. 2, вводимый фосфат алюминия включается в состав пленки, то есть добавление фосфатных группировок может оказывать модифицирующее действие.

Тем не менее, такое изменение состава практически никак не изменяет свойства пленок. Удельное электрическое сопротивление образца SnO₂/InP+AlPO₄, оксидированного в режиме 530 °С, 60 мин, составляет $8.5 \cdot 10^7$ Ом·см, приближаясь к таковому для гетероструктуры SnO₂/InP без оксидирования – $7.3 \cdot 10^7$ Ом·см и несколько превышая значение для гетероструктуры SnO₂/InP после термооксидирования в том же режиме – $9.0 \cdot 10^6$ Ом·см. Таким образом, в отсутствие хемостимулирующего эффекта, синер-

Таблица 1. Кинетические параметры процесса термоокисидирования InP под действием различных модификаторов и хемостимуляторов

Параметры окисидирования			$n \pm \Delta n$, нм ^{1/n} мин ⁻¹	ЭЭА, кДж/моль
	T , °C	$\ln k_{cp}$		
InP+AlPO ₄ ^(r)	475	1.32	0.68±0.142	153
	500	2.88	0.51±0.034	
	530	2.61	0.58±0.042	
	550	4.04	0.39±0.149	
	n_{cp}		0.54±0.092	
InP+Bi ₂ (SO ₄) ₃ ^(r)	450	2.89	0.44±0.001	187
	475	4.06	0.43±0.001	
	500	5.95	0.36±0.003	
	530	10.51	0.20±0.001	
	550	11.51	0.13±0.001	
	n_{cp}		0.31±0.002	
Bi ₂ (SO ₄) ₃ /InP	500	38.23	0.11±0.002	459
	530	41.53	0.09±0.001	
	550	42.49	0.09±0.001	
	n_{cp}		0.09±0.001	
(40 % Co ₃ O ₄ +60 % MnO ₂)/InP	490	11.09	0.30±0.031	50
	510	11.39	0.25±0.020	
	530	11.89	0.25±0.018	
	550	12.38	0.28±0.005	
	570	12.75	0.27±0.002	
	n_{cp}		0.27±0.028	

Таблица 2. Идентифицированные фазы для гетероструктур SnO₂/InP без окисидирования, SnO₂/InP и SnO₂/InP с введением из газовой фазы AlPO₄, окисидированных при 530 °C

Образец	Межплоскостное расстояние, d_{hkl}	Определяемая фаза
SnO ₂ /InP	5.5010; 3.2985	InP
	2.9092; 2.2040; 1.9599	SnO ₂
SnO ₂ /InP (530 °C) [6]	5.5524	Sn ₃ (PO ₄) ₂
	2.9321	In(PO ₃) ₃
	1.5074	InPO ₄
SnO ₂ /InP+AlPO ₄ ^(r)	5.3777; 2.5246; 2.9145;	Sn ₃ (PO ₄) ₂
	3.3849	InP
	1.5798; 1.5570	InPO ₄
	1.5483; 1.5258	AlPO ₄

ргизма воздействия исследованных модификаторов не достигнуто.

Соединением, способным оказать одновременно хемостимулирующее и модифицирующее действие на процесс термоокисидирования InP, может выступать Bi₂(SO₄)₃. В сульфате висмута содержится катионообразователь-транзистор, действие которого установлено для процессов термоокисидирования Si, GaAs и InP [12, 18], и анионная сульфатная группировка, по своему строению аналогичная фосфатной [17] и даже трудно отличимая от нее методом ИК спектроскопии [19]. Известно, что при температурах ок-

сидирования InP это соединение лишь частично выделяет оксиды серы, в основном сохраняя необходимые нам висмутитоксидные и сульфатные фрагменты.

Кинетические изотермы термоокисидирования InP под воздействием вводимого через газовую фазу Bi₂(SO₄)₃ в процессе, аналогичном введению AlPO₄, представлены на рис. 4а, а на рис. 4б дан соответствующий аррениусовский график. Рассчитанные по вышеупомянутому степенному уравнению [15] кинетические параметры процесса свидетельствуют о нарастании вклада диффузионной составляющей с рос-

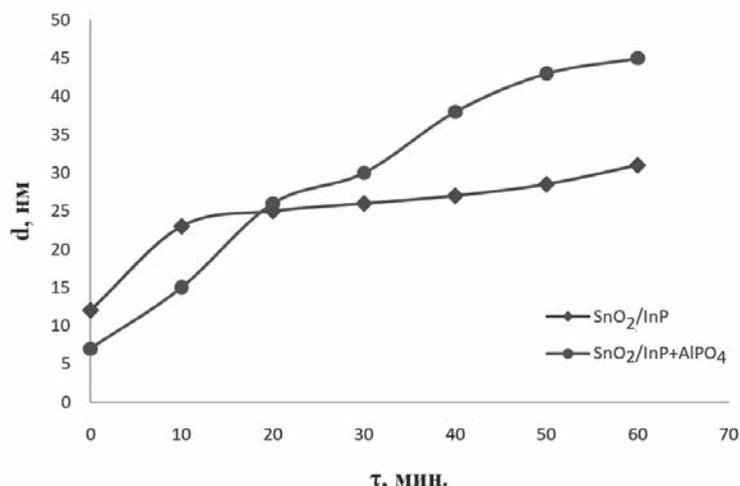


Рис. 3. Кинетические кривые оксидирования образцов SnO₂/InP с введением AlPO₄ из газовой фазы и без него при 530 °С, 60 мин

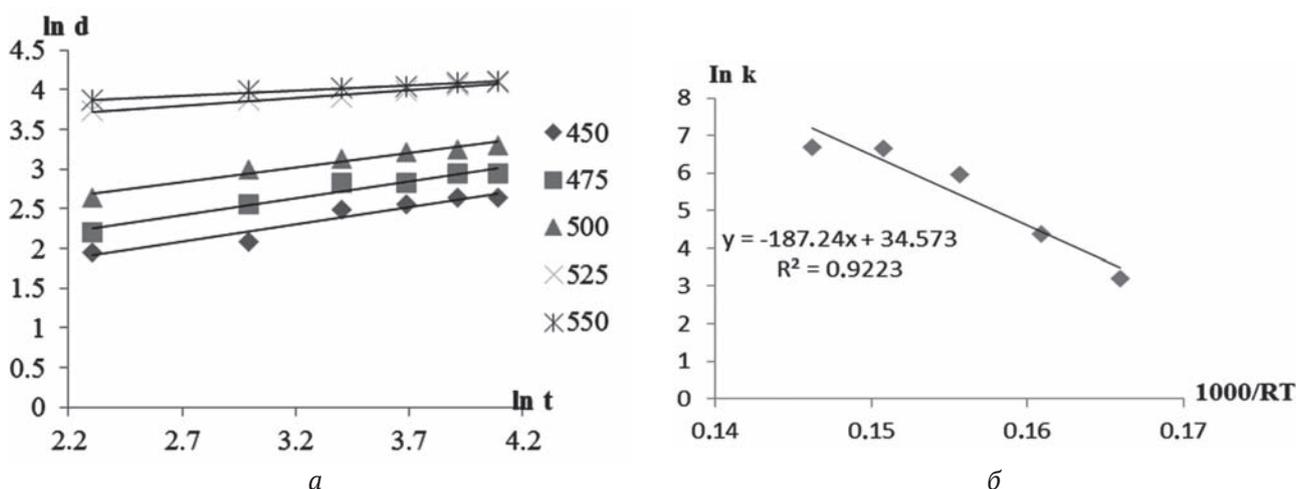


Рис. 4. Кинетические изотермы (в двойных логарифмических координатах) термооксидирования InP в присутствии хемостимулятора-модификатора Bi₂(SO₄)₃ (а) и аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса $\ln k_{cp} = f(10^3/RT)$ (б)

том толщины пленки (закономерное снижение показателя n с ростом параметров процесса) и о том, что для InP+Bi₂(SO₄)₃ в исследованном интервале температур 450–550 °С определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе. Значение ЭЭА составляет 187 кДж/моль, что вообще говоря, с учетом погрешности этого расчета (порядка 10 %) можно считать равным ЭЭА процесса собственного оксидирования фосфида индия, определенной нами для образцов InP этой же партии (170 кДж/моль) и совпадающим с полученным ранее для собственного оксидирования фосфида индия [12].

Судя по значениям ускорения процесса, рассчитанным по формуле $b = \frac{\Delta d_{InP+Bi_2(SO_4)_3}}{\Delta d_{InP}}$, на-

ибольшая эффективность воздействия хемостимулятора-модификатора (1.50–1.76 раз) имеет место при 525 и 550 °С в первые 20 мин процесса. С увеличением времени оксидирования относительное увеличение толщины плёнки монотонно снижается, что характерно для диффузионно контролируемого определяющего твердофазного процесса. При этих условиях исследуемый процесс уже приближается к таковому для эталона. Максимальное ускорение при наиболее высоких температурах связано с усилением испарения хемостимулятора-модификатора и увеличением его концентрации в газовой фазе, что обычно и наблюдается в подобных процессах [14].

Для установления зависимости особенностей воздействия хемостимулятора-модификатора на термооксидирование InP от способа введения

его в систему на следующем этапе InP термооксидировали в присутствии $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, вводимого через аэрозольную фазу, аналогично [11], формируя ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$. Анализ кинетики процесса (рис. 5, табл. 1) показывает зависимость обнаруженных закономерностей от способа введения хемостимулятора-модификатора в систему.

Для ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ очень малые значения n ($n_{\text{cp}} = 0.09$) свидетельствуют о том, что диффузия замедлена настолько, что толщина пленки практически не изменяется. Формально можно считать, что и в этом случае определяющей является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе, однако очень высокое значение ЭЭА, равное 459 кДж/моль, говорит о значительном вкладе диффузии висмута в подложку, что характерно для некоторых хемостимулированных процессов с ограниченным источником [12]. Кроме того, такая величина в разы большая ЭЭА процесса собственного оксидирования фосфида индия и термооксидирования InP в присутствии хемостимулятора-модификатора $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, вводимого в систему через газовую фазу, свидетельствует о значительной затрудненности процесса в данном температурном интервале. Отметим, однако, что эта величина пока является оценочной и предварительной, так как определена только по трем точкам. Величины ускорения процесса по сравнению с эталоном примерно такие же, как и в предыдущем случае, с той же динамикой изменения.

Оже-профили распределения компонентов в пленках, синтезированных термооксидированием InP под воздействием вводимого через газовую фазу сульфата висмута (III) в режиме 500 °С, 60 минут (рис. 6а), показывают наличие висмута по всей глубине пленки в количестве порядка

25 ат. %. В случае пленок, синтезированных термооксидированием InP под воздействием вводимого через аэрозольную фазу $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ в режиме 525 °С, 60 минут (рис. 6б), содержание висмута после 5 минут травления составляет 20 ат. %. С увеличением времени травления содержание висмута в пленке уменьшается.

Поверхность пленок, формируемых термооксидированием InP под воздействием вводимого через газовую и аэрозольную фазы $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, обеднена летучим компонентом – фосфором, однако в поверхностном слое присутствует второй компонент подложки – индий. Это подтверждает известный факт частичного испарения P_2O_5 в процессе роста пленок, небыстрое формирование (хотя и ускоренное хемостимулятором-модификатором) фосфатного каркаса и высокое содержание в пленках, отвечающим нежестким режимам оксидирования, In_2O_3 [12, 20, 21]. В пленках, синтезированных термооксидированием InP под воздействием вводимого через газовую фазу $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (см. рис. 6а), после 20 минут травления наблюдается практически полное исчезновение кислорода и серы, заметное увеличение содержания фосфора, но при этом количество висмута остаётся достаточно большим, что во многом определяется постоянным пополнением концентрации хемостимулятора-модификатора из бесконечного источника при отсутствии испарения висмутсодержащих фрагментов, в отличие от серусодержащих. Для пленок, выращенных термическим оксидированием ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ (см. рис. 6б), после 25 минут травления наблюдается заметное увеличение содержания фосфора, практически полное исчезновение висмута, свидетельствующее о его расходовании без восполнения в случае конеч-

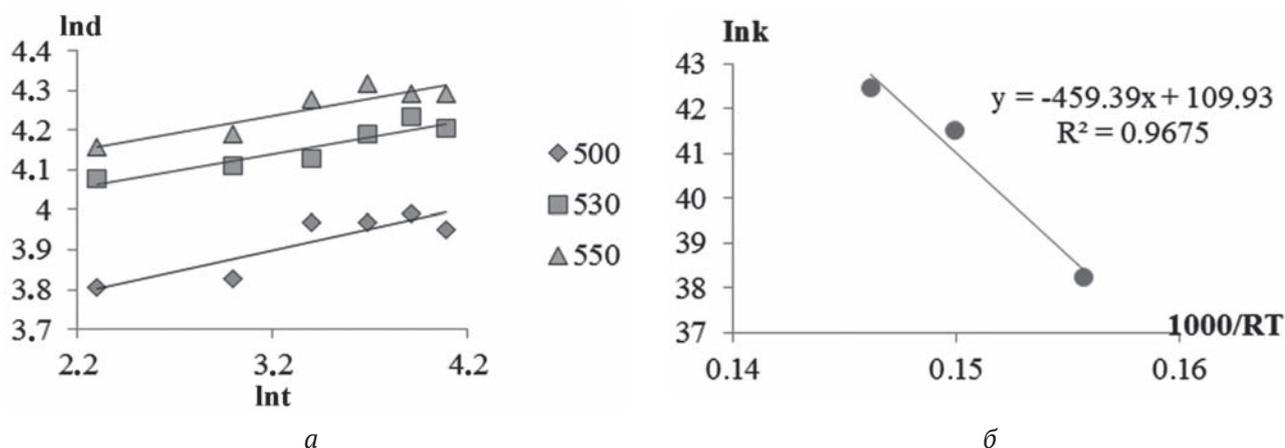


Рис. 5. Кинетические изотермы (в двойных логарифмических координатах) термооксидирования ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ (а) и аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса $\ln k_{\text{cp}} = f(10^3/RT)$ (б)

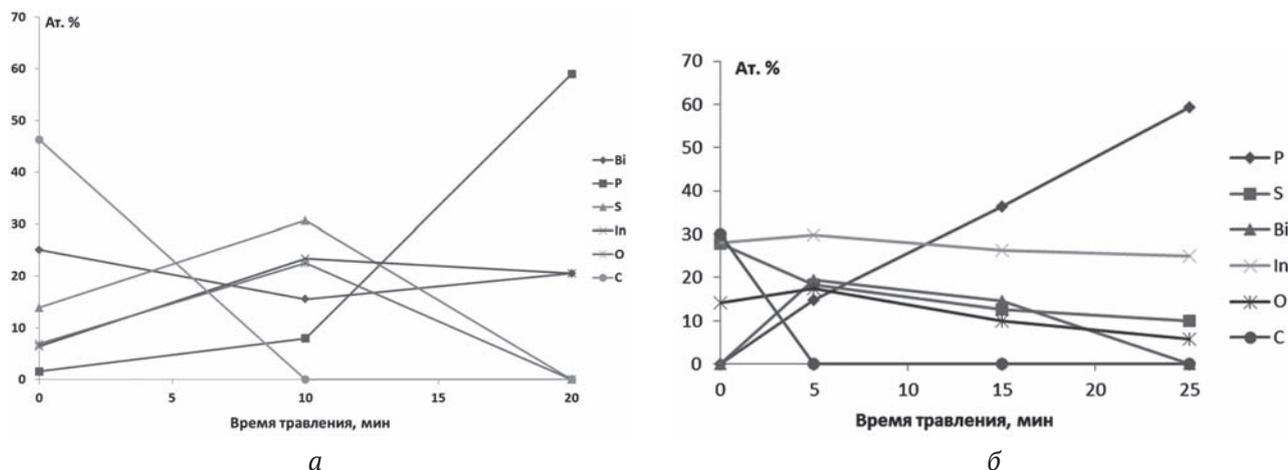


Рис. 6. Оже-профили распределения элементов в образце, синтезированном в процессе термооксидирования InP под воздействием вводимого через газовую фазу $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ (режим оксидирования 500 °С, 60 мин) (а) и в ГС $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3/\text{InP}$ (режим оксидирования 525 °С, 60 мин) (б)

ного источника хемостимулятора-модификатора, а количество серы и кислорода составляет ~ 10 и 6 ат. % соответственно. Сходство профилей распределения кислорода и серы (см. рис. 6а и 6б) свидетельствует о том, что индий и фосфор подложки могут координироваться не только кислородом, но и серой. Возможность такой координации для процессов термооксидирования InP с нанесенными слоями сульфидов, транзит серы, аналогично транзиту кислорода, была доказана нами в [12]. Таким образом, несмотря на малый хемостимулирующий эффект, обусловленный, видимо, прочностью связывания висмута с сульфатной группировкой и резким снижением его возможностей как транзитора кислорода, налицо роль $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ как модификатора, поскольку выращенные обоими рассмотренными способами пленки обладают полупроводниковыми свойствами ($\rho \sim 10^6$ Ом·см) в отличие от собственного оксида на InP, характеризующегося омической проводимостью [12, 21].

Из всего вышеизложенного следует, что физико-химическая природа хемостимулятора, его способность к транзитному взаимодействию и возобновляемости оксидных форм играет главенствующую роль. С этой точки зрения как SnO_2 , так и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, являясь модификаторами состава и свойств пленок, практически или не оказывают хемостимулирующего действия, или оно, хотя и заметно, но не сильно значимо. Величина ускорения процесса по сравнению с собственным оксидированием даже не достигает 2 раз.

С точки зрения достижения значительного хемостимулирующего эффекта при одновременном модифицировании состава и свойств синтезированных пленок эффективно использование

комбинаций оксидов с возможностью синергизма их воздействия. Для экспериментальной проверки этого положения была выбрана композиция 40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2 , которую магнетронно (см. Эксперимент) наносили на поверхность InP. По своему качественному составу напыленный слой соответствовал заданному (РФА, рис. 7).

Рис. 8 иллюстрирует ход изотерм оксидирования гетероструктур (40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2)/InP в температурном интервале от 490 до 570 °С.

Результаты обработки кинетических данных процесса оксидирования гетероструктур (40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2)/InP с использованием формально-кинетического уравнения [15] представлены в табл.1. Из таблицы следует, что показатель n_{cp} равен 0.27, а ЭЭА составляет 50 кДж/моль, что значительно меньше ЭЭА «эталонных» систем ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ – 103 кДж/моль, MnO_2/InP – 180 кДж/моль, собственное оксидирование InP – 170 кДж/моль), то есть определяющая твердофазная стадия лимитирована диффузией в твердой фазе, но механизм воздействия выбранного сложного хемостимулятора приближается к каталитическому и близок к таковому для ГС $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$ [12].

Толщины формирующихся оксидных пленок оказались значительно больше ожидаемых в предположении независимого параллельного воздействия Co_3O_4 и MnO_2 на термическое оксидирование InP, что доказывает синергизм совместного воздействия хемостимуляторов нанесенной композиции.

Относительное увеличение толщины пленок по сравнению с собственным оксидом на фосфиде индия для гетероструктур MnO_2/InP , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ и (40 % Co_3O_4 + 60 % MnO_2)/InP, рассчи-

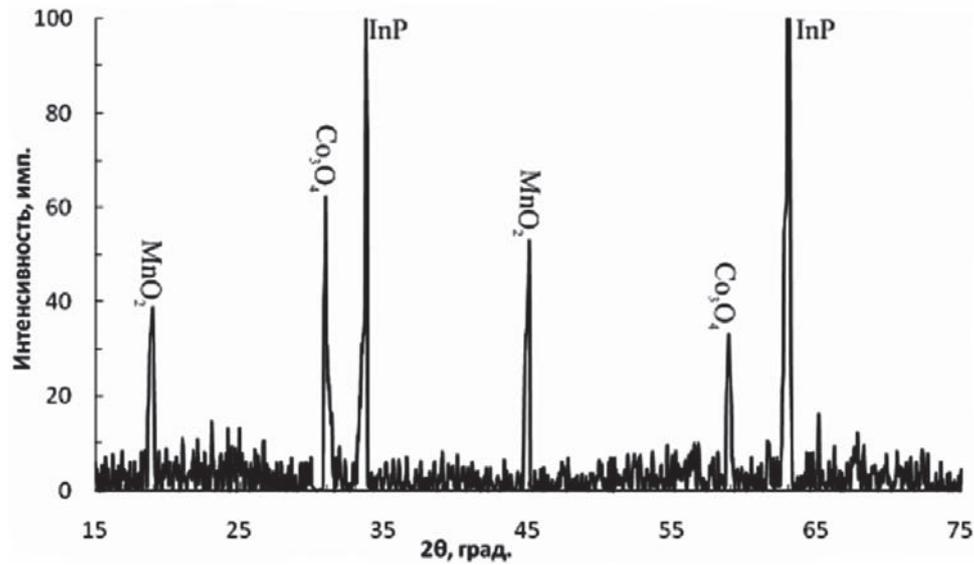


Рис. 7. Дифрактограмма неоксидированной гетероструктуры (40 % Co_3O_4 +60 % MnO_2)/InP

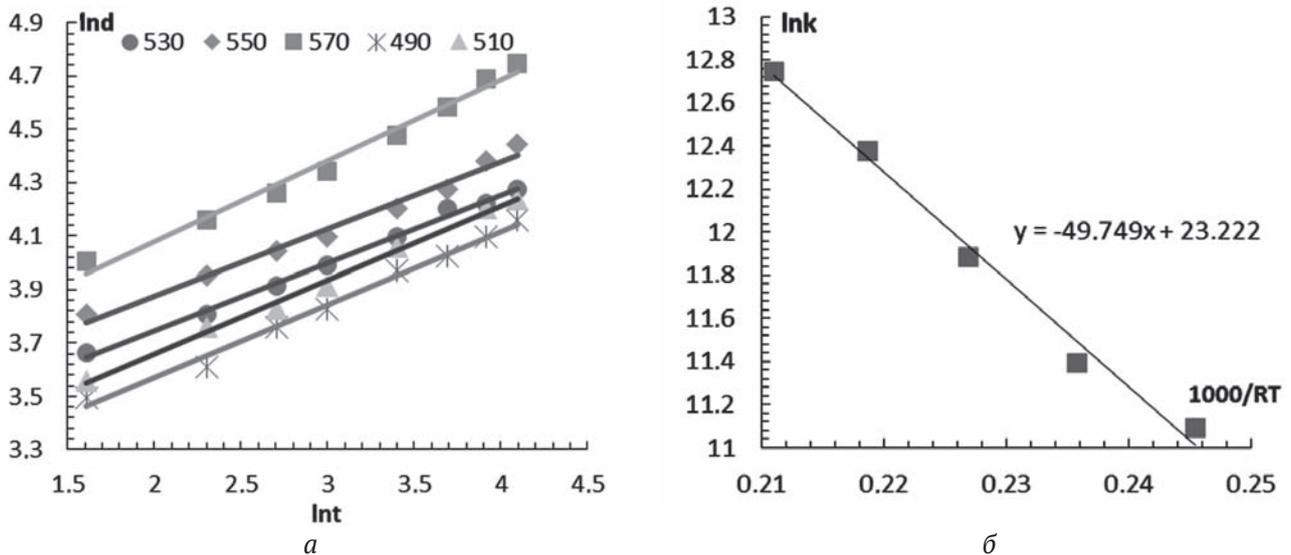


Рис. 8. Кинетические кривые (в двойных логарифмических координатах) оксидирования гетероструктур (40 % Co_3O_4 +60 % MnO_2)/InP в интервале температур 490-570 °C (а) и аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса $\ln k_{cp} = f(10^3/RT)$ (б)

танное по формуле $b = \frac{\Delta d_{\text{Me}_x\text{O}_y/\text{InP}} - \Delta d_{\text{InP}}}{\Delta d_{\text{InP}}} \cdot 100 \%$,

[13] плавно возрастает к 60 минутам, его максимальное значение 70 %. В табл. 3 приведены данные, позволяющие оценить эффективность воздействия композиции по сравнению с индивидуальными оксидами.

Для гетероструктур MnO_2/InP характерно максимальное значение величины относительного увеличения толщины пленок на начальном этапе процесса, в первые 10 минут. Для гетероструктур $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ максимум относительного прироста толщины пленок отмечается при 30 мину-

тах. Необходимо подчеркнуть, что именно при транзитном механизме хемостимулированного оксидирования $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ значения относительного прироста толщины пленок, проходя через максимум, снижаются на развитом этапе процесса. Относительное увеличение толщины пленок при термооксидировании гетероструктур (40 % Co_3O_4 +60 % MnO_2)/InP имеет иную динамику, что, кроме низкого значения ЭЭА, позволяет говорить о большом вкладе каталитической составляющей в транзит, то есть о транзитно-каталитическом механизме процесса.

Согласно данным РФА пленки, сформированные оксидированием гетероструктур (40 %

Таблица 3. Относительное увеличение толщины оксидных пленок при термооксидировании гетероструктур MnO_2/InP , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$ и $(40\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2)/\text{InP}$ в сравнении с собственным оксидированием InP

Гетероструктура	T, °C	Относительное увеличение толщины оксидных пленок в зависимости от времени оксидирования, %					
		10, мин	20, мин	30, мин	40, мин	50, мин	60, мин
MnO_2/InP	530	67	60	56	25	17	11
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{InP}$		37	42	61	50	47	30
$(40\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2)/\text{InP}$		50	25	31	43	56	70

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2)/\text{InP}$, содержат оксиды кобальта Co_3O_4 и CoO , оксиды марганца в различных степенях окисления (MnO_2 ; Mn_2O_3), In_2O_3 и InPO_4 (рис. 9).

Из этих данных следует, что, помимо хемостимулирования, отражающегося в возрастании темпа формирования пленок (см. табл. 3), изменением их состава по сравнению с собственными, осуществлена модификация. Таким модифицированием, во-первых, достигнуто, по данным спектральной эллипсометрии, очень низкое содержание неокисленного индия в пленках ~ 0.5 %, при этом объемная доля включений неокисленного индия в них не превышает 1 %. Это означает, что собственные пленки на InP , обладающие омической проводимостью, заменяются полупроводниковыми, что согласуется с ранее полученными нами данными [15]. Во-вторых, имеется возможность, изменяя состав композиции нанесенных оксидов и учитывая синергизм их совместного воздействия, управлять

вкладом каталитической составляющей в механизм процесса и тонко регулировать свойства полупроводниковых пленок, что необходимо, например, для целевой настройки их сенсорного отклика [22]. В-третьих, дополнительное введение в такую систему анионообразователя-модификатора связанного с эффективным хемостимулятором (например, фосфаты марганца или кобальта, или и те, и другие), обеспечит, как показано нами в [14], переход к качественным диэлектрическим пленкам, отличающимся высокой скоростью роста и приемлемой, достаточно гладкой, морфологией поверхности.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе установлена основополагающая роль физико-химической природы хемостимулятора, его способности к транзитному взаимодействию и возобновляемости оксидных форм в процессе термооксидирования InP . Введение в термические оксидные

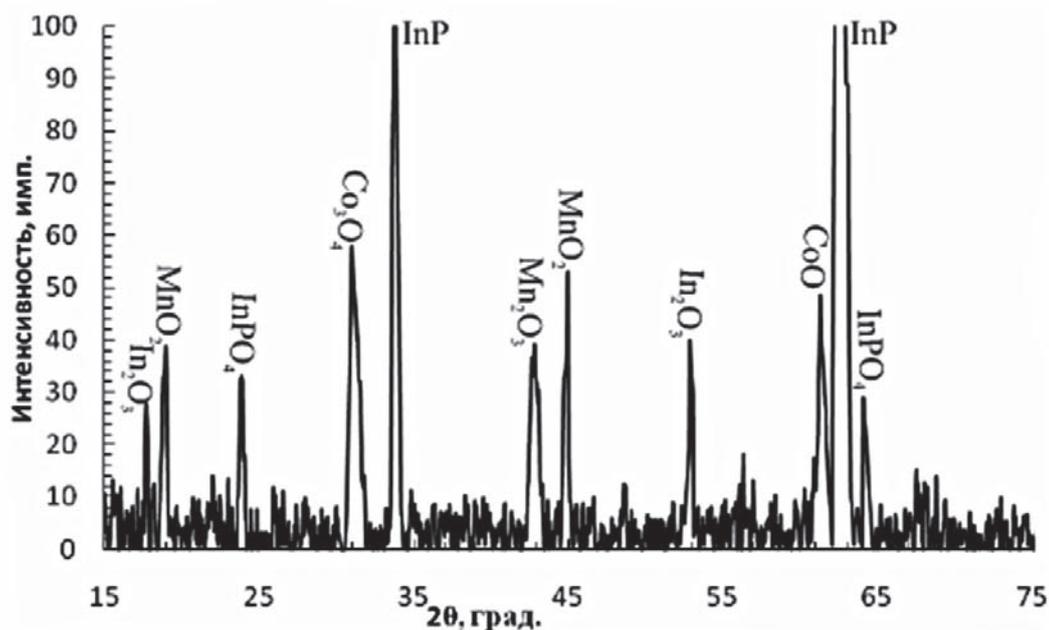


Рис. 9. Дифрактограмма гетероструктуры $(40\% \text{Co}_3\text{O}_4 + 60\% \text{MnO}_2)/\text{InP}$ после термооксидирования в режиме 530 °C, 60 минут

пленки модифицирующих фосфатных группировок из AlPO_4 , совместно с нанесением на поверхность SnO_2 или без этого приводит к сопротивлению пленок, аналогичному таковому для оксидирования ГС SnO_2/InP , без дополнительного введения фосфатов. Сложный хемостимулятор-модификатор $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, будучи введенным в процессе оксидирования как через газовую фазу, так и на поверхность InP , являясь модификатором состава и свойств пленок, не оказывает значимого хемостимулирующего действия, что объясняется ограниченными возможностями катионообразователя как транзистора. Наиболее эффективен из исследованных сложный хемостимулятор состава 40 % Co_3O_4 +60 % MnO_2 , нанесенный на поверхность InP , обуславливающий ускоренное по сравнению с собственным оксидированием формирование пленок по транзитно-каталитическому механизму, входящий в состав синтезированных пленок и способный к целенаправленной модификации их свойств варьированием содержания компонентов в нем.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00354а.

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Lutz J., Schlangenotto H., Scheuermann U., De Doncker R. *Semiconductor Power Devices. Physics, Characteristics, Reliability*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2018. 714 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-70917-8>
2. Mikhailova M. P., Moiseev K. D., Yakovlev Y. P. Discovery of III–V semiconductors: Physical properties and application semiconductors. *Semiconductors*. 2019;53(3): 273–290. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063782619030126>
3. Сычикова Я. А. *Наноразмерные структуры на поверхности фосфида индия*. LAP Lambert Academic Publishing; 2014. 127 с.
4. Чистохин И. Б., Журавлев К. С. СВЧ-фотодетекторы для аналоговой оптоволоконной связи. *Успехи прикладной физики*. 2015;3(1): 85–94. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22968188>

5. Arbiol J., Xiong Q. *Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier Ltd; 2015. 554 p.

6. Eichler H. J., Eichler J., Lux O. *Semiconductor lasers*. In: *Lasers. Springer Series in Optical Sciences*. Vol 220. Springer, Cham.; 2018. p. 165–203. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-99895-4_10

7. Kabanov V. F., Pereverzev Y. E., Hassoon O. A., Glukhovskoy E. G. Study properties of monolayers with quantum dots of semiconductors A_2B_6 and A_3B_5 . *Materials Today: Proceedings*. 2018;5(5): 13735–13738. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.012>

8. Николаев Ю. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Теруков Е. И. Фоточувствительность гетеропереходов, полученных термическим окислением InP . *Письма в ЖТФ*. 2007;33(7): 87–94. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/11872>

9. Punkkinen M. P. J., Laukkanen P., Leng J., Kuzmin M., Tuominen M., Tuominen V., Dahl J., Pessa M., Guina M., Kokko K., Sadowski J., Johansson B., Väyrynen I. J., Vitos L. Oxidized In-containing III–V(100) surfaces: formation of crystalline oxide films and semiconductor-oxide interfaces. *Physical Review B*. 2011;83: 195329. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195329>

10. Nelson A., Geib K., Wilmsen W. C. Composition and structure of thermal oxides of indium phosphide. *Journal of Applied Physics*. 1983;54(7): 4134–4140. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.332547>

11. Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопеев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третьяков Н. Н. Термическое оксидирование как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$: хемостимулирующее воздействие оксидов металлов: обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 184–203. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>

12. Миттова И. Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термооксидирования GaAs и InP. *Неорганические материалы*. 2014;50(9): 948–955. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X14090097>

13. Сладкопеев Б. В., Лапенко А. А., Самсонов А. А., Томина Е. В., Миттова И. Я. Транзитное и каталитическое окисление полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ с нанесенными наноразмерными слоями оксидов кобальта и ванадия различной толщины. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(3): 268–275. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/1124/1206>

14. Миттова И. Я., Сладкопеев Б. В., Самсонов А. А., Томина Е. В., Андреев С. Ю., Костенко П. В. Синтез и свойства наноразмерных пленок, сформированных термооксидированием MnO_2/InP под воздействием $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. *Неорганические мате-*

риалы. 2019;55(9): 969–974. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0002337X19090070>

15. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Самсонов А. А., Андреев С. Ю. Влияние магнетронно напыленного слоя MnO_2 на кинетику термоокисления InP, состав и морфологию синтезированных пленок. *Неорганические материалы*. 2017;53(1): 41–48. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010171>

16. Mittova I. Ya., Kostyukov V. F., Ilyasova N. A., Sladkoptsev B. V., Samsonov A. A. Modification of nanoscale thermal oxide films formed on indium phosphide under the influence of tin dioxide. *Nano-systems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(1): 110–116. DOI: <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-1-110-116>

17. Третьяков Ю. Д. *Неорганическая химия*. М.: Академия; 2007. 352 с.

18. Миттова И. Я., Лаврушина С. С., Лопатин С. И., Пиняева О. А., Тибилова Е. К., Термоокисление GaAs с участием сульфата титанила. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(5): 759–762.

19. *Атлас ИК спектров ортофосфатов*. М.: Наука; 1985. 235 с.

20. Hollinger G., Hughes G., Himpel F. J., Jordan J. L., Morar J. F. Early stages in the formation of the oxide-InP (100) interface. *Surface Science*. 1986;168: 617–625. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90892-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90892-7)

21. Wilmsen C. W., Kee R. W. The improvement of grown oxides for the surface protection of A^{III}B^V compounds. *Thin Solid Films*. 1978;51(1): 93–98. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(78\)90217-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(78)90217-1)

22. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Сладкопечев Б. В., Паршина А. С., Балашева Д. С. Роль $BiPO_4$ вводимого через газовую фазу, в процессе создания тонких пленок на поверхности InP. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(2): 215–224. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/759>

Информация об авторах

Миттова Ирина Яковлевна, д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6919-1683>.

Сладкопечев Борис Владимирович, к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0372-1941>.

Илясова Наталья Алексеевна, магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ilyasova_1997@mail.ru.

Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, доцент кафедры физики, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dontalex@mail.ru. ORCID iD 0000-0002- 3645-1626.

Тарасова Ольга Сергеевна, магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tarasova_os96@mail.ru. ORCID iD 0000-0003-1619-8755.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.