

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.943:546.881-31

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3534>

Активация роста пленок на фосфиде индия импульсной фотонной обработкой

Е. В. Томина^{1,2✉}, Б. В. Сладкопцев², Д. В. Сериков³, И. Я. Миттова²

¹Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозова, ул. Тимирязева, 8, Воронеж 394087, Российская Федерация

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

³Воронежский государственный технический университет, Московский пр.-т, 14, г. Воронеж, 394026, Российская Федерация

Аннотация

Фотонная активация различных физико-химических процессов излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (диапазон излучения 0.2-1.2 мкм) - одно из перспективных направлений материаловедческих исследований. Целью работы являлось установление влияния предокислительной импульсной фотонной обработки на процесс термоокислирования фосфида индия с наноразмерным слоем V_2O_5 на поверхности, состав и морфологию сформированных пленок.

Выявлен оптимальный режим предокислительной импульсной фотонной обработки магнетронно сформированных гетероструктур V_2O_5/InP с плотностью облучения 15 Дж/см². Методами лазерной и спектральной эллипсометрии установлено, что фотонная активация V_2O_5/InP перед термоокислированием способствует увеличению практически в 2 раза толщины формируемых пленок. Данные рентгенофазового анализа подтверждают интенсификацию процесса фосфатообразования. Методом атомно-силовой микроскопии выявлены морфологические характеристики пленок.

Предокислительная импульсная фотонная обработка с оптимальной плотностью облучения 15 Дж/см² активирует термическое окислирование гетероструктур V_2O_5/InP , что связывается с возникновением новых активных центров и ускорением перестройки химических связей в промежуточных комплексах катализатора V_2O_5 с компонентами полупроводника.

Ключевые слова: фосфид индия, оксид ванадия (V), тонкие плёнки, термическое окислирование, импульсная фотонная обработка

Благодарности: результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>. Исследование выполнено при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-29-11062 мк. Авторы выражают благодарность академику РАН В. М. Иевлеву за предоставление возможности и содействие в осуществлении импульсной фотонной обработки образцов.

Для цитирования: Томина Е. В., Сладкопцев Б. В., Сериков Д. В., Миттова И. Я., Активация роста пленок на фосфиде индия импульсной фотонной обработкой. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 432–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3534>

For citation: Tomina E. V., Sladkoptsev B. V., Serikov D. V., Mittova I. Ya. Activation of film growth on indium phosphide by pulsed photon treatment. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(1): 432–439. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3534>

✉ Томина Елена Викторовна, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

© Томина Е. В., Сладкопцев Б. В., Сериков Д. В., Миттова И. Я. 2021



1. Введение

Оксидирование бинарных полупроводников $A^{III}B^V$ имеет огромное значение в различных технологических контекстах, таких как создание оптоэлектронных устройств, солнечных элементов просветляющих покрытий и т.д. [1–5]. Термооксидирование InP может найти широкое применение в разработках дешевых и высокоэффективных фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучения [6], открывает новые подходы к формированию МОП-структур на основе этого полупроводника [7].

Оксиды *d*-металлов являются эффективными хемостимуляторами термического оксидирования полупроводников класса $A^{III}B^V$ [8, 9]. Из них наиболее перспективен оксид ванадия (V), поскольку, будучи нанесенным на поверхность полупроводника даже в малом количестве, – в виде наноразмерных островков – обеспечивает каталитический механизм термооксидирования фосфида индия [10].

Активация физико-химических процессов облучением электронами, ионами и светом широко используется для модификации приповерхностных слоев материалов. Одно из перспективных направлений – импульсная фотонная обработка (ИФО) излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (диапазон излучения 0.2–1.2 мкм) [11].

Целью работы являлось установление влияния преокислительной ИФО на процесс термооксидирования фосфида индия с наноразмерным слоем V_2O_5 на поверхности, состав и морфологию сформированных пленок.

2. Экспериментальная часть

В работе были использованы монокристаллические пластины фосфида индия (100), ФИЭ-1А, легированного оловом с концентрацией основных носителей заряда не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Подложки предварительно обрабатывались в смеси H_2SO_4 (92.80 %) : H_2O_2 (56%) : H_2O = 2 : 1 : 1 в течение 10 мин, затем промывались дистиллированной водой. Наноразмерные слои оксидохемостимулятора V_2O_5 (~30 нм) на поверхность InP наносили методом магнетронного распыления (вакуумная установка ионного распыления Covar II). Процесс создания гетероструктур осуществлялся в камере, вакуумированной до давления $2 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. В качестве исходного материала-мишени выступал металлический ванадий с чистотой 99.99 %, а в качестве источника ионов – газы $O_2 + Ar$ с чистотой 99.99 %.

Процесс термооксидирования (ТО) гетероструктур на основе InP проводили в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 при температуре 530 °С в течение 1–60 минут. Температурную регулировку обеспечивал блок ТРМ–10 с точностью ± 1 °С. Оксидирование проводили в потоке кислорода (объемная скорость потока 30 л/ч, линейная – 10 см/мин). В качестве эталона сравнения использовали фосфид индия, оксидированный без хемостимулятора в том же режиме.

Импульсную фотонную обработку образцов проводили на модернизированной установке УОЛП-1М, предназначенной для импульсного фотонного отжига полупроводниковых материалов. Нагрев осуществляли излучением трех газоразрядных ксеноновых ламп ИНП 16/250. Дозу излучения за один цикл обработки определяли временем отжига, которое регулировали в пределах 0.02–20 с, что соответствует 2–2000 единичных импульсов. Дозу излучения варьировали от 15 до 120 Дж/см².

Для определения толщин плёнок сформированных гетероструктур и пленок после ТО (ИФО) использовались методы лазерной эллипсометрии (ЛЭ, ЛЭФ-754) и спектральной эллипсометрии (СЭ, «Эллипс-1891»).

Для характеристики сформированных гетероструктур и тонких пленок на поверхности полупроводника использовался комплекс инструментальных методов: рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр ARL X'TRA, $CuK_{\alpha 1}$ с $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$); инфракрасная спектроскопия (ИКС, ИК-фурье спектрометр Vertex 70); атомно-силовая микроскопия (АСМ, сканирующий микроскоп Solver P47 Pro (NT-MDT) с кантилевером HA_NC Etalon); сканирующая туннельная микроскопия (СТМ, лабораторный нанотехнологический комплекс «Умка», разработанный на базе усовершенствованного сканирующего туннельного микроскопа модели «Умка-02-U»).

3. Результаты и обсуждение

В ряде работ [12–15] выявлено, что активирующий эффект ИФО проявляется в ускорении процессов диффузии, синтеза тонких пленок соединений, рекристаллизации; в снижении температурных порогов фазообразования, в повышении дисперсности синтезируемых структур, в образовании метастабильных фаз, в нанокристаллизации аморфных металлических сплавов, приводящей к увеличению микротвердости при сохранении пластичности.

С целью выбора оптимального режима ИФО гетероструктур V_2O_5/InP была подготовлена партия образцов, импульсная фотонная обработка которых осуществлялась при различных плотностях облучения 15, 30, 50, 60 и 90 Дж/см². В процессе оптимизации воздействия ИФО было установлено, что использование режимов с дозой облучения более 50 Дж/см² приводит к деградации поверхности гетероструктуры вплоть до её полного разрушения. Выяснилось, что оптимальной для целей данной работы можно считать плотность облучения 15 Дж/см², когда имеет место наиболее интенсивный рост пленки без деградации гетероструктуры.

На рис. 1 и в табл. 1 представлены значения толщин пленок, сформированных термическим оксидированием фосфида индия (собственное оксидирование, эталон), термооксидированием гетероструктуры V_2O_5/InP без ИФО и с предокислительной импульсной фотонной обработкой в оптимальном режиме.

Применение модели Коши при интерпретации данных спектральной эллипсометрии подтверждается хорошей сходимостью (особенно в области длин волн более 500 нм) расчетных и экспериментальных спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ (рис. 2).

Ранее нами установлено [8, 16], что термооксидирование InP с магнетронно нанесенным

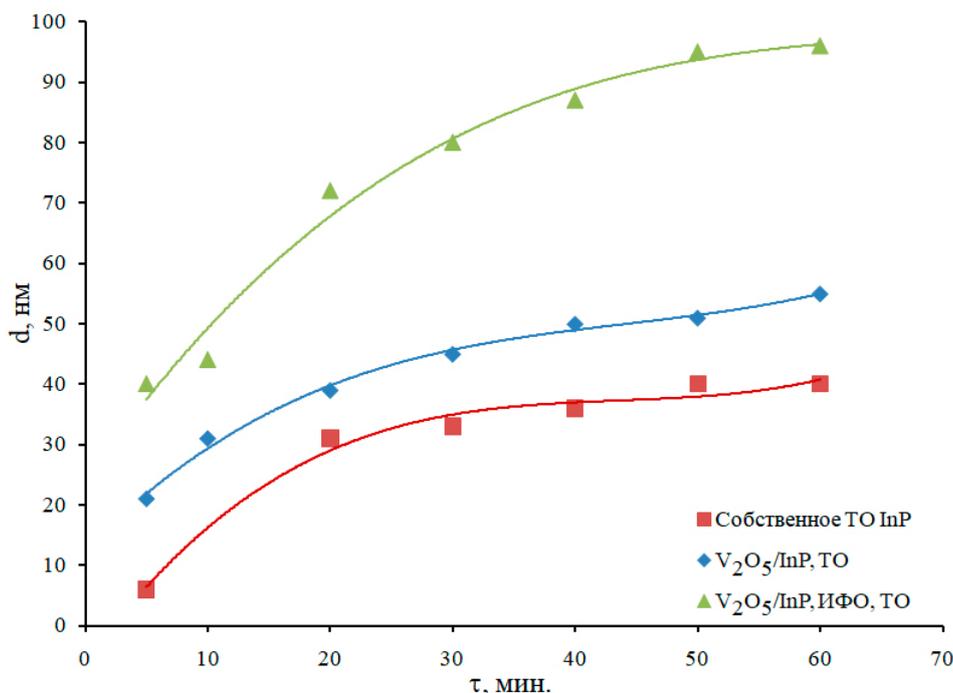


Рис. 1. Кинетические кривые собственного термооксидирования InP и гетероструктур V_2O_5/InP , без ИФО и прошедших ИФО в течение 0.2 с. Температура оксидирования 530 °С

Таблица 1. Толщины пленок, сформированных термооксидированием InP (эталон) и гетероструктур V_2O_5/InP без и с предокислительной ИФО. Температура оксидирования 530 °С

Время оксидирования, мин	Толщина пленок d , нм		
	Собственное ТО InP	V_2O_5/InP , ТО при 530 °С, без ИФО	V_2O_5/InP , ИФО 15 Дж/см ² и ТО при 530 °С
5	6	20	39
10	25	32	44
20	31	39	72
30	33	44	80
40	36	49	86
50	39	50	94
60	39	52	96

наноразмерным слоем V_2O_5 (25 нм) осуществляется по каталитическому механизму за счет циклической регенерации V_2O_5 (переход ванадия из степени окисления +5 (V_2O_5) в +4 (VO_2) и обратно). Нами предлагается следующая «фазовая» эволюция магнетронно сформированных гетероструктур V_2O_5/InP в процессе их термоокисления (рис. 3).

На начальном этапе окисления в результате хемостимулирующего воздействия V_2O_5 , протекающего по каталитическому типу, происходит резкое нарастание концентраций

оксидов In_2O_3 и P_2O_5 . В отличие от оксидов-транзисторов (например, NiO), расходующихся в процессе окисления, для V_2O_5 на протяжении всего процесса осуществляется циклическая регенерация V_2O_5 . Этот переход согласно [17] быстро и с малыми энергетическими затратами реализуется через промежуточные оксиды ванадия V_3O_7 , V_4O_9 , идентифицированные в формирующихся пленках методом РФА. Таким образом, хемостимулирующее воздействие пентаоксида ванадия, заключающееся в интенсивном окислении компонентов полупроводника по ката-

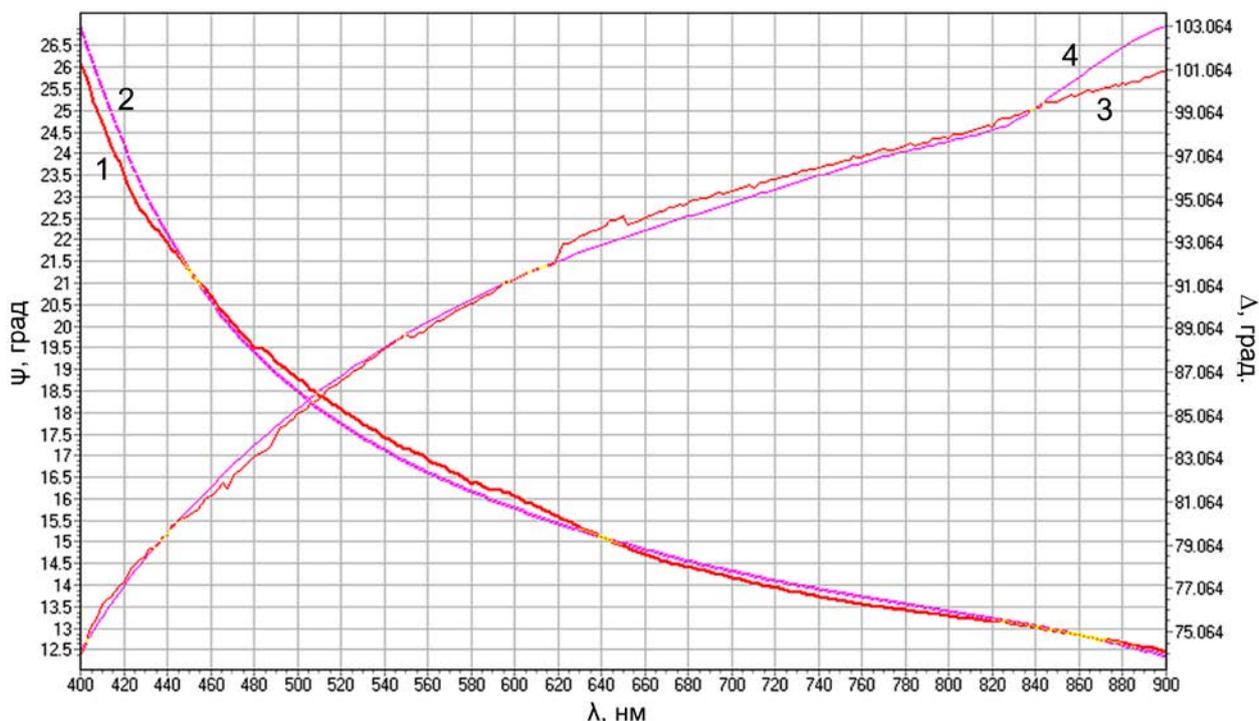


Рис. 2. Спектры эллипсометрических параметров ψ (1, 2) и Δ (3, 4) для образца V_2O_5/InP после предварительной ИФО в режиме 15 Дж/см² и ТО в режиме 530 °С, 60 мин (1, 3 – измеренные, 2, 4 – рассчитанные по модели Коши)

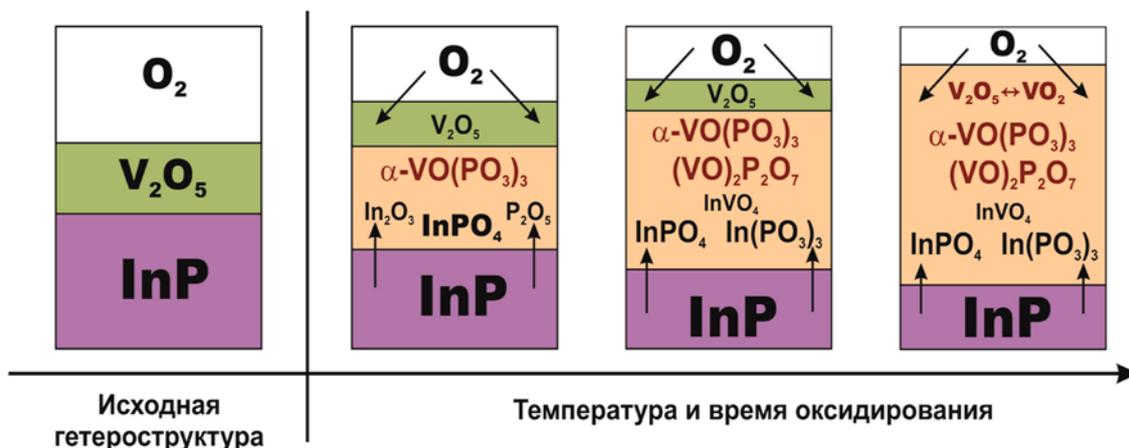


Рис. 3. Схема эволюции гетероструктур V_2O_5/InP в процессе термического окисления

литическому типу, сохраняется на протяжении всего процесса термоокисидирования. Быстрое нарастание концентрации оксидов A^{III} и B^V приводит к интенсивному развитию вторичных взаимодействий в системе с образованием фосфата индия, ярко выраженных вследствие большой кислотно-основной разницы между оксидами A_2O_3 и B_2O_5 . В силу химической природы оксида ванадия (V), учитывая изоструктурность ванадат-ионов с фосфат-ионами, ванадий в виде ванадата включается в формирующийся фосфатный (в виде $InVO_4$) каркас пленок. За счет электронной конфигурации V и ковалентного типа химических связей ванадия с кислородом, в пленках на фосфиде индия металл присутствует и в виде фосфатов ванадила $VO(PO_3)_3$ и $(VO)_2P_2O_7$, что объясняется выраженной кислотностью оксида фосфора.

Согласно [17–19] стадийный окислительно-восстановительный механизм каталитического окисления при высоких температурах характерен для большинства реакций, где в качестве катализаторов выступают оксиды переходных металлов, поскольку скорости восстановления и реокисления катализатора достаточно велики. При других условиях катализа, например, при изменении температуры, возможен переход от стадийного к ассоциативному механизму, когда происходит одновременное взаимодействие кислорода и окисляемого реагента [17, 19]. Установленное методами РФА и ИКС одновременное наличие в формирующихся в процессе окисидирования гетероструктур V_2O_5/InP пленках оксидов ванадия в степени окисления +5 и +4 является аргументом в пользу стадийного механизма окисидирования. Однако согласно классическим представлениям [20] каталитические реакции, при протекании которых образованию активированного комплекса предшествует разрыв связей в исходном реагенте (диссоциативный механизм), обладают высокими значениями энергии активации, хотя и меньшими по сравнению с некаталитической реакцией. Низкие значения энергии активации характерны для каталитических реакций, протекающих через активированный комплекс, включающий одновременно частицы обоих реагентов и активный центр катализатора (синхронный механизм). Для гетероструктур V_2O_5/InP жесткий метод создания (магнетронное распыление, электровзрыв проводника) «навязывает» формирование интерфейсных промежуточных комплексов катализатора V_2O_5 с компонентами

полупроводника уже в процессе синтеза, то есть ослабление связи In-P и начало формирования связей In-O и P-O осуществляются одновременно. С учетом низких значений ЭЭА процесса термоокисидирования V_2O_5/InP , неклассических объектов исследования (твердые реагент и катализатор, наноразмерное состояние катализатора) можно говорить о трансформации этих промежуточных комплексов по механизму ассоциативного замещения активированными формами кислорода.

Предокислительная ИФО гетероструктур V_2O_5/InP практически в 2 раза увеличивает толщину формируемых при термоокисидировании пленок. Согласно [21] активация ИФО различных физико-химических процессов осуществляется преимущественно за счет превышения некоторой критической скорости нагрева и атермических процессов, инициируемых взаимодействием светового потока с веществом. Эффект импульсной фотонной активации процесса термоокисидирования может быть вызван увеличением количества активных центров, на которых формируются интерфейсные промежуточные комплексы катализатора V_2O_5 с компонентами полупроводника, причем, возможно, иной химической природы. Кроме того, значительное энергетическое воздействие на гетероструктуру существенно облегчает перестройку химических связей в промежуточных комплексах при окисидировании и ускоряет образование оксидов индия и фосфора, а, следовательно, и разнообразных фосфатов. Данные РФА пленки, сформированной термоокисидированием гетероструктуры V_2O_5/InP с предварительной ИФО ($E = 15 \text{ Дж/см}^2$), свидетельствуют о формировании ярко выраженного фосфатно-ванадатного каркаса в процессе окисидирования (рис. 4).

Предокислительная ИФО гетероструктур V_2O_5/InP влияет на морфологические характеристики сформированных термическим окисидированием пленок. Так, поверхность пленки, синтезированной окисидированием V_2O_5/InP в режиме $530 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 мин с предварительной ИФО ($E = 15 \text{ Дж/см}^2$) является гладкой, без выраженной зернистой структуры (рис. 5а). Перепад высоты рельефа не превышает 7 нм, среднеарифметическая шероховатость S_a составляет 0.4 нм, среднеквадратичная $S_q - 0.6 \text{ нм}$. Высокую гладкость этих пленок подтверждают и данные СТМ (рис. 5б). Градиент высот не превышает 10 нм.

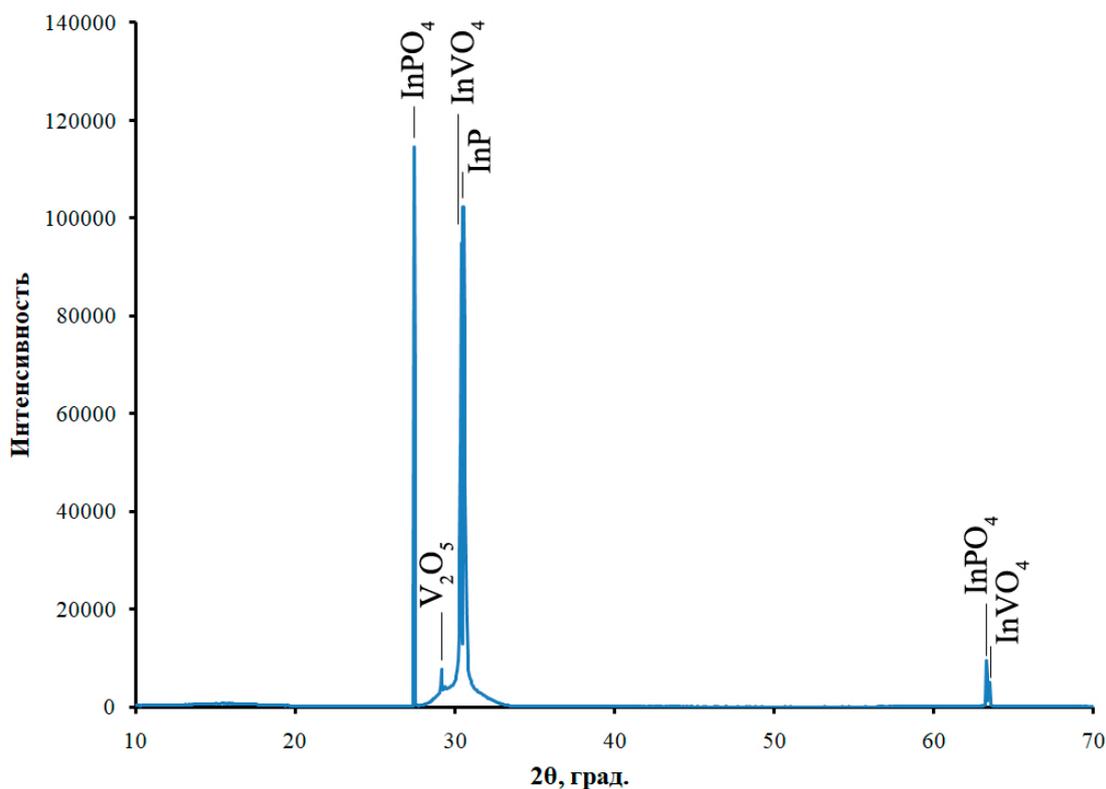


Рис. 4. Дифрактограмма образца V_2O_5/InP , прошедшего предварительную ИФО в режиме 15 Дж/см^2 и последующую ТО в режиме $530 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 мин

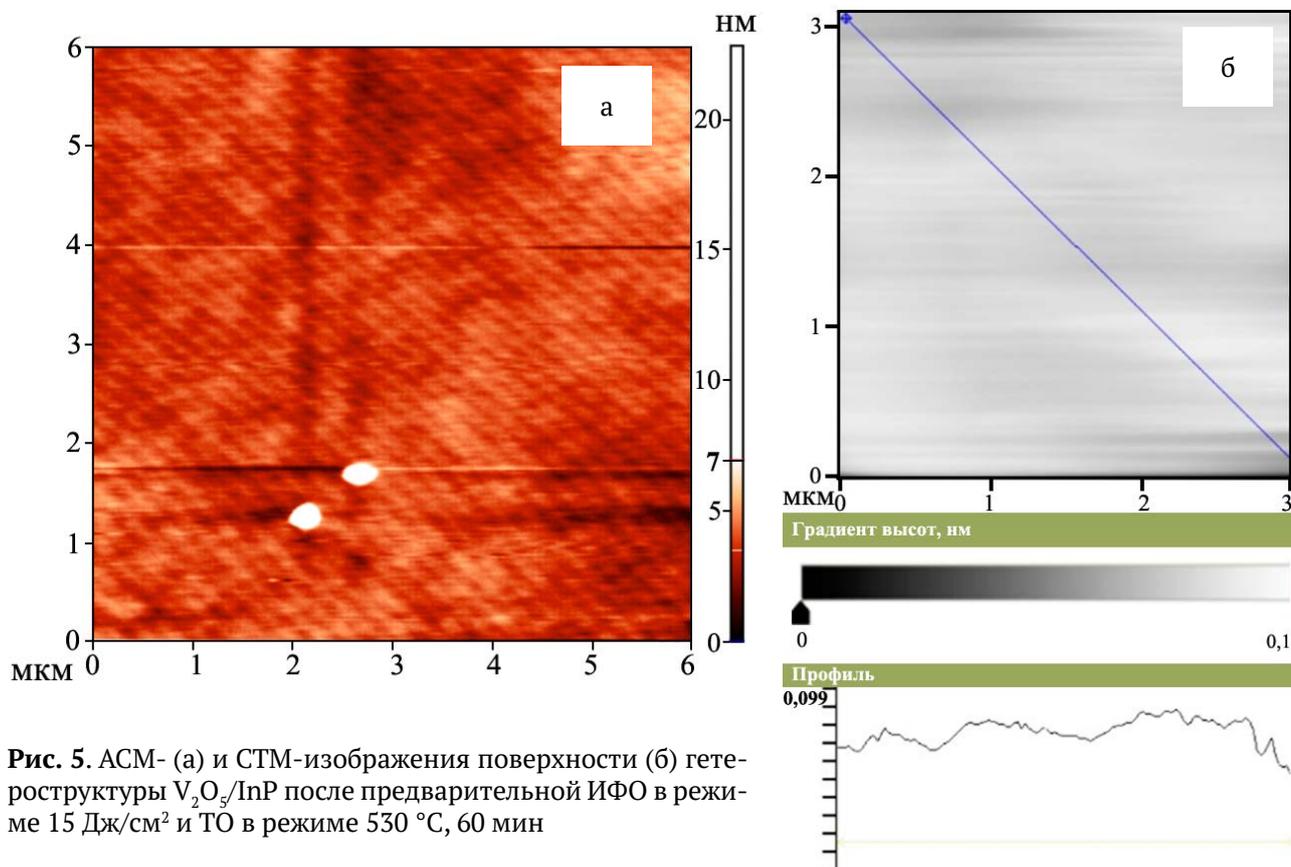


Рис. 5. АСМ- (а) и СТМ-изображения поверхности (б) гетероструктуры V_2O_5/InP после предварительной ИФО в режиме 15 Дж/см^2 и ТО в режиме $530 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 мин

4. Заключение

Предокислительная ИФО с оптимальной плотностью облучения 15 Дж/см² активирует термическое оксидирование гетероструктур V₂O₅/InP, приводя к увеличению толщины формируемых пленок практически в два раза. Эффект ИФО связывается с возникновением новых активных центров, на которых формируются промежуточные комплексы катализатора V₂O₅ с компонентами полупроводника и ускорением трансформации химических связей в этих комплексах с образованием оксидов индия и фосфора. Предварительная ИФО способствует росту пленок с гладкой поверхностью, среднеарифметическая шероховатость S_a составляет 0.4 нм.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

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. 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>
2. Sheng S. Li. *Semiconductor physical electronics*. New York: Springer-Verlag; 2006. 708 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-37766-2>
3. Arbiol J., Xiong Q. *Semiconductor nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier Ltd.; 2015. 554 p.
4. Ahmad S. R., Cartwright M. *Laser ignition of energetic materials*. John Wiley & Sons Ltd; 2015. 425 p.
5. Ünlü H., Horing N. J. M., Dabowski J. *Low-dimensional and nanostructured materials and devices*. Springer Science LCC; 2015. 674 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25340-4>
6. 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://elibrary.ru/item.asp?id=20326195>
7. Исаков Д. С., Коробов П. П., Хабибуллин И. М., Валухов Д. П. Исследование взаимодействия кислорода с поверхностью (110) A³B⁵. *Вестник Северо-Кавказского федерального университета*. 2010;(2): 40–45. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15004240>
8. Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопцевцев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третяков Н. Н. Термическое оксидирование как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках A^{III}B^V: хемостимулирующее воздействие оксидов металлов: обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 184–203. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/522>
9. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Хорохордина А. О. Твердофазные процессы при термическом окислении GaAs с поверхностью, модифицированной ванадием. *Неорганические материалы*. 2004;40(5): 519–523. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17656919>
10. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Сладкопцевцев Б. В. Синтез и каталитические свойства nanoостровков V₂O₅, полученных электровзрывным методом на поверхности кристаллов InP. *Неорганические материалы*. 2010;46(4): 441–446. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13724729>
11. Иевлев В. М., Тураева Т. Л., Латышев А. Н., Синельников А. А., Селиванов В. Н. Влияние фотонного облучения на процесс рекристаллизации тонких металлических пленок. *Физика металлов и металловедение*. 2007;103(1): 61–66. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9446619>
12. Иевлев В. М., Ильин В. С., Куцев С. Б., Солдатенко С. А., Лукин А. Н., Белоногов Е. К. Синтез наноструктурированных пленок SiC при импульсной фотонной обработке Si в углеродсодержащей среде. *Поверхность. Рентгеновская, синхротронная и нейтронные исследования*. 2009;(10): 48–53. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12902276>
13. Иевлев В. М., Канькин С. В., Куцев С. Б., Синельников А. А., Солдатенко С. А. Синтез пленок рутила, активируемый фотонной обработкой. *Физика и химия обработки материалов*. 2011;(4): 5–9. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16757064>
14. Вавилова В. В., Иевлев В. М., Калинин Ю. Е., Куцев С. Б., Даринский Б. М., Палий Н. А., Показаньева С. А., Юдин Л. Ю. Действие импульсного фотонного облучения на образование нанокристаллической структуры в аморфных сплавах Fe-P-Nb. *Металлы*. 2011;(3): 85–92. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17269163>
15. Герасименко Ю. В., Логачева В. А., Бабушкина Е. В., Ховив А. М. Структура и оптические свойства пленок диоксида титана, легированных лантаном. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010;12(4): 348–354. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/1132/1214>
16. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Сладкопцевцев Б. В. Каталитическое действие вана-

дия и его оксида (V) в процессах оксидирования полупроводников $A^{III}B^V$. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012;3(2): 116–138. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17881315>

17. Крылов О. В. *Гетерогенный катализ*. М.: Академкнига; 2004. 679 с.

18. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. *Химия каталитических процессов*. М.: Мир; 1981. 551 с.

19. Крылов О. В., Киселев В. Ф. *Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах*. М.: Химия; 1981. 286 с.

20. *Физическая химия*: в 2-х кн. / под ред. К. С. Краснова. – Кн. 1: Строение вещества. Термодинамика. М.: Высш. шк.; 2001. 318 с.

21. John T. Yates Jr. Photochemistry on TiO_2 : Mechanisms behind the surface chemistry. *Surface Science*. 2009;603(10): 1605–1612. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2008.11.052>

Информация об авторах

Томина Елена Викторовна, д. х. н., доцент, зав. кафедрой химии, Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г. Ф. Морозо-

ва, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tomina-e-v@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>.

Сладкопевцев 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>.

Дмитрий Владимирович Сериков, инженер-исследователь кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dmitriy.tut@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0464-3500>.

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>.

Поступила в редакцию 06.06.2021; одобрена после рецензирования 25.06.2021; принята к публикации 15.07.2021; опубликована онлайн 25.09.2021.