

РОЛЬ BiPO_4 , ВВОДИМОГО ЧЕРЕЗ ГАЗОВУЮ ФАЗУ, В ПРОЦЕССЕ СОЗДАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ InP

© 2019 В. Ф. Кострюков✉, И. Я. Миттова, Б. В. Сладкопеев, А. С. Паршина, Д. С. Балашева

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

Аннотация. Исследованием термоокисидирования фосфида индия под воздействием фосфата висмута, вводимого через газовую фазу, установлено ускоряющее воздействие фосфата висмута на процесс формирования пленок. Величина ускорения составляет от 1.5 до 2 раз, и максимальный прирост пленки достигается в первые 10 мин окисидирования. Определяющим процессом является образование фосфата индия за счет вторичного взаимодействия оксидных форм компонентов подложки, лимитируемое диффузией оксидов в твердой фазе. Методами инфракрасной спектроскопии, локального рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа установлен состав пленок на поверхности InP , основными компонентами которого являются различные фосфаты индия.

Ключевые слова: фосфид индия, термоокисидирование, хемостимулятор, наноразмерные пленки, гетероструктуры, фосфат висмута.

ВВЕДЕНИЕ

При производстве приборов на основе фосфида индия одной из наиболее важных задач является создание на поверхности полупроводника высококачественных диэлектрических пленок.

Собственное термическое окисидирование фосфида индия не решает основной задачи, поскольку скорости роста пленок невысоки, а главное – они содержат недоокисленный индий, что обуславливает их омическую проводимость и делает непригодными для использования в качестве пассивирующих и изолирующих покрытий [1–3].

Существуют различные способы создания по поверхности полупроводников тонких функциональных покрытий: магнетронное и вакуум-термическое испарение [4–7], анодное и плазменное окисидирование [8, 9], золь-гель методы [10, 11], молекулярно-лучевая эпитаксия [12, 13].

Одним из методов увеличения скорости роста тонких пленок на поверхности фосфида индия и улучшения их свойств является хемостимулированное термоокисидирование. Оно заключается во введении в окислительную атмосферу определенных, специально подобранных соедине-

ний, которые, меняя кинетику и механизм процесса, приводят как к ускорению процесса роста, так и к улучшению свойств синтезированных пленок. Установленные при этом закономерности обобщены в работах [14, 15].

В данной работе в качестве такого соединения выступает фосфат висмута, вводимый через газовую фазу. Использование BiPO_4 должно решить основные задачи термоокисидирования InP за счет воздействия на процесс как катионной, так и анионной составляющей. Катионная составляющая способна к транзитной передаче кислорода компонентам полупроводника, что должно обеспечить ускоренный рост пленки на поверхности InP , а анионная составляющая (фосфатные фрагменты) может выполнять функции модификатора, способствуя улучшенному фосфатообразованию в пленке, связыванию индия и, как следствие, улучшению свойств.

Целью работы явилось установление влияния вводимого через газовую фазу BiPO_4 на процесс термоокисидирования InP и определение состава сформированных пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез фосфата висмута проводился по следующей методике [16]: рассчитанные количества $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяли в неболь-

✉ Кострюков Виктор Федорович, e-mail: vc@chem.vsu.ru

шом количестве подкисленной азотной кислотой дистиллированной воды. Затем по каплям добавляли воду до выпадения микрокристаллов BiPO_4 . Микрокристаллы фосфата висмута отделяли от раствора и высушивали в сушильном шкафу при 100°C для удаления остатков влаги.

В качестве объектов оксидирования выступали пластины фосфида индия (ФИЭО, ориентации $\langle 100 \rangle$ с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ и собственным n -типом проводимости). Оксидирование InP проводили в горизонтальном кварцевом реакторе диаметром 30 мм печи МТП-2М-50-500 при температурах 475, 500, 530 и 550°C , за время 10, 20, 30, 40, 50, 60 min при постоянном токе кислорода 30 л/ч. Перед термооксидированием пластины InP подвергали предварительной обработке травителем состава H_2SO_4 (ХЧ ГОСТ-4204-77, 92.80%) : H_2O_2 (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56 %) : $\text{H}_2\text{O} = 2:1:1$. Время травления составляло 10 min, после чего пластины многократно промывались в дистиллированной воде и высушивались на воздухе. Постоянство температуры в реакторе обеспечивали измерителем и регулятором ТРМ-10 ($\pm 1^\circ\text{C}$). Фосфат висмута находился в специальном кварцевом контейнере, крышкой которого служил образец InP. Расстояние от поверхности фосфата висмута до поверхности полупроводниковой пластины составляло 10 мм и было постоянным для всех режимов термооксидирования. Эталонным экспериментом служило термооксидирование фосфида индия без использования хемостимулятора (собственное термооксидирование). Толщину образовавшихся оксидных пленок определяли на лазерном эллипсомере ЛЭФ-754 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) с абсолютной погрешностью $\pm 1 \text{ nm}$.

Обработку полученных результатов проводили с использованием степенного уравнения $d = (k \cdot \tau)^n$, где d – толщина пленки, nm, τ – время оксидирования, min, k – константа скорости процесса, $\text{nm}^{1/n} \cdot \text{min}^{-1}$, n – формально-кинетический параметр [3].

Состав сформированных на поверхности InP пленок устанавливали методами ИКС [17, 18] (инфракрасная спектроскопия, спектрофотометр Vertex 70), ЛРСМА [19] (локальный рентгеноспектральный микроанализ, JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker). Для подтверждения того, что синтезированные кристаллы представляли собой именно фосфат висмута, а также для исследования фазового состава пленок на поверхности InP был

использован метод РФА [20, 21] (рентгенофазовый анализ, Termo-scientific ARL X'tra).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты расшифровки дифрактограммы синтезированного порошка BiPO_4 . Из полученных данных следует, что набор межплоскостных состояний соответствует фазе BiPO_4 . Примесей в значимых количествах не зафиксировано.

Результаты термооксидирования InP под воздействием хемостимулятора-модификатора BiPO_4 , вводимого через газовую фазу, представлены на рис. 1. Анализируя график зависимости толщины от времени (рис. 1), можно констатировать, что общая тенденция заключается в быстром росте пленки в первые 10 минут термооксидирования. Затем процесс замедляется в сравнении с первыми минутами оксидирования, и на конечном этапе (после 40 min термооксидирования) кривые практически выходят на «плато».

Значения величины ускорения роста пленок под воздействием BiPO_4 по сравнению с эталонным (собственное оксидирование) рассчитывали как отношение толщины пленки на поверхности InP в результате хемостимулированного термооксидирования к толщине пленки при собственном оксидировании при одинаковом времени.

Полученные при всех температурах зависимости (рис. 2) свидетельствуют об увеличении скорости роста оксидной пленки под воздействием BiPO_4 по сравнению с собственным оксидированием InP. Для температуры 475°C , за первые 10 min. величина ускорения составляет 1.5 раза; для температур 500 и 530°C – 2 раза. На развитой же стадии процесса ускорение снижается. При этом прослеживается четкое увеличе-

Таблица 1. Идентифицированные методом РФА фазы для синтезированного порошка BiPO_4
[Table 1. XRD-identified phases for synthesized BiPO_4 powder]

Межплоскостное расстояние, d_{hkl} [The interplanar spacind, d_{hkl}]	Определяемая фаза [Determined phase]
4.421	BiPO_4
3.564	BiPO_4
3.202	BiPO_4
2.863	BiPO_4
2.124	BiPO_4

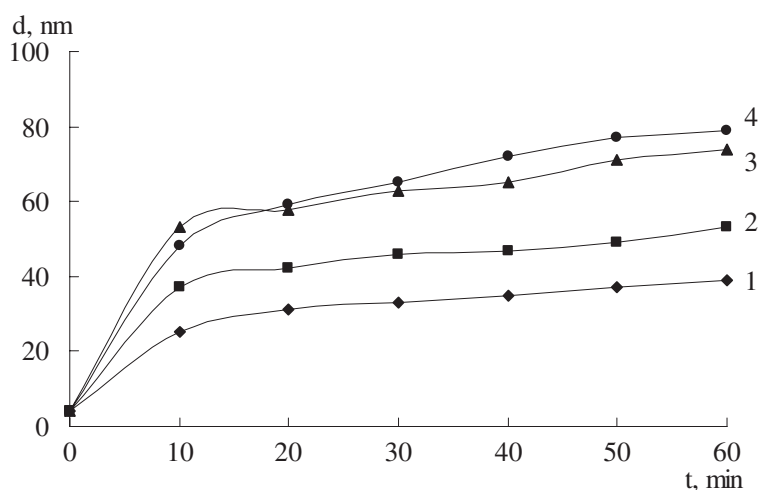


Рис. 1. Кинетические кривые термического оксидирования InP под воздействием BiPO_4 , вводимого через газовую фазу при температурах 475, 500, 530 и 550 °C
[Fig. 1 Kinetic curves of thermal oxidation of InP under the influence of introduced through the gas phase BiPO_4 at temperatures of 475, 500, 530 and 550 °C]

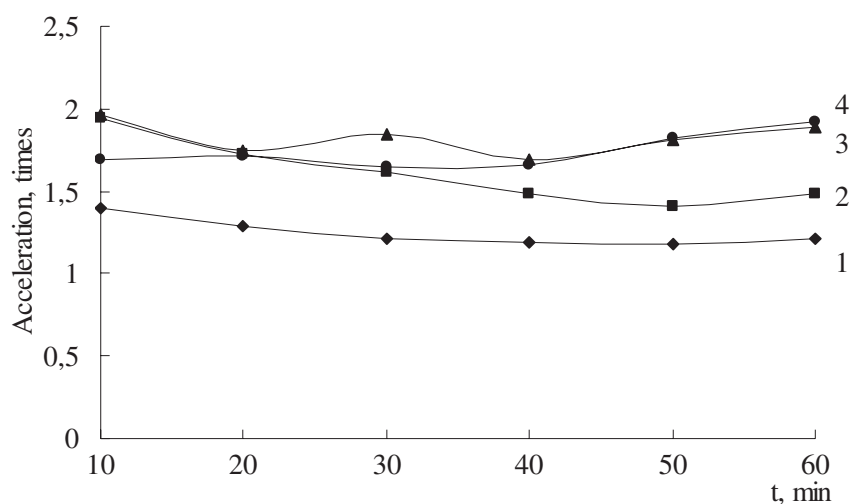


Рис. 2. Зависимости ускорения роста оксидной пленки при 475, 500, 530 и 550 °C от времени термического оксидирования InP под воздействием вводимого через газовую фазу BiPO_4 в сравнении с собственным термооксидированием
[Fig. 2. Dependence of the growth acceleration of the oxide film at 475, 500, 530 and 550 °C on the thermal oxidation time of InP under the influence of introduced through the gas phase BiPO_4 in comparison with its]

ние ее с ростом температуры термооксидирования. Зависимость для 550 °C существенно отличается от остальных. При этой температуре рост пленки происходит достаточно интенсивно во всем временном интервале, и величина ускорения возрастает от 1.6 до 1.8 раза.

Таким образом, использование BiPO_4 в качестве хемостимулятора-модификатора, вводимого через газовую фазу, оказывает ускоряющее действие на процесс термического оксидирования

InP. Для всех исследуемых температур имеет место увеличение толщины растущей пленки, основная часть которой формируется в первые 10 минут оксидирования.

Полученные кинетические зависимости (рис. 1) линеаризуются с использованием степенного уравнения [3], что позволяет построить аррениусовскую зависимость для усредненных констант скорости процесса термооксидирования InP под воздействием BiPO_4 (рис. 3).

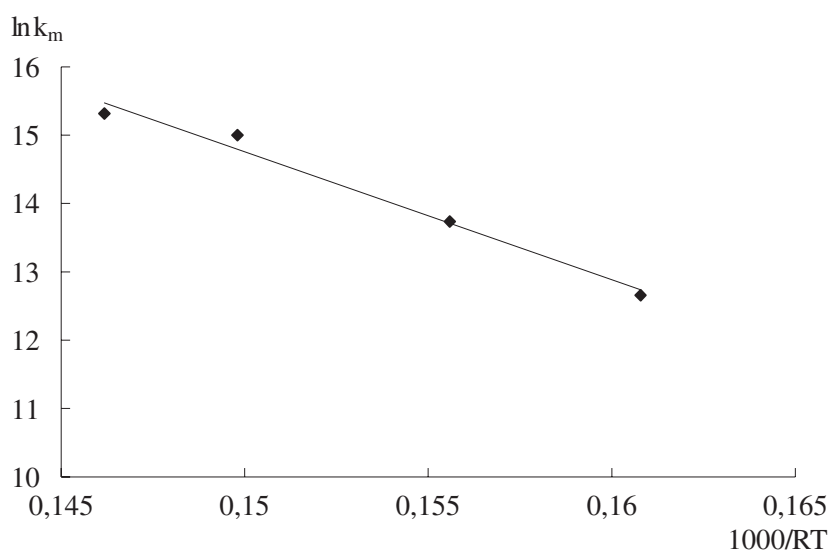


Рис. 3. Аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса термоокисидирования InP под воздействием BiPO_4
[Fig. 3. Arrhenius dependence of the averaged rate constant of the InP thermo-oxidation process under the influence of BiPO_4]

На основании полученных зависимостей были рассчитаны n_{cp} и ЭЭА (эффективная энергия активации), которые приведены в табл. 2. Там же, для сравнения, приведены аналогичные величины для собственного термоокисидирования InP.

Рассчитанное значение $n_{cp} = 0.22$ значительно меньше 0.5, что свидетельствует о том, что в интервале температур 475–550 °С определяющим процессом является твердофазная реакция, лимитируемая диффузией в твердой фазе. Значение ЭЭА, равное 188 kJ/mol, также типично для реакции твердое-твердое без каталитического

эффекта. Таким образом, при термоокисидировании InP под воздействием фосфата висмута, вводимого из газовой фазы, происходит смена механизма процесса с собственного термоокисидирования на хемостимулированное, что и обеспечивает ускоренное формирование пленки на поверхности полупроводника (рис. 3). На начальном этапе процесса осуществляется интенсивное транзитное взаимодействие катионной составляющей хемостимулятора (висмут) и наблюдается основной прирост пленки на поверхности InP. Висмут, как и оксид висмута, появляется в системе в ходе испарения, поскольку

Таблица 2. Кинетические параметры процессов собственного термоокисидирования InP и под воздействием BiPO_4 , вводимого через газовую фазу

[Table 2. Kinetic parameters of processes of own thermal oxidation of InP and under the influence of introduced through the gas phase BiPO_4]

Образец [Sample]	Параметры окисидирования [Oxidation conditions]		$n \pm \Delta n, \text{nm}^{1/n} \text{min}^{-1}$	ЭЭА, кДж/моль [EEA, kJ/mol]
	$T, ^\circ\text{C}$	$\ln k_{cp}$		
InP + BiPO_4	475	12.058	0.24 ± 0.01	188
	500	14.242	0.19 ± 0.01	
	530	15.807	0.19 ± 0.01	
	550	14.434	0.28 ± 0.01	
	$n_{cp} [n_{aver}]$		0.22 ± 0.01	
InP (эталон) [InP (reference)]	$n_s [n_r]$		0.48 ± 0.02	273

пар над BiPO_4 , по данным [22] представляет собой сложную смесь BiPO_3 , $\text{Bi}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$, BiPO_4 , BiO , оксидов фосфора и атомарного висмута. На развитой же стадии процесса преобладающими становятся твердофазные процессы (в которых должна участвовать фосфатная группа) и прирост пленки замедляется.

С целью установления качественного и количественного состава полученных на поверхности InP тонких пленок, они были исследованы такими взаимодополняющими методами, как ИКС, ЛРСМА, РФА.

Результаты расшифровки данных ИКС представлены в табл. 3. При расшифровке спектров принималось во внимание, что наличие хотя бы нескольких минимумов из целого ряда, отвечающего тому или иному соединению в выбранном диапазоне частот, позволяет с достаточной достоверностью говорить о наличии этого соединения в исследуемом образце.

В состав пленок входят: In_2O_3 ($\nu = 750, 565 \text{ cm}^{-1}$) и фосфаты индия – InPO_4 ($\nu = 500, 541, 1080, 980 \text{ cm}^{-1}$), $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ ($\nu = 1025, 1242 \text{ cm}^{-1}$), а также присутствует фон подложки. Качественно состав слоев не меняется при термоокислитель-

нии при разных температурах, что не исключает изменения количественного соотношения идентифицированных соединений. Увеличение температуры до $530 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к появлению метафосфата индия $\text{In}(\text{PO}_3)_3$ ($\nu = 1025, 1242 \text{ cm}^{-1}$). При этом интенсивность пиков, отвечающих соединениям InPO_4 , $\text{In}(\text{PO}_3)_3$, заметно увеличивается с ростом температуры, в то время как для In_2O_3 , пики сглаживаются, что свидетельствует о трансформации одних фаз в другие и развитии твердофазных превращений на участках кинетических кривых, соответствующих «плато» при больших временах окислительного процесса. Полосы, отвечающие связи $\text{Bi}-\text{O}$, обнаружены не были, что может говорить о незначительном содержании висмута в пленке.

Метод ЛРСМА позволяет количественно установить элементный состав исследуемых образцов. Полученные данные, отвечающие параметрам окислительного процесса, аналогичным приведенным выше, представлены в табл. 4. Содержание кислорода в пленке определялось как разность между 100 % и суммарным содержанием индия и фосфора. Результаты ЛРСМА подтверждают данные ИКС, согласно которым основными эле-

Таблица 3. Результаты ИКС пленок на поверхности InP , полученных под воздействием BiPO_4 , вводимого через газовую фазу

[Table 3. The results of IR spectroscopy on the surface of InP , obtained under the influence of introduced through the gas phase BiPO_4]

Режим окислительных условий [Oxidation conditions]	Полоса поглощения, cm^{-1} [Absorption band, cm^{-1}]	Соединение [Compound]
500 °C, 60 min.	430, 440, 620, 630	InP
	541, 980	InPO_4
	565, 750	In_2O_3
530 °C, 60 min.	430, 500, 620	InP
	500, 541, 980, 1080	InPO_4
	1025, 1242	$\text{In}(\text{PO}_3)_3$
	750	In_2O_3

Таблица 4. Элементный состав пленки на поверхности InP после термоокислительного процесса под воздействием BiPO_4 при различных температурах в течение 60 мин

[Table 4. The elemental composition of the film on the InP surface after thermal oxidation under the influence of BiPO_4 at various temperatures for 60 min]

Температура окислительного процесса, °C [Oxidation temperature, °C]	Элементный состав пленок [The elemental composition of the films]		
	In, ат. % [In, at. %]	P, ат. % [P, at. %]	O, ат. % [O, at. %]
500	36.07	14.57	49.36
530	32.22	16.71	51.07

ментами, входящими в состав пленки, являются In, P и O. При этом необходимо отметить следующее: содержание в пленках фосфора меньше содержания индия, что, по всей видимости, связано с его испарением в виде оксида в процессе термоокисидирования. С ростом температуры содержание в пленках фосфора и кислорода увеличивается, что говорит об интенсификации процессов фосфатообразования и коррелирует с данными ИКС.

Анализ синтезированных при 500 и 530 °C в течение 60 min пленок методом РФА показал наличие в них и висмутсодержащих фаз. Расшифровка дифрактограмм приведена в табл. 5. Данные РФА, касающиеся основных фаз в пленках, подтверждают в общих чертах результаты ИКС. Помимо межплоскостных расстояний, отвечающих подложке (InP), были обнаружены рефлексы оксида индия и различных фосфатов индия (табл. 5). При этом с ростом температуры фаза In_2O_3 перестает определяться, а разнообразие фосфатов индия увеличивается (табл. 5), что подтверждает результаты кинетических исследований и соответствует расходу оксида индия в ходе вторичных твердофазных процессов в пленке без существенного прироста ее толщины. Самым интересным результатом РФА является обнаружение в пленках пиков, хоть и незначительной интенсивности, отвечающих фазам, содержащим висмут, причем различного состава – $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$, BiPO_4 . Этот результат в определенной мере противоречит данным ЛРСМА и ИКС,

но может быть связан с неравномерностью распределения висмута в растущей на поверхности InP пленке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, хемостимулированное термоокисидирование InP под воздействием фосфата висмута, вводимого через газовую фазу, оказывается практически в 2 раза эффективнее собственного. Установлен транзитный механизм действия BiPO_4 , определяющим процессом которого является образование фосфатов индия и частично висмута за счет вторичного взаимодействия оксидных форм компонентов подложки, лимитируемого диффузией оксидов в твердой фазе, о чем свидетельствуют значения n_{cp} (0.22) и ЭЭА (188 kJ/mol). Данные РФА указывают на то, что фосфат висмута может играть роль модификатора состава, а значит, и свойств пленки.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

БЛАГОДАРНОСТИ

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

Таблица 5. Идентифицированные фазы для пленок, сформированных при термоокисидировании InP под воздействием BiPO_4 в различных температурных режимах за время 60 мин

[Table 5. Identified phases for films formed by InP thermo-oxidation under the influence of BiPO_4 at various temperatures for 60 min]

Температура окисидирования, °C [Oxidation temperature, °C]	Межплоскостное расстояние, d_{hkl} [The interplanar spacing, d_{hkl}]	Определяемая фаза [Determined phase]
500	1.467, 2.938, 2.07	InP
	3.688, 4.372	InPO_4
	3.731, 4.606	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$
	1.473	BiPO_4
	1.825, 2.926	In_2O_3
530	1.466, 2.07, 2.934	InP
	1.409	$\text{In}_3(\text{PO}_4)_2$
	4.365, 4.611	BiPO_4
	3.691, 4.372	InPO_4
	4.606	$\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wager J. F., Wilmsen C. W. Thermal oxidation of InP // *J. Appl. Phys.*, 1980, v. 51(1), pp. 812–814. DOI: 10.1063/1.327302
2. Yamaguchi M., Ando K. Thermal oxidation of InP and properties of oxide film // *J. Appl. Phys.*, 1980, v. 5(9), pp. 5007–5012. DOI: 10.1063/1.328380
3. Миттова И. Я., Борзакова Г. В., Терехов В. А., Миттов О. Н., Пшестанчик В. Р., Кашкаров В. М. Рост собственных оксидных слоев на фосфиде индия // *Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы*, 1991, т. 27(10), с. 2047–2051.
4. Минайчев В. Е. *Нанесение пленок в вакууме*. М.: Высш. школа, 1989, 130 с.
5. Никитин М. М. *Технология и оборудование вакуумного напыления*. М.: Металлургия, 1992, 112 с.
6. Веселов А. А., Веселов А. Г., Высоцкий С. Л., Джумалиев А. С., Филимонов Ю. А. Магнитные свойства термически напыленных тонких пленок Fe/GaAs (100) // *Журнал технической физики*, 2002, т. 72(8), с. 139–142.
7. Данилин Б. С., Сырчин В. К. *Магнетронные распылительные системы*. М.: Радио и связь, 1982, 72 с.
8. Pulver D., Wilmsen C. W. Thermal oxides of $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ and $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$ // *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2001, v. 19(1), pp. 207–214. DOI: 10.1116/1.1342008
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*, 2011, v. 83(19), pp. 195–329 DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195329
10. Сладкопечев Б. В., Томина Е. В., Миттова И. Я., Донцов А. И., Пелипенко Д. И. Термоокислирование гетероструктур $\text{V}_x\text{O}_y/\text{InP}$, сформированных центрифугированием геля оксида ванадия (V) // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2016(3), с. 76–81. DOI: 10.7868/S0207352816030185
11. Ningyi Y. Comparison of VO_2 thin films prepared by inorganic sol-gel and IBED methods // *J. Appl. Phys. A.*, 2003, v. 78, pp. 777–780. DOI: 10.1007/s00339-002-2057-5
12. Herman M. A., Sitter H. *Epitaxy: Fundamentals and Current Status*. Heidelberg, Springer Science & Business Media, 2013, 382 p.
13. Manijeh R. The MOCVD Challenge: A survey of GaInAsP–InP and GaInAsP–GaAs for photonic and electronic device applications. Boca Raton, CRC Press, 2010, 799 p. DOI: 10.1201/9781439807002
14. Миттова И. Я. Многоканальные реакции при хемостимулированном окислении полупроводников – транзит, сопряжение, катализ // *Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология*, 2000(2), с. 5–12.
15. Миттова И. Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термоокислирования GaAs и InP // *Неорганические материалы*. 2014, т. 50(9), с. 948–955. DOI: 10.7868/80002337X14090097
16. Брауэр Г. А. *Руководство по неорганическому синтезу*. М.: Химия, 1985, 360 с.
17. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир, 1991, 335 с.
18. *Атлас ИК-спектров фосфатов* / под ред. Р. Я. Мельниковой. М.: Наука, 1985, 235 с.
19. Брандон Д., Каплан У. *Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля*. М.: Техносфера, 2004, 384 с.
20. *International Center for Diffraction Data*.
21. *X-ray diffraction data cards, ASTM*.
22. Казенас Б. К. *Термодинамика испарения двойных оксидов*. М. Наука, 2004, 551 с.

UDC 542.943:546.682'18

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/759>

Received 19.04.2019

Accepted 15.05.2019

THE ROLE OF BiPO_4 INTRODUCED THROUGH THE GAS PHASE IN THE PROCESS OF CREATING THIN FILMS ON THE SURFACE OF InP

© 2019 V. F. Kostryukov✉, I. Ya. Mittova, B. V. Sladkoptsev, S. Parshina, D. S. Balasheva

Voronezh State University
1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Purpose. The purpose of this work was to establish the influence of bismuth phosphate introduced through the gas phase on the InP thermal oxidation process and the determination of the composition of the formed films.

Methods and Methodology. Oxidation was performed on (100)-oriented polished single-crystal indium phosphide wafers (with a concentration of main charge carriers at 300 K of at least $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and intrinsic n-type conductivity). The oxidation of InP was conducted at 475, 500, 530, and 550 °C in 30 L/h oxygen for 10–60 min using postoxidation. The thickness of the formed oxide films was determined by laser ellipsometry ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) with an absolute error of $\pm 1 \text{ nm}$.

Results. The accelerating effect of bismuth phosphate on the process of film formation was established. The magnitude of the acceleration is from 1.5 to 2 times and the maximum film growth is achieved in the first 10 min of oxidation. The transit mechanism of action of BiPO_4 was established. The determining process is the formation of indium phosphate due to the secondary interaction of the oxide forms of the components of the substrate. The limiting stage is the diffusion of oxides in the solid phase, as evidenced by the values of n (0.22) and EEA (188 kJ/mol). The authors established a decrease in the EEA compared with the process of InP's own thermal oxidation, which provides the accelerated formation of a film on the surface of a semiconductor with chemostimulated thermal oxidation. IR spectroscopy, EPXMA, and X-ray phase analysis were used to study of films on the surface of InP. The main components of the films on the InP surface are indium oxide and indium phosphates of different composition. With an increase in temperature and oxidation time, the content of indium oxide in films decreases, and the variety and amount of indium phosphates increases.

Conclusions. This indicates the transformation of some phases to others during solid phase transformations and corresponds to the consumption of indium oxide during secondary processes in the film without a significant increase in its thickness. Bismuth phosphate plays the role of a chemostimulator of the thermal oxidation process of InP and may be a modifier of the composition, and hence the properties of films on its surface.

Keywords: indium phosphide, thermal oxidation, chemostimulators, nanoscale films, heterostructures.

SOURCE OF FINANCING

The reported study was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research (project No.18-03-00354-360595 a).

ACKNOWLEDGMENTS

The results of the research were obtained using the equipment of Shared Scientific Equipment Centre of Voronezh State University. URL: <http://ckp.vsu.ru>

✉ Kostryukov Victor F., e-mail: vc@chem.vsu.ru

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Wager J. F., Wilmsen C. W. Thermal oxidation of InP. *J. Appl. Phys.*, 1980, v. 51(1), pp. 812–814. DOI: 10.1063/1.327302
2. Yamaguchi M., Ando K. Thermal oxidation of InP and properties of oxide film. *J. Appl. Phys.*, 1980, v. 5(9), pp. 5007–5012. DOI: 10.1063/1.328380

3. Mittova I. Ya., Borzakova G. V., Terekhov V. A., Mittov O. N., Pshestanchik V. R., Kashkarov V. M. Growth of own oxide layers on indium phosphide. *Izvestija AN SSSR. Serija Neorganicheskie Materialy* [News of the Academy of Sciences of the USSR. Series Inorganic Materials], 1991, v. 27(10), pp. 2047–2051. (in Russ.)
4. Minaychev V. Ye. *Naneseniye plonok v vakuume*. [Film deposition in vacuum]. Moscow, Vyssh. Shkola Publ., 1989, 130 p. (in Russ.)
5. Nikitin M. M. *Tekhnologiya i oborudovaniye vakuumnogo napyleniya* [Technology and equipment for vacuum deposition]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1992, 112 p. (in Russ.)
6. Veselov A. A., Veselov A. G., Vysotsky S. L., Dzhumaliyev A. S., Filimonov Yu. A. Magnetic properties of thermally deposited Fe/GaAs (100) thin films. *J Technical Physics*, 2002, v. 47(8), pp. 1067–1070. DOI: 10.1134/1.1501694
7. Danilin B. S. *Magnetronnyye raspylitel'nyye sistemy* [Magnetron Spray Systems]. Moscow, Radio i svyaz' Publ., 1982, 72 p.
8. Pulver D., Wilmsen C.W. Thermal oxides of $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ and $\text{In}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$. *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 2001, v. 19(1), pp. 207–214. DOI: 10.1116/1.1342008
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*, 2011, v. 83(19), pp. 195–329. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.195329
10. Sladkopezhev B. V., Tomina E. V., Mittova I. Ya., Dontsov A. I., Pelipenko D. I. On the thermal oxidation of V_xO_y –InP heterostructures formed by the centrifugation of vanadium (V) oxide gel. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2016, v. 10(2), pp. 335–340. DOI: 10.1134/S102745101602018X
11. Ningyi Y. Comparison of VO_2 thin films prepared by inorganic sol-gel and IBED methods. *J. Appl. Phys. A.*, 2003, v. 78. pp. 777–780. DOI: 10.1007/s00339-002-2057-5
12. Herman M. A., Sitter H. *Epitaxy: Fundamentals and Current Status*. Heidelberg, Springer Science & Business Media, 2013, 382 p.
13. Manijeh R. *The MOCVD Challenge: A survey of GaInAsP–InP and GaInAsP–GaAs for photonic and electronic device applications*. Boca Raton, CRC Press, 2010, 799 p. DOI: 10.1201/9781439807002
14. Mittova I. Ya. Multichannel reactions in chemostimulated oxidation of semiconductors – transit, conjugation, catalysis. *Vestnik VGU. Serija: Himija, biologija* [Bulletin of the VSU. Series: Chemistry, Biology], 2000, 2, pp. 5–12. (in Russ.)
15. Mittova I. Ya. Influence of the physicochemical nature of chemical stimulators and the way they are introduced into a system on the mechanism of the thermal oxidation of GaAs and InP. *Inorganic Materials*, 2014, V. 50(9), pp. 874–881. DOI: 10.1134/S0020168514090088.
16. Brauer G. A. *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu* [Inorganic Synthesis Guide]. Moscow, Khimiya Publ., 1985, 360 c. (in Russ.)
17. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York, John Wiley & Sons Ltd, 1986, 335 p.
18. *Atlas IR-spektrov fosfatov* [Atlas IR spectra of phosphates]. Ed. by R.YA. Mel'nikovoy. Moscow, Nauka Publ., 1985, 235 p. (in Russ.)
19. Brandon D., Kaplan W. *Microstructural Characterization of Materials*. 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, 2008, 536 p. DOI:10.1002/9780470727133
20. *International Center for Diffraction Data*.
21. *X-ray diffraction data cards, ASTM*.
22. Kazenas B.K. *Termodinamika ispareniya dvoynykh oksidov*. [Thermodynamics of double oxide evaporation]. Moscow, Nauka Publ., 2004, 551 p. (in Russ.)

Кострюков Виктор Федорович – д. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: vc@chem.vsu.ru. ORCID – 0000-0001-5753-5653.

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 – 0000-0001-6919-1683.

Kostruykov Victor F. – Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: vc@chem.vsu.ru. ORCID – 0000-0001-5753-5653.

Mittova Irina Y. – Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: imittova@mail.ru. ORCID – 0000-0001-6919-1683.

Сладкопцев Борис Владимирович – к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID – 0000-0002-0372-1941.

Паршина Анна Сергеевна – студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: anyuta_parshina@mail.ru. ORCID – 0000-0002-9455-2062.

Балашева Дарья Степановна – студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: balasheva.98@mail.ru. ORCID – 0000-0002-1198-0345.

Sladkopevtsev Boris V. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: dp-kmins@yandex.ru. ORCID – 0000-0002-0372-1941.

Parshina Anna S. – Student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: anyuta_parshina@mail.ru. ORCID – 0000-0002-9455-2062.

Balashева Dar'ya S. – Student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: balasheva.98@mail.ru. ORCID – 0000-0002-1198-0345.