

## ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЗМА ХЕМОСТИМУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ $V_2O_5$ ОТ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ЕГО В СИСТЕМУ ПРИ ТЕРМООКСИДИРОВАНИИ InP

© 2013 И. Я. Миттова, Е. В. Томина, Н. Н. Третьяков, Б. В. Сладкопевцев

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия  
e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 29.04.2013 г.

**Аннотация.** Установлена зависимость кинетических параметров и механизма хемотимулированного оксидирования фосфида индия от способа введения  $V_2O_5$  в систему. Магнетронное напыление наноразмерных слоев оксида ванадия (V) в определенной мере «навязывает» протекание процесса по синхронному каталитическому механизму, поскольку сформированная граница раздела хемотимулятор — InP играет роль единого активного центра, на котором интенсивно развиваются взаимодействия  $V_2O_5$  с компонентами подложки. Введение хемотимулятора через газовую фазу испарением из контейнера обеспечивает транзитный механизм оксидирования фосфида индия.

**Ключевые слова:** хемотимулированное оксидирование, фосфид индия, оксид ванадия (V).

### ВВЕДЕНИЕ

При хемотимулированном оксидировании полупроводников  $A^{III}B^V$  можно выделить два основных способа введения хемотимуляторов в систему: нанесение слоя хемотимулятора на поверхность полупроводника до начала оксидирования и введение его через газовую фазу при испарении из контейнера в процессе оксидирования [1]. Формирование слоя хемотимулятора, например, магнетронным распылением, приводит к интенсивному воздействию на поверхность подложки и стимулирует протекание взаимодействий между хемотимулятором и компонентами полупроводника еще до начала термооксидирования. Введение же хемотимулятора через газовую фазу не оказывает влияния на полупроводник до начала оксидирования. Открытым остается вопрос о влиянии способа введения в систему одного и того же хемотимулятора на механизм его действия в процессе оксидирования фосфида индия. Оксид ванадия  $V_2O_5$  обладает ярко выраженным хемотимулирующим действием и способен в силу своей природы проявлять как транзитные, так и каталитические свойства в процессах термооксидирования полупроводников  $A^{III}B^V$  [2, 3].

В связи с этим цель данной работы состояла в установлении зависимости кинетических пара-

метров и механизма процесса оксидирования InP, состава и морфологии образующихся оксидных пленок от способа введения хемотимулятора  $V_2O_5$  в систему.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термооксидирование фосфида индия осуществляли при разных способах введения хемотимулятора в систему: под воздействием композиции оксидов  $V_2O_5 + Al_2O_3$  разного состава из газовой фазы и с нанесенными на поверхность полупроводника слоями  $V_2O_5$  различной толщины. В работе использовались полупроводниковые пластины InP марки ФИЭ-1А [100], предварительно обработанные травителем состава  $H_2SO_4$  (х. ч. ГОСТ-4204-77, 92.80%):  $H_2O_2$  (о. с. ч. ТУ 6-02-570-750, 56%):  $H_2O$  2 : 1 : 1 в течение 10 минут и многократно промытые в бидистиллированной воде.

Магнетронное напыление оксида ванадия (V) осуществляли на установке УВН-2М в смешанной атмосфере аргона и кислорода ( $P_{O_2}=1,2 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст.) из ванадиевой мишени с содержанием основного вещества не менее 99.80%. На поверхности фосфида индия были получены слои хемотимулятора толщиной 15 и 25 нм.

Для получения композиции оксидов использовали порошки  $V_2O_5$  и  $Al_2O_3$  марки (ч. д. а., ТУ 6-09-4093-88

и ТУ 6-09-426-75 соответственно) со средним размером частиц 150—200 мкм, измельченные в вибраторе Ардэна в течение 15 минут и пропущенные через серию сит с размером ячеек 200 и 150 мкм. Массы оксидов на 0.2 г навески рассчитывали по формулам:

$$m_{V_2O_5} = \frac{0,2}{\left[ \left( \frac{1}{X_{V_2O_5}} - 1 \right) \frac{M_{V_2O_5}}{M_{Al_2O_3}} \right] + 1};$$

$$m_{Al_2O_3} = \frac{0,2}{\left[ \left( \frac{1}{X_{Al_2O_3}} - 1 \right) \frac{M_{Al_2O_3}}{M_{V_2O_5}} \right] + 1}.$$

где  $X$  — содержание  $V_2O_5$  и  $Al_2O_3$  в мольных%.

После тщательного перемешивания в течение 3 минут навеску смеси оксидов насыпали в кварцевый контейнер, крышкой которого служила оксидируемая пластина InP, находящаяся на расстоянии 10 мм от поверхности хемостимулятора. Оптимальное расстояние между поверхностью композиции оксидов и образцом определено эмпирически по максимальному значению ускорения оксидирования по сравнению с собственным.

Оксидирование осуществляли в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с точностью регулировки температуры  $\pm 1$  °С (ОВЕН ТРМ-10): структур  $V_2O_5/InP$  — при температурах 500—590 °С в течение 60 минут, InP под воздействием композиции  $V_2O_5 + Al_2O_3$  из газовой фазы — в интервале температур 500—550 °С в течение 60 минут, с контролем прироста толщины плёнок через каждые 10 минут. Скорость потока кислорода составляла 30 л/ч. Толщину осажденных слоев и сформированных оксидированием плёнок контролировали методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754,  $\lambda = 632.8$  нм, абсолютная погрешность  $\pm 2$ ).

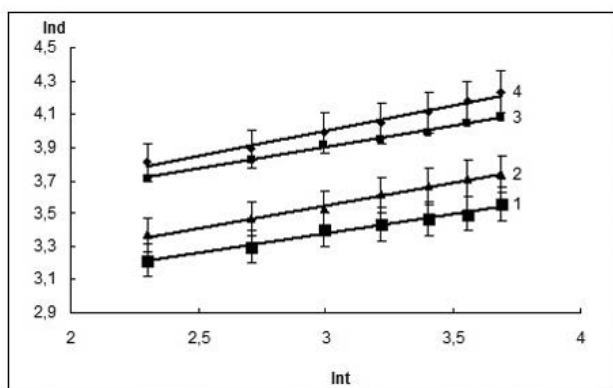
Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с применением комплекса нанотехнологического оборудования «УМКА» и методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV. Обработку полученных результатов (построение профилей, 3D-визуализация) проводили с использованием программного обеспечения микроскопа и редактора SPIP. Элементный состав оксидных плёнок на InP и распределение компонентов по толщине исследовали методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность  $\pm 10\%$ . С це-

лью установления возможных взаимодействий оксидов их композиции различного состава отжидали в условиях, аналогичных таковым при термооксидировании InP, и исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 (Co  $K_\alpha$  — излучение,  $\lambda = 1.79021$  Å).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

До начала термооксидирования фосфида индия под влиянием композиции оксидов  $V_2O_5 + Al_2O_3$  через газовую фазу был проведен эксперимент, иллюстрирующий инертность  $Al_2O_3$  по отношению к полупроводниковой подложке: сравнение кинетических параметров процессов собственного оксидирования InP и оксидирования в присутствии предварительно прокаленного  $Al_2O_3$ , испаряемого из контейнера. Было установлено, что введение оксида алюминия при оксидировании InP не изменяет темп роста оксидных плёнок: их толщины одинаковы для плёнок, выращенных на InP как в присутствии  $Al_2O_3$ , так и при собственном оксидировании полупроводника в том же режиме. Результаты рентгенофазового анализа отожженной в режиме 530 °С, 60 минут композиции оксидов  $V_2O_5 + Al_2O_3$  (отсутствие совместных фаз и твердых растворов) подтвердили химическую инертность оксида-активатора  $V_2O_5$  и инертного разбавителя  $Al_2O_3$  по отношению друг к другу. Таким образом, оксид  $Al_2O_3$ , вводимый в систему как второй компонент композиции оксидов, является инертным разбавителем оксида  $V_2O_5$ , не оказывающим влияние на оксидирование InP. Изменяя состав композиции можно установить зависимость скорости роста толщины оксидных плёнок на фосфиде индия от концентрации активного хемостимулятора  $V_2O_5$ .

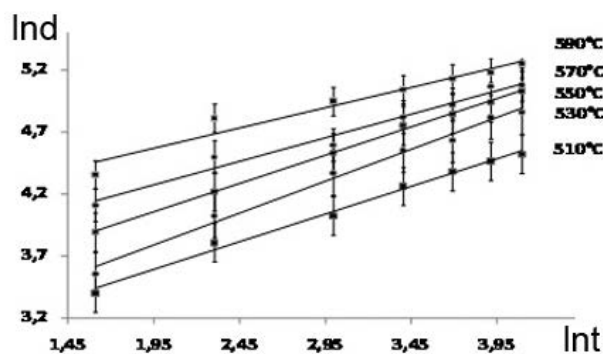
С целью установления механизма термооксидирования InP под воздействием композиции оксидов  $V_2O_5 + Al_2O_3$  для состава 40%  $V_2O_5 + 60\% Al_2O_3$  с размером частиц 150—200 мкм, отвечающего линейной зависимости толщины оксидной пленки на InP от состава композиции [4], были сняты кинетические кривые «толщина оксидной пленки — время оксидирования» в интервале температур 500—550 °С (рис. 1). В результате обработки кинетических данных с использованием уравнения  $d = (kt)^n$  установлено, что показатель  $n_{cp}$  равен 0.26, а эффективная энергия активации (ЭЭА) составляет 219 кДж/моль (табл. 1). ЭЭА по значению несколько ниже, чем для собственного оксидирования InP (270 кДж/моль), а  $n_{cp} < 0.5$  говорит о контроле процесса диффузией твердой фазы. Ускорение роста



**Рис. 1.** Кинетические изотермы (в двойных логарифмических координатах) термоокисидирования InP при воздействии композиции 40%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+60%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> через газовую фазу при температурах: 1 — 500 °С; 2 — 520 °С; 3 — 530 °С; 4 — 550 °С

пленок на InP в данном случае невелико — 15—20% по толщине. Это позволяет предположить транзитную природу процесса окисидирования InP [5] при воздействии композиции оксидов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> через газовую фазу.

Для всех структур с нанесённым оксидом ванадия на InP характерны низкие значения ЭЭА



**Рис. 2.** Кинетические кривые окисидирования (в двойных логарифмических координатах) структуры V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (15 нм)/InP в интервале температур 510—590 °С

(на порядок меньше, чем для собственного окисидирования полупроводника) при коэффициенте  $n < 0.5$  (табл. 1) и неизменности механизма процесса со временем (рис. 2 и 3), что позволяет говорить о каталитическом механизме хемотимулирующего действия V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Низкие значения ЭЭА (30 и 37 кДж/моль) в сочетании со значительным ускорением роста пленок (70% для температуры 500 °С и 110% для 560 °С), практически не зависящем от времени процесса,

**Таблица 1.** Кинетические параметры процессов хемотимулированного окисидирования InP в зависимости от способа введения V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в систему

	T, °С	n, нм <sup>1/n</sup> мин <sup>-1</sup>	n <sub>ср</sub> , нм <sup>1/n</sup> мин <sup>-1</sup>	lnk	ЭЭА, кДж/моль
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /InP (25 нм)	500	0,13±0,069	0,20±0,071	12,64	30
	520	0,27±0,065		12,83	
	540	0,10±0,100		12,84	
	560	0,31±0,112		13,31	
	590	0,19±0,007		13,72	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /InP (15 нм)	500	0,25±0,021	0,23±0,012	12,42	37
	520	0,24±0,007		12,71	
	540	0,23±0,002		13,14	
	560	0,22±0,013		13,23	
	590	0,23±0,016		13,81	
InP под влиянием композиции 40%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	0,24±0,008	0,26±0,180	10,42	219
	520	0,27±0,007		10,65	
	530	0,26±0,006		12,16	
	550	0,26±0,022		12,40	

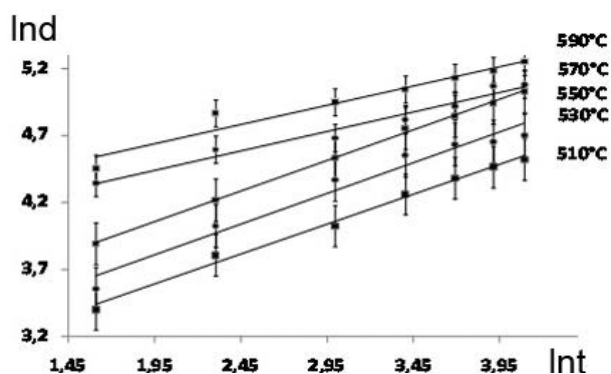


Рис. 3. Кинетические кривые оксидирования (в двойных логарифмических координатах) структуры  $V_2O_5$  (25 нм) / InP в интервале температур 510—590 °С

свидетельствуют в пользу синхронного каталитического механизма оксидирования фосфида индия с нанесенными слоями  $V_2O_5$  наноразмерной толщины [6]. Установленные значения ускорения по величине сопоставимы с таковыми для оксидирования структуры  $V_2O_5$  (300 нм) / InP [1] и, следовательно, количество нанесенного на полупроводник оксида ванадия (V) в широком интервале не влияет на скорость оксидирования. Для транзитных же взаимодействий хемостимулятора с компонентами полупроводника характерно закономерное снижение скорости оксидирования с уменьшением количества нанесенного хемостимулятора. Величина ЭЭА процесса оксидирования структур  $V_2O_5$ /InP при уменьшении толщины слоя оксида ванадия на порядок (с 300 до 25 нм) не изменяется. При оксидировании структур с одним значением толщины нанесенного слоя  $V_2O_5$  (300 нм) / InP было сложно доказать факт катализа, но в случае исследуемых процессов такие низкие значения ЭЭА при наноразмерных толщинах нанесенного хемостимулятора (15 и 25 нм, см. табл. 1) безусловно свидетельствуют в пользу синхронного каталитического механизма хемостимулированного оксидирования.

Согласно [7] малые значения ЭЭА характерны для каталитических реакций, протекающих через активированный комплекс (включает одновременно атомы обоих реагентов и активный центр катализатора), в котором разрыв старых и образование новых связей в исходных веществах происходит одновременно или синхронно. При отдельном каталитическом механизме образованию активированного комплекса предшествует разрыв связей в частицах исходных веществ (для гетерогенного катализа в газовой или жидкой фазе), наблюдаются достаточно высокие значения ЭЭА, равные или

большие таковых для аналогичных некаталитических процессов. Магнетронное распыление, являясь высокоэнергетическим способом формирования слоя хемостимулятора на поверхности полупроводника, позволяет формировать сплошную границу раздела  $V_2O_5$ -InP, выступающую как единый «навязанный» поверхностный комплекс и запускает процесс оксидирования по синхронному механизму.

Особенностью поверхности InP является наличие вакансионных дефектов и остаточной оксидной фазы [8], что приводит к координационной ненасыщенности и образованию активных центров. Рост оксидной пленки при оксидировании фосфида индия без хемостимуляторов начинается на собственных активных центрах полупроводника (рис. 4).

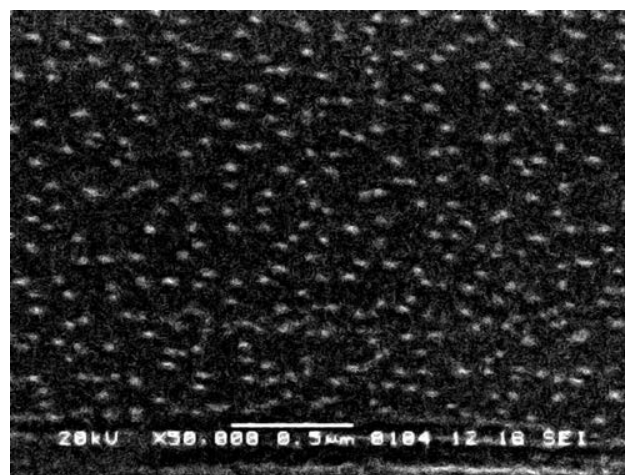
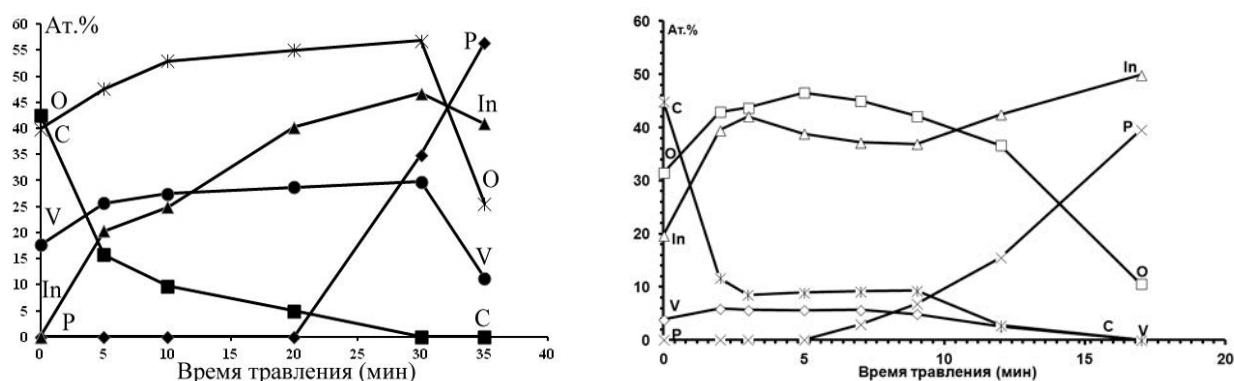


Рис. 4. РЭМ-фотография оксидированного при 480 °С в течение 3 мин InP (увеличение 50 000)

При оксидировании InP с нанесенными жестким методом электровзрыва ванадиевой проволоки наноразмерными островками  $V_2O_5$  наблюдается быстрый рост оксидной фазы по активным центрам хемостимулятор+InP, формирующимся уже в процессе электровзрыва [9]. На этом этапе практически на порядок уменьшается ЭЭА (до 60—70 кДж/моль) по сравнению с собственным оксидированием InP, что в совокупности с высокими значениями ускорения процесса (до 80%) подтверждает протекание процесса по синхронному каталитическому механизму. На развитом этапе (после 10 минут оксидирования) влияние островков хемостимулятора практически нивелируется и процесс представляет собой фактически собственное оксидирование фосфида индия.



**Рис. 5.** Концентрационные профили распределения элементов в пленке, выращенной окислением: структур  $V_2O_5/InP$  при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  за 60 минут (а) и  $InP$  под влиянием композиции  $80\%V_2O_5 + 20\%Al_2O_3$  через газовую фазу при температуре  $530\text{ }^\circ\text{C}$  за 40 минут (б)

В пользу каталитического механизма окисления магнетронно сформированных структур  $V_2O_5/InP$  свидетельствуют и Оже-профили распределения компонентов в оксидных пленках (рис. 5а). Максимальное содержание кислорода в пленке, значительно превышающее содержание всех других компонентов, в том числе и индия, говорит о практическом отсутствии неокисленного индия в пленке, что подтверждается данными спектральной эллипсометрии [10]. Отсутствие фосфора почти по всей глубине сформированной оксидной пленки (линия фосфора проявляется на глубине  $\sim 80$  нм) связано с испарением летучего компонента полупроводника в виде оксидов. Профиль распределения ванадия показывает практически постоянное его содержание по глубине пленки и позволяет сделать вывод об отсутствии его расходования, свойственного транзитному механизму окисления. Регенерация активного  $V_2O_5$  и отсутствие диффузии ванадия в подложку наряду с независимостью скорости процесса от количества нанесенного хемостимулятора являются характер-

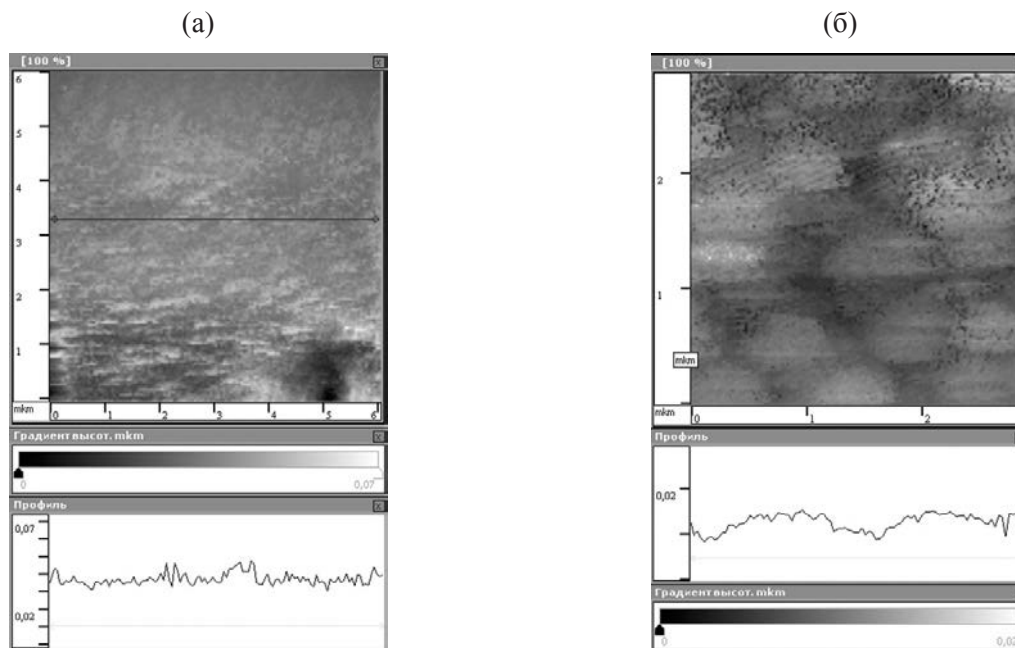
ными признаками каталитического механизма в новых неравновесных системах с твердым катализатором, реагентами и продуктами [11].

Характерной особенностью транзитного механизма хемостимулированного окисления является включение выделившегося в элементарном состоянии компонента-хемостимулятора (нарушение цикличности процесса) в растущие пленки и его диффузия в подложку. В пленках, выращенных окислением  $InP$  под влиянием композиции оксидов  $V_2O_5 + Al_2O_3$  через газовую фазу, концентрации кислорода и индия отличаются мало, а вблизи внутренней границы раздела концентрация кислорода резко уменьшается по сравнению с концентрацией индия, что свидетельствует о наличии в пленках неокисленного индия (рис. 5б). Содержание ванадия в пленках невелико (5–6 ат.%), и вблизи внутренней границы раздела наблюдается его монотонное убывание вследствие возможной диффузии в подложку.

Согласно данным ЛРСМА (табл. 2) относительное содержание ванадия в оксидной пленке, рас-

**Таблица 2.** Содержание элемента-активатора в оксидных пленках на поверхности  $InP$  (ЛРСМА), полученных термоокислением в присутствии композиций  $V_2O_5+Al_2O_3$  при  $530\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 40 мин.

Состав композиции	Содержание $V_2O_5$ в оксидном слое, ат. %	Относительное содержание активатора в исходной композиции и в оксидной пленке
	V	V (комп.) : V (слой)
$V_2O_5$	0.04	1:1
$(Al_2O_3)_{0.8}(V_2O_5)_{0.2}$	0.02	0.20:0.5
$(Al_2O_3)_{0.7}(V_2O_5)_{0.3}$	0.03	0.30:0.75



**Рис. 6.** СТМ-изображение и профиль поверхности оксидной пленки после термоокисления InP под воздействием композиции 80% $V_2O_5$ +20% $Al_2O_3$  через газовую фазу при температуре 530 °С в течение 40 минут (а) и окисленной структуры  $V_2O_5$ /InP в режиме 530 °С, 60 мин. (б)

считанное по методике [12], увеличивается с ростом содержания  $V_2O_5$  в композиции.

По данным СТМ поверхность пленок, сформированных окислением InP под воздействием композиции  $V_2O_5+Al_2O_3$ , достаточно однородна, высота рельефа находится в пределах 20 нм (рис. 6а). При окислении фосфида индия с нанесенным на поверхность хемостимулятором  $V_2O_5$  высота рельефа составляет порядка 10—15 нм, но при этом морфология поверхности более выражена и наблюдается образование отдельных кристаллитов с размерами в пределах 600—700 нм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ введения хемостимулятора  $V_2O_5$  в систему предопределяет механизм термоокисления фосфида индия. В случае магнетронного напыления слоев оксида ванадия (V) различной нанометровой толщины основным фактором, определяющим синхронный каталитический механизм окисления, является в определенной степени «навязанный» характер формирования границы раздела. Граница хемостимулятор-полупроводник выступает как единый активный центр, на котором интенсивно, до помещения в зону с температурой окисления, протекают процессы взаимодействия хемостимулятора с компонентами подложки. Введение  $V_2O_5$  через газовую фазу обуславливает

транзитный механизм окисления, поскольку в данном случае не происходит формирования границы раздела  $V_2O_5$ /InP, работающей как активный центр окисления.

*Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ № 13-03-00705-а*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И. Я., Пшестанчик В. Р. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 1. С. 139—143.
2. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Lapenko A. A. et al. // Inorganic Materials. 2004. V. 40. № 5. P. 441—444.
3. Сладкопевцев Б. В., Миттова И. Я., Томина Е. В. и др. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 8. С. 901—906.
4. Sladkoptev B. V., Tretyakov N. N., Dontsov A. I. et al. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2013. V. 4. № 2. P. 260—268.
5. Mittova I. Ya., Tomina E. V., Samsonov A. A. et al. // Inorganic Materials. 2005. V. 41. № 4. P. 323—330.
6. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А. и др. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 2. С. 116—138.
7. Крылов О. В., Шуб Б. Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Наука, 1990. С. 288.
8. Кировская И. А. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 5. С. 535—540.
9. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А. и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 441—446.

10. Швец В. А., Рыхлицкий С. В., Миттова И. Я. и др. // ЖТФ. 2013. в печати.

11. Миттова И. Я., Томина Е. В., Лапенко А. А. и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 304—309.

12. Миттова И. Я., Кожевникова Т. В., Пенской П. К. и др. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1970—1975.

---

*Миттова Ирина Яковлевна* — д. х. н., профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: imittova@mail.ru

*Томина Елена Викторовна* — к. х. н., доцент, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

*Третьяков Никита Николаевич* — аспирант, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: nikos31@mail.ru

*Сладкопевцев Борис Владимирович* — преподаватель кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208356, e-mail: dp-kmins@yandex.ru

*Mittova Irina Y.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: imittova@mail.ru

*Tomina Elena V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

*Tretyakov Nikita N.* — postgraduate student, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: nikos31@mail.ru

*Sladkopevtcev Boris V.* — Lecturer of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University; tel.: (473) 2208356, e-mail: dp-kmins@yandex.ru