



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.23:542.943:546.8: 546.711

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9053>

Влияние физико-химической природы компонентов гетероструктур $V_2O_5/GaAs$, $MnO_2/GaAs$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP , SnO_2/InP и режима процесса оксидирования на морфологию поверхности синтезированных пленок

А. С. Ковалева^{1✉}, Б. В. Сладкопцев¹, А. А. Самсонов¹, С. И. Алферова², Д. Г. Ковалев¹,
С. А. Титов¹, Н. Д. Пряхин¹, И. Я. Миттова¹

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

²Воронежский государственный педагогический университет,
ул. Ленина, 86, Воронеж 394043, Российская Федерация

Аннотация

Формирование на поверхности полупроводников оксидных функциональных пленок является актуальной технологической задачей, усложняющейся при переходе к нанометровому диапазону толщин. Для практических применений необходимо формирование плёнок с заданными значениями толщины, удельного сопротивления и определённой морфологией поверхности. Такие пленки находят применение в создании устройств для микро- и оптоэлектроники, экологического мониторинга и альтернативной энергетики. Цель данной работы – установление особенностей морфологии поверхности тонких плёнок, сформированных в результате термооксидирования гетероструктур $MnO_2/GaAs$, $V_2O_5/GaAs$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP и SnO_2/InP в зависимости от физико-химической природы компонентов и режима процесса.

Синтез тонких пленок на поверхности InP и $GaAs$ проводился методом термооксидирования под воздействием магнетронно нанесенных слоев хемостимуляторов-модификаторов. Были определены толщина сформированных пленок и их состав (лазерная эллипсометрия, рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия). Методами сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии выявлены морфологические характеристики пленок, а также установлены их зависимости от типа полупроводниковой подложки, природы хемостимулятора-модификатора и режима процесса термооксидирования.

Формированию более гладких и наноструктурированных пленок способствуют нанесение на поверхность $GaAs$ и InP наиболее эффективных хемостимуляторов-модификаторов (V_2O_5 , MnO_2) термооксидирования и более высокие температуры процесса оксидирования.

Ключевые слова: арсенид галлия, фосфид индия, гетероструктура, термическое оксидирование, морфология поверхности, размер зерна

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

Для цитирования: Ковалева А. С., Сладкопцев Б. В., Самсонов А. А., Алферова С. И., Ковалев Д. Г., Титов С. А., Пряхин Н. Д., Миттова И. Я. Влияние физико-химической природы компонентов гетероструктур $MnO_2/GaAs$, $V_2O_5/GaAs$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP и SnO_2/InP и режима процесса оксидирования на морфологию поверхности синтезированных пленок. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2022;24(1): 33–44. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9053>

✉ Ковалева Анастасия Сергеевна, e-mail: nkovaleva.vsu@yandex.ru

© Ковалева А. С., Сладкопцев Б. В., Самсонов А. А., Алферова С. И., Ковалев Д. Г., Титов С. А., Пряхин Н. Д., Миттова И. Я., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Kovaleva A. S., Sladkopevtsev B.V., Samsonov A. A., Alferova S. I., Kovalev D. G., Titov S. A., Priakhin N. D., Mittova I. Ya. The influence of the physicochemical nature of the components of the $V_2O_5/GaAs$, $MnO_2/GaAs$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP , and SnO_2/InP heterostructures and the oxidation conditions on the surface morphology of the synthesised films. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 33–44. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9053>

1. Введение

Синтез новых материалов для электроники никогда не теряет своей актуальности. Они становятся основой для создания конкурентоспособных устройств оптоэлектроники [1], экологического мониторинга [2], альтернативной энергетики [3]. Остро стоят вопросы импортозамещения и миниатюризации, требующие новых методов и подходов, отличающихся высокой экспрессностью, экологичностью и экономичностью к созданию высокоэффективных приборов на основе МДП (металл–диэлектрик–полупроводник) и ПДП (полупроводник–диэлектрик–полупроводник) структур [4–7]. Термическое оксидирование является одним из самых распространённых способов создания наноразмерных функциональных оксидных плёнок на поверхности полупроводников [8]. Данная технологическая задача усложняется при переходе к нанометровому диапазону толщин, поскольку во многих процессах регулярный рост плёнок начинается на достаточно развитом этапе (при толщине более 100 нм), а именно в нанометровом диапазоне толщин наиболее ярко проявляется зависимость свойств плёнок от морфологии их поверхности и структуры.

Собственное термическое оксидирование полупроводников A^3B^5 приводит к формированию плёнок низкого качества, которое можно улучшить за счет изменения механизма процесса с собственного на хемостимулированный [8, 9]. Сформированные методом реактивного магнетронного напыления наноразмерные слои оксидов–хемостимуляторов способствуют изменению механизма процесса оксидирования полупроводников GaAs и InP с собственного на транзитный либо каталитический, что позволяет ускорить процесс роста плёнок, целенаправленно изменить их состав, морфологию поверхности и структуру и, следовательно, свойства [9].

В работах [10–13] было установлено, что нанесённые на поверхность InP и GaAs наноразмерные слои V_2O_5 [10, 11] способствуют протеканию процесса оксидирования по каталитическому механизму, а MnO_2 [12, 13] – преимущественно по транзитному. Нанесённые слои SnO_2 [14, 15] и TiO_2 [16, 17] в процессах термооксидирования InP не проявляют хемостимулирующих свойств,

хотя термодинамически способны передавать кислород компонентам полупроводника, однако они модифицируют состав плёнки.

Исследование морфологии поверхности плёнок, формируемых в процессе термического оксидирования гетероструктур на основе полупроводников A^3B^5 , необходимо для отслеживания динамики изменения характеристик по сравнению с эталонными образцами, выяснения зависимости морфологии поверхности синтезируемых объектов от физико-химической природы подложки и нанесённого оксида, режима оксидирования и связи с характеристиками плёнок. Такие данные необходимы для оптимизации процессов формирования композитных низкоразмерных структур на полупроводниках A^3B^5 , прежде всего, МДП структур. Предполагается, что созданные оксидные плёнки могут конкурировать с SiO_2 при изготовлении омических контактов, просветляющих покрытий для зеркал гетеролазеров на подложках GaAs и InP и в других элементах функциональной электроники [4, 7].

Поэтому цель данной работы – установление особенностей морфологии поверхности тонких плёнок, сформированных в результате термооксидирования гетероструктур (ГС) $V_2O_5/GaAs(100)$, $V_2O_5/GaAs(111)$, $MnO_2/GaAs(100)$, $MnO_2/GaAs(111)$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP и SnO_2/InP , в зависимости от физико-химической природы компонентов и режима процесса.

2. Экспериментальная часть

В качестве полупроводниковых подложек использовали предварительно подготовленный арсенид галлия ориентаций (100) и (111) марки АГЧТ (легированный теллуром, электронный) с концентрацией основных носителей заряда не менее $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, и фосфид индия марки ФИЭ-1А (легированный оловом, электронный) с ориентацией (100) с концентрацией основных носителей заряда не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

При исследовании механизмов процессов на поверхности и в слоях нанометровой толщины необходимо уделять особое внимание стандартизации морфологии поверхности подложек, что обуславливает тщательную предварительную обработку монокристаллов. Перед формированием тонкоплёночных гетерострук-

тур используемые подложки были обработаны следующими травителями: а) для очистки и полировки поверхности фосфида индия использовался пероксидно-сернокислый полирующий раствор $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 2 : 1 : 1$, время травления – 10 мин; б) для очистки и полировки поверхности арсенида галлия применялась концентрированная плавиковая кислота ($\omega(HF) = 49\%$), время травления – 10 мин. Галлиевую сторону GaAs(111) определяли по методике, описанной в [18]. Необходимость определять галлиевую сторону такой подложки существует, так как она более предпочтительна при выращивании на ней плёнок – микроструктура плёнки будет менее дефектной.

Тонкий наноразмерный (~35 нм) слой оксида, выполняющего хемостимулирующую (модифицирующую) функцию, наносили методом реактивного магнетронного распыления ванадиевой мишени (чистота 99.99%) диаметром 50 мм в кислородно-аргоновой атмосфере (слои V_2O_5) на установке Angstrom engineering CoVar II. Начальную откачку атмосферного воздуха из вакуумной камеры осуществляли форвакуумным насосом, а последующее глубокое вакуумирование ($p_{\text{ост}} \sim 10^{-6}$ Торр) – турбомолекулярным насосом Varian Turbo 301. В процессе обработки методики распыления ванадиевой мишени в кислородно-аргоновой атмосфере эмпирически был установлен оптимальный состав газовой смеси для реактивного осаждения слоёв пентаоксида ванадия $Ar : O_2 = 3 : 1$. Аналогично наносили наноразмерные слои модификатора SnO_2 (мишень Sn чистотой 99.99%) и TiO_2 (мишень Ti чистотой не менее 99.8%). Слои MnO_2 (спрессованная мишень из порошка диоксида марганца чистотой не менее 99.8%) наносили в атмосфере Ar.

Первым шагом в исследовании различных характеристик является определение состава магнетронно формируемых слоёв на поверхности полупроводников. Для ГС с V_2O_5 нанесённый слой преимущественно состоит из пентаоксида ванадия, но помимо него на дифрактограммах присутствует пик, отвечающий V_2O_3 , что можно объяснить, исходя из специфики процесса магнетронного распыления. При этом относительное содержание его мало, таким образом, в работе использовано обозначение синтезированных ГС как V_2O_5/A^3B^5 [10]. Подобная ситуация аналогична для ГС с MnO_2 – магнетронно напыленный слой на A^3B^5 в основном состоит из MnO_2 с относительно небольшим включением Mn_2O_3 , поэтому в работе использовано обозначение синтези-

рованных ГС как MnO_2/A^3B^5 [12,13]. В результате магнетронного напыления диоксида олова на поверхность InP формируется слой SnO_2 , без образования нежелательных фаз [14]. Магнетронно сформированный слой диоксида титана содержит только фазы TiO_2 в структурных модификациях анатаз и рутил [19].

Синтезированные гетероструктуры $V_2O_5/GaAs(100)$, $V_2O_5/GaAs(111)$, $MnO_2/GaAs(100)$, $MnO_2/GaAs(111)$, V_2O_5/InP , MnO_2/InP , TiO_2/InP и SnO_2/InP термически оксидировали в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500 (регулятор ТРМ-10, точность регулировки ± 1 °С) в потоке кислорода (объемная скорость 30 л/ч), в интервале температур от 500 до 550 °С, время оксидирования варьировали в пределах 20-180 минут.

Для практических применений необходимо формирование плёнок с заданными значениями толщины, удельного сопротивления и определённой стабильной, воспроизводимой морфологией поверхности. Гетероструктуры $MnO_2/GaAs$ и $V_2O_5/GaAs$ с ориентацией подложки (100) и (111) термооксидировали в различных режимах до достижения целевой толщины плёнок вплоть до ~250 нм. Формирование плёнок толщиной порядка 200 нм необходимо для сравнения с плёнками SiO_2 аналогичной толщины, которые находят широкое применение при изготовлении омических контактов, защиты боковых граней мезаполосков, создании просветляющих покрытий для зеркал резонаторов Фабри-Перо гетеролазеров на подложках GaAs и InP в системе изорешётчатых твердых растворов GaInAsP, перекрывающих диапазон длин волн 0.8–1.8 мкм [3]. Необходимое требование к формируемым плёнкам – определённые значения электрической прочности, пробивных напряжений, адгезии к подложке и шероховатости поверхности. Исследование пленок наноразмерного диапазона толщины закономерно в связи с дальнейшей миниатюризацией объектов микро- и оптоэлектроники [6, 7].

Толщину нанесённых слоёв оксидов-хемостимуляторов и выращенных в процессе термооксидирования плёнок контролировали методами лазерной (ЛЭ, ЛЭФ-754, длина волны 632.8 нм, точность ± 1 нм) и спектральной эллипсометрии (СЭ, Эллипс-1891, диапазон длин волн 250–1100 нм, точность измерения эллипсометрических параметров $\Psi\delta = 0.05^\circ$ и $\delta\Delta = 0.1^\circ$). Для интерпретации результатов измерений использовали однослойную модель «внешняя сре-

да – пленка – подложка» с резкими границами раздела между средами [20–22].

По увеличению темпа прироста толщины пленки по сравнению с собственным оксидированием (ускорение процесса) можно судить, является ли подобранное вещество хемостимулятором. Относительное увеличение скорости роста оксидной пленки b при термооксидировании ГС рассчитывали по формуле (1):

$$b = \frac{\Delta d_{\text{Me}_x\text{O}_y/\text{A}^3\text{B}^5}}{\Delta d_{\text{A}^3\text{B}^5}}, \quad (1)$$

где $\Delta d_{\text{A}^3\text{B}^5}$ – изменение толщины оксидной плёнки при собственном оксидировании полупроводника (эталон), а $\Delta d_{\text{Me}_x\text{O}_y/\text{A}^3\text{B}^5}$ – изменение толщины оксидной плёнки при термооксидировании ГС с нанесённым слоем хемостимулятора за вычетом толщины последнего [13].

Для характеристики сформированных гетероструктур и тонких пленок на поверхности полупроводников использовали комплекс инструментальных методов. Исследование фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Thermo-scientific ARL X'tra ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ с $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$). Методом просвечивающей инфракрасной спектроскопии (ИКС) на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (интервал частот $400\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$) получали данные о химических связях в синтезированных пленках. Морфологию поверхности образцов и эталонов исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro корпорации NT-MDT в полуконтактном режиме в различных точках поверхности с кантилевером HA_NC Etalon и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с использованием НТК «УМКА» в режиме постоянного тока. Эти методы являются взаимодополняющими, так как

методом СТМ нельзя исследовать поверхности диэлектриков, а одним из направлений работы было формирование именно диэлектрических оксидных пленок.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты измерения толщины пленок (ЛЭ, СЭ) на монокристаллических образцах GaAs различной ориентации с наноразмерными слоями хемостимуляторов MnO_2 и V_2O_5 при 500 и $530 \text{ }^\circ\text{C}$ в интервалах времени от 20 до 180 минут приведены в табл. 1.

Синтез пленок толщиной менее 100 нм быстрее всего идет на ГС $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(111)$, что позволяет сделать вывод о зависимости времени формирования плёнки от ориентации подложки в случае ГС с V_2O_5 в качестве хемостимулятора. Для ориентации подложки GaAs(111) наблюдается наибольший угол связи поверхностных атомов с плоскостью поверхности подложки (90°), которым определяется доступность связи для кислорода [18]. Это способствует большей скорости взаимодействия этой плоскости с окислителем. Для гетероструктуры MnO_2/GaAs такой зависимости не выявлено.

При сравнении толщин сформированных пленок для аналогичных ГС на InP (табл. 2) очевидно максимальное ускорение при использовании в качестве хемостимулятора магнетронно сформированного слоя V_2O_5 . Слои диоксидов олова и титана оказывают обратный эффект, они замедляют процесс формирования пленок при оксидировании гетероструктуры, но выступают в качестве модификаторов состава оксидных пленок (табл. 3), что необходимо для формирования пленок с заданными свойствами [14].

Пленки, сформированные термическим оксидированием ГС $\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(100)$, состоят из оксидов ванадия в различных степенях окисления (V_2O_5 и VO_2) (рис. 1а). Это связано с разложением

Таблица 1. Толщины пленок наноразмерного диапазона (ЛЭ, СЭ), сформированных термооксидированием ГС на GaAs с нанесенными слоями V_2O_5 и MnO_2 в различных режимах, и относительное изменение толщины пленки, рассчитанное по формуле (1)

Образец	Режим ТО	Толщина плёнок, нм		Относительное изменение толщины пленки, раз
		ЛЭ	СЭ	
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(100)$	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}, t=50 \text{ мин}$	83	81	2.18
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(111)$	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}, t=25 \text{ мин}$	88	86	2.41
$\text{MnO}_2/\text{GaAs}(100)$	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}, t=60 \text{ мин}$	77	74	1.91
$\text{MnO}_2/\text{GaAs}(111)$	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}, t=70 \text{ мин}$	72	74	1.68
GaAs	$T=500 \text{ }^\circ\text{C}, t=60 \text{ мин}$	27	27	–

Таблица 2. Толщины пленок (ЛЭ), сформированных термоокислением ГС на основе InP в режиме 530°C, 60 мин, и относительное изменение толщины пленки, рассчитанное по формуле (1)

Образец	Режим ТО	Толщина плёнок, нм	Относительное изменение толщины пленки, раз
SnO ₂ (68 нм)/InP	T=530 °C, t=60 мин	82	0.389
TiO ₂ (35 нм)/InP		53	0.48
V ₂ O ₅ (21 нм)/InP		115	2.61
MnO ₂ (21 нм)/InP		76	1.5
InP		41	–

Таблица 3. Идентифицированные фазы для ГС на основе GaAs после термического окисления в течение 50 и 20 минут соответственно при 500 °C

Образец, режим ТО	Межплоскостное расстояние, d_{hkl}	Определяемая фаза
V ₂ O ₅ /GaAs(100) (50 минут)	4.3743; 3.1498	V ₂ O ₅
	3.3510	VO ₂
	3.2607; 1.4553	As ₂ O ₅
	2.1903	Ga ₂ O ₃
	2.0628	GaAs
V ₂ O ₅ /GaAs(111) (20 минут)	4.3876; 2.7577	V ₂ O ₅
	2.0644	GaAs
	1.4531	As ₂ O ₅
	2.1770	Ga ₂ O ₃

ем V₂O₅ в потоке кислорода при термическом окислении, активным взаимодействием пентаоксида ванадия с компонентами подложки. Фазы VO₂ на дифрактограмме образца с ориентацией подложки (111) не наблюдается (рис. 16). Арсенатов в пленках не обнаружено, так как условия термоокисления были недостаточно жесткими, но зато ожидаемо присутствуют оксиды галлия и мышьяка (см. табл. 3). Также методами РФА и ИКС подтверждается отсутствие расхода оксида ванадия, то есть в процессе термоокисления исследуемых ГС в различных режимах имеется цикл регенерации катализатора, которым в нашем случае является оксид ванадия (V) [8–10].

Присутствие мышьяка в пленках в виде As₂O₅ свидетельствует о связывании компонентов подложки на внутренней границе раздела, что препятствует накоплению недоокисленного мышьяка. С изменением ориентации GaAs при неизменной температуре термоокисления (500 °C) наблюдаются изменения качественного фазового состава плёнок. На дифрактограмме пленки, выращенной термоокислением ГС V₂O₅/GaAs(100), присутствуют 2 рефлекса,

отвечающие As₂O₅, в то время как на дифрактограмме пленки, сформированной окислением V₂O₅/GaAs(111), второй пик As₂O₅ отсутствует, что свидетельствует о более эффективном связывании кислорода компонентов при ориентации подложки (100).

При переходе к другим ГС, где в качестве подложки выступает фосфид индия, состав плёнок несколько усложняется. Сформированные пленки состоят из оксидов ванадия в различных степенях окисления (V₂O₅; V₂O₃; VO₂), оксида индия (In₂O₃) и фосфата индия (InPO₄) (табл. 4) [11]. Качественное отличие от аналогичных ГС на основе арсенида галлия заключается в первую очередь в том, что на дифрактограммах появляются пики, соответствующие фосфату индия – одному из целевых продуктов окисления именно для данного полупроводника, результату вторичного взаимодействия соответствующих оксидов. Исходя из данных о составе пленки, сформированной на ГС SnO₂/InP, можно сделать вывод о модифицирующих свойствах SnO₂ [14]. Наличие пиков, отвечающих соединению Sn₅(PO₄)₂, свидетельствует о взаимодействии нанесенного на поверхность слоя SnO₂ с продуктами окисиро-

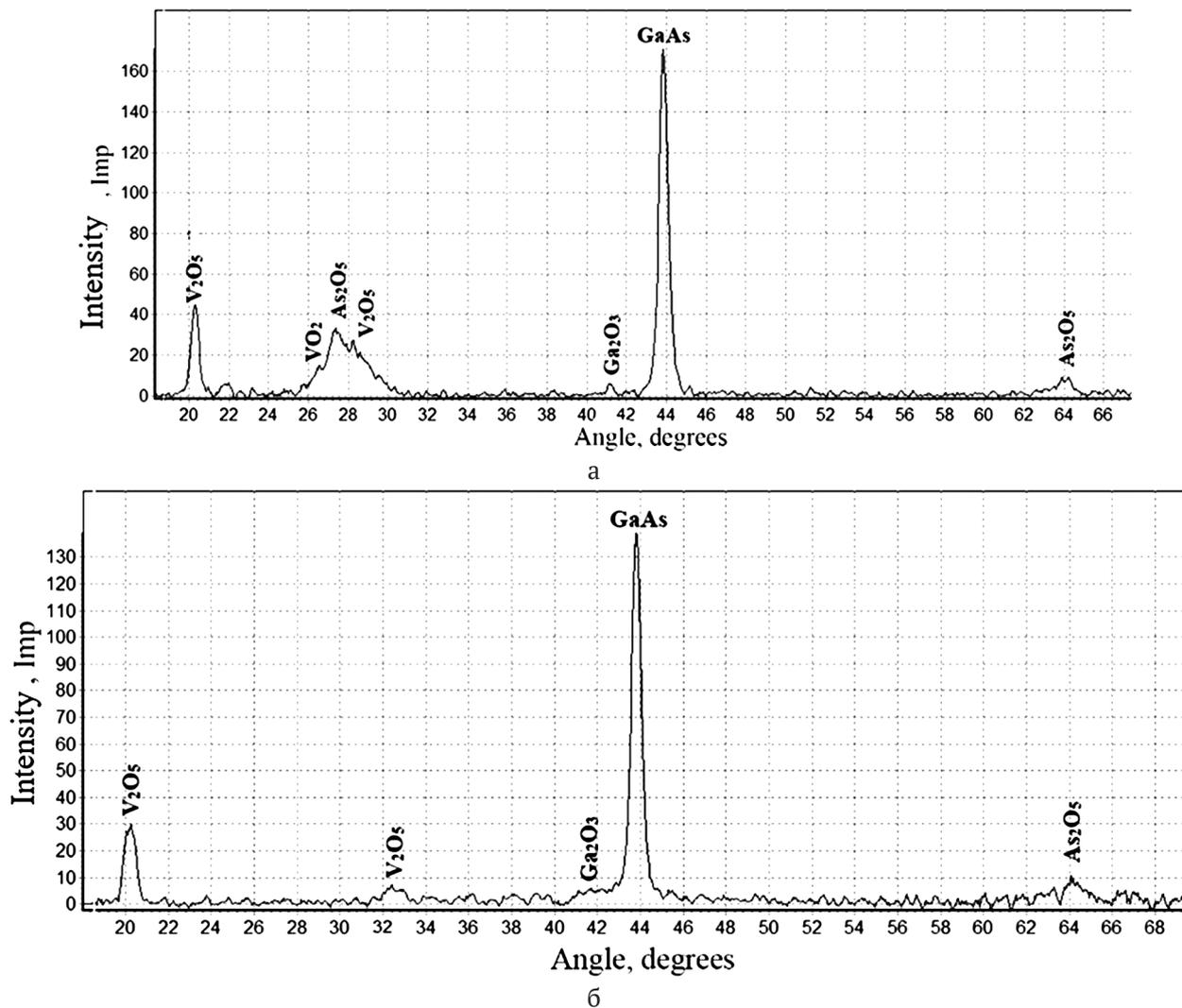


Рис. 1. Дифрактограммы гетероструктур $V_2O_5/GaAs(100)$ (а) и $V_2O_5/GaAs(111)$ (б) после термооксидирования при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 50 минут и 20 минут соответственно

вания компонентов подложки, в частности, фосфора, и, следовательно, об изменении состава пленки и ее поверхности. При дополнительных исследованиях образца TiO_2/InP методом ИКС были выявлены полосы поглощения соединений $Ti(PO_3)_3$, TiP_2O_7 , $Ti_4(P_4O_{12})_3$, $InPO_4$ и $In(PO_3)_3$ [23,24], что также указывает на модифицирующее действие слоев диоксида титана.

Морфология поверхности синтезируемых наноразмерных пленок отражает разный характер воздействия нанесенных оксидов. Термооксидирование ГС $V_2O_5/GaAs$ (высота рельефа до 10 нм) и $MnO_2/GaAs$ (высота рельефа 70 нм) в течение 50 и 60 минут соответственно (рис. 2) приводит к образованию плёнок с ярко выраженной зернистой структурой со средним латеральным размером зерна 360 нм для $MnO_2/GaAs(100)$ и 150 нм для $V_2O_5/GaAs(100)$. Упорядоченность распо-

ложения зерен наиболее выражена на поверхности образца $V_2O_5/GaAs(100)$.

Для сформированных плёнок толщиной более 130 нм имеет место заметное различие в данных лазерной и спектральной эллипсометрии, что может быть связано с большей развитостью поверхности плёнок при увеличении времени процесса оксидирования (максимальная высота рельефа по данным АСМ достигает значений 200 нм для образца $MnO_2/GaAs(100)$, при толщине оксидной пленки по усредненным данным ЛЭ и СЭ равной 232 нм (рис. 3)). Плёнки характеризуются зернистой структурой со средним диаметром зерна 300 нм. Аналогичная тенденция к формированию более развитой поверхности (высота рельефа 87 нм при толщине пленки 164 нм, средний диаметр зерна 250 нм) имеет место при увеличении времени оксидирования и для образца $V_2O_5/GaAs(100)$.

Таблица 4. Идентифицированные фазы для ГС Me_xO_y/InP после ТО при 500 и 530 °С, 60 минут

Образец, режим ТО	Межплоскостное расстояние, d_{hkl}	Определяемая фаза
SnO ₂ /InP (530 °C)	5.5324	In(PO ₃) ₃
	3.6897; 3.5745	Sn ₃ (PO ₄) ₂
	3.0299	InSn ₄
	2.932	InP
	1.4814	In ₂ O ₃
	1.5074	InPO ₄
	1.4668	P ₂ O ₅
TiO ₂ /InP (500 °C)	2.9305; 1.4652	InP
	2.9213; 1.5256	In ₂ O ₃
	1.5157; 1.4815; 1.3976	TiO ₂
	1.5109; 1.4863	Ti ₂ O ₃
V ₂ O ₅ /InP (500 °C)	4.999; 1.729	In ₂ O ₃
	3.414; 4.392	V ₂ O ₅
	1.468; 2.935	InP
	2.480; 2.244	V ₂ O ₃
	2.013	VO ₂
	1.451; 3.709	InPO ₄
MnO ₂ /InP (500 °C)	4.999; 1.729	In ₂ O ₃
	3.108; 2.005	MnO ₂
	1.468; 2.935	InP
	2.494; 2.110	Mn ₂ O ₃
	1.451; 3.709	InPO ₄

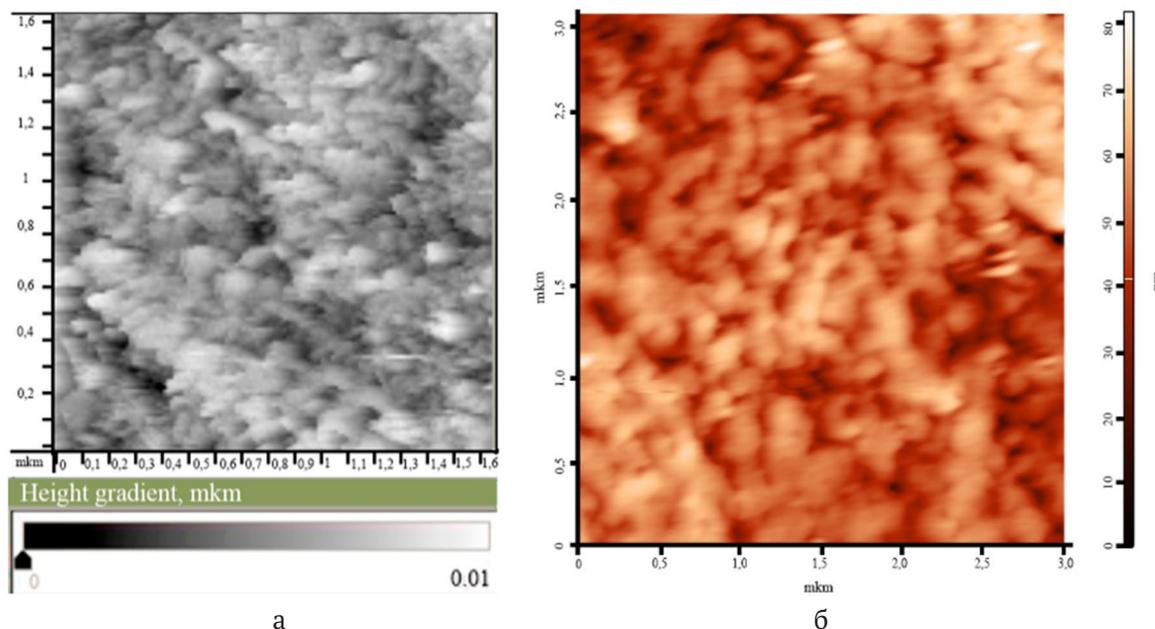


Рис. 2. СТМ-изображение поверхности образцов V₂O₅(35 нм)/GaAs(100) (ТО 500 °С, 50 мин) (а) и АСМ-изображение поверхности образца MnO₂(34 нм)/GaAs(100) (ТО 500 °С, 60 мин) (б). Области сканирования 1.6×1.6 мкм² и 3×3 мкм² соответственно. Толщина оксидных пленок (ЛЭ) 83 и 77 нм соответственно

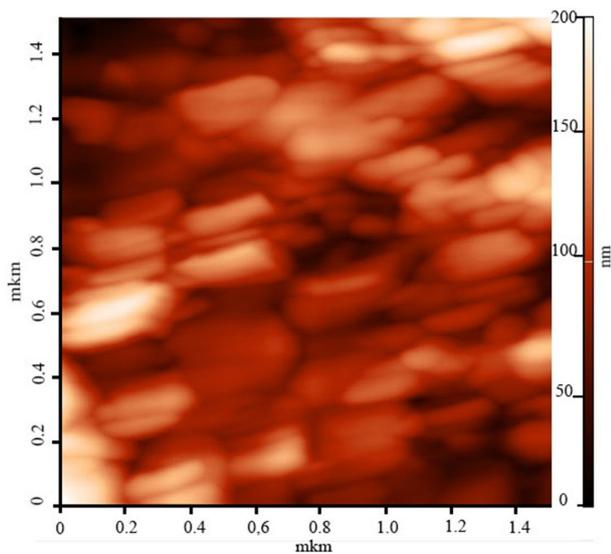


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности образца $\text{MnO}_2/\text{GaAs}(100)$ (ТО 500°C , 180 мин). Область сканирования 1.5×1.5 мкм². Толщина оксидной пленки (ЛЭ, СЭ) 232 нм

После 60 минут термоокислительного ГС $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$ при 530°C (толщина сформированной пленки 120 нм) (рис. 4) поверхность сформированной пленки становится шероховатой, приобретает ярко выраженные структурные элементы (линии, изгибы, зерна со средним размером 30 нм). После окислительного ГС MnO_2/InP в режиме 530°C , 60 мин (толщина сформированной пленки 76 нм) высота рельефа не превышает 20 нм и поверхность характеризуется зернистой структурой со средним размером 55 нм [13].

При нанесении потенциальных хемостимуляторов, способных, однако, модифицировать состав растущих пленок (SnO_2 , TiO_2 [14]) на InP с образованием фосфатов вводимого элемента (см. табл. 4) при $500\text{--}550^\circ\text{C}$ за 60 минут формируются достаточно крупнозернистые пленки с диаметром зерен 100–700 нм, в зависимости от режима синтеза, и высотой рельефа 20–40 нм (рис. 5).

Сравнение морфологии образцов TiO_2/InP , которые были термоокислительны при температурах 500°C (рис. 6а) и 530°C (рис. 6б) в течение 60 минут, показало, что при более высоких температурах поверхность пленки получается с более выраженной структурой, зернистая, но при этом с меньшим перепадом высот.

В табл. 5 сведены данные, которые иллюстрируют влияние типа подложки на особенности морфологии поверхности пленок, выращенных термоокислительным соответствующих ГС.

Видно, что в целом на InP формируются пленки с более равномерным рельефом, чем на GaAs ,

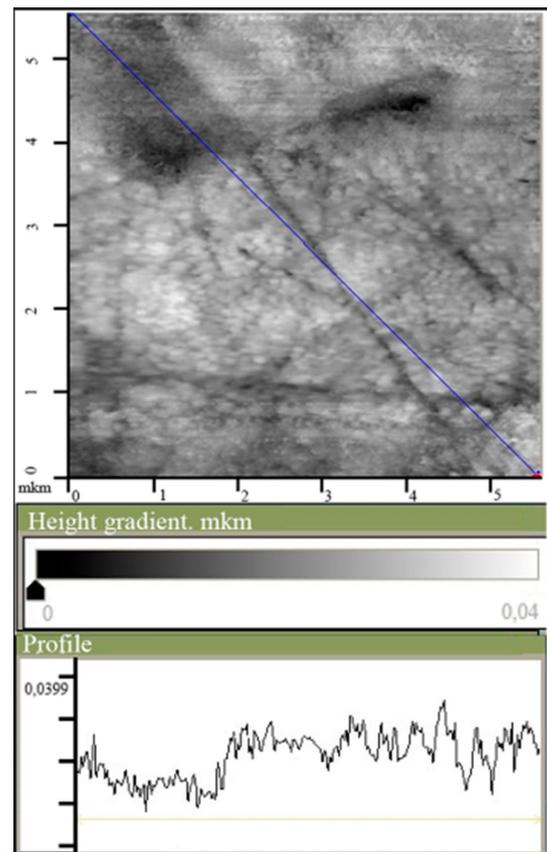


Рис. 4. СТМ-изображение и профиль поверхности образца $\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$ (ТО 530°C , 60 мин). Область сканирования 5.5×5.5 мкм². Толщина оксидной пленки (ЛЭ) 120 нм

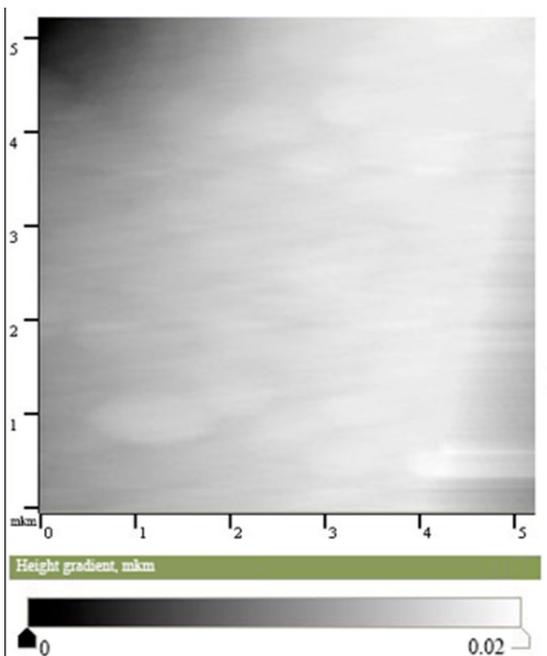


Рис. 5. СТМ-изображение поверхности образца SnO_2/InP (ТО 550°C , 60 мин). Область сканирования 5.2×5.2 мкм². Толщина оксидной пленки (ЛЭ) 90 нм

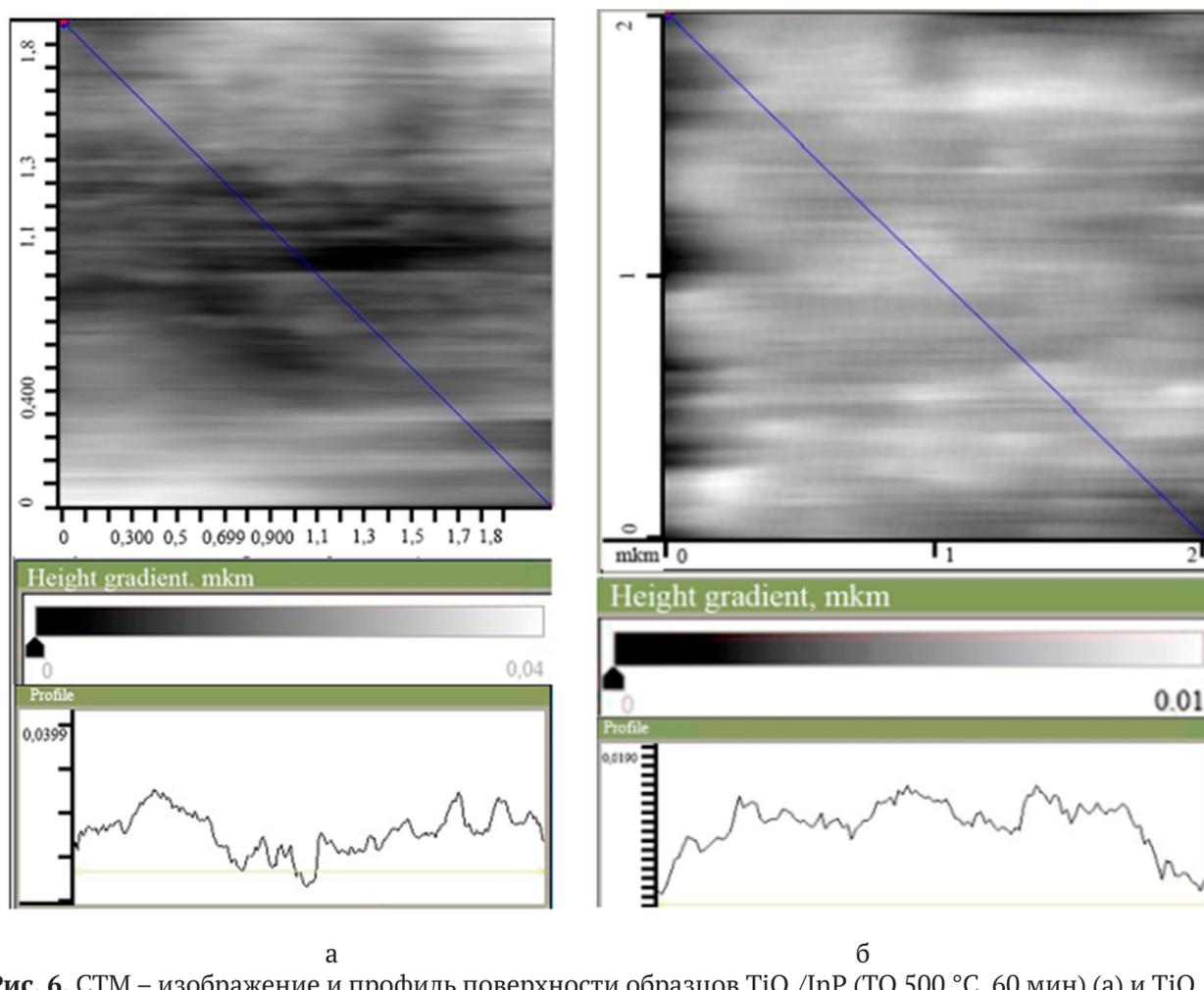


Рис. 6. СТМ – изображение и профиль поверхности образцов TiO_2/InP (ТО 500 °С, 60 мин) (а) и TiO_2/InP (ТО 530 °С, 60 мин) (б). Области сканирования 2×2 мкм². Толщина сформированных пленок (ЛЭ) 50 нм и 55 нм соответственно

Таблица 5. Характеристики поверхности (СТМ, АСМ) ГС $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{InP}$ и $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{GaAs}$ в зависимости от типа подложки

Образец	Режим ТО	Область сканирования, мкм ²	Высота рельефа, нм	Средний размер зерна, нм
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$	550 °С, 60 мин	5.5×5.5	40	30
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{GaAs}(100)$	500 °С, 50 мин	1.6×1.6	9	150
MnO_2/InP	530 °С, 60 мин	5.2×5.2	20	50
$\text{MnO}_2/\text{GaAs}(100)$	500 °С, 60 мин	3×3	70	360

они же являются и более мелкозернистыми. Такие пленки имеют не только толщину, отвечающую наноразмерному диапазону, но и обладают нанодисперсной структурой. На примере ГС TiO_2/InP (табл. 6) можно проследить влияние температуры при одном и том же времени процесса на морфологию поверхности пленок. Более высокая температура, как явствует из этой таблицы, способствует сглаживанию рельефа поверхности, од-

нако размер зерна в латеральном направлении при этом возрастает более, чем в два раза.

Наиболее значительное влияние на структурирование пленок оказывает физико-химическая природа оксидов в нанесенных слоях (табл. 7). В ГС с оксидными слоями, выполняющими не только функции модификатора, но и обладающими заметным хемостимулирующим действием на процесс термоокисидирования

Таблица 6. Характеристики поверхности (СТМ, АСМ) ГС $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{InP}$ в зависимости от режима оксидирования

Образец	Режим ТО	Область сканирования, $\mu\text{м}^2$	Высота рельефа, нм	Средний размер зерна, нм
TiO_2/InP	500 °С, 60 мин	2×2	25	90
TiO_2/InP	530 °С, 60 мин	2×2	12	250

Таблица 7. Характеристики поверхности (СТМ, АСМ) ГС $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{InP}$ в зависимости от типа хемостимулятора

Образец	Режим ТО	Область сканирования, $\mu\text{м}^2$	Высота рельефа, нм	Средний размер зерна, нм
SnO_2/InP	550 °С, 60 мин	5.2×5.2	20	400
TiO_2/InP	530 °С, 60 мин	2×2	12	250
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{InP}$	550 °С, 60 мин	5.5×5.5	40	30
MnO_2/InP	530 °С, 60 мин	5×5	20	50

(V_2O_5 , MnO_2) [10–13] для одного и того же полупроводника (InP) получают наноразмерные и наноструктурированные пленки. В случае же реализации только модифицирующего действия на состав формируемых пленок (SnO_2/InP , TiO_2/InP) даже при сравнительно небольшой высоте рельефа пленки крупнозернистые, с латеральным размером зерен вплоть до 400 нм.

4. Заключение

Целенаправленный выбор соединений, ориентации полупроводниковой подложки типа A^3B^5 и режима оксидирования позволяют варьировать толщину и морфологию поверхности плёнок. Введение на поверхность GaAs и InP наиболее эффективных хемостимуляторов-модификаторов (V_2O_5 , MnO_2) термооксидирования по сравнению с менее эффективными (SnO_2 , TiO_2) обуславливает формирование более гладких пленок с нанодисперсной структурой поверхности. Сглаживанию рельефа поверхности оксидных пленок также способствует более высокая температура процесса оксидирования.

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. Oktyabrsky S., Peide Ya. *Fundamentals of III-V Semiconductor MOSFETs*. Boston: Springer-Verlag;

2010. 445 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1547-4>

2. Алферов Ж. И., Зубов Ф. И., Цырлин Г. Э., Жуков А. Е., Щаврук Н. В., Павлов А. Ю., Пономарев Д. С., Клочков А. Н., Хабибуллин Н. А., Мальцев П. П. Создание первого отечественного квантово-каскадного лазера терагерцового диапазона частот. *Нано- и микросистемная техника*. 2017;19(5): 259–265. <https://doi.org/10.17587/nmst.19.259-265>

3. Sheng S. Li. *Semiconductor physical electronics*. New York: Springer-Verlag; 2006. 708 p. <https://doi.org/10.1007/0-387-37766-2>

4. 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>

5. Khan S. B., Akhtar K. *Photocatalysts: Applications and attributes*. IntechOpen; 2019. 143 p. <https://doi.org/10.5772/intechopen.75848>

6. Миттова И. Я., Сладкопепцев Б. В., Миттова В. О. Наноразмерные полупроводниковые и диэлектрические и магнитные нанокристаллы – новые направления развития научной школы Я. А. Угая «Химия твердого тела и полупроводников». Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(3): 309–336. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3524>

7. Мошников В. А., Александрова О. А. *Наноструктурные оксидные материалы в современной микро-, нано- и оптоэлектронике*. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ»; 2017. 266 с.

8. 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. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14090097>

9. Томина Е. В., Миттова И. Я., Сладкопепцев Б. В., Кострюков В. Ф., Самсонов А. А., Третья-

ков 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>

10. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А., Сладкопеевцев Б. В., Каталитическое действие ванадия 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>

11. Третьяков Н. Н., Миттова И. Я., Сладкопеевцев Б. В., Агапов Б. Л., Пелипенко Д. И., Мироненко С. В. Морфология поверхности, состав и структура наноразмерных пленок, выращенных на InP под воздействием V_2O_5 . *Неорганические материалы*. 2015;51(7): 719–725. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15070167>

12. Миттова И. Я., Сладкопеевцев Б. В., Томина Е. В., Самсонов А. А., Третьяков Н. Н., Пономаренко С. В. Синтез диэлектрических пленок термооксидированием $MnO_2/GaAs$. *Неорганические материалы*. 2018;54(11): 1149–1156. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110106>

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

14. Mittova I. Ya., Kostyukov V. F., Ilyasova N. A., Sladkopevtsev 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. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-1-110-116>

15. Bersirova O. L., Bruk L. I., Dikusar A. I., Karman M. I., Sidelnikova S. P., Simashkevich A.V., Sherban D. A., Yapontseva Yu. S. Thin films of titanium and tin oxides and semiconductor structures on their basis obtained by pyrolytic pulverization: Preparation, characterization, and corrosion properties. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2007;43(6): 443–452. <https://doi.org/10.3103/S1068375507060075>

16. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003;48(5-8): 53–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)

17. Хороших В. М., Белоус В. А., Пленки диоксида титана для фотокатализа и медицины. *ФП ФИП PSE*. 2009;7(3): 223–238. Режим доступа: <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/7978/07-Khoroshikh.pdf?sequence=1>

18. Сангвал К. *Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение*. М.: Мир; 1990. 496 с.

19. Acosta D. R., Martínez A., Magaña C. R., Ortega J. M. Electron and Atomic Force Microscopy studies of photocatalytic titanium dioxide thin films deposited by DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2005;490(2): 112–117. <https://doi.org/doi:10.1016/j.tsf.2005.04.067>

20. Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Швец В. А., Томина Е. В., Сладкопеевцев Б. В., Третьяков Н. Н. Спектрально-эллипсометрическое исследование тонких пленок на поверхности GaAs, выращенных методом хемостимулированного термооксидирования. *Неорганические материалы*. 2014;50(9): 956–962. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1409005X>

21. Швец В. А., Рыхлицкий С. В., Миттова И. Я., Томина Е. В. Исследование оптических и структурных свойств оксидных пленок на InP методом спектральной эллипсометрии. *Журнал технической физики*. 2013;83(11): 92–99. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20326045>

22. Spesivtsev E. V., Rykhlytskii S. V., Shvets V. A. Development of methods and instruments for optical ellipsometry at the Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. *Optoelectronics Instrumentation and Data Processing*. 2011;47(5): 419–425. <https://doi.org/10.3103/S8756699011050219>

23. Накамото К. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. М.: Мир; 1991. 441 с.

24. Воробьев Н. И. *Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Двойные конденсированные фосфаты*. Минск: Фонд фундаментальных исследований; 1993. 250 с.

Информация об авторах

Ковалева Анастасия Сергеевна, магистрант 2 года обучения, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0350-8518>

nkovaleva.vsu@yandex.ru

Сладкопеевцев Борис Владимирович, к. х. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0372-1941>

dp-kmins@yandex.ru

Самсонов Алексей Алексеевич, к. х. н., ведущий инженер кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9338-815X>

samsonjr@mail.ru

Алферова Светлана Ивановна, к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7304-5988>

alferovasvet53@mail.ru

Ковалев Данила Геннадьевич, магистрант 2 года обучения, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2265-1579>

dkovalev754@gmail.com

Титов Сергей Александрович, студент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6322-8174>

donatedmaster@mail.ru

Пряхин Никита Дмитриевич, студент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8453-2412>

revan19_91@mail.ru

Миттова Ирина Яковлевна, д. х. н., профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6919-1683>

imittova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021; одобрена после рецензирования 21.12.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.