

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{III}B^V$ НАНОРАЗМЕРНЫМ СЛОЕМ ГЕЛЯ V_2O_5 И ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ СФОРМИРОВАННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $V_xO_y/A^{III}B^V$

Е. В. Томина, Б. В. Сладкопечев, Л. С. Зеленина, И. Я. Миттова, Д. И. Пелипенко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 17.04.2015 г.

Аннотация. Модифицирование поверхности полупроводника оксидами переходных металлов изменяет кинетику и механизм процесса, а, следовательно, состав и свойства формируемых плёнок. Нанесение геля V_2O_5 на поверхность GaAs является мягким методом модифицирования, при котором отсутствует взаимодействие между слоем хемостимулятора и компонентами подложки до начала термоокисидирования. Цель работы заключалась в установлении закономерностей термоокисидирования гетероструктур $V_xO_y/A^{III}B^V$, синтезированных нанесением геля V_2O_5 из аэрозоля на поверхность полупроводника. Рассчитанные с применением данных лазерной эллипсометрии значения эффективных энергий активации окисидирования гетероструктур $V_xO_y/A^{III}B^V$ (210 кДж/моль для InP и 77 кДж/моль для GaAs) свидетельствуют о реализации транзитного механизма процесса. Отсутствие в пленках после окисидирования V_2O_5 подтверждает транзитный характер действия хемостимулятора, поскольку необходимый для протекания катализа цикл регенерации $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$ не осуществляется. Согласно данным атомно-силовой микроскопии максимальная высота рельефа образцов после окисидирования увеличивается, а средняя шероховатость поверхности уменьшается.

Ключевые слова: термическое окисидирование, хемостимулятор, катализ, транзит, оксид ванадия (V), арсенид галлия, фосфид индия.

Abstract. Modification of the semiconductor surface by the oxides of transition metal alters the kinetics and mechanism of the process and, therefore, the composition and properties of formed films. Deposition of V_2O_5 gel on the GaAs surface is a soft method of modifying, because there is no interaction between the layer of chemostimulator and the components of semiconductor substrate before the thermal oxidation. The purpose of this research is establish the regularities of thermal oxidation of $V_xO_y/A^{III}B^V$ heterostructures synthesized by the deposition of V_2O_5 gel through the aerosol phase on the semiconductor surface. The effective activation energy of the process of $V_xO_y/A^{III}B^V$ heterostructures oxidation (210 kJ/mol for InP and 77 kJ/mol for GaAs) calculated using data of laser ellipsometry indicating that the transit mechanism is realized. The absence of V_2O_5 in the films after oxidation proving the transit nature of the chemostimulator action because regeneration cycle $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$ is necessary for the catalysis is not realized. According to the AFM data the maximum height of the relief of the samples after oxidation is increased, and the average surface roughness decreases.

Keywords: thermal oxidation, chemostimulator, catalysis, transit, vanadium oxide (V), gallium arsenide, indium phosphide.

Оксиды d-металлов проявляют ярко выраженное хемостимулирующее действие в процессах термического окисидирования полупроводников типа $A^{III}B^V$ [1,2]. Среди них наиболее интересен V_2O_5 , способный воздействовать на процесс окисидирования полупроводников как по транзитному, так и по каталитическому механизмам [3,4].

© Томина Е. В., Сладкопечев Б. В., Зеленина Л. С., Миттова И. Я., Пелипенко Д. И., 2015

Метод нанесения хемостимулятора оказывает существенное влияние на механизм рассматриваемого процесса и, как следствие, на состав и свойства формируемых плёнок. Магнетронное напыление оксидов-хемостимуляторов, в том числе и пентаоксида ванадия, является высокоэнергетическим методом модифицирования поверхности полупроводниковой подложки и приводит к взаимодействию хемостимулятора с компонентами

полупроводника еще до начала термоокисидирования. В связи с этим достаточно актуален вопрос о поиске более мягких методов модифицирования поверхности $A^{III}B^V$ оксидом ванадия (V). Способность V_2O_5 к гелеобразованию позволяет в качестве такого метода использовать аэрозольное осаждение геля V_2O_5 на поверхность полупроводников.

В связи с этим цель данной работы – установление кинетики и механизма процессов окисидирования гетероструктур $V_xO_y/A^{III}B^V$, сформированных мягким методом, состава и морфологии синтезированных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гель оксида ванадия синтезировали по методике, описанной в [5]. Гель V_2O_5 диспергировали с использованием компрессорного диспергатора, позволяющего получать аэрозоль с размером капель раствора 4-5 мкм, и осаждали из аэрозоля на охлаждаемые элементом Пельтье полупроводниковые пластины InP и GaAs. Время осаждения составляло 3 минуты. В работе использовали полированные пластины монокристаллического InP марки ФИЭ-1А [100] с концентрацией основных носителей заряда при 300 К $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ n-типа проводимости и монокристаллического GaAs марки АГЧО [111] с концентрацией основных носителей заряда при 300 К $5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-3}$ n-типа проводимости, предварительно обработанные травителем состава H_2SO_4 (ХЧ ГОСТ-4204-77, 92.80%) : H_2O_2 (ОСЧ ТУ 6-02-570-750, 56%) : $H_2O = 2 : 1 : 1$ в течение 10 минут и многократно промытые в бидистиллированной воде.

Термический отжиг слоев геля V_2O_5 на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ и последующее окисидирование сформированных гетероструктур $V_xO_y/A^{III}B^V$ вели в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) с точностью регулировки температуры ± 1 °С (ОВЕН ТРМ-10). Предварительным экспериментом был определен оптимальный режим отжига: 300 °С, 120 минут. Сформированные гетероструктуры $V_xO_y/A^{III}B^V$ окисидировали в кислороде (30 л/ч) в интервалах температур 480-580 °С (V_xO_y/InP) и 480-550 °С ($V_xO_y/GaAs$) в течение 60 минут с контролем прироста толщины пленок через каждые 10 минут методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754, $\lambda = 632.8$ нм, абсолютная погрешность ± 1 нм). Морфологию поверхности образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro корпорации NT-MDT

с кантилевером НА_NC Etalon в полуконтактном режиме. Поверхность ряда образцов была исследована методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с применением комплекса нанотехнологического оборудования «УМКА». Обработку полученных результатов (построение профилей, 3D-визуализация) проводили с использованием программного обеспечения микроскопа и редактора SPIP. Фазовый состав полученных плёнок определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL X'TRA (Cu $K\alpha 1$ с $\lambda = 1.540562$ Å).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После отжига сформированных гетероструктур $V_xO_y/A^{III}B^V$ на дифрактограммах помимо пиков, соответствующих полупроводниковым подложкам, присутствуют пики, отвечающие оксидам ванадия V_2O_5 и VO_2 (рис. 1).

Хотя для получения геля использовался кри-

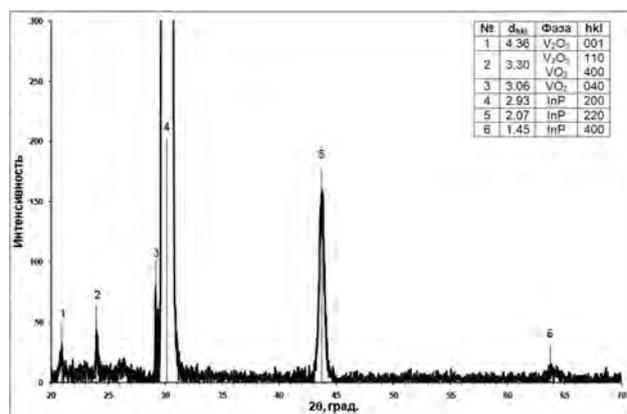


Рис. 1. Дифрактограмма гетероструктуры V_xO_y/InP , синтезированной осаждением через аэрозольную фазу геля оксида ванадия (V), после отжига в режиме 300 °С, 120 мин

сталлический V_2O_5 (т.е. соединение, в котором ванадий имеет степень окисления только +5), в нанесенном слое присутствует и ванадий в степени окисления +4. В [6] появление катионов V^{+4} считают необходимым атрибутом стадии гелеобразования и связывают с протеканием самого золь-гель процесса.

Согласно [7] высушенные на воздухе слои геля пентаоксида ванадия являются аморфными. Термический отжиг приводит к удалению химически связанной воды и кристаллизации аморфных слоёв геля. При нагревании геля пентаоксида ванадия до ~ 100 °С сначала удаляется адсорбированная вода, потом вода, входящая в состав по-

лимерных цепей, и при температурах 370-400 °С завершается кристаллизация оксида ванадия [8].

Поверхность неоксидированной гетероструктуры $V_xO_y/GaAs$ после отжига по данным АСМ имеет зёрненную структуру со средним размером зёрен порядка 100 нм (рис. 2 а, б). Зёрна произвольно ориентированы и имеют изотропную форму без кристаллической огранки. Средняя шероховатость поверхности составляет 1,6 нм, максимальная высота рельефа – порядка 12 нм.

Высота рельефа поверхности неоксидированной гетероструктуры V_xO_y/InP после отжига достигает значений порядка 60 нм (рис. 3 а, б, данные АСМ). Средняя шероховатость поверхности составляет 8 нм.

В результате обработки кинетических данных процессов термического оксидирования гетероструктур $V_xO_y/A^{III}B^V$ с использованием уравнения $d=(kt)^n$ установлено, что эффективная энергия активации (ЭЭА) для структур V_xO_y/InP составляет 210 кДж/моль, а для структур $V_xO_y/GaAs$ – 77 кДж/моль (табл. 1). Эти величины несколько меньше ЭЭА собственного оксидирования полупроводников: фосфид индия – 273 кДж/моль, арсенид галлия – 110 кДж/моль. Незначительное снижение значений ЭЭА в случае обеих полупроводниковых подложек позволяет сделать вывод о транзитном характере механизма процессов оксидирования. Лимитирующей стадией оксидирования V_xO_y/InP является твердофазная диффузия ($n < 0.5$), тогда как для $V_xO_y/GaAs$ термооксиди-

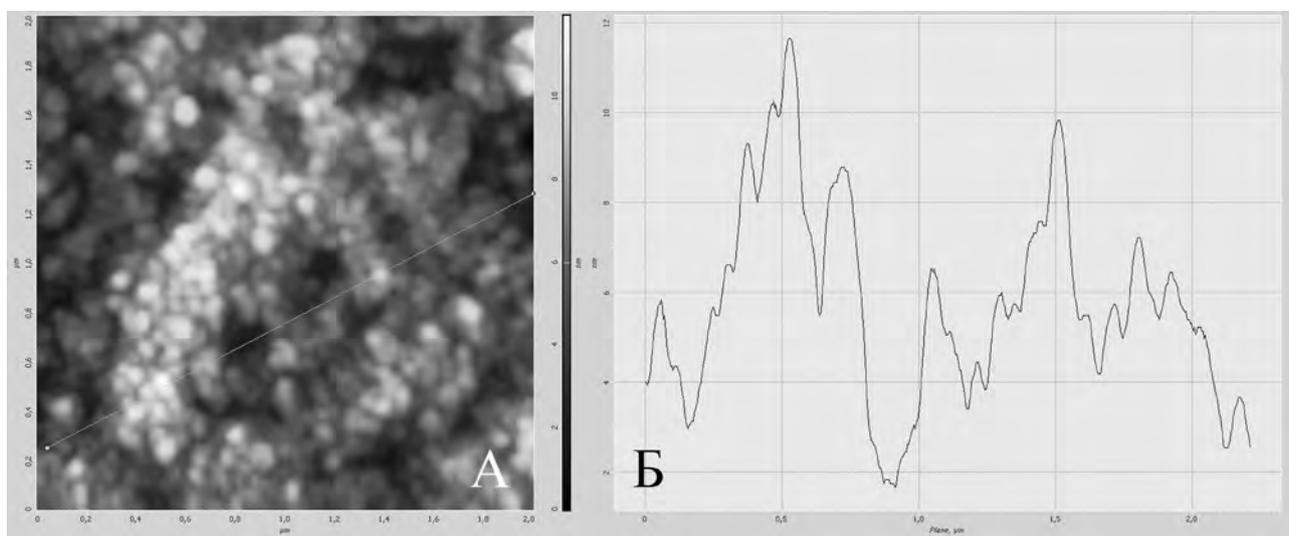


Рис. 2. АСМ-изображение (а) и профиль (б) поверхности гетероструктур $V_xO_y/GaAs$, сформированных осаждением из аэрозоля, после отжига в режиме 300°С, 120 мин

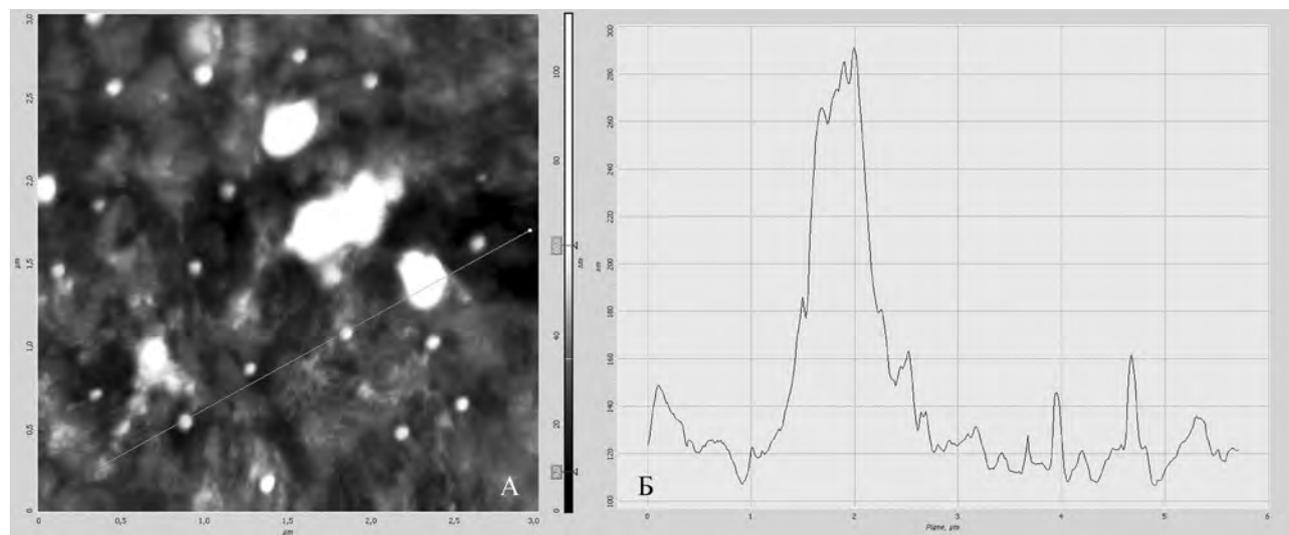


Рис. 3. АСМ-изображение (а) и профиль (б) поверхности гетероструктур V_xO_y/InP , сформированных осаждением из аэрозоля, после отжига в режиме 300°С, 120 мин

Таблица 1.

Кинетические параметры процессов оксидирования гетероструктур $V_xO_y/A^{III}B^V$

Структура	T, °C	n_{cp} , $nm^{1/n} \text{ мин}^{-1}$	ЭЭА, кДж/моль	Относительное увеличение толщины плёнки по сравнению с собственным оксидированием, %
V_xO_y/InP	480-580	$0,29 \pm 0,021$	210	15-20
$V_xO_y/GaAs$	480-550	$0,60 \pm 0,010$	77	50-60

рование лимитируется диффузией галлия из подложки в пленку ($0.5 < n_{cp} < 1$).

Транзитная природа хемостимулирующего действия геля V_2O_5 в процессах термического оксидирования $A^{III}B^V$ подтверждается и данными РФА. В пленке, отвечающей оксидированному в режиме 530 °C, 60 минут образцу V_xO_y/InP , ванадий присутствует в виде оксида ванадия (IV) и ванадата индия (рис. 4), представляющего продукт вторичного взаимодействия In_2O_3 и V_2O_5 . Отсутствие в оксидной пленке V_2O_5 свидетельствует о его расходовании в процессе передачи кислорода компонентам полупроводниковой подложки и превращении в VO_2 . Образование $InVO_4$ в процессе оксидирования связывает хемостимулятор V_2O_5 , блокируя тем самым цикл регенерации $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$, являющийся необходимым атрибутом катализа, и обуславливая реализацию транзитного механизма термооксидирования.

После оксидирования отожженной гетероструктуры $V_xO_y/GaAs$ в сформированных пленках фиксируются оксиды галлия и мышьяка (табл. 2), а также $GaAsO_4$, являющийся вторичным продуктом их взаимодействия. Ванадий находится в виде VO_2 , тогда как рефлексы, отвечающие V_2O_5 , на дифрактограмме отсутствуют. Это подтверждает тот факт, что и в процессе оксидирования гетероструктур $V_xO_y/GaAs$ цикл регенерации ванадия в

высшей степени окисления $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$ не осуществляется, что является характерным признаком реализации транзитного механизма [10].

Таблица 2.

Данные РФА для оксидированных гетероструктур $V_xO_y/A^{III}B^V$

Гетероструктура / Режим оксидирования	d_{hkl}	Фаза
$V_xO_y/GaAs$ 550 °C, 20 мин	3.24	GaAs
	4.03; 3.24	As_2O_3
	2.36	Ga_2O_3
	3.24; 1.62	VO_2
	3.56	$GaAsO_4$
V_xO_y/InP 530 °C, 60 мин	3.26; 1.42	VO_2
	3.26; 2.25; 1.97	$InVO_4$
	2.90; 1.46	InP

По данным АСМ в результате термооксидирования гетероструктуры $V_xO_y/GaAs$ в режиме 530 °C, 60 мин (рис. 5) высота рельефа поверхности изменяется незначительно (с 12 до до 17.4 нм), плёнка остаётся гладкой, а зёрнистая структура становится менее выраженной по сравнению с неоксидированной гетероструктурой. Шероховатость при этом снижается с 1,60 нм до 0,78 нм (для площади сканирования $2 \times 2 \text{ мкм}^2$).

По данным СТМ высота рельефа поверхности гетероструктуры V_xO_y/InP , оксидированной в аналогичных условиях, не превышает 50 нм (рис. 6), но данное значение больше такового для гетероструктуры на основе GaAs. В случае с фосфидом индия в исследуемых температурных интервалах интенсивность взаимодействия компонентов подложки и плёнки несколько выше по сравнению с арсенидом галлия. Этим возможно и объясняется более развитый рельеф поверхности результирующих плёнок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод осаждения геля пентаоксида ванадия из аэрозоля на поверхность полупроводников $A^{III}B^V$ с последующим термическим отжигом позволяет формировать пленки со сглаженным поверхност-

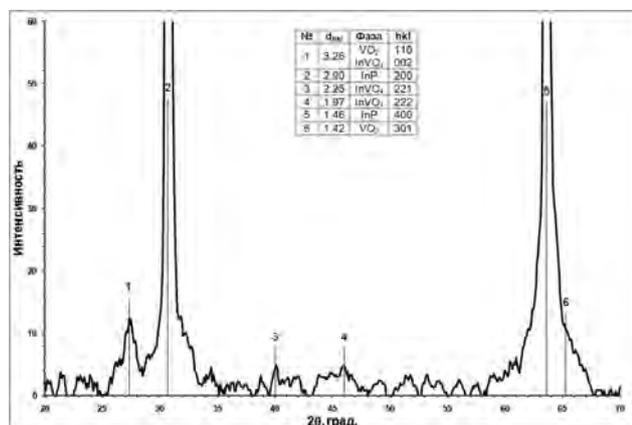


Рис. 4. Дифрактограмма образца V_xO_y/InP после оксидирования в режиме 530 °C, 60 мин

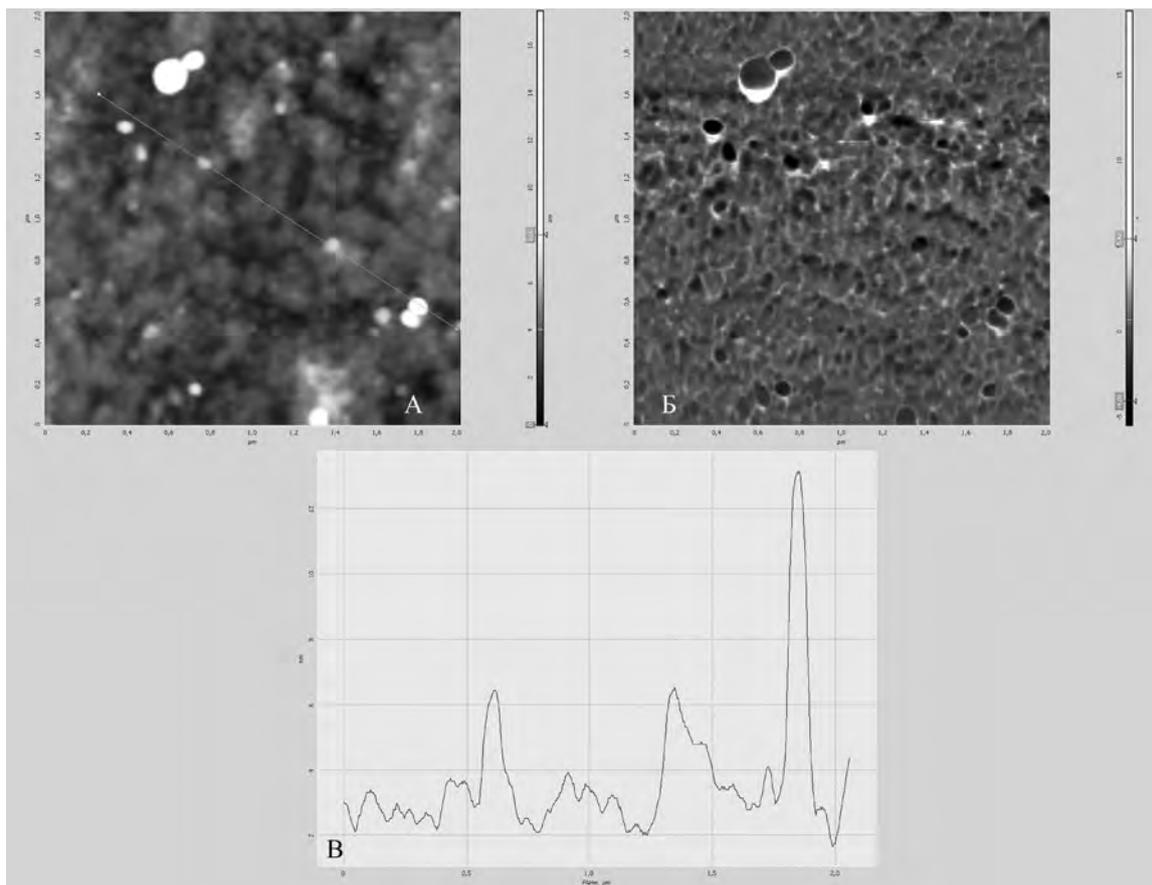


Рис. 5. АСМ-изображение (а), фазовый контраст (б) и профиль (в) поверхности гетероструктуры $V_xO_y/GaAs$ после термооксидирования в режиме 530 °С, 60 мин

ным рельефом в отсутствие взаимодействия пленка-подложка до начала термооксидирования гетероструктуры. Отсутствие в оксидных пленках V_2O_5 (данные РФА) свидетельствует о расходовании хемостимулятора в процессе оксидирования, что является характерной особенностью транзитного механизма хемостимулированного оксидирования полупроводников. Образование $InVO_4$ в результате взаимодействия полупроводниковой подложки с нанесенным хемостимулятором препятствует легкому переходу $V^{+5} \leftrightarrow V^{+4}$, необходимому для осуществления катализа.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225) и поддержана грантом РФФИ № 13-03-00705-а.

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского госуниверситета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термическое окисление арсенида галлия с поверхностью, модифицированной оксидами переходных металлов / Е.В. Томина [и др.] // Физика и химия стекла. — 2010. — Т. 36, № 2. — С. 297-306.

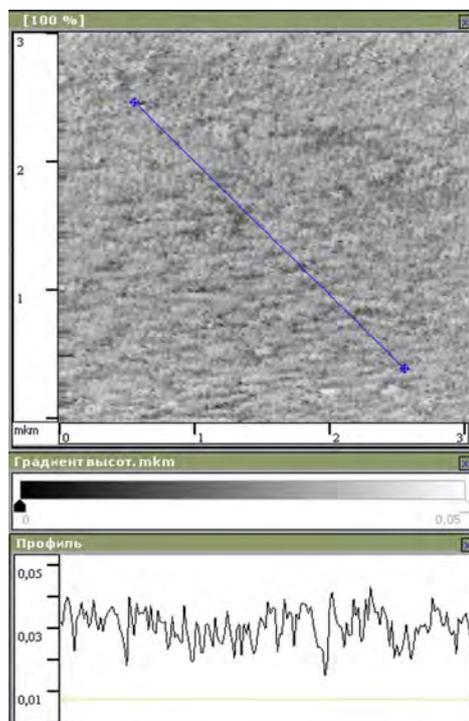


Рис. 6. СТМ-изображение и профиль поверхности гетероструктуры V_xO_y/InP после термооксидирования в режиме 530 °С, 60 мин

2. Термическое окисление полупроводников АШВV с наноразмерными слоями V_2O_5 на поверхности / И.Я. Миттова [и др.] // Физика и химия стекла. 2011. — Т. 37, № 2. — С. 304-309.

3. Каталитическое действие ванадия и его оксида (V) в процессах окисливания полупроводников $A^{III}B^V$ / И.Я. Миттова [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2012. — Т. 3, № 2. — С. 116-138.

4. Синтез и каталитические свойства наноструктур V_2O_5 , полученных электровзрывным методом на поверхности кристаллов InP / И.Я. Миттова [и др.] // Неорганические материалы. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 441-446.

5. Формирование пленок оксидов ванадия на поверхности InP в мягких условиях и термо-

окисливание полученных структур / Б.В. Сладкопевцев [и др.] // Неорганические материалы. — 2012. — Т. 48, № 2. — С. 205-212.

6. Giorgetti M. Doped V_2O_5 -Based Cathode Materials: Where Does the Doping Metal Go? An X-Ray Absorption Spectroscopy Study / M. Giorgetti, M. Berrettoni, W.H. Smyrl // Chem. Mater. — 2007. — V. 19, №24. — P. 5991-6000.

7. Фазовый переход металл – полупроводник в пленках нестехиометрического диоксида ванадия / О.Я. Березина [и др.] // Неорганические материалы. — 2007. — Т. 43, №5. — С. 1-5.

8. Влияние метода синтеза на электрохимические характеристики ксерогелей V_2O_5 при внедрении лития / Д.А. Семенов [и др.] // Альтернативная энергетика и экология. — 2007. — Т. 48, №4. — С. 82-86.

*Воронежский государственный университет
Томина Е. В., к.х.н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем
E-mail: tomina-e-v@yandex.ru
Тел.: +7(473)2208-356*

*Voronezh State University
Tomina E. V., Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Materials Science and Industry of Nanosystems
E-mail: tomina-e-v@yandex.ru
Ph.: +7(473) 2208356*

*Сладкопевцев Б. В., к.х.н., преподаватель кафедры материаловедения и индустрии наносистем
E-mail: dp-kmins@yandex.ru
Тел.: +7(473)2208-356;*

*Sladkopevtcev B. V., Lecturer of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems
E-mail: dp-kmins@yandex.ru
Ph.: +7(473) 2208356*

*Зеленина Л. С., студентка кафедры материаловедения и индустрии наносистем
E-mail: lidiya.zelenina@yandex.ru*

*Zelenina L. S., Student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems
E-mail: lidiya.zelenina@yandex.ru*

*Миттова И. Я., доктор химических наук, профессор, профессор кафедры материаловедения и индустрии наносистем
E-mail: imittova@mail.ru
Тел.: +7(473)2208-356,*

*Mittova I. Y., Dr. Sci. (Chem.), Professor, Professor of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems
e-mail: imittova@mail.ru
Ph.: +7(473) 2208356*

*Пелипенко Д. И., магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем
E-mail: pelipencko.dmitry@yandex.ru*

*Pelipenko D. I., master student of the Department of Materials Science and Industry of Nanosystems
E-mail: pelipencko.dmitry@yandex.ru*