

## СЕРИЯ ХИМИЯ

УДК 542.943:621.315.5:541.128

## МНОГОКАНАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ХЕМОСТИМУЛИРОВАННОМ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ – ТРАНЗИТ, СОПРЯЖЕНИЕ, КАТАЛИЗ

© 2000 г. И.Я. Миттова

Воронежский государственный университет

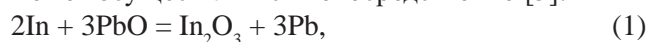
Предложены кинетические схемы многоканальных процессов хемотимулированного термического окисления полупроводников. Показаны варианты воздействия соединений-активаторов по “катионному” и “анионному” направлениям и их влияние на состав растущих слоев. Обсуждены транзитный и каталитический механизмы участия хемотимуляторов в процессах формирования многокомпонентных слоев на полупроводниках и роль эффекта сопряжения в многоканальных гетерогенных реакциях формирования тонкопленочных структур.

Проблема целенаправленного синтеза тонкопленочных материалов и структур с заданными функциональными свойствами, как и любая фундаментальная проблема химии, имеет термодинамический и кинетический аспекты.

С этих позиций рассмотрим новые процессы хемотимулированного окисления полупроводников, разработка которых, с одной стороны, важна для решения задач микроэлектроники и ряда других новых технологий, а с другой – позволяет расширить имеющиеся представления о гетерогенных процессах типа твердое – газ, твердое – твердое и твердое – жидкость, установить новые эффекты и закономерности их протекания, обусловленные тонкопленочным состоянием как реагентов, так и продуктов.

Ясно, что термодинамический расчет процессов, протекающих при термоокислении полупроводников, является оценочным и может быть использован лишь в первом приближении. Это обусловлено самим характером таких процессов, протекающих вдали от термодинамического равновесия, а также своеобразием продуктов, а зачастую, и реагентов, поскольку в тонких слоях, возможно, имеет смысл говорить о “двумерных фазах” [1], а само понятие фазы как равновесного образования утрачивает свой смысл. Однако при всей его оценочности термодинамический критерий играет важнейшую роль при выборе хемотимулятора. При окислении полупроводников (термическом, химическом, электрохимическом и т. д.) основным анионом, формирующим результирующий слой, является кислород. Следова-

тельно, критериальным должно являться отношение самого полупроводника (и его компонентов), а также хемотимулятора и его производных к кислороду. Установлено [2], что соединения, способные обеспечивать передачу кислорода компонентам окисляемого полупроводника, являются эффективными хемотимуляторами процесса окисления. Эта передача может осуществляться непосредственно [3]:



$$\Delta G_{800}^0 = - 257 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G_{800}^0 = -630 \text{ кДж/моль},$$

а также в результате более сложных процессов [4]:  
 $\text{PbCl}_2 + 3/2\text{O}_2 + 2\text{In} = \text{In}_2\text{O}_3 + \text{Pb} + \text{Cl}_2, \quad (3)$

$$\Delta G_{800}^0 = - 440 \text{ кДж/моль};$$



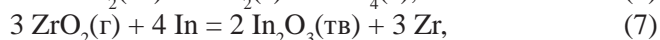
$$\Delta G_{298}^0 = - 3570 \text{ кДж}.$$

Если же хемотимулятор не обеспечивает протекания таких реакций, нет смысла говорить о его эффективности по кислороду, однако хемотимулирование может осуществляться за счет других реакций, продукты которых включаются в растущий слой и обеспечивают прирост его толщины, например [5]:  
 $3\text{NiS} + 2\text{In} = \text{In}_2\text{S}_3 + 3\text{Ni}, \quad (5)$

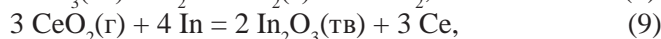
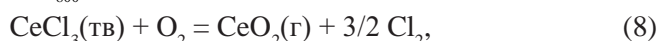
$$\Delta G_{298}^0 = - 200 \text{ кДж/моль}.$$

Ряд соединений, термодинамически неспособных к передаче кислорода в равновесных условиях, тем не менее, являются активными в исследуемых про-

цессах. Так, тугоплавкие и термически стабильные оксиды, выделяющиеся в активном состоянии в ходе превращения хемостимулятора, способны к передаче кислорода по реакциям типа:



$$\Delta G_{800}^0 = -990 \text{ кДж};$$



$$\Delta G_{800}^0 = -250 \text{ кДж},$$

тогда как в твердой фазе подобные процессы термодинамически невозможны.

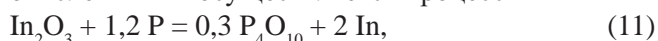
Термодинамический анализ в определенной степени позволяет прогнозировать и состав результирующих слоев. Так, по данным [6, 7] в системах Ga – As – O и In – P – O термодинамически стабильными разрезами являются соответственно GaAs – Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – As, а также InP – InPO<sub>4</sub>. Однако в процессах хемостимулированного окисления полупроводников имеет смысл рассмотрение и метастабильных разрезов с целью связывания продуктов соответствующих реакций и модификации состава слоев.

Итак, термодинамический анализ, прежде всего, позволяет очертить круг перспективных хемостимуляторов и помогает определить нежелательные процессы, органически свойственные собственному окислению полупроводников. Так, процесс



$$\Delta G_{800}^0 = -360 \text{ кДж/моль}$$

при собственном окислении GaAs приводит к образованию слоя мышьяка на внутренней границе раздела [8], который, в свою очередь, ведет к резкому ухудшению свойств полученных структур [9]. А при окислении InP осуществляется процесс



$$\Delta G_{800}^0 = -20,4 \text{ кДж/моль},$$

обеспечивающий обогащение растущих пленок недоокисленным индием, т. е. их “металлизацию” [10].

Естественно, что из очерченного круга стимуляторов следует выбирать такие, которые сами по себе или благодаря продуктам превращения в окислительной атмосфере способны блокировать нежелательные стадии, направляя процесс по другому маршруту. Эта задача является чисто кинетической.

Как уже неоднократно отмечалось ранее [2], “идеальным” модельным материалом является кремний, образующий с кислородом практически точно стехиометрический оксид SiO<sub>2</sub>. Не менее важно и то, что жесткая ковалентная алмазоподобная решетка этого

полупроводника настолько прочна, что кремний не диффундирует сквозь растущий слой. Поэтому при собственном окислении кремния кислородом протекает единственная реакция (естественно, она является многостадийной), приводящая к образованию SiO<sub>2</sub>, и имеется в общем случае один диффузионный поток (его можно подразделить на потоки O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> и т. д. [11]) в направлении к поверхности твердого тела. В этих условиях хемостимулятор обеспечивает ускорение процесса по реакциям типа (1), (3), причем хемостимулированное и собственное окисление протекают параллельно [12]. В рассматриваемых системах это один из немногих случаев параллельных стадий, не имеющих канала связи. Точнее, такой канал может создаваться при возможности стеклообразования, т. е. за счет вторичной реакции [12] типа

$$m \text{SiO}_2 + n \text{Э}_x\text{O}_y = m \text{SiO}_2 \cdot n \text{Э}_x\text{O}_y. \quad (12)$$

Однако в такой реакции окисляемый полупроводник прямо не участвует, и хотя эта стадия заметно сказывается на скорости формирования пленок (ускорение достигает 600 раз по толщине) и их свойствах, влияние ее собственно на механизм процесса вторично.

Как показано в [12], для кремния реакции типа (1) обеспечивают хемостимулированное окисление по транзитному механизму. При этом один определяющий процесс [12] (собственное окисление) заменяется другим, с участием хемостимулятора, и заключается в последовательности облегченных актов передачи кислорода хемостимулятором полупроводнику. Эффективная энергия активации (ЭЭА) при этом близка к таковой для “чистого” эталонного окисления, а иногда и завышена по сравнению с ним за счет увеличения стадийности процесса в целом и изменения характера определяющего процесса. По этому признаку, а также по факту вхождения фрагментов хемостимулятора и его производных в сформированный слой, этот механизм отличен от каталитического в его классическом понимании. Фактическое отсутствие каналов связи в данном случае не создает возможностей для расширенной трактовки этого процесса как процесса с сопряженными стадиями. Все это и позволяет считать кремний модельным материалом для рассмотрения хемостимулированного транзитного окисления, причем возможностей для “разветвления” транзитных процессов здесь очень мало ввиду высоких температур окисления кремния и нестабильности в этих условиях промежуточных производных хемостимулятора.

Термическое окисление полупроводниковых соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> отличается от такового для кремния в принципе. Во-первых, в ходе собственного окисле-

ния в условиях, далеких от равновесия, определяющими являются реакции окисления  $A^{III}$ , а (10), или (11) обеспечивают канал связи между “параллельными” процессами покомпонентного окисления  $A^{III}$  и  $B^V$ , причем в любом случае этот канал является отрицательным и приводит к деградации сформированных структур. В более жестких условиях проявляется и другой канал связи – образование “вторичных” соединений по реакциям, например,



Если для GaAs реакция (13) носит в определенной степени гипотетический характер, то для InP при определенных условиях (в первую очередь – длительное время проведения процесса) реакция (14) становится определяющей. Исходя из вышесказанного, GaAs и InP могут, в свою очередь, служить модельными материалами при исследовании реакций типа твердое – газ и твердое – твердое на  $A^{III}B^V$ , так как все эти полупроводники могут быть разграничены на группы по наличию канала (10) или (11), в зависимости от сравнительной термодинамической стабильности оксидов  $A^{III}$  и  $B^V$ . Во-вторых, при формировании оксидных слоев на этих полупроводниках диффузия реагентов происходит в двух взаимно противоположных направлениях (аналогично металлам), причем в случае GaAs имеет место затрудненная диффузия галлия через слой образовавшегося мышьяка, сегрегированного на внутренней границе раздела [8].

Отсюда следует, что хемостимулированное окисление указанных полупроводников имеет своей целью: а) кинетическую блокировку отрицательных каналов связи, что, в свою очередь, приведет к изменению характера диффузионных процессов, состава слоев и улучшению их свойств; б) создание новых, положительных каналов связи, позволяющих осуществить ускоренное формирование слоев с заданными свойствами; в) возможно большее “разветвление” схемы процесса по сравнению с собственным окислением, что создаст возможности для образования многокомпонентных композиций с гибко управляемыми свойствами.

Все эти задачи (при обоснованном выборе хемостимулятора, см. выше) являются кинетическими. Комплексное решение этих задач осуществляется в том случае, когда вводимый хемостимулятор сразу “работает” по направлениям а) – в). Отсюда понятно, что в процессах хемостимулированного окисления полупроводников наиболее простые схемы будут реализованы с применением оксидов-хемостимуляторов. Действительно, введение оксидов реша-

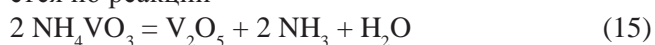
ет задачу а) кинетическим “отвлечением” компонентов  $A^{III}$  и  $B^V$  от участия в реакциях типа (10) и (11) с заменой их процессами типа (1) и (2), что уже относится к категории б). Однако пункт в) реализуется лишь при способности элемента-катионообразователя в хемостимуляторе образовывать набор оксидов в разных степенях окисления. Здесь следует учесть, что зачастую свойства этих оксидов бывают весьма близки (например,  $PbO$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $PbO_2$ ) и в рабочем температурно-временном интервале преобладает какой-то один из них, собственно, и обеспечивающий определяющий процесс. Рассматривая схему хемостимулированного окисления InP на примере “PbO”-процесса (рис. 1), можно представить разветвление ее за счет других оксидов свинца, однако ясно, что оно будет малоэффективным. Схема, представленная на рис. 1, иллюстрирует собственно механизм многоканального процесса термоокисидирования InP под влиянием оксидов р-элементов, причем новые каналы связи **1** и **7<sup>1</sup>**, образующие новые маршруты, обусловлены воздействием “катиона” стимулятора по “катионному” типу, т. е. путем облегчения передачи кислорода компонентам окисляемого полупроводника в ходе транзитного окислительно-восстановительного взаимодействия. Как показывают результаты эксперимента, на основании которых и предложена данная схема, быстрое протекание стадий, ответственных за новые каналы связи, не только обеспечивает ускоренное формирование пленок, но и кинетически блокирует отрицательный канал (11). Если реализуется эта схема, ускорение формирования слоев по сравнению с “беспримесным” вариантом (эталон) уменьшается с течением времени из-за кинетических затруднений, связанных с возобновлением транзита по **5;1** и **5;7**, и ввиду затруднения диффузии компонентов подложки по мере прироста толщины слоя. Отметим, что оксиды d-элементов более эффективны при реализации подобной схемы процесса, поскольку здесь имеется большее разнообразие промежуточных степеней окисления при их сопоставимой стабильности. Поэтому  $V_2O_5$  и  $CrO_3$  являются эффективными хемостимуляторами процессов термоокисидирования  $A^{III}B^V$ , а сопоставимость значений ускорения процессов по сравнению с эталоном для них и PbO обусловлена сильным влиянием последнего на лимитирующую стадию определяющего процесса (массоперенос) путем “разрыхления” пленок.

<sup>1</sup> Здесь и далее полужирным шрифтом без скобок обозначены номера реакций на рисунках, а обычным шрифтом в скобках – номера реакций по тексту.

Итак, при выполнении условий а) и б), для большей эффективности процесса имеет смысл обратить внимание на пункт в) и обеспечить большую степень “разветвления” процесса, т. е. направить усилия на развитие его “многоканальности”. Ясно, что такая цель достигается обоснованным подбором “аниона” сложного хемостимулятора, причем сформулированный выше термодинамический критерий оценки остается в силе. Роль “аниона” при самостоятельно активном “катионе” (как в случае с PbO) может быть следующей: 1) он может обеспечивать дополнительные каналы связи за счет “размножения” в процессе новых активных “катионных” форм, но самостоятельно не участвовать в транзитных процессах; 2) может сам воздействовать как по “катионному”, так и по “анионному” типам, или по обоим сразу; 3) может разветвлять процесс по самостоятельной “анионной” схеме.

Случай 1) реализуется при введении в газовую фазу хлоридов-хемостимуляторов (рис.2), когда хлорид-анион обуславливает образование в газовой фазе оксохлоропроизводных катионообразователя, также активных в изучаемых процессах; разложение этих соединений, в свою очередь, протекает с образованием оксидов активных катионообразователей, роль которых обсуждена выше. Из схемы 2 видно, что сам анионообразователь обеспечивает возрастание степени многоканальности процесса по “катионному” типу (за счет транзита кислорода активным катионообразователем) по 1 – 3 и 7 – 9, однако “анионная” ветвь отсутствует, и влияние хлора, как показывает эксперимент, сказывается лишь на процессах массопереноса. Говорить о транзите аниона от хемостимулятора к компонентам подложки здесь бессмысленно из-за термической нестабильности хлоридов.

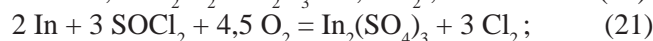
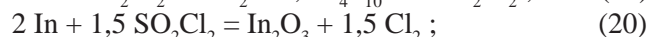
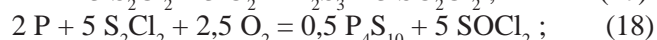
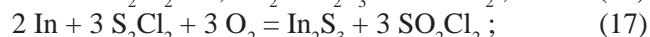
Для решения вопроса о том, какую именно активность (каталитическую, транзитную какого типа) и в каких процессах может проявлять “анион”, необходимо исследование термоокисления  $A^{III}B^V$  под воздействием соединений-хемостимуляторов с практически неактивным “катионом”, или состоящих только из типичных элементов-анионообразователей. Первый случай может быть проиллюстрирован анализом кинетики и механизма процесса термоокисления GaAs с участием метаванадата аммония [13]. Этот хемостимулятор в условиях процесса разлагается по реакции

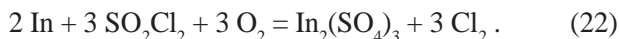


При этом анионообразователь в хемостимуляторе – активный ванадий, известный как эффективный катионообразователь в таких хемостимуляторах как

$\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VOCl}_2$  и т.д. [14 - 16]. Сходство кинетики этих процессов и рассматриваемого “ $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ”-окисления GaAs, а также корреляция данных исследования состава слоев, позволяют утверждать, что определяющим процессом является транзитное окисление с участием  $\text{V}_2\text{O}_5$ , обеспечивающее заметное ускорение по сравнению с эталоном. Это ускорение заметно больше, чем в процессе с участием аммиака [17] (в 4 и в 2 раза соответственно). Таким образом, “разветвление” процесса в данном случае происходит за счет “аниона” (ванадий), но по “катионному” типу (прямой транзит кислорода от  $\text{V}_2\text{O}_5$  компонентам полупроводника), а некоторое увеличение массы слоев имеет место и за счет образования групп  $M - \text{NO}^+$  с помощью аммиака, т. е. по “анионному” типу. Необходимо отметить, что экспериментальные данные свидетельствуют об аналогичном действии хлорид-анионов, формирующих оксохлоридные мостики в структуре пленки. Однако это обстоятельство было установлено исследованием состава слоев и концентрация таких мостиков столь невелика, что “анион” не оказывает заметного влияния на кинетику процесса. Другими словами, эксперименты с хемостимуляторами, содержащими хлорид-анион без активного в транзитных процессах “катиона” (например, HCl), показали практическое отсутствие ускорения формирования слоев.

Ко второму случаю относится процесс термоокисления InP под воздействием  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  – хемостимулятора, состоящего только из типичных анионообразователей. Установлено, что сера связывает химически компоненты подложки, образуя их сульфиды и даже координируя их вплоть до  $\text{InPS}_4$ . Здесь имеет место транзит серы, аналогичный транзиту кислорода, например, в “PbO” - процессе, однако в этом хемостимуляторе сера является катионообразователем, а кислород в PbO – анионообразователь. Значительные величины ускорения формирования слоев в сравнении с таковыми для первого этапа окисления структур  $\text{InP}/\text{Э}_x\text{S}_y$ , где также осуществляется транзит серы с образованием аналогичных соединений [5], а также данные исследования состава слоев говорят в пользу действия серы в рассматриваемом процессе и по “катионному” типу. Основные взаимодействия представлены реакциями [18]:





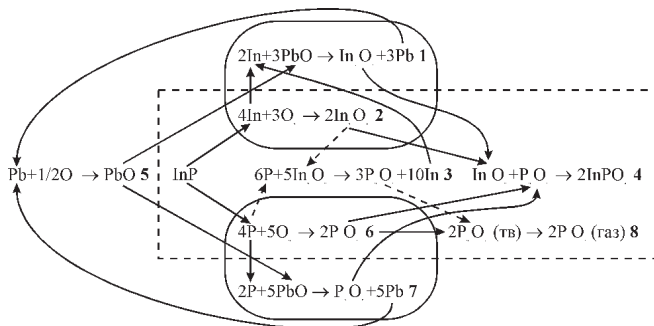
Из них (16) – (19) относятся к разветвлению процесса по типично “анионному” типу, а (20) – (22) - по “анионно-катионному”, учитывая, что сульфат индия, в конечном итоге, может разлагаться с образованием  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, типичный элемент-анионообразователь хемостимулятора (сера), находясь на месте “катиона”, обеспечивает разветвление процесса как по “катионному” (транзит кислорода), так и по “анионному” (координация компонентов полупроводника) типам. Хлор и здесь выступает в роли малоактивного анионообразователя, модифицируя свойства слоев путем образования оксохлоридных мостиков. Схема рассмотренного процесса представлена на рис.3.

Нетрудно видеть, что оба вышеописанных случая иллюстрируют роль аниона, отвечающую пункту 2). На данном этапе исследований реализация пункта 3) в чистом виде может быть проиллюстрирована литературными данными по термическому окислению GaAs и InP с предварительной обработкой их такими соединениями, как  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и т. д. [19, 20]. Здесь налицо типичный случай чисто “анионного” хемостимулирования, когда уже на этапе, предшествующем обработке в кислороде, происходит транзит серы компонентам полупроводника с образованием сульфидов, причем катионообразователь практически неактивен как хемостимулятор, по крайней мере, в условиях этих экспериментов.

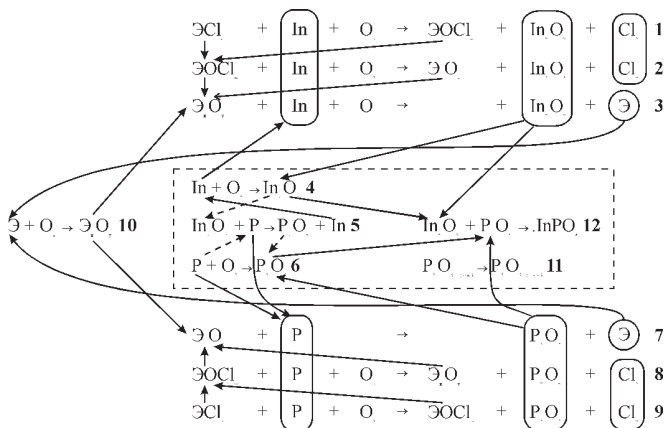
В общем случае эффективность хемостимулятора (в плане воздействия на скорость роста слоев и их свойства) тем выше, чем больше многоканальность процесса, чем активнее катионообразователь и анионообразователь хемостимулятора формируют новые стадии процесса, и, как следствие, чем сильнее эффект нелинейности их воздействия.

Общая схема термоокисидирования  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  под воздействием сложного хемостимулятора с активным катионо- и анионообразователем дана на рис.4. Здесь 1и 1' – собственное покомпонентное окисление бинарного полупроводника АВ; 2 – собственный отрицательный канал связи, соответствующий реакциям типа (10) или (11); 3 – вторичное взаимодействие между оксидами АО и ВО по реакциям типа (13), (14); 4 и 4' – транзитная передача кислорода компонентам полупроводника “катионом” хемостимулятора по реакциям типа (1) – (3); 5 и 5' – аналогичное воздействие “аниона” в оксидной форме; 6 и 6' – действие “аниона” по “анионному” типу согласно реакциям типа (16) – (19); 7 – вторичное взаимодействие между бинарными соединениями компонентов полупроводника с “анионом” хемостимулятора.

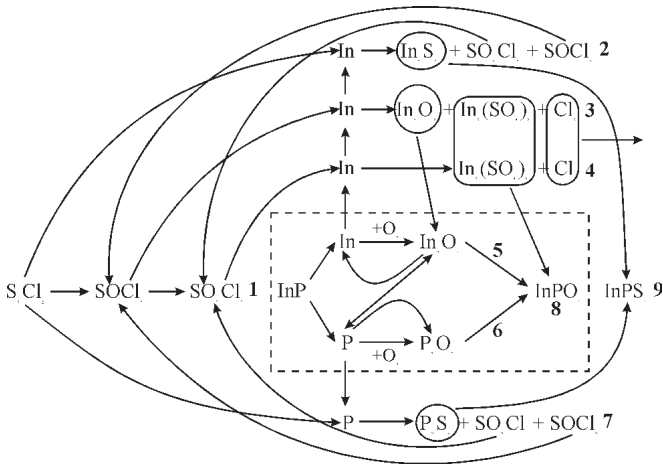


**Рис.1.** Схема процесса хемостимулированного термического окисления InP под воздействием активатора PbO. В пунктирной рамке – процесс собственного окисления InP: 2, 6 – покомпонентное окисление; 3 – отрицательный канал связи; 4 – вторичное взаимодействие между оксидами (фосфатообразование); 8 – конкурирующий процесс испарения летучего  $\text{P}_2\text{O}_5$ . В сплошных овалах – покомпонентное окисление InP, в том числе, с участием активатора: 1, 7 – транзитное взаимодействие компонентов подложки с PbO, ведущее к ускоренному образованию целевых продуктов; 5 – регенерация PbO

Из рис. 1 – 4 следует, что в общем случае действие хемостимулятора заключается не в изменении характера стадий собственного окисления полупроводника (“запуск” “старого” процесса по новому маршруту), а в создании новых реакционных путей вовлечения компонентов полупроводника в процесс формирования многокомпонентного результирующего слоя. Эти новые пути – 1 и 2 на схеме 1; 1 – 3 и 7 – 9 на схеме 2; 2 –



**Рис.2.** Схема процесса хемостимулированного термического окисления InP под воздействием хлоро- и оксохлоропроизводных. В пунктирной рамке – собственное окисление InP: 4, 6 – покомпонентное окисление; 5 – отрицательный канал связи; 12 – вторичное взаимодействие между оксидами (фосфатообразование); 11 – конкурирующий процесс испарения летучего  $\text{P}_2\text{O}_5$ . 1 – 3 и 7 – 9 – ускоренное окисление компонентов под воздействием хлоридов и их производных (оксохлоридов, оксидов); 10 – регенерация оксидов

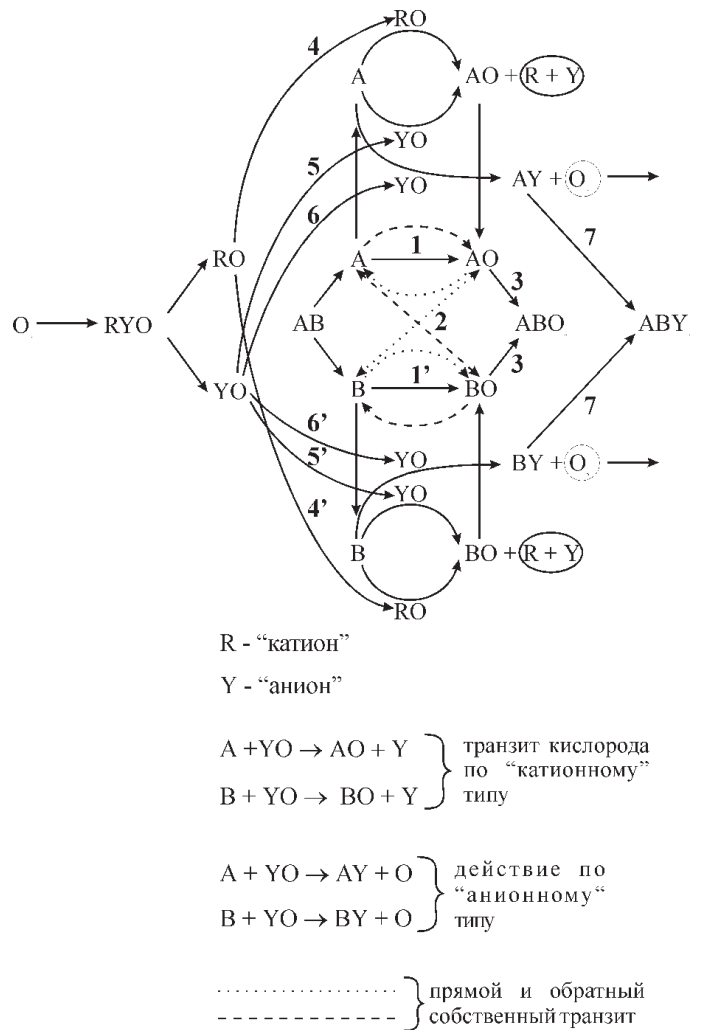


**Рис.3.** Схема процесса хемостимулированного термоокисления InP под воздействием  $S_2Cl_2$  в атмосфере кислорода. В пунктирной рамке – собственное окисление InP; **5, 6, 8** – процесс вторичного фосфатообразования. **1** – продукты превращения хемостимулятора в окислительной атмосфере; **2 – 4** – процессы ускоренного окисления индия с образованием оксида, сульфида и сульфата; **7** – связывание анионообразователя; **9** – вторичное взаимодействие между сульфидами компонентов полупроводника

**4** и **7, 9** на схеме **3**; **4 – 6, 4' – 6'** и **7** на схеме **4** – отвечают быстро протекающим реакциям транзитной передачи кислорода, серы и соответствующим вторичным взаимодействиям в слое. При этом концентрации исходных компонентов в реакционной зоне (внешняя, внутренняя границы раздела, обе одновременно, объем пленки – в зависимости от характера процесса) уменьшаются, за счет чего резко снижается скорость нежелательных реакций (10) или (11), т. е. осуществляется их кинетическая блокировка.

Взаимосвязанность реакций в общей схеме механизма хемостимулированного окисления полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$  (рис.4) имеет черты сопряженных процессов. Действительно, при оксидной и хлоридной (оксохлоридной) хемостимуляции, которым отвечают схемы **1** и **2**, актором можно считать кислород, акцептором – окисляемый полупроводник, индуктором – сам хемостимулятор, передача кислорода через который осуществляется эффективнее, чем при собственном покомпонентном окислении. Если же отдельно рассмотреть последнее (на схеме **1**), то канал  $Pb \leftrightarrow O_2$  является связывающим. Особенностью этих процессов является тот факт, что собственное окисление само по себе термодинамически возможно и кинетически осуществимо, однако хемостимулированное обеспечивает большую эффективность. Компонент полупроводника “предпочитает” кислород, “навязанный” ему хемостимулятором, по сравнению с

таковым из потока газа-окислителя. Учитывая сложную полимерную структуру растущих слоев, в частности, на InP [21] и образование преимущественно дефектного  $Ga_2O_3$  на первой стадии для GaAs [22], можно считать, что причиной этого являются комплексы  $\text{Э} - \text{O} - \text{In}(\text{Ga})$ , образование и распад которых с выделением результирующего оксида энергетически выгодно. Это обстоятельство, по сути, отвечает принципу энергетического соответствия в гетерогенном катализе. Возможности гетерогенно-каталитического механизма и его реализация будут обсуждены ниже. Здесь же следует отметить, что высокие ЭЭА хемостимулированных транзитных процессов и в ряде случаев высокое содержание в слоях производных “катиона” и “аниона” хемостимуляторов свидетельствуют в пользу другого механизма, транзитного по своей природе и рассматриваемого нами как кинетическое сопряжение применительно к процессам окисления



**Рис.4.** Общая схема хемостимулированного термического окисления бинарного полупроводника под воздействием сложного хемостимулятора (комментарии в тексте)

сложных полупроводников [23]. В случае кремния, естественно, осуществляется простой транзит и этот эффект не имеет места.

Из схем 3 и 4 следует, что рассмотренное выше “разветвление” процессов за счет производных хемостимулятора состоит в создании новых “ветвей” сопряженных процессов. Так в “ $S_2Cl_2$ ”-процессе окисления InP (схема 3) актором является кислород (“разветвление” по “катионному” типу), который обеспечивает ускоренную координацию компонентов полупроводника с образованием оксидов и фосфата. Также в роли актора выступает и сера, “разветвляющая” процесс по “анионному” типу с образованием сульфидов и тиофосфата. При этом индуктором является хемостимулятор  $S_2Cl_2$  через его производные  $SOCl_2$  и  $SO_2Cl_2$ . Такие случаи, когда роль актора и индуктора выполняет одно и то же вещество, описаны в литературе для реакций в растворах [24]. Схема 4 в общем случае учитывает все эти обстоятельства и применима, в частности, и к новым процессам хемостимулированного окисления полупроводников под воздействием нитратов и сульфатов, например, ряда p- и d-металлов.

Рассмотренные выше механизмы сложных процессов несут в себе некоторые черты каталитических. Так, в них осуществляется (хотя в реальности и неполная) регенерация хемостимулятора, т. е. цикличность. Однако реализация именно каталитического механизма ускорения под воздействием любых хемостимуляторов, введенных из газовой фазы, вряд ли возможна. Несомненно, что эти новые процессы, когда твердыми веществами являются как исходный реагент, так и продукты, имеют свои особенности по сравнению с классическими гетерогенно-каталитическими, в которых твердым является только катализатор. Однако и в “старых”, и в “новых” процессах одной из основных стадий, обеспечивающей снижение энергии активации собственно реакции (в наших случаях – снижение ЭЭА определяющего процесса) является адсорбция. Она же в рассматриваемых процессах в реальных условиях происходит не на атомарно-чистой поверхности, а на реальной, “израсходовавшей” уже свой адсорбционный потенциал [25]. Следовательно, по одной этой причине здесь возможно только ускорение процесса за счет химического стимулирования исключительно при взаимодействии хемостимулятора (или образуемых им активных фрагментов в приповерхностном слое) с потоком атомов компонентов полупроводника, и, таким образом, здесь фактически нет “рабочей” поверхности твердого тела, необходимой для реализации каталитического механизма.

Такая поверхность (или граница раздела) имеется

при термоокислении структур InP(GaAs)/ $\Delta_2S_3$  [26]. Однако в таких процессах нарушается принцип энергетического соответствия. Транзит серы приводит к сильному химическому взаимодействию с образованием сульфидов и тиофосфатов, а транзит “катиона” – к реакции с компонентом  $B^V$  полупроводника, в частности, с образованием фосфидов ванадия и никеля [5]. Поэтому здесь нет смысла говорить о соизмеримости энергий образования и распада активных поверхностных комплексов. Иная картина имеет место при окислении структур с нанесенным на поверхность полупроводника слоем оксида-хемостимулятора [27]. Условия для адсорбции и создания поверхностных комплексов здесь, как и в случае с сульфидами, имеются уже в процессе формирования структуры, до окисления. Но в процессе окисления ситуация резко меняется: у структур с нанесенным оксидом есть возможность для циклического возобновления актов передачи кислорода, у структур с сульфидами такой возможности нет. В последнем случае поверхность  $A^{III}B^V$ , покрытая адсорбированным кислородом и другими частицами, быстро заменяется “подслоем”, состоящим из сульфида  $A^{III}$ , сульфида  $B^V$  и иногда  $\Delta B^V$ . Итак, в структурах с нанесенным оксидом имеются возможности для дальнейшей “работы” адсорбционных комплексов типа  $A^{III} - O - \Delta$  или  $B^V - O - \Delta$  по каталитическому механизму. Однако реализуется он лишь в том случае, когда действуют, во-первых, принципы геометрического и энергетического соответствия, а во-вторых, имеется набор оксидных форм с разными степенями окисления катионообразователя, позволяющий осуществлять “ступенчатое” окисление и поддерживать его цикличность. Первое условие, очевидно, в основном, соблюдается в системах InP(GaAs)/ $\Delta_x O_y$ , хотя и в своеобразном варианте: структура адсорбционных комплексов задается поверхностью реагента ( $A^{III}B^V$ ) слоем нанесенного “катализатора” ( $\Delta_x O_y$ ), а не наоборот, как в классических процессах. Второе же обстоятельство обуславливается физико-химической природой катионообразователя и этому условию отвечают d-элементы типа ванадия, для которых имеется широкая вариация оксидных форм с сопоставимой устойчивостью. Выше-сказанное иллюстрируется полученными результатами. В процессах термоокисления структур InP(GaAs)/ $V_2O_5$  обнаружено снижение ЭЭА процесса в целом на порядок по сравнению с “беспримесным” вариантом, что, наряду с высокими значениями ускорения роста слоев, можно считать атрибутом каталитического механизма [28]. Процессы же термоокисления структур InP(GaAs)/ $\Delta_x O_y$  ( $\Delta = Pb, Sb, Bi$ ) протекают по типично транзитному механизму [29]. От-

метим, что каталитические процессы в рассматриваемых системах имеют свои особенности. Это, в первую очередь, вхождение катализатора ( $V_2O_5$ ) в сформированный слой, что и следовало ожидать для процессов с твердыми тонкопленочными реагентами и катализатором. Не менее важно и то, что каталитический механизм может реализовываться лишь на первом этапе процесса, когда есть смысл говорить о влиянии адсорбции и взаимодействии “рабочих поверхностей”. Этот этап выделен кинетически для процессов окисления  $InP(GaAs)/V_2O_5$  [28]. Ясно, что с течением времени каталитический механизм должен заменяться транзитным (взаимодействие с потоками  $A^{III}$  и  $B^V$ ), что и имеет место в действительности. Способность к транзитной передаче кислорода, учитывая все вышесказанное, остается термодинамическим критерием хемостимулирования как по собственно транзитному, так и по каталитическому механизмам.

Таким образом, хемостимуляция осуществляется по обоим этим механизмам, причем первый является более общим. Кинетическая схема (рис.4) сложных процессов хемостимулированного окисления полупроводников отражает многоканальность и эффекты кинетического сопряжения в этих многоканальных процессах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа. 1991. 319 с.
2. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р. // Успехи химии. 1991. Т.60. вып.9. С.1898 – 1919.
3. Миттова И.Я., Сошников В.В., Кашкаров В.М., Пшестанчик В.Р. // Неорган материалы. 1999. Т.35. №1. С.13 – 16.
4. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Томина Е.В., Антипо С.Л. // Ж. неорган. химии. 1999. Т.44. №1. С.20 – 25.
5. Миттова И.Я., Сошников И.М., Терехов В.А., Щукарев А.В. // Неорган. материалы. 1997. Т.33. №6. С.652 – 654.
6. Thurmond C.D., Schwartz G.P., Kammlott G.W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1980. V.127. № 6. P.1366 – 1371.
7. Schwartz G.P., Sunder W.A., Griffiths J.E. // J. Electrochem. Soc. 1982. V.129. № 6. P.1361 – 1367.
8. Wilmsen G.W. // Thin Solid Films. 1976. V.30. № 1 – 2 – 3. P.105 – 117.
9. Lander P.W., Schuermeyer F.L., Johnson R.L. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1980. V.17. № 5. P.964 – 967.
10. Yamaguchi M., Ando K. // J. Appl. Phys. 1980. V.51. № 9. P.5007 – 5012.
11. Tiller W.A. // J. Electrochem. Soc. 1980. V.127. № 3. P.619 – 625.
12. Миттова И.Я. // Неорган. материалы. 1991. Т.27. № 3. С.441 – 447.
13. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Лаврушина С.С., Суконникова И.В. // Неорган. материалы. 1994. Т.30. №5. С. 603 – 607.
14. Миттова И.Я., Свиридова В.В., Семенов В.Н., Кузнецова Т.Н. // Неорган. материалы. 1991. Т.27. №5. С. 897 – 900.
15. Миттова И.Я., Свиридова В.В., Семенов В.Н. // Неорган. материалы. №12. С. 2491 – 2494.
16. Миттова И.Я., Томина Е.В., Агапов Б.Л. и др. // Неорган. материалы. 1993. Т.29. №6. С.774 – 777.
17. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Лаврушина С.С., Мальцева О.А. // Неорган. материалы. 1994. Т.30. №8. С. 1023 – 1025.
18. Миттова И.Я., Сошников И.М. // Доклады РАН. 1995. Т.343. № 3. С.343 – 344.
19. Ботнарюк В.М., Жиляев Ю.В., Коненкова Е.В. // Физика и техника полупроводников. 1999. Т.33. вып.6. С. 716 – 718.
20. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т.32. №11. С.1281 – 1299.
21. Hollinger C., Bergignat E., Joseph J. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 1985. V.A3. P. 2082 – 3004.
22. Meiner L.G. // Phys. and Chem. III – V compound semiconductor interfaces – New York. London. 1985. P. 213 – 281.
23. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Сошников В.В. // Доклады РАН. 1997. Т.354. №3. С.343 – 345.
24. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение: сопряженные реакции окисления перекиси водорода. М.: Наука. 1989. 216 с.
25. Штабнова В.Л., Кировская И.А. // Неорган. материалы. 1989. Т.25. №2. С.207 – 211.
26. Миттова И.Я., Сошников В.В., Терехов В.А. // Неорган. материалы. 1993. Т.29. №5. С.598 – 602.
27. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Малышев О.М. // Неорган. материалы. 1992. Т.28. №10/11. С.2041 – 2044.
28. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р. // Докл. АН СССР. 1991. Т.318. №1. С.139 – 143.
29. Миттова И.Я. // Неорган. материалы. 1992. Т.28. №5. С.917 – 927.