КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ВАНАДИЯ И ЕГО ОКСИДА (V) В ПРОЦЕССАХ ОКСИДИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$

И. Я. Миттова¹, Е. В. Томина¹, А. А. Лапенко¹, Б. В. Сладкопевцев¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия imittova@mail.ru, tomina-e-v@yandex.ru, dp-kmins@yandex.ru

Установлен каталитический синхронный механизм действия нанесённых на поверхность InP и GaAs наноразмерных слоев хемостимуляторов V и V_2O_5 в процессах термооксидирования этих полупроводников. Доказательством этого механизма являются резкое снижение эффективной энергии активации процессов, значительное увеличение скорости роста плёнок по сравнению с собственным оксидированием, регенерация активных частиц, содержащих V^{+5} (данные РФА, ИКС, ОЭС), независимость кинетических параметров процессов оксидирования от количества нанесённого катализатора. Термооксидирование InP в присутствии наноостровков V_2O_5 на начальном этапе процесса преимущественно происходит на этих каталитически активных центрах (данные РЭМ, ОЭС).

Ключевые слова: гетероструктура, хемостимулированное окисление, транзит, катализ, арсенид галлия, фосфид индия.

1. Введение

При собственном оксидировании полупроводников $A^{III}B^V$ стадии окисления компонентов A и B сопряжены через так называемый «отрицательный реакционный канал» [1]. На рис. 1 отрицательному каналу связи соответствует выделенная реакция в центре схемы.

В случае InP в результате оксидирования образуются оксиды индия и фосфора. Помимо этого протекает взаимодействие между оксидом индия и диффундирующим фосфором, в результате чего выделяется индий в свободном состоянии, что ведет к металлизации растущих слоёв на поверхности фосфида индия и испарению оксида фосфора. Для арсенида галлия при оксидировании наблюдается взаимодействие первоначально образующегося оксида мышьяка с галлием, приводящее к накоплению мышьяка на внутренней границе раздела (ГР) [1], что негативно отражается на качестве формируемой гетероструктуры.



Рис. 1. Схема реакций, протекающих при собственном окислении полупроводников типа $A^{III}B^V$

Каталитическое действие ванадия и его оксида

С целью увеличения эффективности окисления компонентов полупроводников и улучшения качества оксидных пленок используют хемостимулированное оксидирование $A^{III}B^V$. Сущность его заключается во введении в систему веществ-хемостимуляторов, которые, изменяя механизм оксидирования за счет кинетического обхода отрицательного реакционного канала, ускоряют рост пленок на поверхности полупроводника и могут улучшать их характеристики. В качестве хемостимуляторов способны выступать оксиды, сульфиды, хлориды, оксохлориды и некоторые другие соединения. При оксидировании полупроводниковых соединений с летучим компонентом, каковыми и являются $A^{III}B^V$, наибольшая эффективность может быть достигнута созданием ограниченного источника хемостимулятора в виде нанесенного слоя.

Взаимодействие хемостимулятора с полупроводником может протекать по транзитному и каталитическому механизмам [2]. Транзитное взаимодействие заключается в ускоренной передаче кислорода хемостимулятором или его превращёнными формами компонентам подложки без значимого повторного оксидирования действующего элементахемостимулятора, а каталитическое – предусматривает быструю регенерацию высокой степени окисления активного элемента хемостимулятора. В первом случае эффективная энергия активации (ЭЭА) процесса может быть как ниже, так и выше по сравнению с таковой для собственного окисления, во втором, при реализации синхронного механизма процесса [3,4], – заметно ниже. Для осуществления каталитического механизма необходимы наличие у действующего элемента хемостимулятора нескольких стабильных степеней окисления и способность этого элемента переходить из одной степени окисления в другую с достаточной лёгкостью. Каталитическая активность хемостимулятора может сильно зависеть от его кислотно-основной природы, что связано с потенциальной возможностью его связывания в неактивные формы (например, в фосфаты) в течение всего процесса оксидирования.

Для выявления закономерностей начального этапа каталитического оксидирования $A^{III}B^V$ возникает необходимость перехода от сплошных тонкоплёночных структур к отдельным наноразмерным островкам хемостимулятора на поверхности полупроводника, служащих активными центрами оксидирования подложки.

Целью данной работы являлось установление механизма хемостимулирующего действия ванадия и его оксида на оксидирование GaAs и InP.

2. Экспериментальная часть

Для нанесения на поверхность полупроводников наноразмерных слоев хемостимуляторов был выбран метод магнетронного реактивного напыления ванадия в атмосфере аргона (для получения слоев металлического ванадия) и в смешанной атмосфере аргона и кислорода (для получения пленок оксида) на установке УВН-2М (общее давление 10^{-3} торр) из соответствующей ванадиевой мишени с содержанием основного вещества не менее 99,8%. В качестве подложек были использованы химически полированные монокристаллические пластины *n* – *InP* марки ФИЭ-1 ориентации [100] с концентрацией основных носителей заряда не менее 5×10^{16} см⁻³ и n - GaAs (галлиевая сторона) марки САГОЧ-1 ориентации [111] с концентрацией основных носителей заряда $\sim 1 \times 10^{17}$ см⁻³. Толщину напылённых слоев ванадия измеряли на МИИ-4 с контролем скола структур методом РЭМ. Толщину напылённых оксидных слоев измеряли эллипсометрически на лазерных эллипсометрах ЛЭФ-753 и ЛЭФ-3М (точность измерения ±1 нм) и контролировали растровой электронной микроскопией скола структур (Jeol JSM-6380 LV) (рис. 2). Результаты РЭМмикроскопии, как прямого метода измерения толщины, полностью подтверждают данные эллипсометрического измерения толщин оксидных слоёв, что служит доказательством применимости однослойной эллипсометрической модели расчёта. Толщина слоя ванадия на

GaAs составляла 50 и 25 нм, на InP - 15 и 25 нм, а оксида ванадия – 15 и 25 нм на обоих полупроводниках.

Модифицированным методом электрического взрыва проводника с использованием установки, описание которой приведено в [5], на поверхность фосфида индия осаждали наноостровки V_2O_5 с концентрацией 15-20 мкм⁻² и латеральным размером 80-150 нм. Взрываемым проводником служила ванадиевая проволока диаметром 0,5 мм с содержанием основного вещества 99,99%, на которую подавали напряжение в 110 В. Электровзрыв проводился при слабом разрежении в камере – до 10^{-2} Торр.

Анализ состава структур с нанесёнными плёнками как до оксидирования, так и после него, а также островковых структур проводили методами рентгенофазового анализа (РФА, Termo-scientific ARL X'tra, ДРОН-4-07) и ИК-спектроскопии (ИКС, Инфралюм ФТ-10). Этими методами установлено, что нанесённый на подложку оксид ванадия отвечает стехиометрическому V_2O_5 с соответствующими параметрами кристаллической решётки. Согласно данным РФА на поверхность InP в результате электровзрыва ванадиевой проволоки осаждались островки V_2O_5 с примесью металлического V, который в процессе термооксидирования полученных структур переходил в оксидные формы.

Распределение элементов по толщине плёнки в оксидированных образцах определяли методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС, установка ЭСО-3 с анализатором DESA-100) в сочетании с послойным травлением плёнок ионами аргона

Морфология оксидных пленок на GaAs и InP исследовалась методом растровой электронной микроскопии. РЭМ-фотографии искусственных активных центров на фосфиде индия представлены на рис. 3.

Оксидирование образцов проводили в проточном кварцевом реакторе малоинерционной трубчатой печи МТП-2МР (регулятор температуры OBEH TPM-201). Для структур на основе GaAs оно осуществлялось в температурном диапазоне $430 - 510^{\circ}C$, а на основе $InP - 510 - 590^{\circ}C$ с шагом в $20^{\circ}C$. Структуры помещали в кварцевый реактор в зону максимального нагрева, куда через шлиф подавали ток кислорода со скоростью 30 л/ч. Толщину полученных оксидных пленок измеряли эллипсометрически (ЛЭФ-2М и ЛЭФ-3М). Для каждого образца проводили измерения при трёх углах падения луча ($\theta = 50^{\circ}, 55^{\circ}, 65^{\circ}$).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 4–11 приведены графические зависимости в двойных логарифмических координатах толщины оксидных пленок на GaAs и InP от времени. Кинетические параметры, рассчитанные с использованием уравнения $d = (k\tau)^n$ [5] для каждой из исследованных структур, сведены в таблице 1.

Из рисунков 4–7 очевидно различие в кинетике оксидирования структур на основе арсенида галлия с нанесёнными оксидным и металлическим слоями ванадия. Если оксидирование структур оксид-полупроводник протекает без смены определяющего процесса (табл. 1), о чём свидетельствует отсутствие изломов на логарифмических кривых, и практически отсутствует зависимость ЭЭА от толщины нанесённого слоя, то для структур V/GaAs в течение 10-15 минут происходит значительное изменение наклона логарифмических кривых, что особенно заметно при наиболее высокой температуре оксидирования. Поскольку по данным [6,7] на внутренней границе раздела металл-полупроводник присутствует переходный слой переменного состава $V_xGa_yAs_z$, препятствующий диффузии компонентов подложки к внешней границе раздела, то до момента его разложения по реакции:

$$V_x Ga_y As_z = V_x As_z + y Ga$$

Каталитическое действие ванадия и его оксида



РИС. 2. РЭМ-профиль исходных структур: а) $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$, б) V(25 нм)/InP, в) $V_2O_5(15 \text{ нм})/GaAs$, г) V(25 нм)/GaAs

и дальнейшего оксидирования арсенидов наблюдается повышенная ЭЭА по сравнению с окислением структур $V_2O_5/GaAs$. В данном случае она практически совпадает со значением для собственного оксидирования арсенида галлия (110 кДж/моль) [8]. Подобные твердофазные взаимодействия с участием переходного слоя приводят к тому, что последующий этап оксидирования «наследует» затруднённый характер роста оксидного слоя, вследствие чего повышается значение ЭЭА и понижается степенной коэффициент n (см. табл. 1).

Исходя из кинетических кривых роста оксидного слоя на фосфиде индия в присутствии ванадия, либо его оксида (рис. 8 - 11), можно констатировать, что толщина слоя нанесённого металла либо оксида на InP практически не влияет на кинетику оксидирования полупроводника (см. табл. 1), хотя при нанесении ванадия на фосфид индия образуется переходный слой переменного состава [6,7]. Тем не менее, из-за быстрого раскисления неустойчивых фосфидов ванадия влияние такого переходного слоя не отражается на кинетических кривых.

Для всех структур с нанесённым ванадием или оксидом ванадия на InP наблюдается резкое снижение ЭЭА по сравнению с собственным оксидированием (см. табл. 1), что свидетельствует в пользу каталитического механизма действия хемостимулятора в исследуемых процессах. Значения n ниже 0,5 (табл. 1) характерны для процессов оксидирования, в которых определяющей стадией являются твердофазные взаимодействия.



РИС. 3. РЭМ-фотография образца после электровзрыва ванадиевой проволоки в атмосфере кислорода при давлении 10^{-1} мм.рт.ст. (увеличение 40000, расстояние до подложки 1 см)



РИС. 4. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V_2O_5(15 \text{ нм})/GaAs$



Рис. 5. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V_2O_5(25 \text{ нм})/GaAs$



Рис. 6. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры V(50 нм)/GaAs

Поскольку арсениды ванадия по сравнению с его фосфидами более термически стабильны [9], реакция разложения переходного слоя для структур V/GaAs затруднена, что осложняет диффузию компонентов подложки к внешней границе раздела и снижает общую скорость оксидирования. Одним из доказательств этого служат высокие значения ЭЭА процессов термооксидирования: 200 кДж/моль (первый этап) для структур V/GaAs с толщинами напылённого металла 25 и 50 нм. В отсутствие же термически устойчивого переходного слоя в случае структур V/InP ЭЭА процесса оксидирования не поднимается выше 50 кДж/моль.



Рис. 7. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры V(25 нм)/GaAs

ТАБЛИЦА 1. ЭЭА процессов термического оксидирования структур металл/ $A^{III}B^V$, оксид/ $A^{III}B^V$

Структура	ЭЭА, кДж/моль (степенной показатель n _{cp.})						
	для структур с толщиной нанесённого слоя						
	15 нм	25нм	50 нм				
V/GaAs		205(0,23) / 335(0,09)	190(0,16) / 635(0,05)				
V ₂ O ₅ /GaAs	55 (0,27)	40 (0,29)					
V/InP	40 (0,37)	45 (0,27)					
V ₂ O ₅ /InP	37 (0,23)	30 (0,20)					
	·						
Эталоны: GaAs (собств. окис.) 110 кДж/моль; InP (собств. окис.) 195 кДж/моль							

Таким образом, для всех структур с нанесённым оксидом ванадия вне зависимости от его количества наблюдаются малые значения ЭЭА при одностадийном оксидировании без смены определяющего процесса.

Для исследования содержания фосфатных и ванадатных фаз, образующихся в процессе оксидирования структур V(25нм)/InP, были получены спектры пропускания оксидных пленок, сформированных в режимах $540^{\circ}C$, 5, 20, 50 минут и $500^{\circ}C$, $590^{\circ}C$ - 50 минут.

Сравнивая приведённые на рис. 12 ИК спектры со спектром эталонной оксидной плёнки, полученной собственным окислением фосфида индия, можно видеть появление новых полос поглощения, отвечающих ванадатам (IV) и (V) (колебательные частоты 780 и 804 см⁻¹[10]) и пентаоксиду ванадия. Протяжённый пик фосфатов с увеличением как времени оксидирования, так и температуры становится значительно интенсивней. Количество же ванадатов практически остаётся постоянным как при изменении температуры, так и времени процесса. Этот факт предполагает наличие квазистационарного состояния

.



Рис. 8. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры V(15 нм)/InP



РИС. 9. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры V(25 нм)/InP



РИС. 10. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V_2O_5(15 \text{ нм})/InP$



Рис. 11. Кинетические кривые (в логарифмических координатах) оксидирования структуры $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$

÷

4

для концентрации ванадатов, которые, несомненно, участвуют в реакции передачи кислорода компонентам подложки, но регенерируются за счёт взаимодействия с газообразным окислителем.



Рис. 12. ИК спектры оксидированных при различной температуре образцов V(25 нм)/InP (50 мин)

В аналогичных целях были получены спектры пропускания структур V_2O_5 (25нм)/ InP, оксидированных при температурах $480^{\circ}C$, $520^{\circ}C$ и $560^{\circ}C$ в течение 60 минут (рис. 13). Видно, что содержание фосфатов в структурах при тех же параметрах процесса заметно больше, чем для структур V/InP, о чём свидетельствует увеличение площади соответствующих пиков поглощения при одинаковом масштабе приведённых спектров. Соответствие пиков определённым связям устанавливалось на основании каталога [10], а также в некоторых случаях сопоставлением с ИК спектрами эталонных порошкообразных веществ (таким способом уточнялось положение пиков для фосфатов, ванадатов, оксидов индия и ванадия).

Согласно данным ИК спектроскопии (табл. 2) в оксидных пленках, выращенных термооксидированием структур V/GaAs, присутствует оксид галлия Ga_2O_3 (ν = 419, ν = 516 см⁻¹), фиксируется подложка GaAs (ν = 467, ν = 696 см⁻¹) и минимум пропускания с частотой ν = 442 см⁻¹, отвечающей связи O - V - O. Для образца, окисленного при 510°C за 100 мин, в спектре присутствует минимум с ν = 482 см⁻¹, отвечающий связи V - O в ванадат-ионе [VO_4]³⁻ [10].



Рис. 13. ИК спектры оксидированных при различной температуре образцов $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$

В ИК спектрах оксидных пленок, выращенных термооксидированием структур $V_2O_5/GaAs$, зафиксировано наличие Ga_2O_3 , As_2O_3 , V_2O_5 , $[VO_4]^{3-}$, $[AsO_4]^{3-}$. Содержание арсенатионов в пленках увеличивается с ростом как температуры, так и времени оксидирования образцов. Ванадат-ионы $[VO_4]^{3-}$ обнаруживаются после 20 минут оксидирования и их содержание несколько увеличивается с ростом времени процесса.

Рентгенофазовый анализ оксидных пленок на фосфиде индия показал наличие V_2O_5 и $InPO_4$ (рис. 14 и 15, табл. 2). Собственные оксидные слои на InP согласно [12] имеют стеклообразную структуру, широкие вариации их атомного состава объясняется существованием некристаллического нестехиометрического фосфата индия, а, возможно, и стекол систем In - P - O и In - P - O - H. Так, по данным [12] окисленные при 500°C

ТАБЛИЦА 2. Идентифицированные фазы и связи в исходных и оксидированных структурах на основе $A^{III}B^V$ (сопоставление частот поглощения и межплоскостных расстояний по данным [10] и [11] соответственно)

Исследуемые Определённые фазы (связи)									
структуры									
	неокисленные		окисленные образцы						
	образцы								
	ИКС	РФА		ИКС		РФА			
V_2O_5 (25 нм)	Ga-As	GaAs		Ga - As	$V - O(VO_4)^{3-}$	GaAs	$\beta - Ga_2O_3$		
GaAs	V - O	V_2O_5		Ga - O	$V - O(VO_4)^{4-}$	$V_2 O_4 \cdot 6 V_2 O_5$	As_2O_3		
	(V_2O_5)			$(\beta - Ga_2O_3)$	$V - O(V_2 O_5)$	V_3O_7	As_2O_5		
				As - O					
				$(AsO_4)^{3-}$					
$V_2O_5(25 \text{ HM})$	In - P	InP	V_2O_5	In - P	$V - O(VO_4)^{3-}$	InP	V_2O_5		
/InP	V - O	$InPO_4$		$V - O(V_2O_5)$	$V - O(VO_4)^{4-}$	$InPO_4$			
	$(V_2 O_5)$			In - O	$P - O(PO_4)^{3-}$	$In(PO_3)_nO$			
				(InP_xO_y)	$In - O(In_2O_3)$				
V(25нм)	Ga-As		1	Ga - As	$V - O(VO_4)^{3-}$	GaAs	$\beta - Ga_2O_3$		
/GaAs				Ga - O	$V - O(V_2 O_5)$	$V_2O_4 \cdot 6V_2O_5$	As_2O_3		
				$(\beta - Ga_2O_3)$		V_3O_7	As_2O_5		
V(25 нм)	In - P			In - P	$V - O(VO_4)^{3-}$	InP	V_2O_5		
/InP				$V - O(V_2 O_5)$	$V - O(VO_4)^{4-}$	$InPO_4$			
				In - O	$P - O(PO_4)^{3-}$	$In(PO_3)_nO$			
				(InP_xO_y)	$In - O(In_2O_3)$				

образцы InP обогащены фосфором, атомные соотношения P/In равны соответственно 3,1 и 4,3. Поскольку атомное отношение O/P близко к 3, то, по мнению авторов [12], эти оксиды соответствуют полифосфатам или метафосфатам. Каждый PO_4 - тетраэдр может включать в себя максимум 4 атома кислорода (это случай P_2O_5). Линейные полифосфаты или метафосфаты (кольца) включают в себя 2 мостиковых кислорода и имеют атомное соотношение, эквивалентное 3. Подтверждением этому в нашем случае является наличие достаточно широкой области рефлексов низкой интенсивности на рентгенограммах (рис. 14 и 15), которая по значениям углов 2θ соответствует различным полифосфатам индия. Однако, судить о количестве полифосфатов, опираясь на эти данные, было бы некорректно, т.к. часть полифосфатов (возможно, даже большая), может находиться в некристаллическом соостоянии.

Согласно данным РФА во всех плёнках, полученных термооксидированием структур V/GaAs (табл. 2), фиксируются межплоскостные расстояния оксида галлия Ga_2O_3 (d = 6,117; d = 2,362; d = 1,791; d = 1,626 нм), оксида мышьяка As_2O_3 (d = 3,243; d = 2,524; d = 1,551 нм), а также самой подложки GaAs (d = 3,267 нм). Помимо этого в образцах наряду с пентаоксидом ванадия (в виде смешанного оксида $V_2O_4 \cdot 6V_2O_5$) присутствуют и другие кислородные соединения ванадия: V_3O_7 (d = 5,505; d = 3,143; d = 3,018; d = 2,959 нм), V_4O_9 (d = 2,637; d = 2,186 нм). В образцах, полученных оксидированием при T = $450^{\circ}C$ и больших временах экспозиции (100 мин), отмечено присутствие As_2O_5 (d = 3,576 нм).

Таким образом, по результатам ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа при оксидировании образцов V/ $A^{III}B^V$ и $V_2O_5/A^{III}B^V$ в результате сложных сопряженных



Рис. 14. Рентгенограмма оксидированного при $560^{\circ}C$ в течение 30 мин образца V/InP (d = 25 нм).

взаимодействий на поверхности полупроводника формируется многокомпонентный слой, в котором анионной составляющей являются, наряду с фосфат-ионами для InP и арсенатионами для GaAs, также и $[VO_4]^{4-}$, и $[VO_4]^{3-}$. Катионная же подрешётка представлена исключительно катионом In^{3+} либо Ga^{3+} . В процессе оксидирования (хотя и не в равновесных условиях) наиболее значимой реакцией (на примере фосфида индия) является следующая:

$$2In + 3V_2O_5 = In_2O_3 + 3V_2O_4, \ \Delta G^{800} = -714, 89(\frac{\kappa \mbox{Д}\mbox{\textbf{ж}}}{\mbox{monb}})$$

Термодинамический расчёт проводился на основе экспериментально установленных зависимостей энтальпии образования и энтропии реагентов от температуры [13]. Была выбрана температура в 800 К, поскольку она лежит в середине температурного диапазона оксидирования фосфида индия в данном эксперименте. Протекание реакции

$$2In + 3/5V_2O_5 = In_2O_3 + 6/5V, \ \Delta G^{800} = -41,57(\frac{\kappa \mathcal{L} \mathcal{K}}{\text{моль}})$$

хотя и возможно, но движущая сила процесса (ΔG) довольно мала и образование ванадия в процессе твердофазной реакции маловероятно. Реакция же с образованием V_2O_4 может с лёгкостью идти в условиях оксидирования структур. Именно этот процесс значительно снижает содержание неокисленного индия в пленках, увеличивая их диэлектрическую прочность и сопротивление с увеличением температуры [2].



Рис. 15. Рентгенограмма оксидированного при $560^{\circ}C$ в течение 30 мин образца V_2O_5/InP (d = 25 нм)

Схемы процессов эволюции структур $V/A^{III}B^V$ и $V_2O_5/A^{III}B^V$ при термооксидировании представлены на рис. 16 и 17. Внутренняя граница раздела после напыления слоя ванадия представляет собой неоднородный переходный слой в результате диффузии металла в полупроводник, что связано с эффектом самого магнетронного напыления [6]. В начальный момент оксидирования взаимодействие развивается на обеих границах раздела (твёрдое-твёрдое и твёрдое-газ). На внутренней границе идёт трансформация переходного слоя с образованием фосфидов либо арсенидов ванадия [6], а диффузия газообразного окислителя от внешней границы раздела приводит к окислению металлического ванадия до его высшего оксида (в основном до V2O5, по данным ИКС и РФА). После трансформации металлического ванадия в оксид имеем новую границу раздела: V₂O₅ – переходный слой - подложка. Продолжающаяся диффузия кислорода приводит к раскислению фосфидов ванадия. Этот процесс заканчивается довольно быстро и не имеет определяющего влияния на весь процесс оксидирования. Реакция разложения переходного слоя для структур *V/GaAs* затруднена вследствие большей термической устойчивости арсенидов ванадия, что осложняет диффузию компонентов подложки к внешней границе раздела, снижает общую скорость оксидирования и увеличивает ЭЭА. Некоторое увеличение ЭЭА для структур V/InP по сравнению с V_2O_5/InP (табл.1) также может происходить за счёт влияния переходного слоя. Профили 1 и 2 для всех структур сменяются очень быстро, так как уже после 10 мин оксидирования весь ванадий переходит в оксид (данные ИКС, РФА). Затем за счёт

вторичных взаимодействий между оксидами компонентов подложки и ванадия реализуется структура, изображённая на профиле №3.



РИС. 16. Схема эволюции структуры V/ A^{III}B^V в процессе термического оксидирования



Рис. 17. Схема эволюции структуры $V_2 O_5 / A^{III} B^V$ в процессе термического оксидирования

Влияние на скорость оксидирования соединений ванадия значительно по ЭЭА (см. табл. 1) и, как следствие, обеспечивает весьма высокие величины абсолютного и относительного ускорений, рассчитанных как:

$$a = \Delta d_{V(V_2O_5)/InP} - \Delta d_{InP}$$
 и $b = \frac{\Delta d_{V(V_2O_5)/InP} - \Delta d_{InP}}{\Delta d_{InP}} \cdot 100\%$

соответственно, где Δd_{InP} - изменение толщины оксидного слоя при оксидировании чистого фосфида индия, а $\Delta d_{V(V_2O_5)/InP}$ - изменение толщины оксидного слоя при оксидировании структур с нанесённым слоем хемостимулятора за вычетом толщины последнего. Подобная

Каталитическое действие ванадия и его оксида

стандартизация по толщине нанесённого хемостимулятора позволяет проводить сравнение величин относительного ускорения между разными структурами и с различными толщинами хемостимулятора. В данном случае под ускорением подразумевается не производная скорости процесса по времени, а увеличение скорости роста по сравнению с собственным оксидированием подложки при одних и тех же параметрах процесса в присутствии хемостимулятора. По рассчитанным характеристикам можно сделать заключение о соединениях ванадия как о возможных катализаторах процесса термического оксидирования фосфида индия и арсенида галлия, поскольку низкие значения ЭЭА и высокие значения ускорений по отдельности являются необходимыми, но не достаточными условиями отнесения процесса к каталитическому. Из данных, приведённых на рис. 18-20, видно ярко выраженное активирующее действие V и V_2O_5 на оксидирование InP и GaAs (в случае оксида ванадия), поэтому, с учётом резкого снижения ЭЭА, по отношению к ванадию (и его соединениям) на поверхности полупроводника применим термин "катализатор". Однако его использование для рассматриваемого процесса в данной системе пока весьма условно, поскольку "катализатор"обнаруживается в связанном с кислородом и компонентами подложки состоянии и после процесса оксидирования, хотя его влияние на скорость процесса и ЭЭА весьма значительно.



Рис. 18. Относительное ускорение процесса оксидирования структур
а) $V(15\,{\rm нм})/InP$ и б) $V(25\,{\rm нм})/InP$ при различных температурах



Рис. 19. Относительное ускорение процесса оксидирования структур а) $V_2O_5(15 \text{ нм})/InP$ и б) $V_2O_5(25 \text{ нм})/InP$ при различных температурах



Рис. 20. Относительное ускорение процесса оксидирования структуры $V_2O_5(25 \text{ нм})/GaAs$ при различных температурах.

Анализируя зависимости изменения относительного ускорения от параметров процесса (см. рис. 18-20), можно констатировать, что:

- во-первых, абсолютные значения относительного ускорения для изотермических кривых на 20 - 30 % больше в случае использования оксидной формы катализатора. Этот факт достаточно предсказуем в силу большей активности оксидной формы, поскольку основной действующей формой ванадиевого катализатора являются оксиды в степенях окисления +4 и +5;

- во-вторых, больший наклон кривых относительного ускорения характерен для исходной металлической формы катализатора по сравнению с оксидной. Это связано с увеличением содержания в гетерогенной системе активной формы катализатора в процессе термооксидирования за счёт постепенного окисления ванадия. Заметная стабильность величин ускорения во времени при использовании оксидной формы свидетельствует в пользу регенерации хемостимулятора и, соответственно, каталитического механизма его действия. В случае транзитного определяющего процесса форма кривых относительного ускорения имеет резкий подъём в начале оксидирования с выходом на плато;

- и в-третьих, при температурах до $500^{\circ}C$ оксидирование поверхности идёт довольно медленно, но, однако, положительные значения соответствующей кривой (около 50 %) свидетельствуют о том, что металлический слой довольно быстро окисляется и в дальнейшем продукты окисления дают положительные значения ускорения.

Наибольшая аналогия рассматриваемых процессов наблюдается в случае с оксидированием V_2O_5/InP и $V_2O_5/GaAs$ [8] с нанесёнными активаторами толщиной около 300 нм. ЭЭА этих процессов также очень низка и составляет 37 и 30 кДж/моль, соответственно. В пользу катализа говорит и тот факт, что количество нанесённого оксида ванадия до определённой величины не играет роли. В рассматриваемом случае при увеличении толщины нанесённого активатора падение ЭЭА и ускорение процесса не прямо пропорционально изменению его количества. При уменьшении толщины слоя активатора в три раза падение ЭЭА составило всего 10 кДж/моль (от 40 к 30 кДж/моль), т.е. 25%. И даже при уменьшении толщины слоя оксида ванадия на порядок (!) (с 300 до 25 нм) падения ЭЭА вообще нет. Если при оксидировании структур с одной исследованной толщиной $V_2O_5(300 \text{ нм})/InP$ было трудно доказать факт катализа, то низкие значения ЭЭА при наноразмерной толщине нанесённого хемостимулятора безусловно свидетельствуют в пользу каталитического механизма. Это подтверждает предположение о том, что определяющий процесс протекает преимущественно на границе раздела полупроводник-оксид и количество образовавшихся продуктов пропорционально площади фронта реакции (т.е. площади границы раздела полупроводник-катализатор), а не количеству нанесённого катализатора. Тем не менее, окисление компонентов подложки протекает и в самом растущем слое за счёт их диффузии к внешней ГР, хотя этот процесс и не является определяющим. Поэтому в случае катализа на поверхности имеется постоянный источник активного окислителя за счёт регенерации катализатора, в то время как при использовании хемостимулятора, обладающего транзитной активностью, запас связанного кислорода ограничен, и ускорение процесса оксидирования наиболее значительно на первом этапе процесса.

В пользу каталитического механизма свидетельствует и то, что при уменьшении толщины слоя нанесённого активатора не происходит значительного уменьшения толщины образующейся при оксидировании пленки (10-20 % в зависимости от температуры). Это удобно проиллюстрировать с помощью отношения эквивалентных мольных объёмов ванадия и его пентаоксида, которые рассчитываются следующим образом:

$$V_{\mathbf{\mathfrak{I}}.\mathbf{M}.} = \frac{\rho \cdot \mathbf{\mathfrak{I}}}{M},$$

где ρ - плотность вещества, M - молярная масса, Э - эквивалент вещества. В итоге для ванадия и оксида ванадия имеем:

$$\begin{split} V_{\textbf{Э.М.}}(V) &= (6, 11 \cdot 1)/51 \approx 0,120 (\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}), \\ V_{\textbf{Э.М.}}(V_2O_5) &= (3,40 \cdot 2/182) \approx 0,0374 (\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}), \\ &\frac{V_{\textbf{Э.M.}}(V)}{V_{\textbf{Э.M.}}(V_2O_5)} = \frac{0,120}{0,0374} \approx 3,21. \end{split}$$

Отсюда видно, что количество ванадия в слоях металлического ванадия и его оксида одинаковой толщины отличается более чем в три раза. Тем не менее, скорость оксидирования фосфида индия в присутствии оксида даже больше, чем в присутствии металла (10-20%). Этому есть как минимум две причины. С одной стороны, при формировании структуры оксид/фосфид индия не образуется переходного слоя, препятствующего диффузии компонентов подложки к поверхности и, следовательно, оксидированию полупроводника. А с другой стороны, при оксидировании структуры оксид/фосфид индия нет затрат окислителя (кислорода) на превращение всего ванадия в оксид и активирующее действие оксида проявляется сразу после нагрева структуры до температуры оксидирования.

В пользу катализа для структур $V_2O_5/A^{III}B^V$ говорит и практическая независимость кинетических параметров процесса оксидирования от природы подложки. В случае отсутствия негативного влияния переходного слоя на ГР металл/полупроводник проявляется универсальность используемого хемостимулятора как катализатора для окисления сложных полупроводников.

Рассмотрим вопрос о возможности протекания реакции по *слитному (синхронному)* или *раздельному (диссоциативному)* механизмам. Согласно классическим представлениям о моделях подобных механизмов [4] малые значения ЭЭА характерны для реакций, протекающих через активированный комплекс, включающий одновременно атомы или молекулы обоих реагентов и активный центр катализатора. В таком активированном комплексе образование новых и разрыв уже имеющихся связей в исходных веществах происходит одновременно. Для исследуемых в данном случае систем подобный механизм (на примере фосфида индия) выглядит следующим образом (рис. 21):

Для реализации подобного механизма существует ряд предпосылок. Во-первых, это магнетронный способ нанесения хемостимулятора. Большая дефектность на границе раздела оксид/полупроводник будет способствовать образованию активированных комплексов (рис. 21а) ещё до начала оксидирования. Во-вторых, большое количество возможных



РИС. 21. Образование (а) и распад (б) активированного комплекса по слитному механизму

степеней окисления и, следовательно, «гибкость» электронной структуры ванадия, как активного элемента, облегчает формирование сложного по структуре связей промежуточного комплекса.

Для реакций, в которых образованию активированного комплекса предшествует разрыв связей в исходных веществах, характерны высокие значения ЭЭА, положительные значения изменения энтропии активированного комплекса, а значит и высокие значения предэкспоненциального множителя k (константы скорости). Для серии однотипных катализаторов в одной и той же реакции возможен переход от раздельного к слитному механизму. При этом должно иметь место уменьшение энергии и энтропии активации при переходе от одного катализатора к другому. Однако, даже для одних и тех же катализатора и реагента может быть реализован как слитный так и раздельный механизм катализа. Так в работе [14] при оксидировании арсенида галлия в присутствии пентаоксида ванадия были получены значения ЭЭА в 193 кДж/моль, что почти в два раза выше ЭЭА для собственного оксидирования GaAs (см. табл. 1). Такая большая разница была получена благодаря способу введения в систему пентаоксида ванадия. Процесс оксидирования полупроводника проводился в потоке кислорода, а катализатор вносился в систему через газовую фазу путём его термического испарения. Отсутствие навязанного характера взаимодействия катализатора с подложкой (как в случае магнетронного нанесения сплошных слоёв) обусловливает наиболее вероятный диссоциативный механизм катализа, который в таких процессах сложно отличить от транзита, так как в обоих случаях ЭЭА процесса может как снижаться, так и возрастать по сравнению с собственным оксидированием.

Общая схема механизма процесса каталитического оксидирования $A^{III}B^V$ на примере фосфида индия представлена на рис. 22.

Одним из основных критериев катализа как такового является регенерация катализатора на протяжении всей реакции. Для систем с нанесёнными соединениями ванадия это условие выполняется. По истечении первоначального этапа оксидирования длительностью около 10 минут в дальнейшем в образцах обнаруживается присутствие соединений ванадия как в степени окисления +5, так и в степени окисления +4 (по данным РФА и ИК спектроскопии). Учитывая практически постоянные значения относительного ускорения в ходе процесса, обусловленные наличием соединений ванадия, можно утверждать, что содержание V^{+4} и V^{+5} является динамической переменной, зависящей от скоростей прямой и обратной реакций их взаимного перехода.

Поскольку при исследовании процесса оксидирования $A^{III}B^V$ со сплошными слоями хемостимуляторов была установлена наибольшая эффективность соединений ванадия, нанесенных на фосфид индия, то формирование наноразмерных островков оксида ванадия



РИС. 22. Схема химических превращений при каталитическом оксидировании структур V_2O5/InP и V/InP

и исследование особенностей роста зародышей новой фазы на них проводилось именно на InP.

В присутствии наноостровков V_2O_5 на поверхности InP рост оксидной плёнки начинается именно на них, а не на собственных дефектах подложки в случае собственного оксидирования полупроводника, что видно из рис. 23. Здесь тёмный фон вокруг нанесённых островков соответствует областям, обогащённым более лёгким элементом поверхности подложки, т.е. происходит связывание кислорода в продукты окислительно-восстановительной реакции.



РИС. 23. РЭМ-фотография окисленного при $480^{\circ}C$ в течение 3 мин образца *InP* с нанесённым пентаоксидом ванадия (увеличение 20000)

Наиболее ярко действие активных центров, в роли которых выступают островки V_2O_5 , проявляется на начальном этапе оксидирования (до 10 минут). На развитых этапах процесс напоминает собственное оксидирование фосфида индия (рис. 24).



Рис. 24. Изотермы собственного оксидирования InP (1) и с нанесёнными наноостровками оксида ванадия (2) при $480^{\circ}C$ в кислороде

Об этом же свидетельствуют и значения относительного увеличения скорости процесса (ускорения) в присутствии островков оксида ванадия по сравнению с собственным оксидированием InP. Для режимов оксидирования $480^{\circ}C$, 5 и 10 мин. они составляют 80%и 40% соответственно.

Расчёт эффективной энергии активации на начальном этапе процесса при четырёх температурах оксидирования ($480^{\circ}C$, $500^{\circ}C$, $520^{\circ}C$, $540^{\circ}C$) был проведен оценочно по изохронным сечениям [15], а на развитом этапе от 10 до 60 минут – из аррениусовской зависимости усредненной константы скорости процесса $\ln k_{cp} = f(10^3/\text{RT})$. Для изохронных сечений 5 и 10 минут ЭЭА составляет 60 и 70 кДж/моль соответственно, что подтверждает вывод о синхронном механизме каталитического действия [4] островков V_2O_5 на начальном этапе процесса.

Согласно данным Оже-электронной спектроскопии профиль распределения ванадия свидетельствует о его практически постоянном содержании по всей глубине пленок, что предполагает регенерацию активных ванадийсодержащих частиц в процессе оксидирования и отсутствие диффузии ванадия в элементарном состоянии в подложку (рис. 25). Изменение профиля распределения активатора в случае транзитного механизма характеризуется резким спадом концентрации, свидетельствующим о незначительной его регенерации, и последующим монотонным убыванием концентрации из-за диффузии выделившегося активатора в подложку. Следовательно, данные ОЭС подтверждают каталитический механизм оксидирования InP с нанесенными островками оксида ванадия на начальном этапе процесса.

Таким образом, весь процесс оксидирования фосфида индия в присутствии хемостимулятора, проявляющего каталитическую активность, можно разделить на два взаимосвязанных этапа. Первый – это образование зародышей оксидной фазы из компонентов



Рис. 25. Оже-профиль распределения элементов в образце через 60 мин оксидирования InP с нанесёнными островками V_2O_5 при $550^{\circ}C$

подложки с помощью нанесённого хемостимулятора. В свою очередь, этот этап может воздействовать на дальнейшее оксидирование в нескольких вариантах:

- (1) Катализатор находится в неокисленной форме, т.е. в виде металла. В данном случае образование зародышей затруднено поступлением кислорода к внутренней границе раздела слоем металла на поверхности и переходным слоем на внутренней ГР.
- (2) Катализатор находится на поверхности в оксидной форме. В присутствии пентаоксида ванадия реакция оксидирования подложки начинается сразу же при нагревании структуры, причём наличие продиффундировавшего кислорода в данном случае на внутренней ГР необязательно. Оксидирование происходит за счёт передачи кислорода от нанесённого оксида к подложке и поддерживается за счёт регенерации хемостимулятора (катализ).
- (3) Катализатор находится на поверхности в минимальном количестве в виде островковых образований. Оксидирование также начинается сразу при нагревании подложки с образованием островков оксидной фазы из компонентов подложки, дальнейшем их разрастании и образовании сплошного оксидного слоя.

Длительность этого этапа, в течение которого наблюдается максимальное отличие в характере оксидирования исследуемых систем и закладываются предпосылки для роста сплошного слоя, приблизительно оценивается в 5 – 10 минут.

Второй этап – это рост сплошной оксидной плёнки. В зависимости от предшествующего этапа оксидирование может протекать как с большой скоростью (сплошной слой ванадия или его оксида), так и со скоростью, сравнимой с собственным оксидированием подложки (окисление в присутствии искусственных активных центров), что приводит в результате к разным значениям толщины оксидной плёнки сложного состава к окончанию процесса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00949-а).

Литература

- [1] Угай Я.А., Миттова И.Я. Ведущие научно-педагогические коллективы. Отв. ред. А.С. Сидоркин. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2003. 335–351.
- [2] Сладкопевцев Б.В., Лапенко А.А., Самсонов А.А., Томина Е.В., Миттова И.Я. Транзитное и каталитическое окисление полупроводников A^{III}B^V с нанесенными наноразмерными слоями оксидов кобальта и ванадия различной толщины // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12(3). С. 268–275.
- [3] Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 504 с.
- [4] Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 284 с.
- [5] Миттова И.Я., Томина Е.В., Лапенко А.А., Сладкопевцев Б.В. Синтез и каталитические свойства наноостровков V₂O₅, полученных электровзрывным методом на поверхности кристаллов InP // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46(4). – С. 441–446.
- [6] Венгер Е.Ф. Межфазные взаимодействия и механизмы деградации в структурах металл-*InP* и металл-*GaAs.* – Киев, 1999. – 234 с.
- [7] Бреза Ю. Физико-химические особенности формирования границ раздела переходов металлсоединение A³B⁵ и возможности прогнозирования межфазных взаимодействий // Поверхность. — 1998. — № 5. — С. 110–127.
- [8] Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р. Каталитическое влияние оксида ванадия (V) на термическое окисление GaAs и InP // Докл. АН СССР, 1991, Т. 318, №. 1, 139–143.
- [9] Некрасов Б.В. Основы общей химии / Б. В. Некрасов. СПб: Лань, 2003. 656 с.
- [10] Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // М.: Мир, 1991. – 536 с.
- [11] Каталог 1997 2010 by JCPDS International Centre for Diffraction Data
- [12] Yamaguchi M., Ando K. Thermal oxidation of *InP* and properties of oxide films // Jnl. Appl. Phys. 1980. Vol. 51(9). – P. 5007–5012.
- [13] Лидин Р.А., Андреева Л.Л. Константы неорганических веществ. Справочник. М.: Дрофа, 2003. 685 с.
- [14] Миттова И.Я., Свиридова В.В., Семенов В.Н., Кузнецова Т.Н. Ускорение формирования оксидных диэлектрических слоев на GaAs в присутствии V₂O₅ в газовой фазе // Изв. АН СССР, сер. Неорганич. Материалы. 1991. Т.27, № 5. С. 897–900.
- [15] Миттова И.Я. Физико-химия термического окисления кремния в присутствии примесей. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1987. 200 с.