

УДК 546.681:546.817+546.87

*Н.Н. ТРЕТЬЯКОВ\**, *И.Я. МИТТОВА\**, *В.В. КОЗИК\*\**, *Б.В. СЛАДКОПЕВЦЕВ\**, *В.Ф. КОСТРЮКОВ\**,  
*Ю.И. СТУДЕНИКИНА\**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЛЕНОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ХЕМОСТИМУЛИРОВАННЫМ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕМ InP ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИИ ОКСИДОВ $V_2O_5 + MnO_2$ РАЗНОГО СОСТАВА<sup>1</sup>**

Предметом исследования в данной работе стали процессы термического оксидирования InP под воздействием композиций оксидов-хемостимуляторов, вводимых через газовую фазу. Цель – определение толщины, оптических постоянных и фазового состава пленок, синтезированных методом хемостимулированного термического оксидирования InP. Показана возможность использования метода спектральной эллипсометрии для исследования пленок на поверхности InP и определения их толщины в нанометровом диапазоне. Установлено, что спектры исследуемых пленок хорошо описываются в длинноволновой области моделью Коши с нормальным законом дисперсии. Установлен фазовый состав синтезированных пленок, они состоят из  $In_2O_3$  и содержат  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ .

**Ключевые слова:** фосфид индия, оксид ванадия(V), оксид марганца(IV), термическое оксидирование, эллипсометрия.

### **Введение**

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

Собственное термическое оксидирование 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, 2].

Одним из методов увеличения скорости роста оксидных пленок и улучшения их свойств является химическое стимулирование процесса термооксидирования фосфида индия. Оно заключается во введении в окислительную атмосферу определенных, специально подобранных соединений-хемостимуляторов, которые, радикально меняя кинетику и механизм процесса, приводят не только к ускорению процесса роста, но и к улучшению свойств синтезированных пленок [3, 4]. Применение композиций хемостимуляторов позволяет использовать синергетические эффекты их совместного воздействия на процесс термооксидирования полупроводников для гибкого управления скоростью роста пленок, их составом и свойствами [5, 6].

Целью явилось изучение процесса термооксидирования InP под воздействием композиций оксидов ванадия(V) и марганца(IV) с размером частиц в диапазоне 50–150 мкм, определение толщины, оптических постоянных и фазового состава пленок на поверхности InP, синтезированных методом хемостимулированного термического оксидирования.

### **Экспериментальная часть**

Оксидные пленки выращивали термооксидированием монокристаллических полированных пластин InP марки ФИЭ-1А (легирован оловом) ориентации (100) с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , в горизонтальном кварцевом реакторе диаметром 30 мм (проточная система) печи МТП-2М-50-500, предварительно разогретом до рабочей температуры 530 °С. Скорость потока кислорода составляла 30 л/ч. Постоянство температуры в реакторе обеспечивалось измерителем и регулятором ОВЕН ТРМ-10 ( $\pm 1$  °С). Перед началом оксидирования поверхность образцов обрабатывали травителем состава  $H_2SO_4$  (ХЧ ГОСТ-4204-77, 92.80 %):  $H_2O_2$  (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56 %):  $H_2O = 2 : 1 : 1$  в течение 10 минут и многократно промывали в бидистиллированной воде. Для получения композиции оксидов использовали порошки  $V_2O_5$  и  $MnO_2$

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

марки ЧДА, ТУ 6-09-4093-88 и ТУ 6-09-426-75 соответственно. После механического измельчения каждый из порошков пропускали через серию сит с размером ячеек 150 и 50 мкм. Средний размер частиц по данным просвечивающей электронной микроскопии для  $MnO_2$  составил примерно 150 мкм, а для  $V_2O_5$  – 60 мкм. С уменьшением размера частиц композиции оксидов интенсифицируются различные диффузионные процессы, поскольку резко возрастает количество диффузионных путей в порошковой композиции [7], что, с одной стороны, облегчает доступ кислорода к  $V_2O_5$ , тормозя его диссоциацию, а с другой – облегчает твердофазную диффузию в порошках, способствуя протеканию твердофазных взаимодействий в композиции. Поэтому для получения корректных результатов размер частиц хемостимуляторов стандартизировали, поскольку он влияет на толщину формируемой пленки. Массы оксидов на 0.3 г навески рассчитывали по формулам

$$m_{\text{Э}_x\text{O}_y(1)} = \frac{0.3}{\left[ \left( \frac{1}{X_{\text{Э}_x\text{O}_y(1)}} - 1 \right) \frac{M_{\text{Э}_x\text{O}_y(1)}}{M_{\text{Э}_x\text{O}_y(2)}} \right]}; \quad m_{\text{Э}_x\text{O}_y(2)} = \frac{0.3}{\left[ \left( \frac{1}{X_{\text{Э}_x\text{O}_y(2)}} - 1 \right) \frac{M_{\text{Э}_x\text{O}_y(2)}}{M_{\text{Э}_x\text{O}_y(1)}} \right] + 1},$$

где  $m_{\text{Э}_x\text{O}_y}$  – масса каждого оксида, г;  $M_{\text{Э}_x\text{O}_y}$  – молярные массы  $V_2O_5$  и  $MnO_2$ ;  $X_{\text{Э}_x\text{O}_y}$  – содержание  $V_2O_5$  и  $MnO_2$  в мольных %.

После тщательного перемешивания (не менее 3 мин) навеску композиции оксидов насыпали в кварцевый контейнер, крышкой которого служила оксидируемая пластина InP (на расстоянии 10 мм от поверхности композиции), обращенная рабочей стороной к потоку паров хемостимуляторов. Затем контейнер с композицией оксидов-хемостимуляторов и образцом помещали в рабочую зону печи и выдерживали в потоке кислорода 10–40 мин, меняя навеску через каждые 10 минут. Для каждого эксперимента использовали заново приготовленную композицию оксидов.

Выбор режима окисления обусловлен необходимостью сравнения результатов с полученными ранее на GaAs для различных композиций хемостимуляторов [7]; оптимальное расстояние между поверхностью композиции оксидов и образцом строго выдерживалось в течение всех экспериментов.

Исследование образцов проводили на спектральном эллипсометре (СЭ) «Эллипс-1891», работающем по статической схеме и описанном в [8], в диапазоне длин волн от 250 до 1100 нм, через каждые 10 мин окисления. Такая методика (с доокислением) позволяла определять значения толщины пленки при разном времени окисления, в условиях постоянства температуры и состава композиции, на одном образце, что исключало неконтролируемые погрешности, связанные с предокислительной обработкой поверхности InP и изменением ее свойств от образца к образцу. Точность измерения эллипсометрических параметров  $\delta\Psi = 0.05^\circ$  и  $\delta\Delta = 0.1^\circ$ . Размер зондирующего пятна на образце составлял  $3 \times 6$  мм. В ходе измерений снимали зависимости эллипсометрических параметров от длины волны и решали обратную задачу с использованием дисперсионной модели Коши [9], в которой дисперсия оптических свойств задана формулами  $n = n_0 + A/\lambda^2$  и  $k = k_0 + D/\lambda^2$ . Конечный результат оценивали по степени совпадения экспериментального и расчетного спектров. Если подгонка спектров на основании простой модели не удавалась, то модель усложняли, например, включением поглощения в слое или добавлением новых слоев, описывающих размытие границ раздела или шероховатость. В дисперсионную зависимость можно также добавить аддитивным образом осциллятор Лоренца, который описывает поглощение в заданной области спектра. В качестве контрольных проводились измерения толщины оксидной пленки на одноволновом лазерном эллипсометре (ЛЭ) ЛЭФ-754 с длиной волны 632.8 нм.

Фазовый состав пленок устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра Termo-scientific ARL X'tra. Количественный анализ элементного состава тонких пленок проводили методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) на установке JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker. Использовался безазотный SDD кремниевый дрейфовый детектор XFlash со стабильным разрешением в 133 эВ. Обработка результатов проводилась программой ESPRIT.

### Результаты и их обсуждение

Методом СЭ проанализировано 11 образцов. На рис. 1 и 2 в качестве примера представлены исследования по термоокислению InP под воздействием композиций  $V_2O_5 + MnO_2$  двух различных составов, вводимых через газовую фазу. В процессе измерения выяснилось, что пленки,

выращенные под воздействием всех исследованных составов композиций хемостимуляторов, являются слабопоглощающими в области длин волн 420–900 нм и хорошо описываются классической моделью Коши с нормальным законом дисперсии. Слабое поглощение в видимой области ( $k$  не превышает 0.1) можно интерпретировать малым содержанием неокисленного индия (не более 2 %), что свидетельствует о практически полной блокировке диффузии неокисленного индия в оксидную пленку при термоокисидировании.

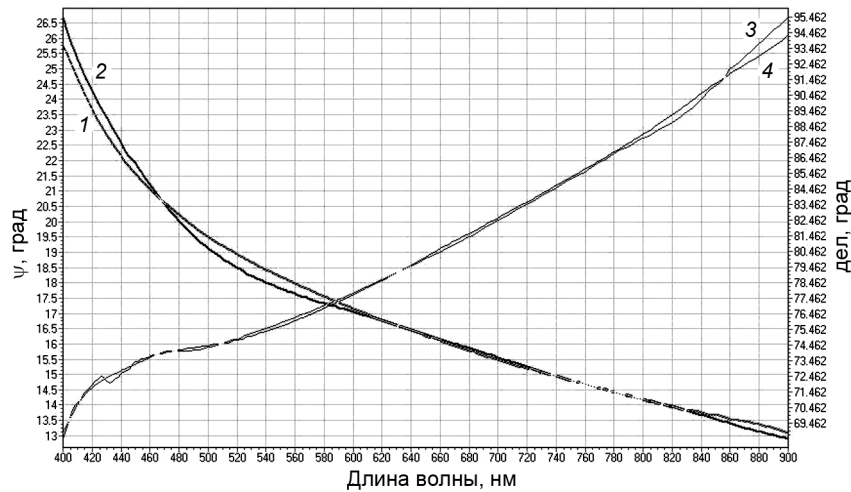


Рис. 1. Спектры эллипсометрических параметров  $\psi$  (кр. 1, 2) и  $\Delta$  (кр. 3, 4), полученные для образца, выращенного термоокисидированием InP под воздействием композиции оксидов-хемостимуляторов (50 %  $V_2O_5$  + 50 %  $MnO_2$ ) при  $T = 530$  °C, в течение 40 мин (кр. 1, 3 – измеренные, кр. 2, 4 – рассчитанные по модели Коши)

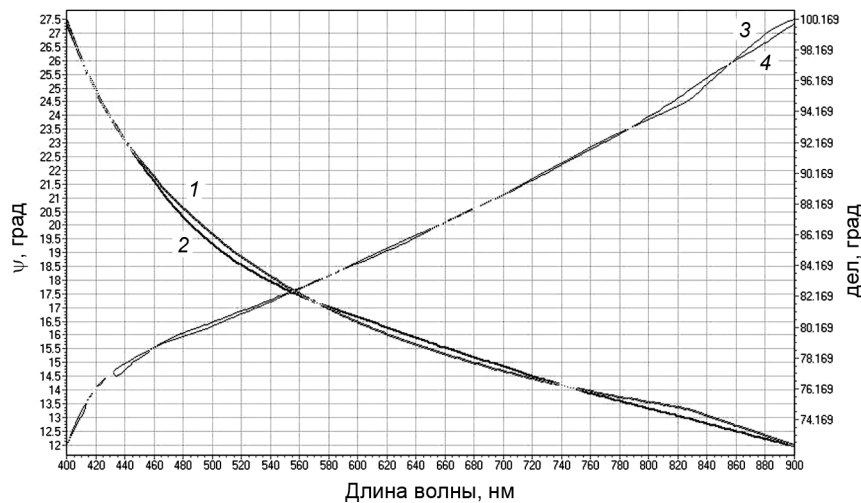


Рис. 2. Спектры эллипсометрических параметров  $\psi$  (кр. 1, 2) и  $\Delta$  (кр. 3, 4), полученные для образца, выращенного термоокисидированием InP под воздействием композиции оксидов-хемостимуляторов (70 %  $V_2O_5$  + 30 %  $MnO_2$ ) при  $T = 530$  °C, в течение 40 мин (кр. 1, 3 – измеренные, кр. 2, 4 – рассчитанные по модели Коши)

Сравнение результатов измерения толщины синтезированных пленок методами спектральной и лазерной эллипсометрии (табл. 1) демонстрирует их корреляцию. Разница в измерениях составляет  $\sim 5$  нм.

При исследовании оксидных пленок, образованных на поверхности InP термоокисидированием в потоке кислорода под воздействием вышеуказанных хемостимуляторов при температуре 530 °C в течение 40 мин, методом РФА обнаружены следующие фазы (табл. 2). Из таблицы видно, что пленки в основном состоят из  $In_2O_3$ , а также включают в себя различные оксиды ванадия и марганца. Причем в пленке, сформированной термическим оксидированием InP в присутствии вводимого через газовую фазу индивидуального оксида  $V_2O_5$ , он претерпевает превращение по схеме

$V_2O_5 \rightarrow VO_2$ . В плёнке, синтезированной в присутствии оксида марганца(IV), обнаружены следующие фазы:  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ , т.е. происходит переход  $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ . При переходе от индивидуальных хемостимуляторов к композициям в составе оксидных пленок также обнаруживаются как составляющие их оксиды, так и продукты их превращения – оксиды ванадия и марганца в более низких степенях окисления.

Таблица 1

**Толщины пленок, определенные ЛЭ и СЭ, после термоокисления InP в присутствии оксидов-хемостимуляторов и их композиций разного состава при  $T = 530\text{ }^\circ\text{C}$**

	ЛЭ, нм	СЭ, нм	ЛЭ, нм	СЭ, нм	ЛЭ, нм	СЭ, нм	ЛЭ, нм	СЭ, нм
	10 мин		20 мин		30 мин		40 мин	
100 % $MnO_2$	25	27	31	32	34	37	38	40
10 % $V_2O_5$ + 90 % $MnO_2$	25	27	33	33	35	38	38	41
20 % $V_2O_5$ + 80 % $MnO_2$	22	24	25	30	28	34	31	37
30 % $V_2O_5$ + 70 % $MnO_2$	26	27	31	34	33	40	36	43
40 % $V_2O_5$ + 60 % $MnO_2$	26	28	30	36	32	39	35	43
50 % $V_2O_5$ + 50 % $MnO_2$	27	28	30	34	33	38	38	44
60 % $V_2O_5$ + 40 % $MnO_2$	26	28	29	35	31	40	31	44
70 % $V_2O_5$ + 30 % $MnO_2$	26	27	30	35	32	39	35	42
80 % $V_2O_5$ + 20 % $MnO_2$	29	29	33	36	38	41	40	45
90 % $V_2O_5$ + 10 % $MnO_2$	24	28	28	33	33	38	38	43
100 % $V_2O_5$	25	28	34	34	38	40	43	49

Таблица 2

**Идентифицированные фазы (РФА) в оксидных пленках, образованных на InP под воздействием хемостимуляторов и их композиций разного состава (в токе кислорода,  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , 40 мин)**

Хемостимулятор	Межплоскостное расстояние	Определяемая фаза
$(V_2O_5)$	2.9420	InP
	1.9529	$In_2O_3$
	2.7863	$VO_2$
	3.5446; 3.4124; 2.3317; 2.0652; 1.7804; 1.6907	$V_2O_5$
$(V_2O_5)_{0.8} + (MnO_2)_{0.2}$	2.9442; 2.6810	InP
	1.9962	$In_2O_3$
	3.933	$VO_2$
	1.9155	$V_2O_3$
	3.5585	$V_2O_5$
	3.1081	$MnO_2$
	3.753	$Mn_2O_3$
$(V_2O_5)_{0.5} + (MnO_2)_{0.5}$	2.9442; 2.0739	InP
	1.8451	$In_2O_3$
	1.7162	$V_2O_5$
	3.0812	$Mn_3O_4$
$(V_2O_5)_{0.2} + (MnO_2)_{0.8}$	2.9360;	InP
	1.7625; 2.1495; 2.0619	$In_2O_3$
	3.4767; 3.3883;	$V_2O_5$
	1.7949	$V_2O_3$
	3.0795; 2.7775	$Mn_3O_4$
	3.6926	$Mn_2O_3$
	2.8532	$MnO_2$
$(MnO_2)$	2.9410	InP
	2.0739; 1.7714	$In_2O_3$
	2.8644	$MnO_2$
	3.7357; 2.7256	$Mn_2O_3$
	3.0995	$Mn_3O_4$

Для установления элементного состава образцы исследовали методом ЛРСМА (табл. 3).

Таблица 3  
**Результаты ЛРСМА оксидных пленок, выращенных термоокислением InP  
 в присутствии хемостимуляторов и их композиций разного состава  
 (в токе кислорода, 530 °С, 40 мин)**

Хемостимулятор	Элементный состав пленок, ат. %					
	In	P	V	Mn	O	C
100 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32.4188	16.4775	0.1959	-	46.1577	4.7680
80 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 20 % MnO <sub>2</sub>	32.7118	19.2135	0.1617	0.0297	43.6268	4.2405
50 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 50 % MnO <sub>2</sub>	31.1317	21.6296	0.2066	0.2101	42.1259	4.6862
20 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 80 % MnO <sub>2</sub>	32.7139	20.2146	0.0515	0.1507	42.2478	4.6414
10 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 90 % MnO <sub>2</sub>	31.9108	18.9865	0.0326	0.1929	44.4454	4.4418
100 % MnO <sub>2</sub>	36.9286	27.8304	-	0.1857	30.5634	4.4919

Как видно из табл. 3, в оксидной пленке присутствуют в небольших количествах (не более 0.3 ат. %) включения ванадия и марганца. Также метод ЛРСМА показал, что основными компонентами оксидной пленки являются компоненты подложки, с явным преобладанием индия, находящиеся в окисленном состоянии (по всей видимости, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), на что указывает значительное количество в пленках кислорода. Содержание ванадия и марганца в пленках мало, но при этом наблюдается четкая корреляция между содержанием хемостимулятора в композиции и пленке на поверхности InP (табл. 4).

Таблица 4  
**Соотношения активаторов в исходных композициях и в оксидной пленке**

	Соотношение активаторов в композиции	Соотношение активаторов в пленке
100 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1:0	1:0
80 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 20 % MnO <sub>2</sub>	4:1	5,4:1
50 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 50 % MnO <sub>2</sub>	1:1	1:1
20 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 80 % MnO <sub>2</sub>	1:4	1:3
10 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 90 % MnO <sub>2</sub>	1:9	1:6
100 % MnO <sub>2</sub>	0:1	0:1

Включение компонентов оксидной композиции в растущую на поверхности InP пленку (согласно методам РФА и ЛРСМА), наряду с ускорением процесса по сравнению с собственным термоокислением, позволяет говорить о транзитной природе ускоренного роста этой пленки [7]. Полученные результаты показывают, что, по сравнению с воздействием индивидуальных хемостимуляторов, применение их композиций позволяет в дальнейшем не только использовать синергетические эффекты их совместного воздействия [7], но и осуществлять прецизионное легирование пленок необходимыми допантами в заданном соотношении для решения целевых задач.

### Заключение

Исследуемые пленки имеют толщину наноразмерного диапазона, являются слабопоглощающими, в области длин волн 420–900 нм хорошо описываются классической моделью Коши с нормальным законом дисперсии. Слабое поглощение в видимой области ( $k$  не превышает 0.1) можно интерпретировать малым содержанием индия (не более 2 %). Таким образом, хорошо блокируется диффузия неокисленного индия в пленку в процессе термоокисления. Сформированные на поверхности InP оксидные пленки состоят из In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и содержат различные оксиды ванадия и марганца (РФА, ЛРСМА).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wager J.F., Wilmsen C.W. // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51. – No. 1. – P. 812–814.
2. Yamaguchi M., Ando K. // J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51. – No. 9. – P. 5007–5012.
3. Миттова И.Я., Сладкопеев Б.В., Томина Е.В., Донцов А.И. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 8. – С. 901–906.
4. Tret'yakov N.N., Mittova I.Ya., Chizhov A.S., Samsonov A.A., Sladkopevtsev B.V., Agapov B.L. // Russ. J. General Chemistry. – 2013. – V. 83. – No. 8. – P. 1589–1593.

5. Иевлев В.М., Миттова И.Я., Самсонов А.А., Томина Е.В., Кашкаров В.М. // ДАН. – 2007. – Т. 417. – № 4. – С. 497–501.
6. Самсонов А.А., Миттова И.Я., Валухов Д.П., Томина Е.В., Лукин А.Н. // Неорганические материалы. – 2011. – 2007. – Т. 47. – № 2. – С. 138–145.
7. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. Нелинейные эффекты в процессах активированного окисления GaAs. – Воронеж: ИПЦ Воронеж. гос. ун-та, 2008. – 161 с.
8. Спесивцев Е.В., Рыхлицкий С.В., Швец В.А. Развитие методов и средств оптической эллипсометрии в Институте физики полупроводников // Автометрия. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 5–12.
9. Handbook of Ellipsometry / eds. by H.G. Tompkins and E.A. Irene. – William Andrew Publishing, Springer, 2005. – 870 p.

\*Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 05.08.14.

\*\*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

E-mail: nikos31@mail.ru

Третьяков Никита Николаевич, аспирант;  
Миттова Ирина Яковлевна, д.х.н., профессор;  
Козик Владимир Васильевич, д.т.н., профессор, зав. кафедрой;  
Сладкопепцев Борис Владимирович, к.х.н., преподаватель;  
Кострюков Виктор Федорович, д.х.н., доцент;  
Студеникина Юлия Игоревна, бакалавр.

N.N. TRETIAKOV, I.Ya. MITTOVA, V.V. KOZIK, B.V. SLADKOPEVTCEV, V.F. KOSTRYUKOV, Y.I. STUDENIKINA

### DETERMINATION OF THICKNESS AND PHASE COMPOSITION OF THE FILMS SYNTHESIZED BY THERMAL OXIDATION OF INP UNDER THE INFLUENCE OF $V_2O_5 + MnO_2$ OF DIFFERENT COMPOSITION

The subject of the study – the processes of thermal oxidation of InP under the influence of the oxides-chemostimulators compositions introduced through the gas phase. The goal of this work is the definition of thickness, optical constants and phase composition of the films synthesized by chemical stimulated thermal oxidation of InP. The possibility of using the method of spectroscopic ellipsometry for the study of films on the surface of InP and determine their thickness in the nanometer range was shown. It was found that the spectra of the investigated films are well described by a model of Cauchy with a normal dispersion law in the long-wavelength region. The phase composition of the synthesized films was investigated, they are composed of  $In_2O_3$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ .

**Keywords:** indium phosphide, vanadium pentoxide, manganese dioxide, thermal oxidation, ellipsometry.

#### REFERENCES

1. Wager J.F., Wilmsen C.W. *J. Appl. Phys.*, 1980, vol. 51, no. 1, pp. 812–814.
2. Yamaguchi M., Ando K. *J. Appl. Phys.*, 1980, vol. 51, no. 9, pp. 5007–5012.
3. Mittova I.Y., Sladkopevtsev B.V., Tomina E.V., Dontsov A.I. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 8, pp. 811–815.
4. Tret'yakov N.N., Mittova I.Ya., Chizhov A.S., Samsonov A.A., Sladkopevtsev B.V., Agapov B.L. *Russian Journal of General Chemistry*, 2013, vol. 83, no. 8, pp. 1589–1593.
5. Ievlev V.M., Mittova I.Ya., Samsonov A.A., Tomina E.V., Kashkarov V.M. *Doklady chemistry*, 2007, vol. 417, no. 2, pp. 277–281.
6. Samsonov A.A., Mittova I.Y., Tomina E.V., Lukin A.N., Valyukhov D.P. *Inorganic Materials*, 2007, vol. 47, no. 2, pp. 100–106.
7. Mittova I.Ya., Pshestanchik V.R., Kostryukov V.F. *Nelineinie efekty v processah aktivirovannogo okisleniya GaAs*. Voronezh, IPC Voronezh. gos. un-ta, 2008, 161 p.
8. Spesivtsev E.V., Rykhlicskii S.V., Shvets V.A. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2011, vol. 47, no. 5, pp. 5–12.
9. Tompkins H.G. and Irene E.A., eds. *Handbook of ellipsometry*. William Andrew Publishing, Springer, 2005, 870 p.