

УПРАВЛЕНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $A^{III}B^V$

© 2008 г. Е. В. Томина, А. А. Лапенко, А. А. Самсонов, Б. В. Сладкопевцев, И. Я. Миттова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 12.05.2008 г.

Аннотация. Установлен сложный характер образования многокомпонентных слоев при окислении GaAs и InP с наноразмерными слоями оксидов p - и d -металлов, где определяющим процессом являются твердофазные взаимодействия нанесённых оксидов металлов с компонентами подложки по окислительно-восстановительному типу. Были изучены закономерности механизма формирования оксидных слоев переменного состава на поверхности арсенида галлия и фосфида индия, модифицированных слоями магнетронно нанесённых p - и d -металлов, оксидов, композиций на их основе и изучено влияние зародышеобразования на первичный этап реакции.

Ключевые слова: твердофазные взаимодействия, транзит, катализ, зародышеобразование, поверхность, гетероструктура, арсенид галлия, фосфид индия.

ВВЕДЕНИЕ

При создании полупроводниковых приборов с оксидными и металлическими слоями на поверхности $A^{III}B^V$ обычно необходимо получить такую структуру, когда граница раздела твёрдое-твёрдое имеет минимум диффузионного размытия, металлические слои — однородную и бездефектную поверхность, а тонкие слои оксидов, в дополнение, определённую стехиометрию и хорошие диэлектрические свойства. Одним из путей создания структур полупроводник-оксид является прямое окисление поверхности полупроводниковой подложки. Для реализации процессов формирования таких гетероструктур необходимо ясно представлять механизмы процессов, протекающих при термоокислении на поверхности полупроводниковых монокристаллов. К важнейшим из стадий относятся формирование переходных слоев на внутренней границе раздела и транзитная передача кислорода от хемостимулятора и продуктов его превращения компонентам окисляемого полупроводника, обеспечивающая ускорение процесса окисления, изменение состава и свойств слоев [1—3].

Возможная реализация нескольких степеней окисления переходного металла, вводимого в составе хемостимулятора или в собственной фазе, при окислении $A^{III}B^V$ приводит к сложному механизму взаимодействия активатора с полупроводниковой подложкой. Регуляция этого механизма

позволяет менять параметры роста оксидных слоев и «программировать» их состав и свойства. Некоторые хемостимуляторы, например, V_2O_5 , ускоряют окисление полупроводников по каталитическому механизму, то есть являются катализаторами процесса окисления. Разграничить эффекты катализа и транзита в подобных системах весьма сложно, хотя заметное (примерно на порядок) снижение эффективной энергии активации (ЭЭА) процесса на первом этапе окисления по сравнению с собственным окислением GaAs и InP указывает на эту возможность [4]. Оксиды же p -элементов (PbO , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 и т. д.) и целый ряд оксидов d -элементов (NiO , CoO , Fe_2O_3 и др.), как было показано ранее [5,6], ускоряют процесс окисления $A^{III}B^V$ по транзитному механизму. Целью проведённых исследований было выяснение причин, влияющих на направление термоокисления гетероструктур на основе GaAs и InP, степени и механизма воздействия эффективных нанесённых хемостимуляторов (как, например, пентаоксид ванадия) на термоокисление $A^{III}B^V$ и получение данных о начальных этапах твердофазной реакции и влиянии активных центров на развитие реакции в дальнейшем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания гетероструктур металл-полупроводник и оксид-полупроводник целесообразно

Таблица 1

Параметры процессов термоокисидирования структур GaAs(InP)/ $\text{Э}_x\text{O}_y$ и результаты, достигнутые по сравнению с собственным эталонным окислением

Структура*	Режим окисления		Показатель степени (n_{cp}) кинетич. ур-я $d = k^{\text{ср}}\tau^{\text{ср}}$		ЭЭА, кДж/моль		Среднее значение ускорения. по срав. с эталоном (по толщине), раз
	T , °C	τ , мин.	1 уч-к	2 уч-к	1 уч-к	2 уч-к	
GaAs (эталон)	300—500	1—60	0,56	—	110	—	—
InP (эталон)	300—550	1—60	0,48	0,13	273	830	—
GaAs/PbO (в кислороде)	300—500	2—40	0,42	—	180	—	17
GaAs/PbO (в аргоне)	250—450	2—40	0,41	—	144	—	19
GaAs/Sb ₂ O ₄	300—500	1—40	0,35	—	226	—	17
GaAs/Bi ₂ O ₃	350—550	1—60	0,24	0,01	159	172	7
InP/Sb ₂ O ₄	300—375	1—60	0,13	—	212	—	—
InP/PbO	400—525	1—60	0,32	—	152	—	—

* — толщина напыленных слоев хемосимуляторов составляла ~120 нм.

ного в оксид-хемостимулятор кислорода, способного к передаче компонентам подложки. После окончания транзитной передачи окислителя скорость реакции резко замедляется и дальнейшее развитие процесса основывается преимущественно на твердофазных взаимодействиях между кислотными и основными оксидами с образованием результирующего слоя.

При термообработке структуры GaAs/PbO в аргоне прирост толщины слоя может обеспечиваться лишь за счет транзитного взаимодействия активатора с компонентами подложки, поскольку газообразный окислитель в системе отсутствует. В случае же термообработки структур в кислороде окисление каждого из компонентов подложки — галлия и мышьяка обуславливается двумя параллельными процессами: транзитным взаимодействием и собственным окислением в кислороде.

Данные исследования кинетики формирования оксидных пленок термообработкой структур GaAs/PbO в Ar и O₂ позволяют сделать заключение об идентичности определяющих процессов (хемостимулированное окисление) и их стадий в обоих рассматриваемых случаях. Лимитирующей стадией является перенос галлия подложки в растущую пленку. Поскольку при термообработке в кислороде есть возможность собственного окисления галлия подложки, содержание Ga₂O₃ в таких слоях

выше, чем для полученных в аргоне. Кроме того, это является следствием повторного окисления транзистора, что можно рассматривать как цикл транзитного взаимодействия. Наличие же Ga₂O₃ в пленках, выращенных при термообработке в аргоне, является прямым доказательством протекания транзита, как и присутствие свинца в подложках (по результатам ОЖЕ-спектроскопии).

Похожим образом ведут себя оксиды d-элементов (NiO, CoO) при условии стабильности одной из степеней окисления, хотя в общем случае для d-элементов характерно большое их разнообразие.

Рассмотрим более подробно твердофазные взаимодействия на поверхности монокристалла полупроводника в присутствии оксида d-металла, который не является катализатором, однако обеспечивает транзитное окисление компонентов подложки.

Для кинетики окисления структур NiO(40 нм)/GaAs и NiO(25 нм)/GaAs (табл. 2) получены значения $n_{\text{cp}} = 0,38$, ЭЭА = 70 кДж/моль (25 нм NiO) и $n_{\text{cp}} = 0,35$, ЭЭА = 64 кДж/моль (40 нм NiO). Поскольку n_{cp} меньше 0,5, в интервале температур 450—500 °C определяющим процессом можно считать твердофазную реакцию, лимитируемую диффузией в твердой фазе. Несмотря на малые значения ЭЭА и то, что оксид никеля в принципе

Таблица 2

Кинетические параметры процессов термоокислительного окисления структур GaAs(InP)/NiO

Структура	Режим окисления		Толщина нанесённого хемостимулятора	n_{cp} , в уравнении $d = (k\tau)^{n_{cp}}$	ЭЭА, кДж/моль
	T , °C	τ , мин.			
NiO/GaAs	400—550	60	25 нм	$0,38 \pm 0,03$	70
NiO/GaAs	400—550	60	40 нм	$0,35 \pm 0,03$	64
NiO/InP	450—475	60	30 нм	$0,1 \pm 0,015$	147

может быть катализатором из-за потенциальной возможности существования двух степеней окисления, особенно в тонких слоях, вследствие его связывания в фосфатные или арсенатные фазы эффект от его каталитического действия на первой стадии окисления исчезает. Стоит также отметить, что степень окисления +2 для никеля всё-таки значительно более стабильна, чем любые другие.

Сопоставление значений n_{cp} и ЭЭА рассматриваемых процессов окисления указывает на то, что уменьшение толщины оксида никеля не оказывает существенного влияния на кинетику процесса термоокислительного окисления гетероструктур NiO/GaAs (значения n_{cp} и ЭЭА практически неизменны). Таким образом, разница в 15 нм не является достаточной для обнаружения влияния толщины на кинетику окисления данной гетероструктуры.

На основе же полученных кинетических данных в случае окисления структуры NiO(30 нм)/InP можно утверждать, что в рассматриваемом интервале температур происходит смена механизма окисления, так как с изменением температуры сильно меняются значения n . Низкие значения n (меньше 0,5) характерны для окислительного окисления структур с нанесённым слоем оксида, когда определяющим процессом является твердофазное взаимодействие. Вследствие существенного разброса значений n ЭЭА определена только для температурного интервала 530—570 °C и составляет 147 кДж/моль.

На начальных этапах термоокислительного окисления гетероструктур с нанесённым транзитом кислорода на внутренней границе раздела в результате окислительно-восстановительных реакций между нанесённым оксидом и компонентами подложки выделяется металл-катионообразователь, что приводит к образованию переходного слоя общего состава $A_xMe_yB_z$, который препятствует диффузии летучего компонента подложки к внешней границе раздела. В результате появляется новая граница раздела $MeO - A_xMe_yB_z$, и именно на ней осуществ-

ляется дальнейшая транзитная передача кислорода с образованием продуктов реакции. Они формируют слой, который препятствует диффузии компонентов подложки к внешней границе раздела, где в мягких условиях и начинается образование фосфатов и полифосфатов (или в жестких условиях арсенатов для GaAs). Подобная схема реализуется в случае использования в качестве хемостимуляторов металлов и оксидов большинства d-элементов.

Для каталитического окисления поверхности характерны низкие значения ЭЭА, как, например, для термоокислительного окисления структур $V_2O_5(25\text{нм})/InP$; данные представлены в таблице 3.

Наибольшая аналогия наблюдается в случае с окислением V_2O_5/InP и $V_2O_5/GaAs$ [9] с нанесёнными активаторами толщиной около 300 нм. ЭЭА этих процессов очень низка, как и для реакций окисления в системах с магнетронно нанесённым оксидом ванадия толщиной 15 и 25 нм, и составляет 37 и 30 кДж/моль, соответственно. Отсюда видно, что количество оксида ванадия до определённой величины (в широком диапазоне) не играет роли. Важно, что при увеличении толщины нанесённого активатора падение ЭЭА и ускорение окисления не прямо пропорционально изменению его количества. При увеличении толщины активатора поч-

Таблица 3

Параметры окисления структуры $V_2O_5(25\text{нм})/InP$

	T , °C	$\ln k_{cp}$	$n \pm \Delta n$, $\text{нм}^{1/n} \text{мин}^{-1}$	ЭЭА, кДж/моль
V_2O_5/InP (25 нм)	480	12,63	$0,13 \pm 0,069$	30
	500	12,80	$0,27 \pm 0,065$	
	520	12,80	$0,10 \pm 0,100$	
	540	13,25	$0,31 \pm 0,112$	
	560	13,73	$0,19 \pm 0,007$	
	ср. знач.	—	0,20	

ти в два раза падение ЭЭА составило всего 10 кДж/моль (от 40 к 30 кДж/моль). Принимая во внимание данные, полученные в работе [4], становится видно, что при уменьшении толщины слоя оксида ванадия на порядок(!) (с 300 до 25 нм) изменения ЭЭА вообще нет. И если при окислении структур $V_2O_5(300\text{нм})/\text{InP}$ факт катализа еще нуждался в подтверждении (при такой большой толщине нанесённого активатора можно было с уверенностью говорить только о лёгком протекании транзитной реакции), то в случае со слоем 25 нм такие низкие значения ЭЭА при наноразмерной толщине нанесённого хемостимулятора, безусловно, свидетельствуют в пользу каталитического механизма. Кроме того, при уменьшении толщины слоя нанесённого активатора не происходит значительного уменьшения образующегося при окислении слоя (на 10—20 % в зависимости от температуры).

Теперь рассмотрим переходный случай, заключающийся во взаимодействии компонентов подложки, различных по химической активности, с композицией активаторов. При окислении поверхности $A^{III}B^V$ с нанесённым слоем оксида металла, не обладающего каталитической активностью, ЭЭА чаще всего принимает значения, близкие к ЭЭА собственного окисления полупроводниковой подложки. Если же в качестве активатора используется композиция из транзистора кислорода и каталитически активного компонента, то при изменении её состава наблюдается и изменение кинетических параметров изучаемого процесса (табл. 4).

Из полученных в результате эксперимента кинетических данных (табл. 4) видно, что в случае структуры $(\text{PbO}+V_2O_5)/\text{InP}$ (90 мол. % PbO) происходит смена механизма окисления во времени при всех исследованных температурах, так как на кинетических кривых в двойных логарифмических координатах имеются два участка. Первый участок характеризуется $n_{cp} = 0,16$ (время окисления до 20 мин.) и второй (от 20 до 70 мин.) — $n_{cp} = 0,05$. Значения ЭЭА процесса термоокисидирования гетероструктуры $(\text{PbO}+V_2O_5)/\text{InP}$ (90 мол. % PbO) на различных участках (при малом времени окисления и для развитого этапа процесса) заметно отличаются (≈ 115 кДж/моль и ≈ 320 кДж/моль). Следовательно, можно сделать вывод, что даже добавление малого количества оксида ванадия (10 мол. %) к слою PbO вносит каталитический вклад в механизм процесса термического окисления структур $(V_2O_5+\text{PbO})/\text{InP}$ на начальном этапе. Однако, с течением времени и этот каталитический вклад заменяется полностью транзитным, о чем и свидетельствует изломы на кинетических кривых и значения ЭЭА. Для остальных исследованных составов на кинетических кривых в двойных логарифмических координатах отсутствуют изломы, что говорит о неизменности механизма во времени.

Из полученных результатов видно, что для процесса окисления структур $(\text{PbO}+V_2O_5)/\text{InP}$ значения ЭЭА закономерно уменьшаются (см. табл. 4) с увеличением содержания оксида ванадия в нанесенной композиции. В случае окисления структуры PbO/InP с наноразмерным слоем хемостимулятора ЭЭА так-

Таблица 4

Кинетические параметры процесса термоокисидирования структур $(V_2O_5+\text{PbO})/\text{InP}$

Структура	Состав, мол. %	n_{cp} в уравнении $d = (kt)^{n_{cp}}$		ЭЭА, кДж/моль	
InP	—	0,48 ± 0,018		273	
$(V_2O_5+\text{PbO})/\text{InP}$	PbO—100%	0,08 ± 0,004		175	
	V_2O_5 — 10%, PbO — 90%	0,16 ± 0,008	0,05 ± 0,003	115	320
	V_2O_5 — 30%, PbO — 70%	0,23 ± 0,006		86	
	V_2O_5 — 40%, PbO — 60%	0,23 ± 0,005		70	
	V_2O_5 — 44%, PbO — 56%	0,21 ± 0,007		67	
	V_2O_5 — 60%, PbO — 40%	0,2 ± 0,009		43	
	V_2O_5 — 65%, PbO — 35%	0,22 ± 0,008		37	
	V_2O_5 — 75%, PbO — 25%	0,25 ± 0,005		32	
	V_2O_5 — 100%	0,21 ± 0,005		29	

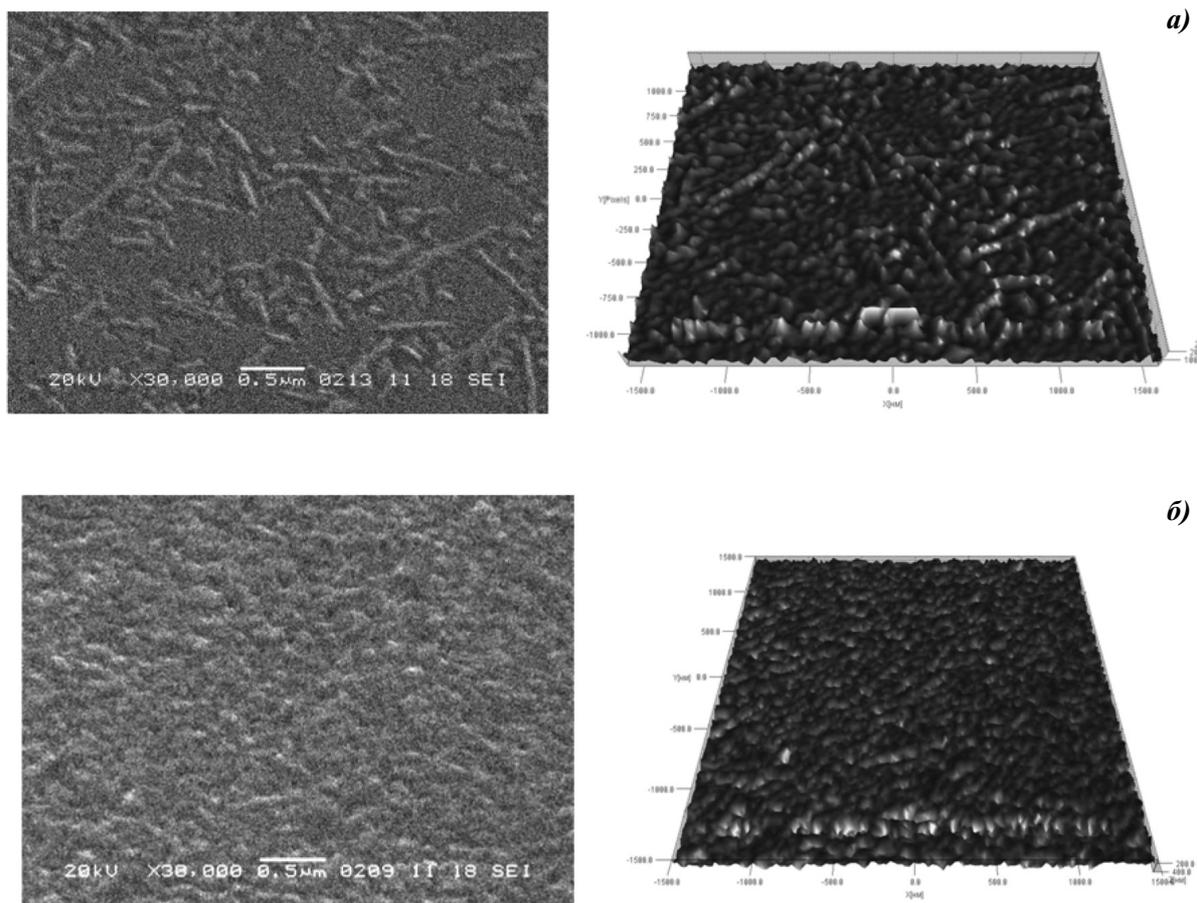


Рис. 2. Фотографии поверхности исследуемых образцов до окисления (а) и после (б) (гетероструктура $(V_2O_5+PbO)/InP$ 40 мол. % V_2O_5) полученные при помощи растровой электронной микроскопии.

же уменьшается по сравнению с окислением «чистой» поверхности фосфида индия (от ≈ 270 кДж/моль до ≈ 175 кДж/моль), оставаясь, однако, величиной того же порядка. Введение же даже малого количества оксида ванадия в слой PbO уже приводит значительному уменьшению ЭЭА: от 175 кДж/моль для структуры PbO/InP до 115 кДж/моль для $(V_2O_5+PbO)/InP$ 10 мол. % V_2O_5 . При дальнейшем увеличении содержания оксида ванадия в слое оксида свинца наблюдается уменьшение ЭЭА на порядок: от ≈ 175 кДж/моль для PbO/InP до ≈ 32 кДж/моль для структуры $(V_2O_5+PbO)/InP$ 75 мол. % V_2O_5 и ≈ 29 кДж/моль для структуры V_2O_5/InP .

Как и следовало ожидать, для исследованного ранее процесса термоокислирования структур $(NiO+PbO)/InP$ не было обнаружено зависимости в изменении ЭЭА от состава нанесенной композиции для всех исследованных составов [5]. Поскольку для никеля степень окисления +2 наиболее стабильна, поведение его сходно с таковым для

p-элементов, и он обеспечивает ускорение по транзитному механизму. Для реализации же каталитического механизма в подобных процессах необходимым условием является разнообразие степеней окисления и легкость перехода между ними, например $V^{IV} \leftrightarrow V^V$ [10]. Таким образом, найденное закономерное уменьшение ЭЭА, наблюдаемое при окислении гетероструктур $(V_2O_5+PbO)/InP$, говорит об увеличении каталитического вклада в процесс термоокислирования с ростом концентрации оксида ванадия в исходной пленке.

На рис. 2 представлены фотографии поверхности исследуемых образцов до окисления (а) и после (б) (гетероструктура $(V_2O_5+PbO)/InP$, 40 мол. % V_2O_5), полученные при помощи растровой электронной микроскопии.

Морфология поверхности, представленная на рис. 2 а, вообще говоря, характерна для композиций, обогащенных оксидом свинца. Образование подобных структур связано с особенностями маг-

нетронного способа нанесения композиций и, в частности, со значительной разницей в давлениях насыщенного пара над поверхностью металлов, оксиды которых наносились на поверхность полупроводника. Однако, после термического окисления изучаемых гетероструктур (см. рис. 2, б), была получена довольно равномерная поверхность оксидно-фосфатных слоев (размер отдельного кристаллического агломерата составил ~100 нм). Отметим, что улучшение морфологии поверхности после термоокислительного процесса характерно для всех исследованных гетероструктур.

Для определения качественного состава полученных оксидных слоев были сняты ИК спектры пропускания образцов, окисленных при различных температурах и значительном времени процесса.

Полученные данные ИКС для структур $(V_2O_5 + PbO)/InP$ (табл. 5) свидетельствуют о разнообразии фаз, образующихся в результате окисления, причем с увеличением температуры и времени качественный состав образующихся пленок изменяется. Характер изменения интенсивности пиков с ростом температуры подтверждает увеличение количества одних фаз и «расход» других. При всем разнообразии имеющихся фаз важным является то, что для всех исследованных температур интенсивность пиков, отвечающих PbO , уменьшается с увеличением времени и температуры окисления, а при составах с малым количеством оксида свинца эти минимумы вообще исчезают. Принципиально иная ситуация наблюдается в случае оксида ванадия. На всех полученных ИК спектрах

Таблица 5

Идентификация соединений по данным ИК спектроскопии

Структура	$t, ^\circ C$	τ , мин.	Соединения		
			InP	V_2O_5	PbO
$(V_2O_5 + PbO)/InP$ 10 мол. % V_2O_5	475	70	InP, In_2O_3 , $InPO_4$	V_2O_5 , $\alpha-VO(PO_3)_3$, $V(PO_3)_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$, $Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$
	500	70	InP, In_2O_3 , $InPO_4$, $In(PO_3)_3$	V_2O_5 , $\alpha-VO(PO_3)_3$, $V(PO_3)_3$, $V_4(P_4O_{12})_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$, $Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$
$(V_2O_5 + PbO)/InP$ 30 мол. % V_2O_5	400	70	InP, In_2O_3 , $In(PO_4)_3$	V_2O_5 , $VO(PO_3)_3$	PbO, $Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$
	500	70	InP, In_2O_3 , $In(PO_4)_3$, $InPO_4$	V_2O_5 , $V_4(P_4O_{12})_3$	$Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$
$(V_2O_5 + PbO)/InP$ 44 мол. % V_2O_5	475	70	InP, $In(PO_3)_3$	V_2O_5 , $\alpha-VO(PO_3)_3$, $V(PO_3)_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$, $Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$
	500	70	InP, In_2O_3 , $InPO_4$, $In(PO_3)_3$	V_2O_5 , $\alpha-VO(PO_3)_3$, $V_4(P_4O_{12})_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$, $Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$
$(V_2O_5 + PbO)/InP$ 65 мол. % V_2O_5	475	70	InP, In_2O_3 , $InPO_4$	V_2O_5 , $\alpha-VO(PO_3)_3$, $V(PO_3)_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$, $Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$
	500	70	InP, In_2O_3 , $InPO_4$, $In(PO_3)_3$	V_2O_5 , $\alpha-VO(PO_3)_3$, $V(PO_3)_3$, $V_4(P_4O_{12})_3$	$Pb_2P_2O_7$, $Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$
$(V_2O_5 + PbO)/InP$ 75 мол. % V_2O_5	475	20	InP, $In(PO_4)_3$	V_2O_5 , $\alpha-VO(PO_3)_3$	PbO, $Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$
	475	50	InP, In_2O_3 , $In(PO_3)_3$	V_2O_5 , $\alpha-VO(PO_3)_3$	PbO, $Pb_2P_2O_7$, $Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$
	475	70	InP, In_2O_3 , $In(PO_3)_3$	V_2O_5 , $\alpha-VO(PO_3)_3$, $V_4(P_4O_{12})_3$	$Pb_2P_2O_7$, $Pb(PO_3)_2$, $Pb_4P_8O_{24}$

обнаружено присутствие V_2O_5 при всех исследованных температурах, причем интенсивность минимума, отвечающего V_2O_5 , с увеличением температуры меняется незначительно. Указанные обстоятельства свидетельствуют о расходе транзитора PbO в процессе окисления InP и регенерации V_2O_5 , что является неотъемлемым свойством катализатора (см. табл. 4).

Для серии окисленных образцов $(V_2O_5+PbO)/InP$ также были получены данные ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС). Были исследованы $L_{2,3}$ спектры фосфора. Показано, что сформированные слои обогащены соединениями, содержащими группу $[PO_x]$, то есть, учитывая данные ИКС, фосфатами и полифосфатами индия, свинца и ванадия.

Были также сняты спектры эталонных веществ (Pb ; $InPO_4$; InP , окисленный в токе кислорода), что позволило построить модельный спектр исследуемой структуры и, программно сравнивая его с экспериментальными результатами, провести полуколичественный расчет относительных концентраций ряда соединений в полученных слоях. Результаты расчета показали увеличение координации фосфора кислородом и, как следствие, увеличение относительной концентрации $InPO_4$ — конечного продукта окисления InP , что указывает на увеличение степени окисленности подложки с ростом содержания V_2O_5 в исходном нанослое композита. Этот факт, в свою очередь, говорит о том, что процесс термического окисления изучаемых структур происходит по частично каталитическому механизму, причем

каталитический вклад растет с увеличением содержания оксида ванадия в исходной пленке. Сравнение вида полученных УМРЭС спектров со спектрами окисленной гетероструктуры PbO/InP говорит о возможном расслоении и концентрации соединений ванадия вблизи верхней границы раздела, что приводит к экранированию оставшейся части пленки. Эти данные коррелируют с результатами ИКС, из которых следует наличие свободного V_2O_5 в оксидном слое. Таким образом, перечисленные выше факты свидетельствуют о возможности протекания изучаемых процессов по частично каталитическому механизму, где катализатором является V_2O_5 , несмотря на то, что и он сам, и продукты его взаимодействия с элементами подложки входят в состав результирующего слоя.

Тем не менее, на весь процесс окисления, помимо природы компонента, нанесенного на поверхность полупроводниковой подложки, оказывает большую роль ещё и характер первичного этапа окисления, а именно — стадия зародышеобразования новых фаз. Для выяснения особенностей начального этапа процессов с участием катализатора был поставлен эксперимент, моделирующий наличие активных центров зародышеобразования на поверхности полупроводникового монокристалла.

В камере модифицированной вакуумной установки (рис. 3) был проведён электровзрыв платинового проводника с нанесённым на него катализатором окисления InP — пентаоксидом ванадия.

С помощью методов растровой электронной микроскопии (рис. 4) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (рис. 5) проводился



Рис. 3. Фотография электровзрыва платинового проводника с латеральным направлением съёмки (10^{-1} мм. рт.ст).

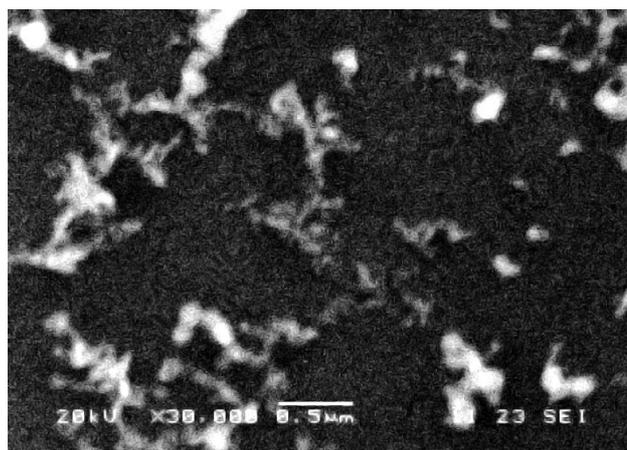


Рис. 4. Фотография образца, полученная методом растровой электронной микроскопии, после электровзрыва Pt-проволоки с нанесённым пентаоксидом ванадия в атмосфере кислорода при давлении 1 атм ($\times 30000$).

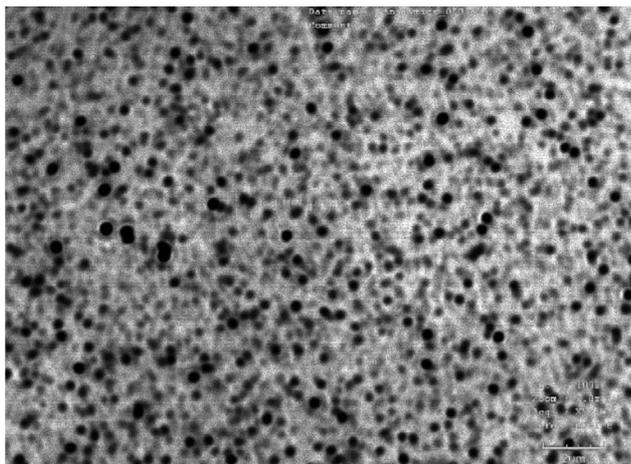


Рис. 5. Фотография образца, полученная методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, после электровзрыва Pt-проволоки с нанесённым пентаоксидом ванадия в атмосфере кислорода при давлении 1 атм ($\times 14400$)

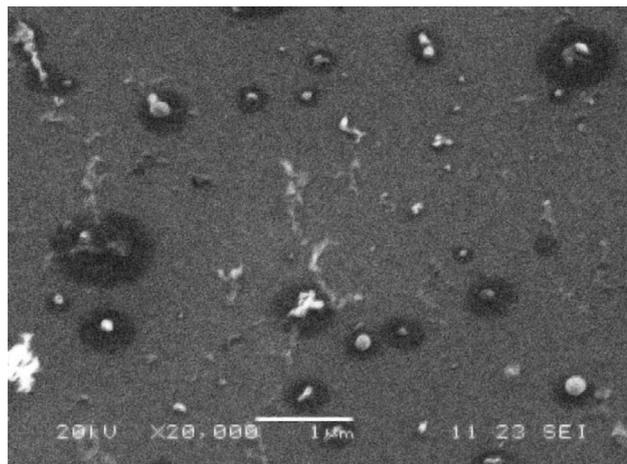


Рис. 6. Фотография образца InP с нанесённым пентаоксидом ванадия (и платиной), окисленного при 480 °C в течение 3 мин, полученная методом растровой электронной микроскопии ($\times 20000$)

анализ образцов с нанесёнными активными центрами пентаоксида ванадия.

При окислении поверхности фосфида индия с нанесёнными островками пентаоксида ванадия наблюдается следующая картина (рис. 6). Вокруг наночастиц оксида ванадия и платины с нанесённым оксидом наблюдается ускоренный рост оксидно-фосфатной фазы. Особенно это хорошо заметно при регистрации рассеянных электронов под определённым углом к поверхности InP. В этом случае оксидная фаза становится темнее, чем поверхность монокристалла, из-за большей работы выхода электронов с поверхности.

Самые светлые области фотографии (островки нанесённого материала) видны за счёт топографического контраста, поскольку островки имеют форму, далёкую от плоской, и поэтому могут рассеивать как вторичные, так и отражённые электроны под разными углами. Тёмные образования обусловлены обогащением легким элементом поверхности подложки. Проще говоря, тёмный фон соответствует связыванию кислорода в продукты окислительно-восстановительной реакции вокруг ИАЦ (искусственные активные центры). Серый фон подложки также обусловлен излучением вторичных электронов.

Используя всю полученную ранее информацию, можно предположить следующий механизм реакции (рис. 7), который является промежуточным между собственным окислением фосфида индия и окислением с нанесённым сплошным слоем катализатора.

После формирования ИАЦ на поверхности монокристалла присутствуют как застывшие наноклапты платины, несущие на себе катализатор, так и сам пентаоксид ванадия (дендритные агломераты на рис. 4). Помимо этого, согласно данным РФА-анализа, на поверхности уже имеются продукты частичного окисления подложки, причём в количестве, явно большем, чем естественное содержание за счёт окисления InP при комнатной температуре. Учитывая воздействие плазмы при нанесении и большую температуру наносимых частиц, оче-

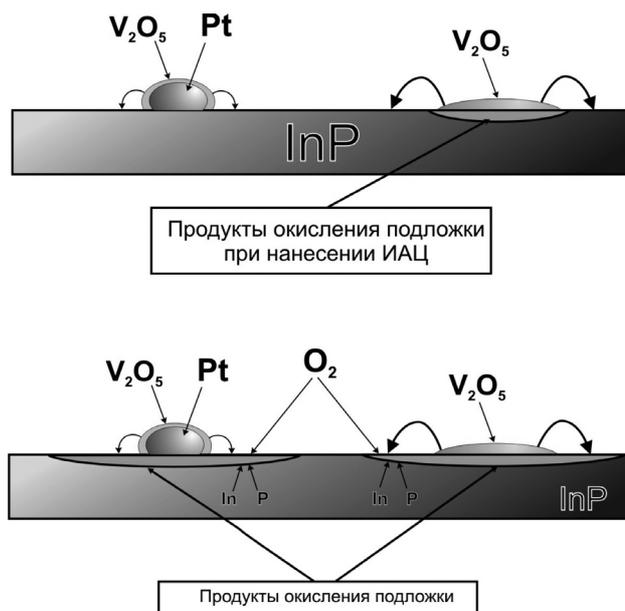


Рис. 7. Схема реакций термического окисления поверхности фосфида индия в присутствии ИАЦ.

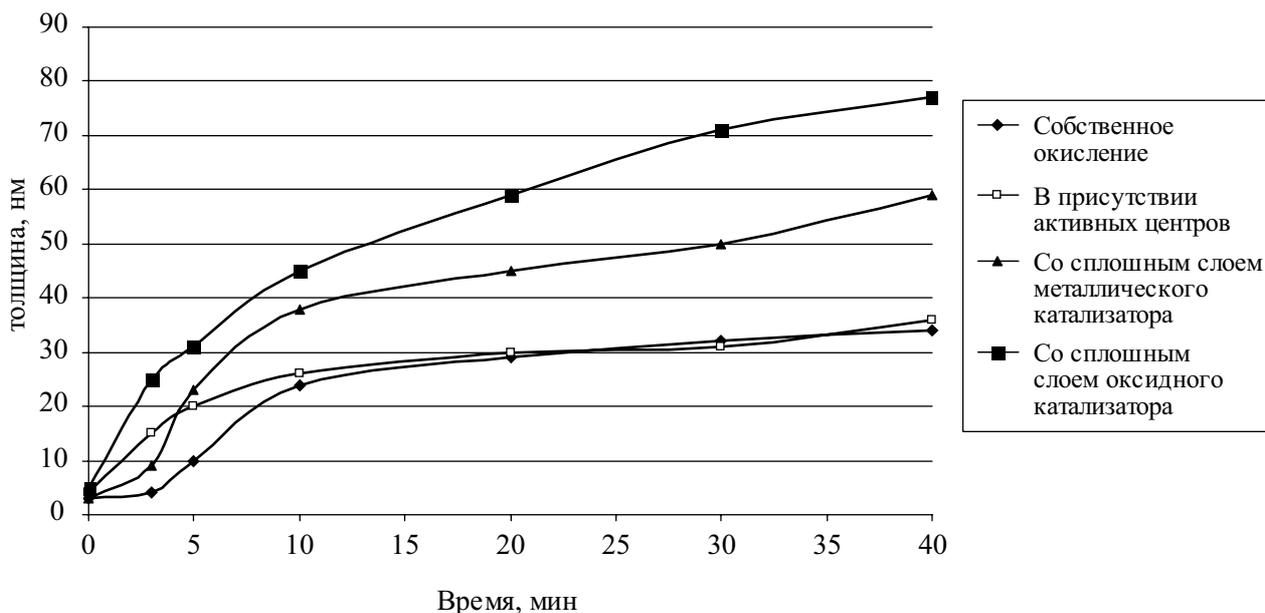


Рис. 8. Сравнение при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ кинетических кривых собственного окисления фосфида индия, окисления с нанесёнными активными центрами и с нанесёнными сплошными слоями металлического ванадия (15 нм) и пентаоксида ванадия (25 нм).

видно, что в месте нанесения уже успевает произойти окисление подложки. Эти центры в дальнейшем и служат центрами кристаллизации продуктов реакции и началом фронта реакции, продвигающегося в глубину подложки.

Далее при нагревании всей подложки до температуры начала термического окисления ($480\text{ }^{\circ}\text{C}$) в зону реакции диффундируют компоненты подложки и окислитель. Если обратиться к рис. 8, то очевидно, что заметное отличие в кинетическом поведении реакционной системы с ИАЦ от системы без них существенно лишь в первые 10 мин термоокисления. При собственном окислении в достаточно мягких условиях получается S-образная кривая с латентным периодом вначале, что обусловлено трудностью хемосорбции окислителя на атомарно гладкой поверхности монокристалла. Аналогичная форма кинетической кривой для окисления InP с нанесённым ванадием подтверждает наличие переходного слоя на границе раздела металл/полупроводник, который затрудняет диффузию компонентов подложки в зону окисления. Ускорение термоокислирования в этом случае наблюдается только после раскисления переходного слоя и нанесённого металла. Введение в систему nanoостровков катализатора снимает трудности возникновения центров реакции, и процесс начинает сразу идти с большой скоростью.

Таким образом, можно выделить несколько основных факторов влияющих на процесс термического окисления полупроводниковых гетероструктур. Во-первых, это, конечно, природа наносимого хемостимулятора, которая определяет механизм дальнейшего процесса термоокисления. Во-вторых, условия проведения реакции, способ нанесения и морфология активатора. И в-третьих, это состояние поверхности подложки, её дефектность, наличие примесей, проводимость и т.д. В совокупности, взаимодействие этих факторов и определяет картину развития процессов окисления полупроводниковых гетероструктур с нанесёнными хемостимуляторами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены различные механизмы образования многокомпонентных слоев при окислении GaAs и InP с наноразмерными слоями оксидов p- и d-элементов и их композиций, где определяющим процессом являются твердофазные транзитные или каталитические взаимодействия нанесённых оксидов металлов с компонентами подложки и изучено влияние зародышеобразования на первичный этап реакции.

Выяснен характер влияния на термическое окисление гетероструктур на основе GaAs и InP таких факторов, как природа наносимого хемостимулятора, условия проведения реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *И.Я. Миттова, В.В. Свиридова, Е.В. Тихомирова.* / Кинетика термоокисидирования GaAs марки САГОЧ-1(111) в кислороде // Физикохимия материалов и процессов в микроэлектронике. Воронеж. Изд-во ВГУ, 1989. С. 166—170.
2. *И.Я. Миттова, Г.В. Борзакова, В.А. Терехов и др.* / Рост собственных оксидных слоев на фосфиде индия // Неорг. материалы. 1991. Т. 27, № 10. С. 2047—2051.
3. *Е.В. Томина, И.Я. Миттова, А.С. Сухочев, Б.В. Сладкопевцев.* / Термическое окисление арсенида галлия с модифицированной оксидами переходных металлов поверхностью // Физика и Химия стекла. 2008.
4. *И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик* / Каталитическое влияние оксида ванадия (V) на термическое окисление GaAs и InP // ДАН СССР. Сер. Физическая химия. — 1991. Т. 318, № 1. С. 139—143.
5. *И.Я. Миттова, В.Р. Пшестанчик* / Химия процессов целенаправленного создания функциональных диэлектрических слоев на полупроводниках при их примесном термоокисидировании // Успехи химии. 1991. Т. 60, вып. 9. С. 1898—1919.
6. *И. Я. Миттова, А. А. Самсонов, А. Н. Лукин, С. П. Симонов* / Термическое окисление поверхности InP, модифицированной композициями оксидов NiO и PbO разного состава // Неорг. материалы. 2005. Т.41 №4. С. 391—399.
7. *Третьяков Ю.Д., Путляев В.И.* Введение в химию твердофазных материалов. Издательство МГУ. 2006. С. 400.
8. *Барре П.* Кинетика гетерогенных процессов. Пер. с франц. М.: Мир. 1976. С. 400.
9. *Миттова И.Я.* / Многоканальные реакции при хемостимулированном окислении полупроводников — транзит, сопряжение, катализ // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология. — 2000. — №2. — С. 5—12
10. *Морисон С.* Химическая физика поверхности твердого тела. Москва: Мир, 1980. — 488 с.