

УДК 542.943:546.881-31:538.91

## ВЛИЯНИЕ НАНООСТРОВКОВ $V_2O_5$ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ $InP$ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ

© 2011 г. И. Я. Митгова, Б. В. Сладкопепцев, Е. В. Томина, А. И. Донцов

Воронежский государственный университет

e-mail: inorg@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 14.02.2011 г.

Методами сканирующей туннельной микроскопии и оже-электронной спектроскопии показана эволюция рельефа и состава поверхности в процессе термоокисидирования  $InP$  в присутствии наноостровков  $V_2O_5$ . Установлено, что их влияние в наибольшей степени проявляется на начальном этапе окисления и сохраняется на развитом этапе процесса. На основании результатов оже-электронной спектроскопии и анализа кинетических данных получены новые доказательства каталитического механизма процесса окисления  $InP$  в присутствии наноостровков оксида ванадия.

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки  $V_2O_5$ , нанесенные на поверхность  $InP$  методами вакуумно-термического испарения и магнетронного напыления, обуславливают каталитический механизм его окисления, значительно увеличивая скорость роста результирующих слоев и приводя к улучшению их характеристик [1, 2]. Для исследования закономерностей начального этапа процесса возникла необходимость перехода от сплошных тонкопленочных структур к отдельным островкам  $V_2O_5$  на поверхности полупроводника, служащих активными центрами окисления подложки. Для этого был использован метод электровзрыва проводника, который достаточно широко применяется для получения нанопорошков разнообразных классов веществ [3]. В [4] представлена его модификация для нанесения островков различных хемостимуляторов на поверхность полупроводников.

Цель данной работы – установление методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и лазерной эллипсометрии закономерностей влияния наноостровков  $V_2O_5$  на термоокисидирование поверхности  $InP$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модифицированным методом электрического взрыва проводника с использованием установки, описанной в [4], на поверхность фосфида индия осаждали наноостровки  $V_2O_5$ . Полированные пластины  $InP$  марки ФИЭ-1А ориентации [100] с концентрацией основных носителей заряда при 300 К  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$   $n$ -типа проводимости предварительно обрабатывали травителем состава  $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O = 3 : 1 : 1$ . Взрываемым провод-

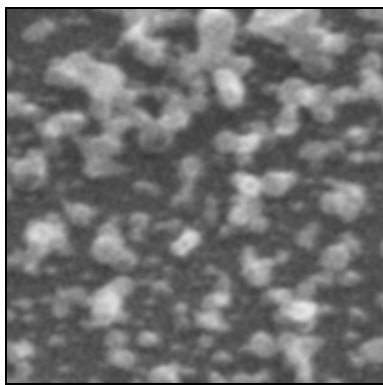
ником служила ванадиевая проволока диаметром 0.5 мм с содержанием основного вещества 99.99%, на которую подавали напряжение в 110 В. Электровзрыв проводили при слабом разрежении в камере – до 1.30 Па, и при этом капли ванадия окислялись до его высшего оксида кислородом, присутствующим в системе. На поверхность  $InP$  в этих условиях осаждались островки  $V_2O_5$  с примесью металлического ванадия, который в процессе термоокисидирования полученных структур также переходил в оксидные формы (данные рентгенофазового анализа [5]).

Варьированием длины взрываемого проводника и расстояния между ним и подложкой в [4] получены образцы с концентрациями островков от 0.3 до 32  $\text{мкм}^{-2}$ . Предварительными исследованиями установлено, что наибольшее увеличение скорости окисления  $InP$  по сравнению с собственным отвечает концентрациям островков 6–20  $\text{мкм}^{-2}$  и диаметрам 60–140 нм.

Были сформированы структуры с концентрацией островков 15–20  $\text{мкм}^{-2}$  и диаметром 80–150 нм; этим параметрам соответствовали длина взрываемой проволоки 30 мм и расстояние между источником и подложкой 25 мм.

Морфологию поверхности  $InP$ , покрытой полученными в таких условиях наноостровками (рис. 1), и ее эволюцию в процессе окисления исследовали методом СТМ с применением комплекса нанотехнологического оборудования “УМКА”. Полученные результаты (построение профилей, 3D-визуализация) обрабатывали с использованием соответствующего программного обеспечения микроскопа и редактора SPIP.

Были изучены серии образцов до и после окисления в течение 60 мин. Для образцов, окисленных при 530°C, съемку проводили через малые времен-



**Рис. 1.** СТМ-изображение поверхности наноструктур, полученных методом электровзрыва ванадиевой проволоки длиной 30 мм при расстоянии до подложки 25 мм (размер сканов  $1.5 \times 1.5$  мкм).

ные интервалы (2–3 мин), чтобы зафиксировать изменения морфологии поверхности с островками на начальном этапе процесса.

Окисление полученных образцов при температурах 480, 500, 530 и 550°C проводили в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с точностью регулировки температуры  $\pm 1^\circ\text{C}$  (ОВЕН ТРМ-201). Объемная скорость потока кислорода составляла 30 л/ч (соответствующая линейная – 10 см/мин). Эталонами служили собственные оксидные слои на InP, выращенные в аналогичных условиях. Толщину формирующихся слоев измеряли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-753, точность измерения  $\pm 1$  нм). В первые 10 мин (начальный этап) толщину контролировали через 3, 5, 8, 10 мин после начала процесса, затем – через каждые 10 мин до достижения конечного времени – 60 мин. Каждое измерение проводили не менее трех раз в различных областях поверхности.

Данные лазерной эллипсометрии в сочетании с СТМ показали, что точный расчет кинетических параметров процесса целесообразен после 10 мин окисления (расчеты проводили на всем протяжении кривой: отдельно до 10 мин и с 10 до 60 мин; выбран только этап 10–60 мин), когда формируется сплошная пленка с зарастанием островков в латеральном направлении. На начальном же этапе процесса, когда рельеф достаточно выражен (см. ниже), могут быть получены лишь оценочные значения.

Для получения новых по сравнению с [4] данных о механизме процесса исследовали распределение элементов по толщине пленки для окисленных образцов методом ОЭС (установка ЭСО-3 с анализатором DESA-100) в сочетании с послойным травлением пленок ионами аргона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

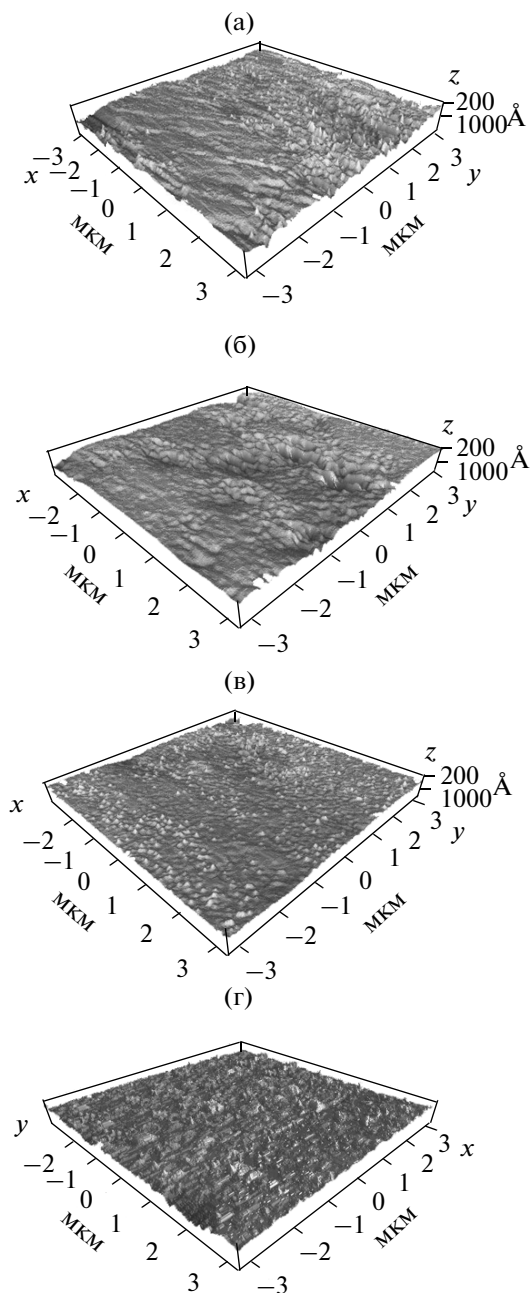
Согласно [4], по данным растровой электронной микроскопии, наноструктуры  $\text{V}_2\text{O}_5$  на поверхности InP являются активными центрами, подавляющими рост пленки на собственных дефектах и обеспечивающими формирование слоев по каталитическому механизму. Этот механизм реализуется преимущественно на начальном этапе окисления, для детального рассмотрения которого в настоящей работе использован метод СТМ. Установлено, что именно в первые 10 мин окисления происходит наиболее интенсивный процесс зарастания поверхности фосфида индия между нанесенными островками (рис. 2а–2г). При этом после минутного окисления высота рельефа поверхности определяется в основном высотой сформированных островков  $\text{V}_2\text{O}_5$  (рис. 3а) и составляет порядка 40–60 нм. С увеличением времени окисления до 3–5 мин пленка уже начинает интенсивно разрастаться (см. рис. 2а и 2б), и после 10 мин окисления перепад высот рельефа уменьшается до 10 нм (рис. 3б), хотя из приведенных данных видно, что растущие слои все-таки наследуют островковую структуру исходной поверхности.

Таким образом, на начальном этапе (до 10 мин окисления) исследования кинетики формирования слоев на поверхности, покрытой наноструктурами, можно использовать метод лазерной эллипсометрии для получения оценочных результатов. Однако в самом начале процесса (первые 1–3 мин) применение данного метода вряд ли целесообразно.

Для описания кинетики окисления двух этапов процесса соответственно использовали два подхода. На начальном этапе (до 10 мин) присутствие  $\text{V}_2\text{O}_5$  в форме островков на поверхности InP способствует преобладающему росту зародышей оксида на сформированных электровзрывным синтезом активных центрах до момента зарастания поверхности сплошным слоем. Аналогичный результат получен в [5] для концентрации островков на поверхности InP, равной  $\sim 127 \text{ мкм}^{-2}$ . Поэтому расчет эффективной энергии активации (ЭЭА) на начальном этапе при четырех температурах окисления был проведен оценочно по изохронным сечениям [6], а на развитом этапе – от 10 до 60 мин (рис. 4а) – способом, описанным ниже.

На рис. 5 представлены изотермы процесса для наноструктурных структур и собственного окисления InP при температуре 480°C, подтверждающие наибольшее действие островков в первые 10 мин. Об этом же свидетельствуют и значения относительно-го увеличения скорости процесса (ускорения) в присутствии островков оксида ванадия по сравнению с собственным, рассчитанные по формуле

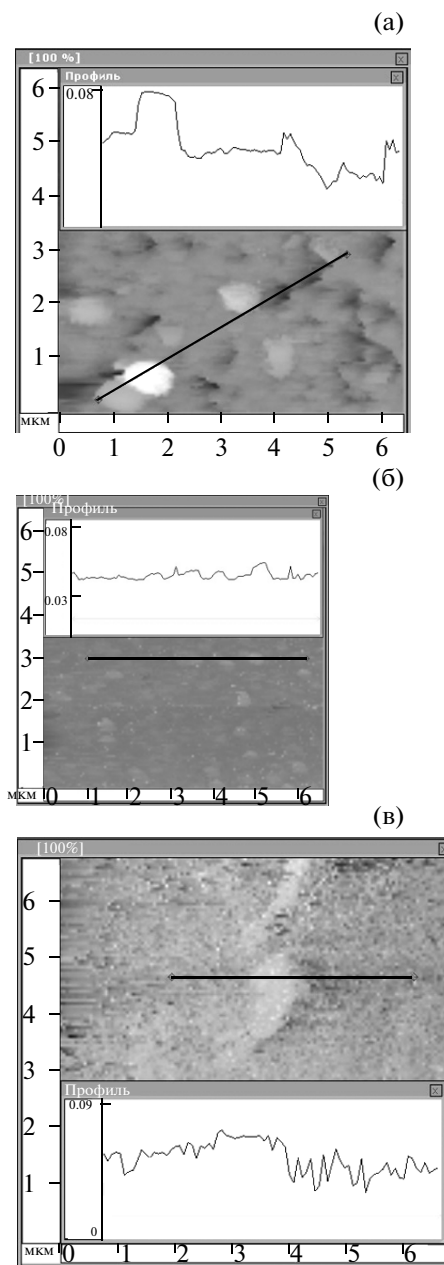
$$a = \frac{\Delta d_{\text{V}_2\text{O}_5(\text{InP})} - \Delta d_{\text{InP}}}{\Delta d_{\text{InP}}} \times 100\%, \quad (1)$$



**Рис. 2.** СТМ-изображения поверхности наноструктур, полученных через 3 (при  $530^\circ\text{C}$ ) (а), 5 (б), 8 (в), 10 мин (г) окисления в кислороде.

где  $\Delta d$  – изменение толщины оксидного слоя. Для режимов окисления при  $480^\circ\text{C}$  в течение 5 и 10 мин они составляют 80 и 40% соответственно.

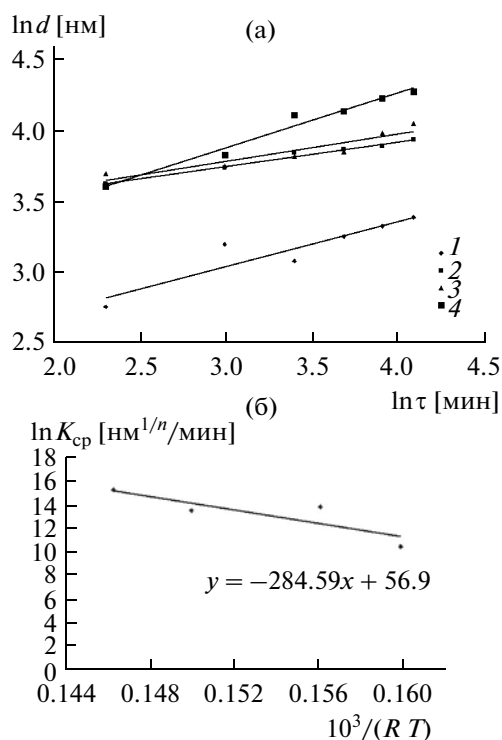
При температуре  $500^\circ\text{C}$  окисление наноструктур также протекает с большей скоростью, нежели собственное окисление InP. Влияние островков  $V_2O_5$  проявляется сильнее опять же на начальном этапе, и ускорение роста пленки при 5 и 10 мин окисления составляет 53 и 36% соответственно. При увеличении температуры до  $530^\circ\text{C}$  от-



**Рис. 3.** СТМ-изображения и профили поверхности наноструктур, полученных через 1 (а), 10 мин (б) окисления в кислороде при  $530^\circ\text{C}$  и через 60 мин окисления при  $550^\circ\text{C}$  (в).

носительное ускорение процесса на начальном этапе окисления несколько снижается и составляет для 5 и 10 мин окисления 50 и 30% соответственно. Величина ускорения на развитом этапе процесса изменяется от 30% ( $480^\circ\text{C}$ ) до 13% ( $530^\circ\text{C}$ ).

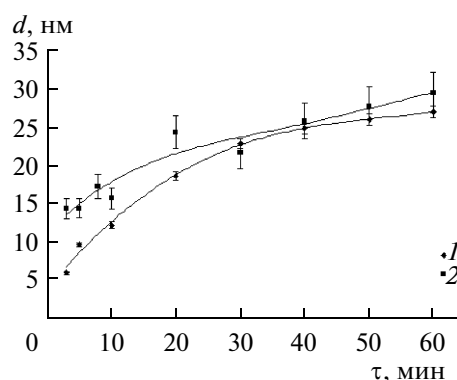
Из приведенных данных следует, что наибольшие значения ускорения рассматриваемого процесса по сравнению с собственным окислением InP достигаются на начальном временном этапе. Однако и в дальнейшем небольшое ускорение (см. выше)



**Рис. 4.** Изотермы окисления nanoостровковых структур в кислороде при температурах 480 (1), 500 (2), 530 (3), 550 °C (4) в двойных логарифмических координатах (а) и аррениусовская зависимость усредненной константы скорости процесса  $\ln K_{cp} = f(10^3/(RT))$  (б).

сохраняется. Аналогично при наиболее низкой температуре 480 °C имеет место максимальное ускорение для обоих этапов процесса.

Изотерма процесса окисления InP с нанесенными на поверхность островками, отвечающая 550 °C, для участка 10–12 мин располагается ниже соответствующих изотерм для более низких температур (рис. 4а). Объяснение этому можно дать, исходя из значительной эрозии полупроводника при такой температуре, которая дополнительно усиливается предварительным воздействием на его поверхность в процессе электровзрыва. Для этой температуры после длительного окисления в течение 60 мин перепад высот рельефа поверхности достигает 30–40 нм (рис. 3в, данные СТМ), что практически соответствует одному минутному окислению при 530 °C и подтверждает факт деструкции оксидной



**Рис. 5.** Изотермы собственного окисления InP (1) и с нанесенными nanoостровками оксида ванадия (2) при 480 °C в кислороде.

пленки при максимальных параметрах процесса окисления.

Расчет кинетических параметров проводили с помощью эмпирического уравнения [1, 7]:

$$d = (K\tau)^n,$$

где  $d$  – толщина пленки, нм,  $\tau$  – время окисления, мин,  $n$  – формально-кинетический параметр,  $K$  – константа скорости процесса, нм<sup>1/н</sup>/мин. ЭЭА определяли из аррениусовской зависимости усредненной константы скорости процесса  $\ln K_{cp} = f(10^3/(RT))$ , представленной на рис. 4б.

В таблице приведены кинетические параметры и ЭЭА для развитого (более 10 мин) этапа процесса.

Полученное значение ЭЭА (284 кДж/моль), практически совпадает со значением для процесса собственного окисления фосфида индия на первом этапе (273 кДж/моль) [8], который по времени отвечает развитому этапу рассматриваемого процесса. Значения  $n = 0.1–0.3$  указывают на неизменность механизмов определяющего процесса и его лимитирующей стадии и с учетом достаточно высокой ЭЭА свидетельствуют о том, что на этом этапе определяющий процесс не является каталитическим, а отвечает твердофазным взаимодействиям первичных продуктов реакции (оксидов индия и фосфора) с преимущественным образованием фосфатов. Эти кинетические данные подтверждают ранее полученные результаты рентгенофазового анализа аналогичных образцов, демонстрирующие образова-

Кинетические параметры окисления nanoостровковых структур на развитом этапе процесса

$t, ^\circ\text{C}$	480	500	530	550
$\ln K_{cp} [\text{нм}^{1/n}/\text{мин}]$	10.59	13.89	13.63	15.35
$n \pm \Delta n$	$0.32 \pm 0.044$	$0.16 \pm 0.003$	$0.17 \pm 0.022$	$0.27 \pm 0.005$
$n_{cp}$	$0.23 \pm 0.019$			
ЭЭА, кДж/моль	284			

ние фосфатов и полифосфатов [5], а также характер определенных в данной работе профилей распределения элементов в слоях (данные ОЭС, см. ниже).

Оценочный расчет ЭЭА на начальном этапе окисления для изохронных сечений 5 и 10 мин дает значения 60 и 70 кДж/моль соответственно и еще раз подтверждает вывод о синхронном механизме каталитического действия [5, 9] островков  $V_2O_5$  на начальном этапе процесса.

Анализ приведенных на рис. 6 профилей распределения элементов в образцах, отвечающих начальному и развитому этапам процесса (данные ОЭС), доказывает предложенную трактовку механизма окисления InP с нанесенными островками оксида ванадия.

В образце, окисленном в режиме  $500^\circ\text{C}$ , 10 мин (рис. 6а), на поверхности слоя присутствуют и компоненты подложки (индий и фосфор), и ванадий<sup>1</sup>. Наиболее высокое из всех компонентов содержание кислорода указывает на их окисленное состояние. Эти данные коррелируют с приведенными в [5] результатами рентгенофазового анализа для структуры  $V_2O_5/\text{InP}$  на начальном этапе окисления ( $480^\circ\text{C}$ , 3 мин), демонстрирующими присутствие в слоях  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{InPO}_4$ . На развитом этапе процесса методом ИК-спектроскопии в окисленных структурах  $V_2O_5/\text{InP}$  с толщиной нанесенных пленок 15 и 25 нм обнаружены  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{VO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{VO}_4]^{3-}$  в составе таких продуктов, как  $\text{InPO}_4$ ,  $\text{In}_x(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})_y$  (с  $n$  от 1 до 3),  $\text{InVO}_4$ ,  $\text{In}_4(\text{VO}_4)_3$  [2].

Полученные в настоящей работе профили распределения компонентов в образце, соответствующем развитому этапу процесса ( $550^\circ\text{C}$ , 60 мин) (рис. 6б), позволяют уточнить вышеприведенные результаты и констатировать возможность образования сложных фаз с участием фосфора лишь во внутренних слоях сформированной пленки. Подтверждены данные СТМ (см. рис. 3в) и лазерной эллипсометрии (см. рис. 4а) о частичной деструкции пленок при этих условиях, приводящей к испарению фосфора и его отсутствию в остальной части пленки. Близость профилей распределения индия и кислорода практически по всей глубине пленки указывает на оксид индия как ее основной компонент, являющийся, возможно, уже вторичным продуктом разрушения фосфатов и полифосфатов, обнаруженных методом рентгенофазового анализа [2, 5].

Аналогия профилей распределения ванадия (см. рис. 6а и 6б) в рассмотренных образцах, соответствующих различным этапам окисления, заключающаяся в практически постоянном его содержании по всей глубине слоев, свидетельствует о регенерации активных ванадийсодержащих частиц в процессе окисления и об отсутствии диффузии ванадия

<sup>1</sup> Достаточно большое количество углерода объясняется его адсорбцией из атмосферы.

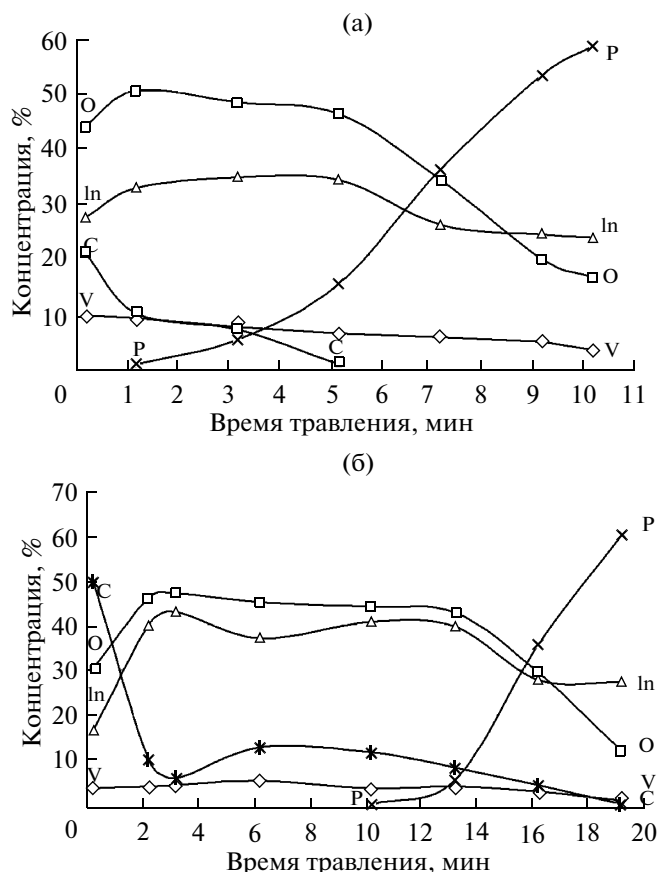


Рис. 6. Оже-профили распределения элементов в образцах через 10 мин окисления при  $500^\circ\text{C}$  (а) и через 60 мин окисления при  $550^\circ\text{C}$  (б).

в элементарном состоянии в подложку. Диффузия же элемента-активатора через внутреннюю границу раздела структуры и соответственно лишь частичная его регенерация является неотъемлемым свойством транзитного механизма окисления и доказана многочисленными экспериментами [10]. Для транзитного механизма характерно следующее изменение профиля распределения активатора: резкий спад концентрации, свидетельствующий о незначительной его регенерации; далее концентрация монотонно убывает из-за диффузии выделившегося активатора в подложку. Следовательно, данные ОЭС подтверждают каталитический механизм процесса окисления InP с нанесенными островками оксида ванадия на начальном этапе, сказывающемся и на развитом этапе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами СТМ и лазерной эллипсометрии установлено, что окисление поверхности InP с наноструктурами  $V_2O_5$  протекает в два этапа, причем наибольшее воздействие островков проявляется на начальном этапе (в среднем до 10 мин) и заключается

в значительном увеличении скорости роста слоев и уменьшении ЭЭА по сравнению с собственным окислением.

Кинетические данные и результаты ОЭС свидетельствуют о каталитическом механизме окисления InP в присутствии nanoостровков  $V_2O_5$  на начальном этапе процесса.

Показана эволюция поверхности nanoостровковых структур. Наиболее интенсивное изменение морфологии поверхности происходит на начальном этапе окисления до зарастания поверхности между островками, затем рельеф поверхности сглаживается (шероховатость в пределах 10 нм), а после 60 мин окисления при максимальной температуре окисления перепад высот достигает 30–40 нм из-за деградации пленки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00949-а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р. Каталитическое влияние оксида ванадия (V) на термическое окисление GaAs и InP // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 1. С. 139–143.
2. Лапенко А.А., Лисицын С.В., Томина Е.В. и др. Динамика состава и структуры поверхности фосфида индия при его окислении в присутствии соединений ванадия // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1293–1299.
3. Котов Ю.А. Характеристики нанопорошков оксида никеля, полученных электрическим взрывом проволоки // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 39–43.
4. Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А., Сладковцев Б.В. Синтез и каталитические свойства nanoостровков  $V_2O_5$ , полученных электровзрывным методом на поверхности кристаллов InP // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 441–446.
5. Лапенко А.А. Эволюция наноразмерных пленочных и островковых структур Me/InP (GaAs) и  $Me_xO_y/InP$  (GaAs) (Me = V, Co) в процессе термоокислирования: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2010. 214 с.
6. Миттова И.Я. Физикохимия термического окисления кремния в присутствии примесей. Воронеж: Изд-во. ВГУ, 1987. 200 с.
7. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Наука, 2006. 400 с.
8. Миттова И.Я., Борзакова Г.В., Терехов В.А. и др. Рост собственных оксидных слоев на фосфиде индия // Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2047–2051.
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004. 679 с.
10. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Малышев О.М. Термическое окисление структур InP/PbO // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 5. С. 2041–2044.