

УДК 542.943:546.881-31

*Б.В. СЛАДКОПЕВЦЕВ**, *И.Я. МИТТОВА**, *Е.В. ТОМИНА**, *А.В. ЗАБОЛОТСКАЯ***, *А.А. САМСОНОВ**, *А.И. ДОНЦОВ**

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ПРИ ОКСИДИРОВАНИИ ГЕТЕРОСТРУКТУР V_2O_5/InP , СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДАМИ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКА¹

Выращенные в результате термоокисления фосфида индия наноразмерные плёнки обладают неудовлетворительными электрофизическими характеристиками из-за их металлизации. Модифицирование поверхности полупроводника оксидами переходных металлов изменяет кинетику и механизм процесса, а следовательно, состав и свойства формируемых плёнок. Цель работы заключается в установлении влияния методов синтеза гетероструктур V_2O_5/InP на механизм их окисления и возможности подавления диффузии индия в растущие плёнки, что должно улучшать их электрофизические свойства. Методами магнетронного распыления и электровзрыва проводника на поверхность InP был нанесён пентаоксид ванадия в виде тонких наноразмерных плёнок или островков. Рассчитанные с применением данных лазерной и спектральной эллипсометрии значения эффективной энергии активации процесса (30 кДж/моль для тонкоплёночных гетероструктур и 60–70 кДж/моль на начальном этапе для островковых наноструктур) свидетельствуют о реализации синхронного каталитического механизма. Результаты оже-электронной спектроскопии подтверждают сделанные выводы относительно механизма процесса окисления. Установлено значительное увеличение темпа прироста толщины плёнок (от 70 до 110 %) для магнетронно сформированных гетероструктур в процессе их термоокисления. Отмечена практически полная блокировка диффузии индия в результирующие плёнки в случае метода магнетронного распыления по сравнению с методом электровзрыва (0,5 и 17 % соответственно по данным спектральной эллипсометрии). Магнетронный синтез гетероструктур V_2O_5/InP позволяет в результате их термоокисления формировать наноструктурированные плёнки с размером кристаллитов порядка 30 нм (АСМ). Метод магнетронного распыления более эффективен в плане снижения параметров процесса окисления (уменьшения температуры и времени).

Ключевые слова: *фосфид индия, оксид ванадия(V), магнетронное распыление, электрический взрыв проводника, окисление, катализ.*

Введение

Механизм собственного термоокисления фосфида индия предопределяет металлизацию растущих оксидных пленок на поверхности InP и появление омической проводимости, что не позволяет использовать их в качестве диэлектриков в МДП-структурах [1, 2]. Модифицирование поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ оксидами переходных металлов, в том числе и фосфида индия, за счет смены механизма процесса окисления на транзитный либо каталитический позволяет решить эту проблему, целенаправленно изменяя состав и свойства растущих пленок [3, 4].

Для реализации каталитического эффекта был выбран оксид ванадия(V), обладающий каталитической активностью в гетерогенных реакциях окисления и способный к быстрой регенерации высокой степени окисления (+5) активного элемента (ванадия).

Целью данной работы являлось установление влияния особенностей жестких методов создания гетероструктур V_2O_5/InP на механизм их окисления и возможности блокирования диффузии неокисленного индия в растущие сложнооксидные пленки с диэлектрическими или полупроводниковыми свойствами.

Экспериментальная часть

Слой V_2O_5 толщиной 25 нм наносили на полированные пластины InP марки ФИЭ-1А ориентации (100), легированные оловом (концентрация основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), обработанные полирующим 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 мин и многократно промытые в бидистиллированной воде. Для магнетронного нанесения V_2O_5 на InP использовали модернизированный магнетронный источник.

¹ 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.

ванную установку УВН-2М. Распыление ванадиевой мишени (чистота ванадия 99.20 %) осуществляли в кислородно-аргоновой атмосфере ($P_{O_2} = 1.2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.), расстояние до мишени составляло 10 см. Наноостровковые структуры (V_2O_5)/InP, моделирующие активные центры на поверхности полупроводника, синтезировали модифицированным методом электрического взрыва проводника согласно [5].

Все сформированные образцы термически оксидировали кислородом (объемная скорость потока 30 л/ч) в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с точностью регулировки температуры ± 1 °С (ОВЕН ТРМ-10). Выбор режимов оксидирования (480–590 °С, 1–60 мин) обусловлен максимальным ускорением роста пленок по сравнению с собственным оксидированием фосфида индия и началом термической деструкции полупроводника при температуре выше 600 °С.

Толщину осажденных слоев и сформированных оксидированием пленок контролировали методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754, $\lambda = 632.8$ нм, абсолютная погрешность ± 1 нм). С целью контроля данных лазерной эллипсометрии на спектральном эллипсометре “Эллипс-1891” снимали зависимости эллипсометрических параметров от длины волны и решали обратную задачу с использованием дисперсионной модели Коши [6] и модели Бругемана [7]. Относительное увеличение толщины пленки по сравнению с собственным оксидированием InP рассчитывали на основании эллипсометрических измерений, используя формулу

$$b = \frac{\Delta d_{V_xO_y/InP} - \Delta d_{InP}}{\Delta d_{InP}} \cdot 100 \%,$$

где Δd_{InP} – изменение толщины оксидной пленки при оксидировании чистого InP, а $\Delta d_{V_xO_y/InP}$ – изменение толщины оксидной пленки при оксидировании структур с нанесенным слоем V_2O_5 за вычетом толщины последнего. Для наноостровковых структур $\Delta d_{V_xO_y/InP}$ представляет собой изменение толщины оксидной пленки при оксидировании за вычетом эллипсометрически определенного значения толщины для неоксидированной структуры с учетом того, что размер островков на порядки меньше области исследуемой данным методом поверхности.

Морфологию поверхности образцов после термооксидирования исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 Pro). Элементный состав оксидных пленок на InP и распределение компонентов по толщине устанавливали методом оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность ± 10 % в сочетании с послойным травлением ионами аргона.

Результаты и их обсуждение

Результаты обработки кинетических данных процесса оксидирования магнетронно сформированных гетероструктур $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ с использованием степенного уравнения $d = (kt)^n$ [8] приведены в табл. 1. Эффективная энергия активации процесса (ЭЭА) определена из аррениусовской зависимости усредненной константы скорости $\ln k_{cp} = f(10^3/RT)$. Резкое снижение ЭЭА процесса (30 кДж/моль) по сравнению с собственным оксидированием InP (273 кДж/моль) наблюдается одновременно со значительным увеличением темпа прироста толщины пленок (от 70 до 110 % в зависимости от температуры), практически не зависящим от времени процесса и количества нанесенного на полупроводник V_2O_5 [3]. Все вышеизложенное указывает на реализацию синхронного каталитического механизма [9] оксидирования фосфида индия с магнетронно нанесенными слоями V_2O_5 нанометрового диапазона толщины. Значения n , находящиеся в интервале от 0.13 до 0.31, характерны для процессов, лимитируемых диффузией в твердой фазе.

Спектрально-эллипсометрическое исследование (с использованием модели Бругемана) сформированных пленок [10] показывает незначительное включение индия на уровне 0.5 %, что свидетельствует о практически полной блокировке диффузии неокисленного индия в оксидную пленку при термооксидировании.

При оксидировании наноостровковых структур (V_2O_5)/InP на начальном этапе (в среднем до 10 мин процесса) наблюдается значительное увеличение скорости роста пленок и уменьшение ЭЭА по сравнению с собственным оксидированием InP [11]. Оценочный расчёт ЭЭА для изохронных сечений 5 и 10 мин оксидирования даёт значения 60 и 70 кДж/моль соответственно (табл. 1), что в совокупности с установленным ускорением темпа прироста толщины пленок в 50–80 % позволяет сделать вывод о синхронном механизме каталитического действия островков V_2O_5 на на-

чальном этапе процесса. На развитом этапе значение ЭЭА, равное 284 кДж/моль (табл. 1), практически совпадает с таковым для собственного оксидирования фосфида индия (273 кДж/моль), что отвечает, по данным рентгенофазового анализа [5], твердофазным взаимодействиям первичных продуктов оксидирования (оксидов индия и фосфора) с преимущественным образованием фосфатов. Поскольку показатель степенного уравнения на этом этапе для исследованных nanoостровковых структур $n_{cp} < 0.5$ (табл. 1), можно утверждать, что в них преобладает твердофазное взаимодействие, лимитируемое диффузией компонентов подложки (индия и фосфора) через растущую пленку.

Таблица 1

Кинетические параметры процессов оксидирования InP в зависимости от метода нанесения V₂O₅ на поверхность полупроводника

Структура		$T, ^\circ\text{C}$	$n, \text{нм}^{1/n} \cdot \text{мин}^{-1}$	$n_{cp}, \text{нм}^{1/n} \cdot \text{мин}^{-1}$	$\ln k$	ЭЭА, кДж/моль	Относительное увеличение толщины плёнки, %
V ₂ O ₅ (25 нм)/InP магнетронно сформированные гетероструктуры со сплошным слоем V ₂ O ₅		500	0.13±0.069	0.20	12.6	30	До 110
		520	0.27±0.065		12.8		
		540	0.10±0.100		12.8		
		560	0.31±0.112		13.3		
		590	0.19±0.007		13.7		
V ₂ O ₅ /InP сформированные методом электровзрыва nanoостровковые структуры. Латеральный размер островков 80–150 нм (данные СТМ)	Начальный этап	–	–	–	–	60–70	До 80
	Развитый этап	480	0.31±0.1438	0.23	10.6	284	Практически отсутствует
		500	0.16±0.0154		13.8		
		530	0.16±0.1448		13.6		
		550	0.27±0.0176		15.4		

Исследование на спектральном эллипсометре пленки, выращенной оксидированием nanoостровковой структуры (V₂O₅)/InP в режиме 500 °N, 60 мин с использованием модели Бругемана выявило значительное содержание индия – до 17 % [10]. Это связано с малым количеством V₂O₅ и его локальным распределением в виде островков, проявляющих своё основное действие (интенсификация связывания индия и фосфора кислородом) на начальном этапе, а далее процесс по сути представляет собой собственное оксидирование фосфида индия.

Таким образом, этим методом блокировать поступление индия в пленку не удастся, однако V₂O₅ в виде островков на поверхности InP интенсифицирует оксидирование на начальном этапе (до 50–80 %), обуславливая протекание его по каталитическому механизму.

Реализация каталитического механизма оксидирования образцов V₂O₅/InP, сформированных жесткими методами магнетронного распыления и электровзрыва проводника (на начальном этапе процесса), подтверждается методом ОЭС. Профили распределения ванадия (рис. 1) для обоих методов формирования демонстрируют практически постоянное его содержание по всей глубине оксидной пленки, что свидетельствует о регенерации активных ванадийсодержащих частиц в процессе оксидирования, являющейся необходимым условием протекания процесса по каталитическому механизму. Диффузия элемента-активатора через внутреннюю границу раздела и соответственно лишь частичная его регенерация является неотъемлемым свойством транзитного механизма оксидирования.

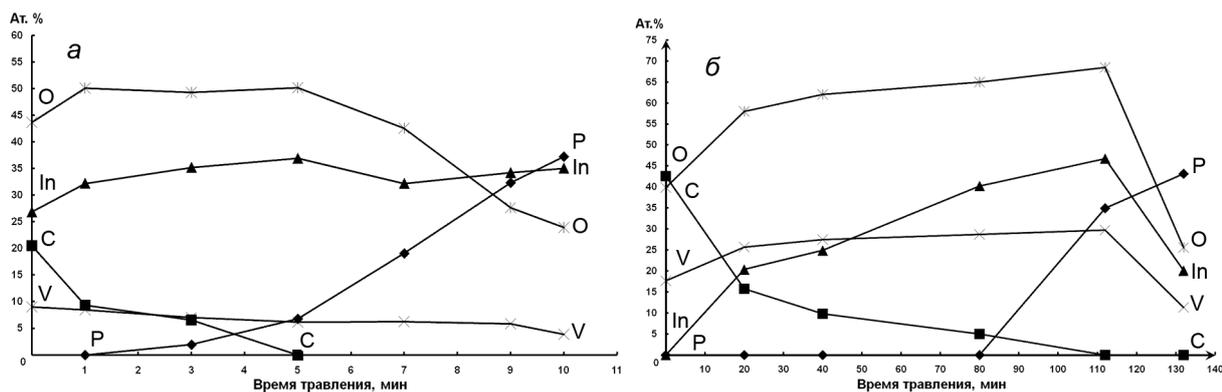


Рис. 1. Оже-профили распределения элементов в образце InP с наноразмерными островками V_2O_5 через 10 мин оксидирования при 500 °С (а) и в образце с магнетронно нанесёнными плёнками V_2O_5 через 60 мин оксидирования при 500 °С (б)

Для магнетронно сформированных гетероструктур в зависимости от режима оксидирования возможно получение наноструктурированных плёнок с размером кристаллитов порядка 30 нм [12]. В исследуемых образцах поверхность имеет развитый рельеф, его высота составляет в среднем 50 нм (рис. 2).

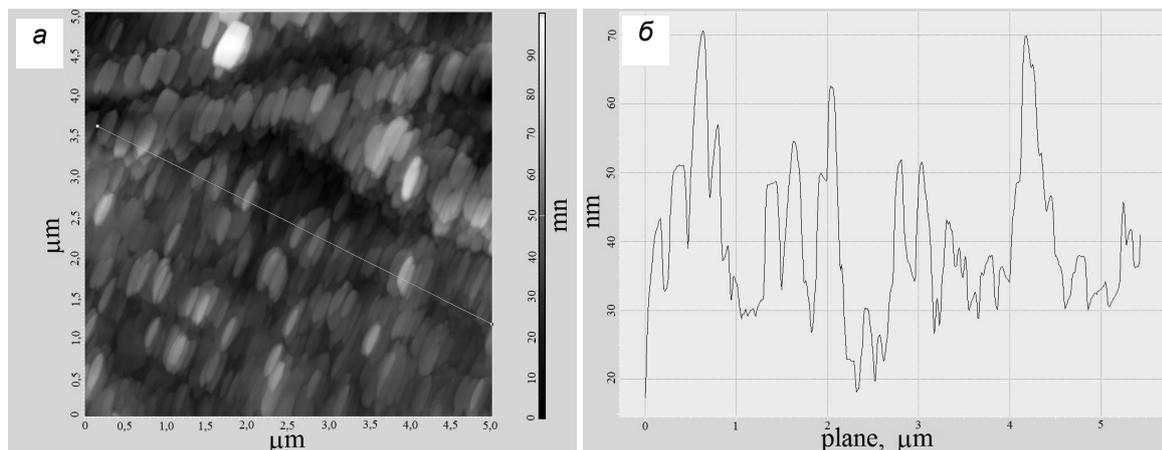


Рис. 2. АСМ-изображение и профиль поверхности гетероструктур V_2O_5/InP (магнетронное распыление) после термооксидирования в режиме 530 °С, 60 мин

При оксидировании nanoостровковых структур, сформированных методом электровзрыва проводника, растущие сложнооксидные плёнки на начальном этапе (первые 10 мин) наследуют островковую структуру исходной поверхности [11], в дальнейшем происходит сглаживание и уменьшение высоты ее рельефа. Поверхность nanoостровковых структур при максимальном режиме термооксидирования подвергается заметной эрозии за счёт испарения летучего компонента.

Заключение

Нанесение V_2O_5 в виде наноразмерных плёнок и nanoостровков непосредственно на поверхность InP приводит к реализации каталитического механизма термооксидирования. Максимальная блокировка диффузии несвязанного индия в растущие оксидные плёнки согласно данным спектральной эллипсометрии достигается при магнетронном напылении хемостимулятора на поверхность InP. Метод обуславливает снижение параметров процесса оксидирования (уменьшение температуры и времени, темп прироста толщины плёнки до 110 %).

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. Лапенко А.А., Лисицын С.В., Томина Е.В., Валюхов Д.П., Миттова И.Я. // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 11. – С. 1293–1299.

4. Mittova I.Ya., Tomina E.V., Lapenko A.A., Khorokhordina A.O. // *Inorganic Materials*. – 2004. – V. 40. – No. 5. – P. 441–444.
5. Mittova I.Ya., Tomina E.V., Lapenko A.A., Sladkopevtsev B.V. // *Inorganic Materials*. – 2010. – V. 46. – No. 4. – P. 383–388.
6. *Handbook of ellipsometry* / ed. by H.G. Tompkins and E.A. Irene. – William Andrew Publishing, Springer, 2005. – 870 p.
7. Aspnes D.E. // *Thin Sol. Films*. – 1982. – V. 89. – P. 249–262.
8. Третьяков Ю.Д. // Введение в химию твердофазных материалов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2006. – 399 с.
9. Крылов О.В., Шуб Б.Р. // Неравновесные процессы в катализе. – М.: Химия, 1990. – 284 с.
10. Shvets V.A., Rykhliitskii S.V., Mittova I.Ya., Tomina E.V. // *Technical Physics*. – 2013. – V. 58. – No. 11. – P. 1638–1645.
11. Миттова И.Я., Сладкопцев Б.В., Томина Е.В., Донцов А.И. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 8. – С. 901–906.
12. Tret'yakov N.N., Mittova I.Ya., Chizhov A.S., Samsonov A.A., Sladkopevtsev B.V., Agarov B.L. // *Russ. J. General Chemistry*. – 2013. – V. 83. – No. 8. – P. 1589–1593.

*Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 05.08.14.

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, Россия

E-mail: dp-kmins@yandex.ru

Сладкопцев Борис Владимирович, к.х.н., преподаватель;
 Миттова Ирина Яковлевна, д.х.н., профессор;
 Томина Елена Викторовна, к.х.н., доцент;
 Заболотская Анастасия Владимировна, к.т.н., ст. науч. сотр.;
 Самсонов Алексей Алексеевич, ассистент;
 Донцов Алексей Игоревич, к.ф.-м.н., преподаватель.

B.V. SLADKOPEVTSEV, I.Ya. MITTOVA, E.V. TOMINA, A.V. ZABOLOTSKAYA, A.A. SAMSONOV, A.I. DONTSOV

FEATURES OF KINETICS AND MECHANISM OF FILMS FORMATION IN OXIDATION OF V_2O_5/InP HETEROSTRUCTURES, FORMED BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING AND ELECTRIC EXPLOSION OF CONDUCTOR

Nanoscale films grown as a result of indium phosphide thermal oxidation have poor electrophysical characteristics due to their metallization. Surface modification of the semiconductor by the transition metal oxides alters the kinetics and mechanism of the process and, therefore, the composition and the properties of the formed films. The goal of the work is to establish the influence of the synthesis methods of V_2O_5/InP heterostructures on the mechanism of their oxidation and the possibility of suppressing of indium diffusion into the growing film, which should improve their electrical properties. Nanoscale thin films or nanoislands of vanadium pentoxide were deposited to the surface of InP by methods of magnetron sputtering and electric explosion of the conductor. The values of effective activation energy of the process was calculated using data from laser and spectroscopic ellipsometry (30 kJ/mol for thin film heterostructures and 60–70 kJ/mol at the initial stage for island nanostructures) and evidence of the implementation of synchronous catalytic mechanism. The conclusions concerning the mechanism of the oxidation process were confirmed by the results of Auger electron spectroscopy. A considerable increase in the growth rate of the film thickness (70 to 110 %) for magnetron heterostructures formed during their thermal oxidation was established. The almost complete blocking of diffusion of indium in the resulting film in the case of magnetron sputtering method compared to the electric explosion of conductor method (0.5 and 17 %, respectively, according to spectroscopic ellipsometry) was established. Synthesized by magnetron sputtering V_2O_5/InP heterostructures allows nanostructured films to form with a crystallite size of about 30 nm during thermal oxidation (AFM). The method of magnetron sputtering is more effective at reducing the oxidation process parameters (decrease of temperature and time).

Keywords: indium phosphide, vanadium oxide(V), magnetron sputtering, electric explosion of a conductor, oxidation, catalysis.

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. Lapenko A.A., Tomina E.V., Mittova I.Ya., Lisitsyn S.V., Valyukhov D.P. *Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, no. 11, pp. 1163–1168.
4. Mittova I.Ya., Tomina E.V., Lapenko A.A., Khorokhordina A.O. *Inorganic Materials*, 2004, vol. 40, no. 5, pp. 441–444.
5. Mittova I.Ya., Tomina E.V., Lapenko A.A., Sladkopevtsev B.V. *Inorganic Materials*, 2010, vol. 46, no. 4, pp. 383–388.
6. H.G. Tompkins and E.A. Irene, eds. *Handbook of ellipsometry*. William Andrew Publishing, Springer, 2005, 870 p.
7. Aspnes D.E. *Thin Sol. Films*, 1982, vol. 89, pp. 249–262.
8. Tret'yakov Yu.D., Putlyaev V.I. *Vvedenie v khimiyu tverdogaznykh materialov (Introduction to Solid State Chemistry)*. Moscow, Izdatel'stvo MSU, Izdatel'stvo Nauka, 2006, 399 p.
9. Krylov O.V., Shub B.R. *Neravnovesnie processi v katalize*. Moscow, Khimiya Publ., 1990, 284 p.
10. Shvets V.A., Rykhliitskii S.V., Mittova I.Ya., Tomina E.V. *Technical Physics*, 2013, vol. 58, no. 11, pp. 1638–1645.
11. Mittova I.Y., Sladkopevtsev B.V., Tomina E.V., Dontsov A.I. *Inorganic Materials*, 2011, vol. 47, no. 8, pp. 811–815.
12. 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.